

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС»

На правах рукописи

Черкасов Владимир Владимирович

ФОРМИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И КОМПЛЕКСА СВОЙСТВ СТАРЕЮЩЕГО
НИКЕЛИДА ТИТАНА В РЕЗУЛЬТАТЕ ТЕРМОМЕХАНИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ С
ПРИМЕНЕНИЕМ МЕТОДОВ ИНТЕНСИВНОЙ ПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ

2.6.1 Металловедение и термическая обработка металлов и сплавов

Диссертация
на соискание ученой степени кандидата технических наук

Научный руководитель
к.т.н. Комаров Виктор Сергеевич

Москва - 2026

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	6
Глава 1. Аналитический обзор литературы	12
1.1 Термоупругое мартенситное превращение в сплавах с памятью формы	12
1.2 Термомеханическая обработка СПФ Ti-Ni	18
1.2.1 Высокотемпературная ТМО	19
1.2.2 Низкотемпературная ТМО	20
1.3 Основные схемы ИПД СПФ Ti-Ni	22
1.3.1 ABC-прессование	23
1.3.2 Кручение под высоким давлением	24
1.3.3 Деформация кручением стержня	25
1.3.4 Равноканальное угловое прессование	27
1.4 Старение СПФ Ti-Ni.....	29
1.4.1 Механизм выделения частиц фазы Ti_3Ni_4	29
1.4.2 Динамическое деформационное старение	33
1.5 Формулировка целей и задач работы	36
Глава 2. Материалы и методы исследования.....	37
2.1 Исследуемые материалы.....	37
2.2 Способы обработки	37
2.2.1 Деформация сжатием	37
2.2.2 Деформация кручением	39
2.2.3 Деформация по схеме КН РКУП	41
2.3 Методики проведения пробоподготовки и исследования образцов.....	42
2.3.1 Металлографический анализ	42
2.3.2 Просвечивающая электронная микроскопия.....	43
2.3.3 Рентгенофазовый анализ.....	43
2.3.4 Измерение твердости	44
2.3.5 Статические испытания на растяжение.....	44

2.3.6 Определение функциональных свойств	45
Глава 3. Формирование структуры и свойств стареющего СПФ Ti-Ni после деформации сжатием и статического старения	47
3.1 Металлографический анализ	47
3.2 Рентгенофазовый анализ.....	49
3.3 Анализ результатов дифференциальной сканирующей калориметрии	57
3.4 Просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ)	60
3.5 Результаты измерения твердости.....	62
3.6 Влияние статического старения на формирование структурно-фазового состояния без деформации.....	64
3.7 Влияние предварительного статического старения на формирование структурно- фазового состояния после деформации.....	66
Глава 4. Влияние ИПД кручением стержня на формирование структурно-фазового состояния и комплекса свойств СПФ Ti-Ni	74
4.1 Рентгенофазовый анализ.....	74
4.2 Просвечивающая электронная микроскопия.....	77
4.3 Дифференциальная сканирующая калориметрия	83
4.4 Результаты определения твердости и функциональных свойств	86
Глава 5. Влияние квазинепрерывного РКУП на структуру и свойства стареющего СПФ Ti- Ni в различных исходных состояниях	89
5.1 Рентгенофазовый анализ.....	89
5.2 Исследование микроструктуры.....	92
5.3 Дифференциальная сканирующая калориметрия	97
5.4 Механические и функциональные характеристики	100
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	104
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ	106
ПРИЛОЖЕНИЕ А	118
ПРИЛОЖЕНИЕ Б	119
ПРИЛОЖЕНИЕ В.....	120

ПРИЛОЖЕНИЕ Г	121
ПРИЛОЖЕНИЕ Д.....	122

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

СПФ – сплав с памятью формы;
ЭПФ – эффект памяти формы;
СУ – сверхупругость;
МП – мартенситное превращение;
ТМП – термоупругое мартенситное превращение;
ТМО – термомеханическая обработка;
ВТМО – высокотемпературная термомеханическая обработка;
НТМО – низкотемпературная термомеханическая обработка;
УМЗ – ультрамелкозернистое;
ИПД – интенсивная пластическая деформация;
КН РКУП – квазинепрерывное равноканальное угловое прессование;
КВД – кручение под высоким давлением;
ПДО – последеформационный отжиг;
ДС – динамическое деформационное старение;
СС – статическое старение;
КО – контрольная обработка;
ПЭМ – просвечивающая электронная микроскопия;
ДСК – дифференциальная сканирующая калориметрия;
 $K\phi$ – коэффициент формы.

ВВЕДЕНИЕ

Стареющие сплавы с памятью формы (СПФ) на основе никелида титана (Ti-Ni) широко используются в различных сферах деятельности, в том числе медицинской [1-3]. Структурная чувствительность комплекса механических и функциональных свойств СПФ Ti-Ni [4, 5] открывает широкие возможности по их прецизионному регулированию методами термомеханической обработки (ТМО). Наиболее перспективными, с точки зрения эффективности формирования ультрамелкозернистого и/или нанозернистого структурного состояния являются режимы ТМО, включающие интенсивную пластическую деформацию, позволяющие значительно измельчать структурные элементы металлических материалов [6-10]. Несмотря на это, большинство существующих на данный момент времени схем проведения ИПД позволяют получать нанокристаллическую структуру только в лабораторных образцах [11, 12].

При разработке режима проведения ТМО важнейшим технологическим параметром является температура деформации. Ранее [13, 14] было показано, что наиболее оптимальным для проведения пластической деформации СПФ Ti-Ni является диапазон температур 300-600 °С, в котором происходит формирование развитой дислокационной субструктуры. Однако, в стареющих СПФ Ti-Ni (> 50,5 ат.% Ni) при этих же температурах происходит активное развитие процессов динамического деформационного и статического старения, сопровождающихся выделением частиц фазы Ti_3Ni_4 [15, 16].

Исследованию вклада частиц избыточной фазы Ti_3Ni_4 на формирование структурно-фазового состояния и комплекса свойств стареющего СПФ Ti-Ni было посвящено достаточно много работ [1-3, 14-16]. Однако вопрос о взаимодействии двух конкурирующих процессов динамического разупрочнения и динамического деформационного старения в процессе ТМО стареющих СПФ Ti-Ni остается до сих пор открытым. Помимо этого, актуальной проблемой остается поиск способов получения объемных заготовок стареющего СПФ Ti-Ni в наноструктурном состоянии. Одним из способов решения данной задачи является поиск новых схем и режимов проведения ИПД. В связи с этим в рамках данной работы была впервые апробирована схема проведения ИПД кручением стержневых заготовок, которая ранее не применялась для ТМО стареющих СПФ Ti-Ni, заключающаяся в накоплении больших степеней деформации в прутках СПФ Ti-Ni по сдвиговому механизму распространения пластической деформации.

Также с целью формирования наноструктурного состояния в объемных заготовках СПФ Ti-Ni диаметром 20 мм была применена ИПД по схеме РКУП в квазинепрерывном режиме (КН РКУП) и изучено влияние исходной микроструктуры на конечное структурно-фазовое состояние исследуемого материала. Применённые схемы ИПД, в которых

преимущественно реализуются макросдвиговые деформации, показали свою эффективность с точки зрения формирования ультрамелкозернистой структуры и повышения комплекса свойств стареющего заэквиатомного по никелю СПФ Ti-Ni, активно используемого при изготовлении изделий медицинского назначения.

Таким образом, на основании вышеизложенного была сформулирована **цель настоящей работы**: изучить особенности и закономерности формирования структурно-фазового состояния и комплекса свойств стареющего СПФ Ti-Ni при деформации в интервале температур протекания процессов динамической полигонизации и динамического деформационного, а также последующего статического деформационного старения; обеспечить значительное измельчение структуры и повышение комплекса свойств методами интенсивной пластической деформации объемных заготовок по схемам кручения и равноканального углового прессования в квазинепрерывном режиме (КН РКУП) по наиболее благоприятным режимам.

Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие **задачи**:

1. Исследовать закономерности формирования структурно-фазового состояния и комплекса свойств стареющего СПФ Ti-Ni при деформации сжатием в интервале температур от 300 до 500 °С и степеней истинной деформации от $\epsilon = 0,5$ до 1,3.
2. Определить особенности протекания процессов статического деформационного старения в исследуемых образцах в результате последеформационного отжига (ПДО) при 430 °С в течение 1 и 10 часов.
3. Опробовать схему интенсивной пластической деформации кручением стержня стареющего СПФ Ti-Ni и установить особенности формирования структурно-фазового состояния и комплекса свойств.
4. Исследовать влияние ПДО на формируемую в ходе ИПД кручением микроструктуру и комплекс механических и функциональных свойств стареющего СПФ Ti-Ni.
5. Провести ИПД по схеме КН РКУП (без промежуточных подогревов заготовки) образцов СПФ Ti-Ni в различных исходных состояниях.
6. Провести исследование влияния ПДО на структурно-фазовое состояние и комплекс свойств образцов СПФ Ti-Ni после комбинированной ТМО, включающей КН РКУП.
7. Сформулировать рекомендации по выбору температурно-деформационных режимов проведения ТМО стареющего СПФ Ti-Ni, обеспечивающих формирование наиболее благоприятной структуры и повышенного комплекса свойств.

Научная новизна результатов работы заключается в следующем:

1. Выявлены особенности влияния конкурирующих процессов разупрочнения в ходе динамической полигонизации и упрочнения в результате динамического и статического деформационного старения на формирование структурно-фазового состояния стареющего СПФ Ti-Ni.
2. Экспериментально обоснован температурный интервал проведения деформации стареющего СПФ Ti-Ni, составляющий 430-500 °С, наиболее благоприятный с точки зрения формирования ультрамелкозернистой (УМЗ) структуры, а также последующего выделения и роста частиц фазы Ti_3Ni_4 в процессе статического старения.
3. Впервые показана возможность проведения ИПД кручением без разрушения объемной (стержневой) заготовки стареющего СПФ Ti-Ni с накоплением значительных степеней деформации ($\epsilon = 4,3$) и формированием УМЗ структуры В2-аустенита.
4. Обеспечено получение объемной заготовки стареющего СПФ Ti-Ni с нанокристаллической структурой (размер зерна/субзерна 103 ± 6 нм) и повышенным комплексом механических и функциональных свойств ($\sigma_b = 1562$ МПа, $\epsilon_{\text{п}} = 11,6$ %) с использованием предложенного режима комбинированной ТМО, включающей предварительное статическое старение и ИПД по схеме КН РКУП.

Практическая значимость данной работы заключается в следующем:

1. Определен температурный интервал проведения деформации стареющего СПФ Ti-Ni, позволяющий повысить эффективность последующего последеформационного отжига.
2. Установлена принципиальная возможность проведения ИПД кручением стержневых образцов стареющего СПФ Ti-Ni и определены критические температуры деформации, при которых происходит разрушение образцов.
3. Разработан режим комбинированной ТМО, включающий предварительное старение и деформацию по схеме КН РКУП, позволяющий получать объемные заготовки СПФ Ti-Ni с нанокристаллической структурой.
4. Результаты работы использованы для оптимизации технологии производства заготовок из СПФ Ti-Ni в ООО «Промышленный центр МАТЭК-СПФ» (акт об использовании результатов представлен в приложении А).
5. По результатам исследований было зарегистрировано 3 ноу-хау и получен Патент РФ на изобретение.

Основные результаты и положения, выносимые на защиту:

1. Закономерности формирования структурно-фазового состояния и комплекса свойств стареющего СПФ Ti-Ni при деформации в интервале температур протекания процессов динамической полигонизации, а также динамического деформационного и последующего статического деформационного старения.
2. Температурный интервал проведения деформации стареющего СПФ Ti-Ni, способствующий наиболее интенсивному протеканию процессов динамического деформационного старения и повышающий эффективность последующего статического старения, составляющий 430-500 °С.
3. Возможность применения интенсивной пластической деформации кручением с накоплением больших степеней деформации и закономерности формирования структурно-фазового состояния в объёмных образцах стареющего СПФ Ti-Ni в результате данной обработки и последующего старения.
4. Способ проведения комбинированной ТМО, включающий предварительное старение и деформацию по схеме КН РКУП, позволяющий сформировать нанокристаллическую структуру в объёмных заготовках СПФ Ti-Ni и значительно повысить уровень функциональных характеристик.
5. Рекомендации по применению разработанных режимов ТМО, обеспечивающих эффективное повышение комплекса механических и функциональных свойств стареющего СПФ Ti-Ni.

Степень достоверности полученных результатов обеспечена использованием в процессе выполнения работы современного научно-исследовательского оборудования для проведения испытаний, взаимодополняющих методов исследования, статистической обработкой полученных результатов, а также отсутствием противоречий в найденных закономерностях с сопоставимыми результатами, полученными отечественными и зарубежными группами ученых.

Апробация работы

1. XXV Петербургские чтения по проблемам прочности, посвященные 95-летию со дня рождения В.А. Лихачева и 80-летию со дня рождения А.М. Глезера, г. Санкт-Петербург, 2026.
2. V и VI Международные конференции «Сплавы с памятью формы», г. Санкт-Петербург, 2023, г. Москва, 2025.

3. XX, XXI и XXII Российские ежегодные конференции молодых научных сотрудников и аспирантов «Физико-химия и технология неорганических материалов», г. Москва, 2023-2025.
4. Международные научные конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов 2023» и «Ломоносов 2025», г. Москва, 2023, 2025;
5. Международный симпозиум «Перспективные материалы и технологии», г. Витебск, 2025.
6. Бернштейновские чтения по термомеханической обработке металлических материалов, г. Москва, 2022, 2024.
7. LXVIII Международная научная конференция «Актуальные проблемы прочности», г. Витебск, 2024.
8. XI Научно-практическая конференция «Прочность неоднородных структур - ПРОСТ 2023», г. Москва, 2023.

Результаты работы вошли в части отчетов следующих научно-технических проектов:

- Государственное задание НИТУ МИСИС «Создание научных основ управления структурой, мартенситными превращениями и эффектами памяти формы никелида титана с помощью квазинепрерывной интенсивной пластической деформации», код (шифр) проекта FSME-2023-0006;
- Грант Фонда содействия инновациям № 187ГУ/2023 от 20.09.2023 «Разработка технологического процесса получения наноструктурного сплава никелида титана медицинского назначения по схеме квазинепрерывной пластической деформации».
- Грант Российского научного фонда № 22-79-00304 «Исследование деформационного поведения, структурообразования и свойств никелида титана, подвергнутого мегапластической деформации кручением»;
- Грант Российского научного фонда № 24-79-10332 «Управление динамическими процессами структурообразования и формирования комплекса свойств никелида титана с целью изготовления элементов систем остеосинтеза».

Публикации

Основное содержание диссертационной работы опубликовано в 5 печатных работах, в изданиях, рекомендованных ВАК и индексируемых в базах WoS и Scopus, получен 1 патент на изобретение и зарегистрировано 3 ноу-хау.

Получены следующие награды:

1. Победитель конкурса на получение стипендии Президента РФ для аспирантов и адъюнктов на 2024-2026 гг.
2. Диплом за лучший устный доклад на VI Международной конференции «Сплавы с памятью формы», 2025 г.
3. Диплом за победу в открытом конкурсе молодых ученых на лучшую научно-исследовательскую работу, представляемую в рамках XXI Конференции молодых научных сотрудников и аспирантов «Физико-химия и технология неорганических материалов», 2024 г.
4. Победитель открытого конкурса грантовой поддержки малых инновационных предприятий Фонда содействия инновациям по программе «Старт-взлет», 2024 г. (ООО «ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ СПЛАВЫ»).
5. Победитель открытого конкурса грантовой поддержки научно-технических проектов молодых исследователей Фонда содействия инновациям по программе "УМНИК", 2023 г.
6. Диплом лауреата конкурса «Молодые ученые» XXVIII Международной промышленной выставки «Металл Экспо» 2022 г.

Личный вклад автора

Результаты, приведенные в данном тексте диссертации, получены непосредственно автором. Автор принимал активное участие в формулировке цели и постановке задач работы, а также проведении экспериментов, анализе и визуализации полученных результатов, формулировке основных выводов, а также подготовке публикаций, касающихся темы диссертационной работы. Часть экспериментальных работ была выполнена на производственном участке ИМЕТ РАН.

Руководство работой осуществлял научный руководитель к.т.н. В.С. Комаров при активных консультациях к.т.н. Р.Д. Карелина, к.т.н., доцента И.Ю. Хмелевской и д.ф.-м.н., профессора С.Д. Прокошкина.

Глава 1. Аналитический обзор литературы

1.1 Термоупругое мартенситное превращение в сплавах с памятью формы

Сплавы с эффектом памяти формы – это группа металлических материалов, отличительной особенностью которых является способность восстанавливать свою исходную форму при снятии внешней нагрузки, по механизмам отличным от механизмов упругого восстановления деформации. Основной движущей силой эффекта памяти формы (ЭПФ) и сверхупругости (СУ) является термоупругое мартенситное превращение (ТМП), механизм которого был описан Г.В. Курдюмовым в 1949 году как: «закономерная перестройка кристаллической решетки высокотемпературной (аустенитной, А) фазы в решетку низкотемпературной (мартенситной, М) фазы, где атомы элементов сдвигаются относительно друг друга на расстояния, не превышающие межатомные» [17]. При этом на протяжении протекания всего процесса МП химический состав, а также напряженное состояние кристаллической решетки сплава остается неизменным.

В классическом представлении МП представляет собой бездиффузионное фазовое превращение 1 рода. С термодинамической точки зрения кинетика МП характеризуется температурой равновесия фаз (T_0), которая определяется как точка пересечения свободных энергий высокотемпературной и низкотемпературной фаз (рисунок 1.1 а).

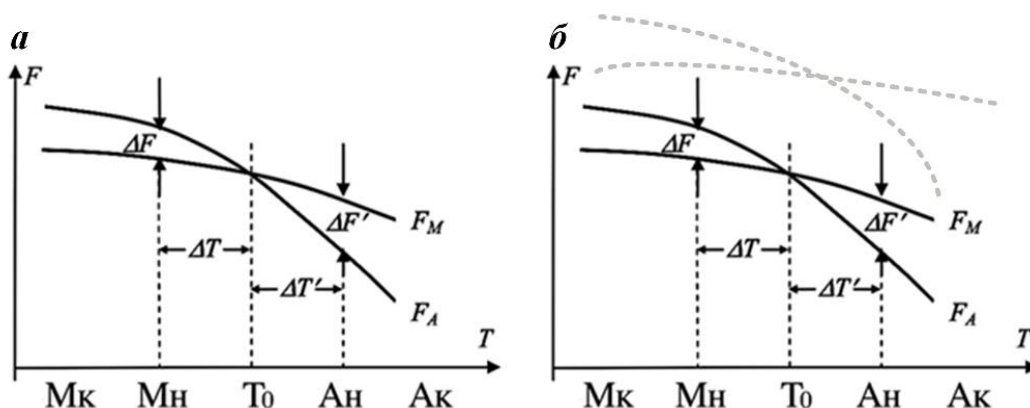


Рисунок 1.1 – Кривые зависимости свободной энергии системы от температуры [18]

Для начала реализации прямого МП ($A \rightarrow M$), необходимо переохладение системы ниже точки T_0 до температуры M_N при которой происходит зарождение и рост первых кристаллов мартенситной фазы. Аналогично этому, для начала протекания обратного МП ($M \rightarrow A$) требуется перегрев выше точки T_0 . Необходимость переохладения/перегрева термодинамической системы обусловлена тем, что свободная энергия фаз должна

превышать сумму энергий нехимической природы (энергия раздела фаз, упругая и неупругая энергия мартенсита и аустенита), в противном случае МП не начнется.

Следует отметить, что первый кристалл мартенсита, образовавшийся в точке M_n исчезает последним при последующем нагреве до A_k , а первым при температуре A_n исчезает кристалл мартенсита, образовавшийся при M_k [18]. На основании этого, в процессе обратного МП температура равновесия фаз (T_0') должна быть ниже имеющейся температуры T_0 (рисунок 1.1 б). При этом численные значения температур должны удовлетворять следующее соотношение: $M_k < M_n < T_0' < T_0 < A_n < A_k$, а их значения в сильной степени зависят от элементного состава и структурно-фазового состояния материала [19].

На рисунке 1.2 представлена схема зависимости критических напряжений от температуры МП описывающей механическое поведение ТМП в СПФ под нагрузкой. На данной схеме отмечены характеристические температуры и критические напряжения, где: (M_n , M_k) – температуры начала и конца прямого МП при охлаждении; (A_n , A_k) – температуры начала и конца обратного МП при нагреве; M_n^σ – верхний температурный предел образования мартенсита напряжений; M_d – верхний температурный предел образования мартенсита деформации; $\sigma_{кр}^M$ – значение критического напряжения по достижению которого происходит переориентация и образование мартенсита; σ_ϕ^A – фазовый предел текучести, значение напряжения по достижению которого при температурах проведения пластической деформации ниже точки M_d происходит образование мартенсита деформации из аустенита; (σ_d^M , σ_d^A) – дислокационный предел текучести мартенсита и аустенита, значения напряжений по достижению которых механизм распространения пластической деформации в сплаве происходит по механизму скольжения дислокаций.

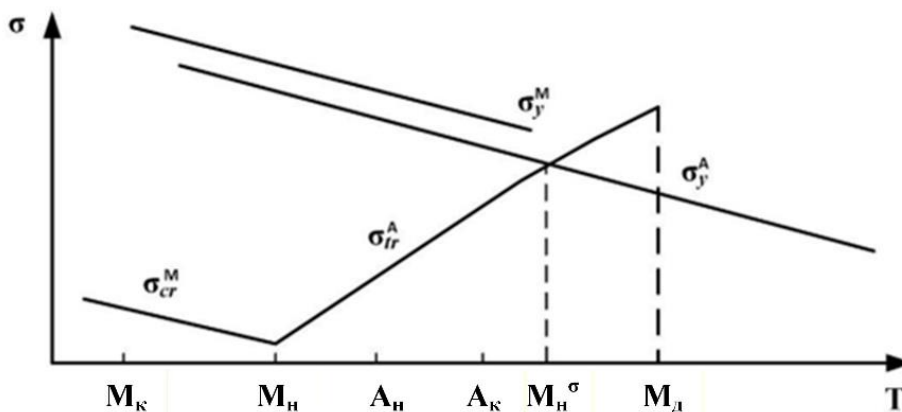


Рисунок 1.2 – Диаграмма температурной зависимости критических напряжений [21]

Реализацию ЭПФ в СПФ традиционно принято классифицировать на подгруппы в зависимости от параметра, обуславливающего восстановление формы, а именно термомеханический и механотермические возвраты. В первом случае решающую роль восстановления формы играет температура, а во втором напряжение [20, 21].

К ЭПФ, определяемым температурой (термомеханическим возвратом), относятся обратимый (двусторонний) ЭПФ (рисунок 1.3-1.4, а) и необратимый (односторонний) ЭПФ (рисунок 1.3-1.4, б). Суть первого эффекта заключается в возможности самопроизвольного восстановления исходной формы после деформации в процессе термоциклирования в интервале температур МП, движущей силой которого являются ориентированные поля внутренних напряжений. Реализация второго эффекта заключается в восстановлении наведенной в интервале температур M_n - M_k деформации после последующего нагрева. В процессе наведения деформации по данному механизму, в материале происходит образование мартенсита напряжений или переориентация уже имеющегося мартенсита охлаждения.

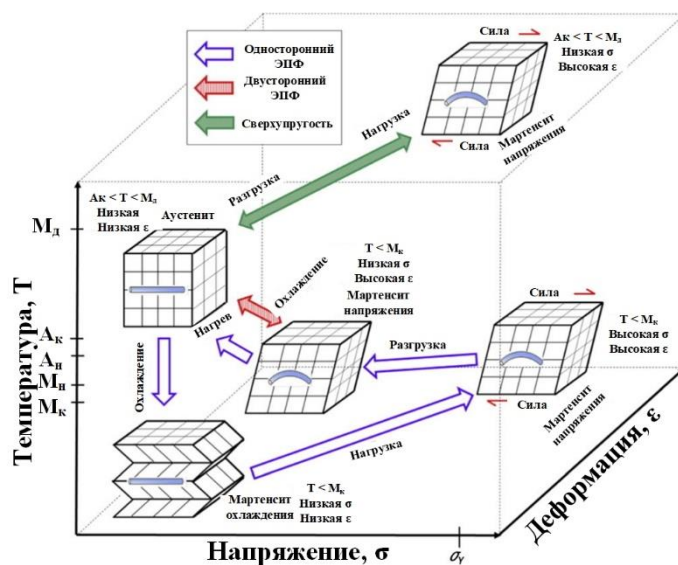


Рисунок 1.3 – Фазы и кристаллические структуры в СПФ [3]

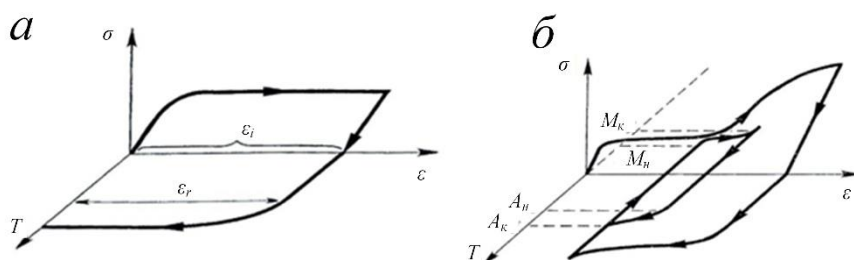


Рисунок 1.4 – Схематичное представление реализации ЭПФ: а – необратимого (одностороннего); б – обратимого (двустороннего) [21]

При рассмотрении ЭПФ, обусловленных механотермическим возвратом выделяют различные проявления эффекта сверхупругости (рисунок 1.3, 1.5). Суть данного эффекта заключается в способности восстанавливать наведенную при температуре выше A_k деформацию после разгрузки за счет образования мартенсита напряжения под нагрузкой и его обратного превращения в ходе разгрузки.

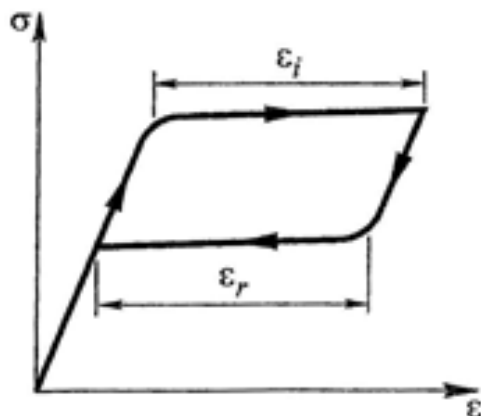


Рисунок 1.5 – Схематичное представление реализации СУ [21]

Первое упоминание экспериментального получения СПФ датируется 1951 годом, когда американскими учеными Л. Чангом и Т. Ридом был обнаружен ЭПФ в системе Au-Cd [22]. К 1958 году эффект памяти формы был также обнаружен в сплавах систем Cu-Zn и In-Ti [23]. Однако данный класс материалов не привлек должного внимания инженеров и исследователей вплоть до 1961 года, когда данный эффект был обнаружен в сплавах никелида титана (Ti-Ni) [24, 25]. Коммерческое название сплава - «Нитинол», произошло от военно-морской артиллерийской лаборатории США «Naval ordnance laboratory» где он был впервые открыт. Его открытие получило всемирную огласку благодаря высокому уровню прочностных свойств, коррозионной стойкости материала и относительно невысокой стоимости, что позволило применять его в качестве термочувствительного элемента в различных устройствах [26, 27].

Вид фазовой диаграммы состояния системы Ti-Ni вызывал множество споров в научном сообществе вплоть до конца 1980-х годов. В первую очередь это было связано с отсутствием фундаментальной исследовательской базы материала, а также наличием нескольких типов фаз, образовавшихся после проведения ТМО по различным режимам. Постепенно, исследовательская база пополнялась работами, посвященными сплаву никелида титана, что впоследствии позволило составить фазовую диаграмму данного материала (рисунок 1.6).

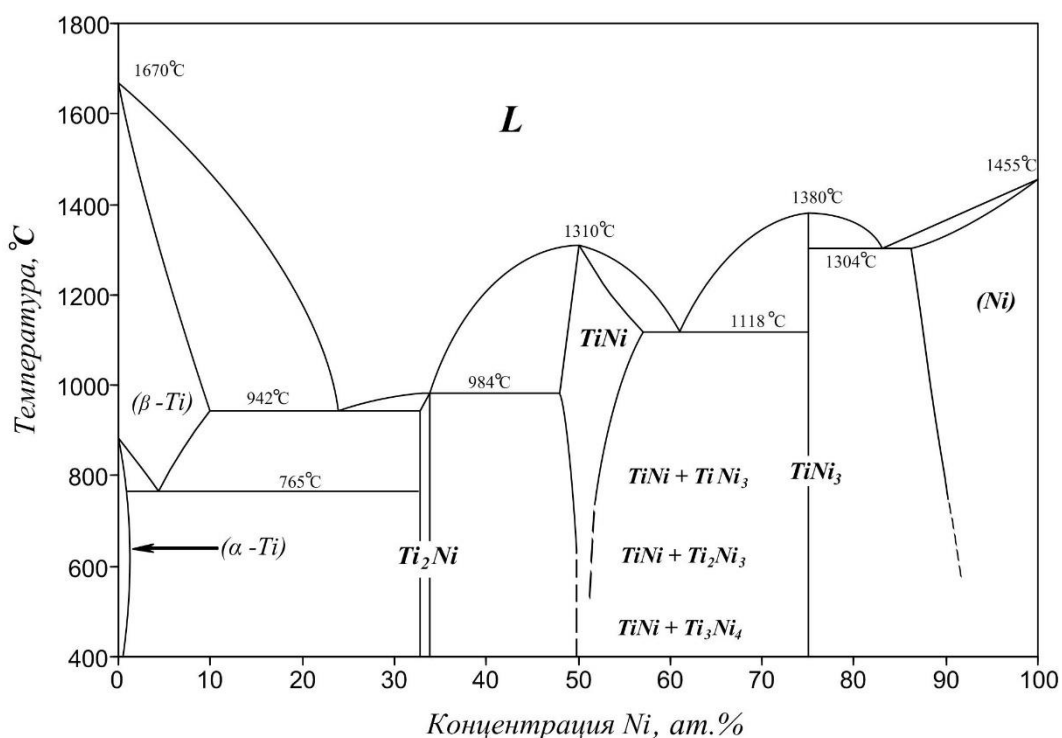


Рисунок 1.6 – Фазовая диаграмма состояния сплава системы Ti-Ni [28]

На основании представленной выше фазовой диаграммы состояния, при низких температурах Ti-Ni существует в узкой области гомогенности (50,0 – 51,0 ат.%Ni). При более высоких температурах (>1000 °C) область существования сплава расширяется на 4-5 ат. % Ni.

В зависимости от соотношения атомов Ti и Ni в составе, СПФ Ti-Ni принято разделять на нестареющие эквиатомные (50,0 ат.% Ni) и стареющие заэквиатомные (более 50,5 ат. % Ni). На рисунке 1.7 представлены кристаллические решетки типичных для СПФ Ti-Ni фаз. При высоких температурах наиболее стабильной фазой является B2-аустенит с объемно-центрированной кубической (о.ц.к.) кристаллической решеткой типа CsCl и параметрами $a_0 = 0,301-0,302$ нм. При низких температурах происходит образование B19'-мартенсита с орторомбической кристаллической решеткой, отличающейся от решетки B19 мартенсита моноклинным искажением, и параметрами, $a = 0,289$ нм, $b = 0,412$ нм; $c = 0,462$ нм и углом $\beta = 96,8^\circ$. Примечателен тот факт, что изначально кристаллическая модель низкотемпературной фазы имела несколько вариантов. Это было связано с тем, что результаты определения периодов решетки, полученные методами просвечивающей электронной микроскопии и рентгеновской дифракции в значительной мере, отличались. Однако по всем результатам исследований был сделан общий вывод, что элементарная ячейка мартенситной фазы является моноклинной.

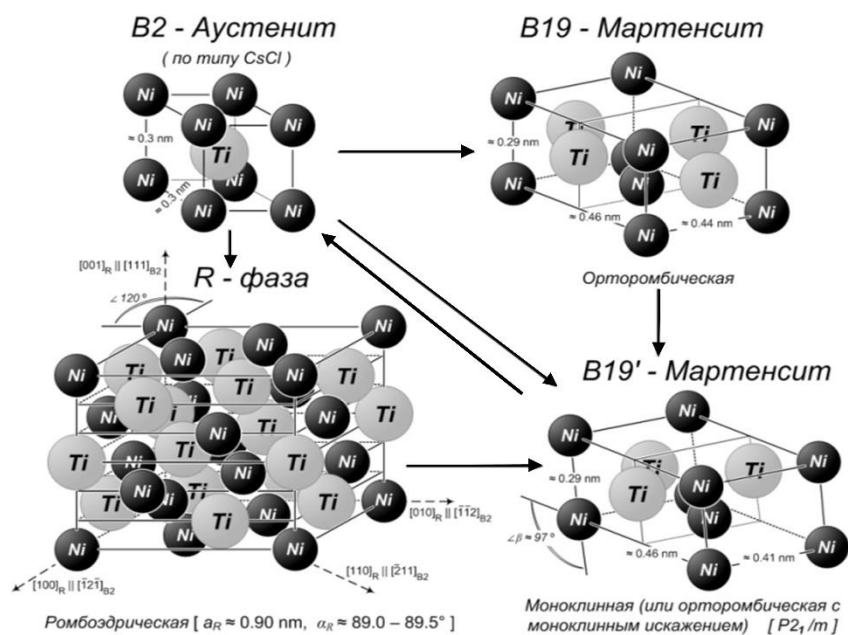


Рисунок 1.7 – Кристаллические решетки основных фаз присутствующих в Ti-Ni [21]

В стареющих (заквацированных по никелю) СПФ Ti-Ni в процессе ТМО также возможно выделение избыточных фаз как Ti_3Ni_4 , Ti_2Ni_3 и $TiNi_3$, которые способны оказывать значительное влияние на структуру и свойства СПФ Ti-Ni (раздел 1.3). Также после различных режимов проведения ТМО имеет место быть образование ромбоэдрической R-фазы с параметрами кристаллической решетки $a = 0,602$ нм, $\alpha = 90,7^\circ$. В этом случае МП при нагреве и охлаждении в СПФ Ti-Ni протекает по механизму $B2 \leftrightarrow R \leftrightarrow B19'$ (рисунок 1.8, б), в отличие от рекристаллизованного состояния, где стадийность МП соответствует $B2 \leftrightarrow B19'$ (рисунок 1.8, а).

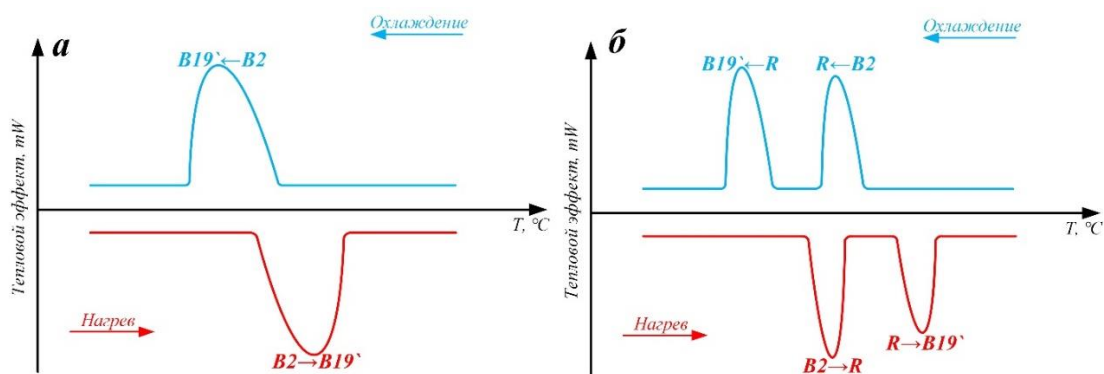


Рисунок 1.8 – Вид калориметрических кривых МП по механизму: а – $B2 \leftrightarrow B19'$; б – $B2 \leftrightarrow R \leftrightarrow B19'$

Помимо влияния ТМО (раздел 1.2), на стадийность МП в СПФ Ti-Ni оказывает влияние легирование сплава другими химическими элементами периодической системы.

Так, в работах [29-31] было показано, что легирование системы Ti-Ni атомами Hf приводит к существенному повышению температур обратного МП вплоть до 350 °С. Легирование сплава благородными металлами из группы Au, Pd, Pt способствует образованию в процессе МП B19 мартенсита [32-34], а добавление Ag приводит к повышению антибактериальных свойств материала [35, 36].

1.2 Термомеханическая обработка СПФ Ti-Ni

Как уже было отмечено ранее, комплекс прочностных характеристик и функциональных свойств (полностью обратимой деформации, температур начала и окончания восстановления формы, реактивного напряжения) в СПФ Ti-Ni является структурно-чувствительным. Одним из наиболее перспективных способов повышения уровня свойств СПФ Ti-Ni является проведение ТМО. Вариативность режимов проведения ТМО в том числе с применением схем ИПД (раздел 1.3) открывает широкие возможности по прецизионному управлению комплексом свойств СПФ Ti-Ni. Изменение комплекса свойств в СПФ Ti-Ni в процессе ТМО обусловлено развитием и последующим наследованием дислокационной субструктуры, измельчением структурных элементов, а также возникновением концентрационной неоднородности в материале [37-39]. В зависимости от температуры проведения деформации СПФ Ti-Ni, его поведение и механизм распространения деформации могут отличаться. На рисунке 1.9 представлены диаграммы деформации растяжением СПФ Ti-Ni при различных температурах деформации (T_d).

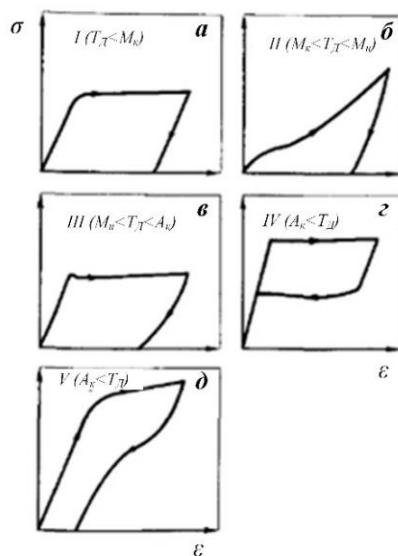


Рисунок 1.9 – Диаграммы деформации растяжением СПФ Ti-Ni [1]

При температурах проведения деформации ниже точки M_k (рисунок 1.9, а) сплав Ti-Ni преимущественно находится в полностью мартенситном состоянии, в связи с чем распространение деформации происходит по механизму перемещения двойниковых границ внутри кристаллов мартенсита. Деформация в интервале температур $M_k < T_d < M_n$ (рисунок 1.9, б) протекает по описанному выше механизму. При этом под действием напряжений происходит рост уже имеющихся и образование новых кристаллов мартенситной фазы. В свою очередь в интервале температур $M_n < T_d < A_k$ (рисунок 1.9, в) распространение деформации происходит только путем роста мартенсита напряжения. При $A_k < T_d$ (рисунок 1.9, г) мартенсит существует исключительно в присутствии внешнего напряжения, поскольку данный интервал соответствует сверхупругой деформации. При проведении деформации в последнем температурном интервале $T_d < A_k$ (рисунок 1.9, д) происходит пластическая деформация аустенита перед тем, как произойдет зарождение мартенсита напряжения.

Обычно к СПФ Ti-Ni применяются высокотемпературная (ВТМО) и низкотемпературная (НТМО) ТМО, влияние на структурно-фазовое состояние и комплекс свойств которых будет рассмотрено в следующих разделах.

1.2.1 Высокотемпературная ТМО

Высокотемпературная ТМО в СПФ Ti-Ni в классическом определении представляет собой проведение пластической деформации В2-аустенита, при $T_{\text{деф}} > 700$ °С, т.е. выше температуры протекания рекристаллизации [40]. На завершающем этапе ВТМО проводится закалка продеформированной заготовки, с целью фиксации деформационной субструктуры материала. В процессе ВТМО в СПФ Ti-Ni происходит формирование смешанной динамически рекристаллизованной и/или полигонизованной субструктуры [41-43]. Сформированная в процессе ВТМО дислокационная субструктура впоследствии наследуется в ходе МП В19` мартенситом. При этом наблюдается повышение значений полностью обратимой деформации сплава в среднем на 2 %, за счет увеличения разницы между фазовым и дислокационным пределами текучести [21, 39].

Данный способ проведения ТМО довольно широко распространен на начальных этапах изготовления заготовок сплава Ti-Ni, среди которых выделяют горячую радиально-сдвиговую прокатку и горячую ротационную ковку, позволяющие получать длинномерные прутки различного диаметра [44, 45].

1.2.2 Низкотемпературная ТМО

В классическом представлении НТМО подразделяется на две группы в зависимости от температуры проведения деформации [46-48]:

1) Пластическая деформация проводится в области существования стабильного аустенита (НТМО_А) – температура деформации находится ниже начала протекания рекристаллизации и выше точки M_d ;

2) Деформации подвергается низкотемпературная фаза (НТМО_М) при температурах ниже точки M_d .

В первом случае (НТМО_А), проведение теплой деформации аустенита сопровождается деформационным упрочнением материала, что приводит к значительному повышению прочностных характеристик [49, 50]. В это же время пластическая деформация в данных условиях может привести к значительному расширению температурных интервалов МП, а в некоторых случаях к его подавлению [51], что может быть обусловлено влиянием полей напряжений, формирующихся вокруг дислокаций, а также формированию аморфной фазы [52].

Во втором случае (НТМО_М), пластическая деформация мартенситной фазы приводит к возникновению в СПФ высокотемпературного ЭПФ, который проявляется в значительном расширении температурного интервала обратного МП вплоть до достижения $A_k \sim 300$ °С. Данное явление обусловлено стабилизацией деформированного мартенсита [53, 54]. Помимо этого, НТМО_М приводит к повышению уровня полностью обратимой деформации и степени восстановления формы [55].

Таким образом проведение пластической деформации СПФ Ti-Ni по схемам НТМО имеет как свои положительные (высокие значения реактивного напряжения, и полностью обратимой деформации), так и отрицательные стороны (подавление протекания МП). Однако, сочетание пластической деформации с последеформационными отжигами (ПДО) позволяет достичь оптимального комплекса механических и функциональных свойств в СПФ Ti-Ni.

С ростом температуры проведения ТМО, в субструктуре СПФ Ti-Ni происходит последовательное протекание процессов возврата, полигонизации и рекристаллизации [56-58]. Стоит отметить, что наиболее благоприятная микроструктура, обеспечивающая наибольшие значения формовосстановления образуется в процессе ТМО в интервале температур протекания процессов полигонизации (300-500 °С) [59, 60].

В работах [13, 14] было проведено углубленное исследование деформационного поведения нестареющего [13] (рисунок 1.10, а) и стареющего [14] (рисунок 1.10, б) сплавов,

полученных в широком интервале температур протекания динамических процессов возврата, полигонизации и рекристаллизации.

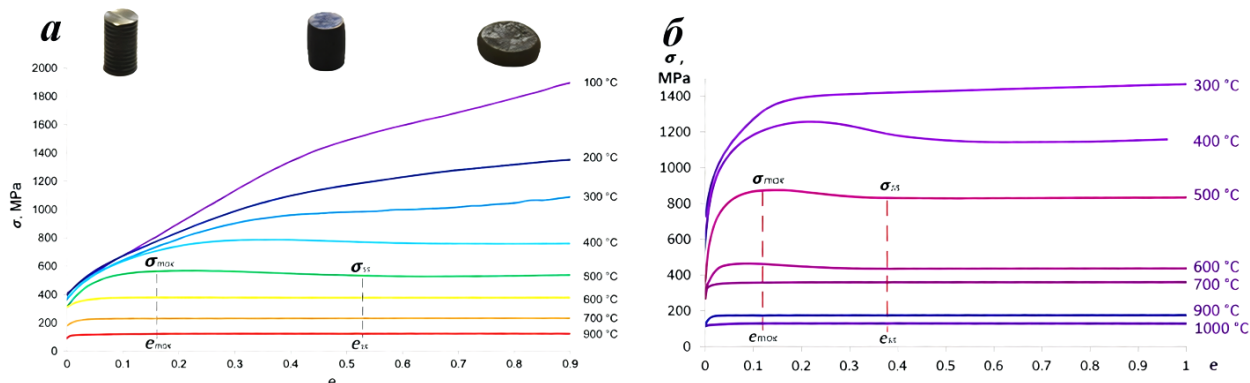


Рисунок 1.10 – Диаграммы деформации СПФ Ti-Ni: а – нестареющего 50,0 ат. % Ni; б – стареющего 50,9 ат. % Ni [13,14]

Было экспериментально установлено, что в динамически полигонизованной структуре, сформированной в результате деформации при температурах 300-500 °C (для нестареющего СПФ Ti-Ni) и 300-600 °C (для стареющего СПФ Ti-Ni), степень восстановления формы при испытании на изгиб при наведении 11 % деформации составляет более 90 %. Помимо этого, проведение деформации в данных температурных интервалах позволяет накапливать большие степени истинной деформации без разрушения заготовки [13, 14].

Важно отметить, что в стареющих СПФ Ti-Ni в процессе ТМО в данном интервале температур параллельно протекают процессы динамического и статического деформационного старения, сопровождающиеся выделением избыточной фазы Ti_3Ni_4 [15, 16, 28]. Выделение данных частиц способно оказать, существенное влияние на формирование структурно-фазового состояния и комплекса свойств, стареющего Ti-Ni, что более подробно будет рассмотрено в разделе 1.4. Проведение ПДО при температурах рекристаллизации, в свою очередь может привести к возврату к исходной структуре до пластической деформации, что на практике часто применяется в качестве контрольной обработки, для ликвидации деформационной предыстории материала [61].

Также одним из применяемых методов ТМО можно назвать термоциклирование в интервале протекания МП под нагрузкой, заключающийся в многоповторном циклировании охлаждения до точки M_k с последующим нагревом до точки A_k [62, 63]. Нагрузка в процессе термоциклирования может прикладываться как на этапе охлаждения до M_k , так и на протяжении всего цикла охлаждения-нагрев. По результатам проведения термоциклирования происходит увеличение плотности дислокаций в субструктуре

материала, что оказывает положительное влияние на значения и стабильность функциональных свойств СПФ Ti-Ni.

Примечателен тот факт, что наиболее эффективным образом термоциклирование проявляет себя в СПФ Ti-Ni в рекристаллизованном состоянии, где на первых циклах охлаждения-нагрева наблюдается интенсивное смещение температур в отрицательную область и расширению температурного интервала прямого МП. В то время как на СПФ Ti-Ni, находящихся в деформированном состоянии после ВТМО или НТМО, термоциклирование не оказывает значительного влияния на температуры МП [64, 65]. Объяснение данного явления заключается в том, что в разупрочненном состоянии на первых этапах термоциклирования деформационный наклеп материала развивается максимально интенсивно. С увеличением количества циклов, происходит увеличение плотности дислокаций до определенного уровня, по достижению которого происходит стабилизация субструктурного состояния, что отражается на отсутствии последующего влияния количества этапов термоциклирования на температуры МП. При рассмотрении обратной ситуации, проведение термоциклирования СПФ Ti-Ni в уже упрочненном состоянии не приводит к дополнительному повышению прочностных характеристик материала, ввиду уже повышенного значения дислокационного предела текучести.

1.3 Основные схемы ИПД СПФ Ti-Ni

Формирование развитой дислокационной субструктуры и напряженного состояния посредством проведения ВТМО и НТМО является не единственным способом повышения комплекса механических и функциональных характеристик в СПФ Ti-Ni. В настоящее время, одним из наиболее применяемых и активно развивающихся способов улучшения комплекса свойств металлов и сплавов на их основе является формирование субмикроструктурной (100 – 1000 нм) или нанокристаллической (< 100 нм) микроструктуры посредством применения схем интенсивной пластической деформации (ИПД) [66-68].

В отличие от классических схем пластической деформации, ИПД согласно [68] должна удовлетворять следующим условиям:

- Немонотонностью проведения пластической деформации, т.е. направление проведения деформации меняется после каждого акта деформации;
- Температура проведения деформации $T_{\text{деф}} < 0,4 \cdot T_{\text{плавления}}$;
- Истинная степень накопленной деформации $\epsilon > 2$;
- Гидростатическое давление $P > 1$ ГПа.

В зависимости от выбранного метода и режима проведения ИПД возможно формирование структурного состояния различной морфологии и однородности, в том числе полностью аморфизированной [69, 70].

Тем не менее, с практической точки зрения наиболее перспективными и активно-развивающимися являются схемы ИПД, позволяющие получать объемные заготовки СПФ Ti-Ni, среди которых выделяют: АВС-прессование, кручение под высоким давлением (КВД), ИПД кручением стержня и равноканальное угловое прессование (РКУП), о применении которых в СПФ Ti-Ni будет рассмотрено далее.

1.3.1 АВС-прессование

На рисунке 1.11 схематично изображен процесс АВС-прессования, суть которого заключается в многократном повторении операции свободнойковки с переориентацией оси деформации заготовки после каждого акта деформации [71, 72].

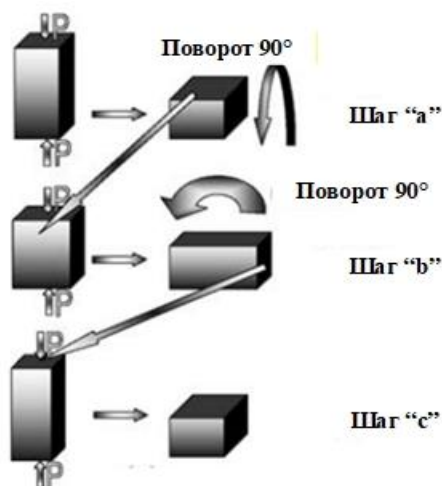


Рисунок 1.11 – Схематичное изображение процесса АВС-прессования [71]

Степень истинной накопленной деформации после данного режима ИПД определяется как суммарное значение деформации после каждого акта деформации, по аналогии с деформацией сжатием рассчитываемой в соответствии с уравнением 1.

$$e = \ln \frac{h_0}{h_x}, \quad (1)$$

где h_0 – высота заготовки до деформации;

h_x – высота заготовки после деформации.

Исследование возможности применения данной схемы ИПД для СПФ Ti-Ni было рассмотрено в работах [73-75], где было показано, что проведение АВС-прессования при температуре деформации 450 °С позволяет накопить до $\epsilon = 8,44$ истинной деформации без разрушения заготовки. Это приводит к значительному измельчению структурных элементов СПФ Ti-Ni с 40 мкм до 0,3 мкм и повышению значений предела прочности при растяжении до ~ 1050 МПа.

Однако, данной схеме ИПД присуще несколько недостатков, среди которых стоит выделить неоднородность распределения деформации и как следствие неоднородность формируемой микроструктуры, а также небольшие размеры получаемых заготовок ($\sim 15 \times 10 \times 10$ мм), что не позволяет активно внедрять данный способ ИПД в промышленность.

1.3.2 Кручение под высоким давлением

Суть проведения ИПД по схеме кручения под высоким давлением (КВД) заключается в обжатии заготовки на наковальне Бриджмена [76]. Деформируемый образец помещается между двумя бойками (рисунок 1.12), один из которых способен вращаться, вследствие чего поверхностные силы трения приводят к сдвиговому механизму деформации.

Данная схема проведения ИПД позволяет накапливать значительные степени истинной деформации ϵ , численное значение которой определяется в соответствии с уравнением 2 [77]. Однако стоит учитывать, что рассчитанные значения истинной деформации лишь приближены к реальному значению, из-за неоднородности распространения деформации.

В работах [78-80] ИПД по схеме КВД была успешно применена для СПФ Ti-Ni. В результате было выполнено более 10 оборотов заготовки, что привело к формированию частично или полностью аморфизированной структуры. Проведение кратковременных отжигов этих образцов при температуре ниже температуры рекристаллизации (300-600 °С) способствует формированию нанокристаллической микроструктуры со средним размером структурных элементов менее 100 нм [78].

$$\epsilon = \ln(2\pi NR/H), \quad (2)$$

где N – число оборотов;

R – значение радиуса заготовки;

H – значение толщины заготовки.

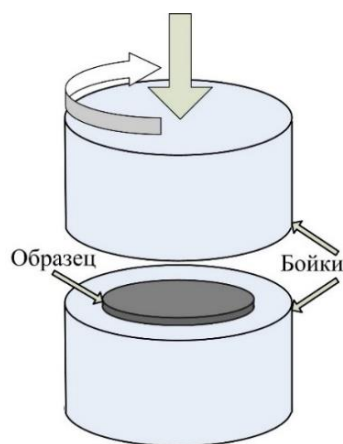


Рисунок 1.12 – Схематичное изображение проведения ИПД по схеме КВД

Поскольку заготовка для проведения КВД представляет собой диск диаметром до 20 мм и толщиной не более 2 мм, данная схема ИПД подходит исключительно для получения лабораторных образцов.

1.3.3 Деформация кручением стержня

Аналогично рассмотренному ранее механизму распространения деформации является проведение ИПД по схеме кручения (или непрерывного кручения прутка). Принципиальная схема представлена на рисунке 1.13 [81].

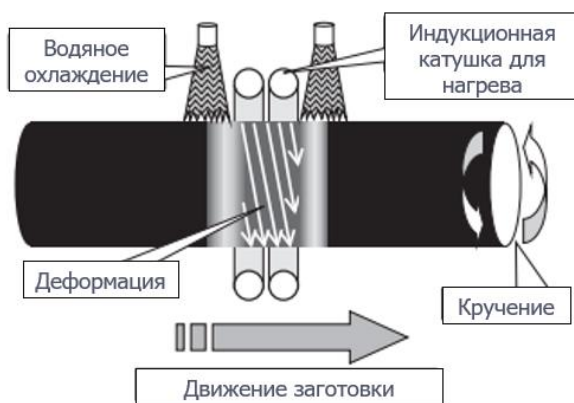


Рисунок 1.13 – Принципиальная схема деформации кручением [81]

Принцип данной схемы ИПД заключается в локальном нагреве заготовки в виде металлического стержня. Один из концов заготовки жестко закрепляется, а другой вращается с определенной скоростью. Нагрев заготовки осуществляется при помощи индукционной катушки, которая постепенно перемещается вдоль оси деформации

заготовки [81]. Контроль локализации нагрева осуществляется при помощи систем воздушного или жидкостного охлаждения на участках, граничащих с нагреваемой областью.

Эффективность измельчения структурных элементов по результатам данной схемы ИПД была продемонстрирована в работах [81-86] на различных сталях и сплавах. Так, кручение стержня сплава Al-5056 при температуре 450 °С привело к измельчению структурных элементов сплава с 50 мкм до 12 мкм (рисунок 1.14).

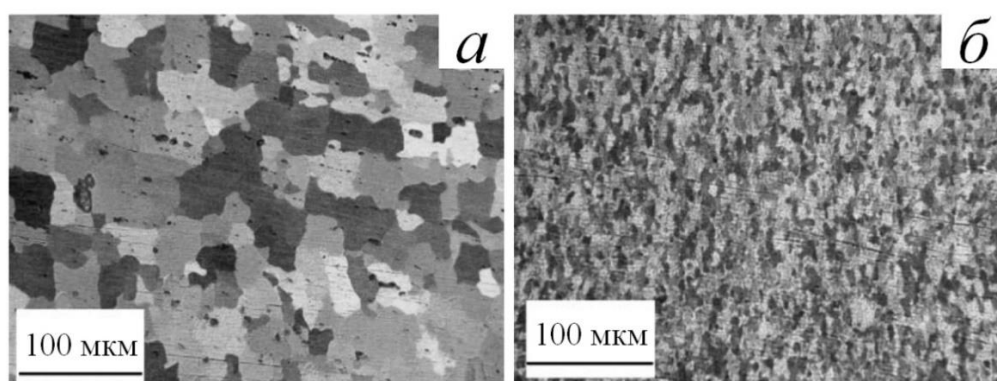


Рисунок 1.14 – Микроструктура сплава Al-5056: а – в исходном состоянии; б – после деформации кручением стержня [81]

Как и в случае с КВД, данная схема ИПД характеризуется неравномерностью распределения крутящего момента, что приводит к формированию неоднородной по сечению образца микроструктуре. Однако ИПД кручением стержня позволяет измельчать микроструктуру длинномерных заготовок, в отличие от КВД, что позволяет применять данную схему ИПД в промышленности.

В СПФ Ti-Ni данная схема деформации была применена единственный раз на сплаве состава Ti-50,0-ат.% Ni [87, 88]. В результате проведенного исследования было показано, что при температуре 500 °С было выполнено 14 и 30 полных оборотов заготовки без ее разрушения, что в соответствии с уравнениями 3, 4 равняется накоплению $e = 4,3$ и $9,1$ истинной степени деформации.

$$e = \frac{\gamma}{\sqrt{3}}, \quad (3)$$

$$\gamma = \frac{\theta \cdot (0,75 \cdot R)}{L}, \quad (4)$$

где γ – величина деформации сдвига;

θ – угол кручения, (рад);

$0,75 \cdot R$ – радиус деформируемой области (мм);

L – длина деформируемой области (мм).

Накопление значительных степеней деформации кручением привело к сильному измельчению структурных элементов СПФ Ti-Ni с 20-30 мкм в исходном состоянии до ~500 нм после кручения, а также сильному деформационному наклепу материала. Это привело к смещению характеристических температур МП в сторону более низких температур и изменению кинетики МП. В то же время, формирование субмикроструктурного состояния позволило повысить значение полностью обратимой деформации с 2,5 до 6,8 %.

1.3.4 Равноканальное угловое прессование

В 70-х годах прошлого столетия группой советских ученых во главе с В.М. Сегалом была разработана принципиально новая схема проведения ИПД – равноканальное угловое прессование (РКУП) [89, 90]. К середине 90-х того же столетия, коллективом ученых под руководством Р.З. Валиева данная схема проведения ИПД была развита и активно внедрена [77]. Проведение ИПД по данной схеме (рисунок 1.15) позволяет пластически деформировать металлы и сплавы без изменений геометрических параметров в поперечном сечении деформируемого материала, что позволяет совершать многоповторные акты деформации.

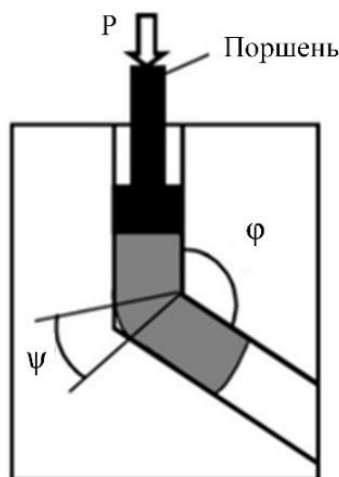


Рисунок 1.15 – Схема проведения РКУП [66]

РКУП проводится путем продавливания деформируемой заготовки при помощи пуансона через каналы одного диаметра, расположенные под определенным углом друг относительно друга. Значение истинной накопленной деформации в процессе РКУП рассчитывается в соответствии с уравнением (5) [77]:

$$e = \frac{2N}{\sqrt{3}} \operatorname{ctg}\left(\frac{\varphi}{2}\right), \quad (5)$$

где N – количество проходов заготовки;

φ – угол пересечения каналов.

Жесткость схемы РКУП имеет прямо пропорциональную зависимость от угла пересечения каналов, которые обычно составляют 90, 110 и 120°. Проведение РКУП возможно путем реализации нескольких маршрутов, как показано на рисунке 1.16 [90]. По первому маршруту угловое позиционирование заготовки остается неизменным на протяжении всего процесса РКУП. При реализации второго маршрута после каждого акта деформации заготовку поворачивают относительно продольной оси на 90°. И по третьему маршруту деформируемую заготовку разворачивают на 180° относительно поперечной оси.

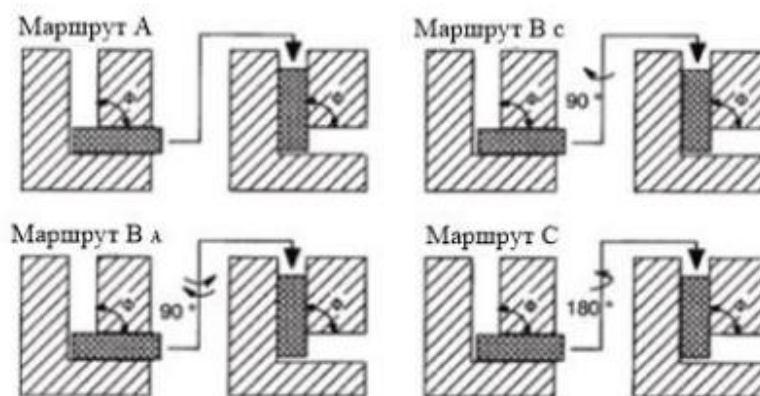


Рисунок 1.16 – Схематичное представление маршрутов проведения РКУП [90]

Применению РКУП к СПФ Ti-Ni было посвящено достаточно много работ [10, 78, 91-95]. По результатам проведенных исследований было выявлено, что после первого прохода с $\varphi = 110^\circ$ при 450 °С происходит формирование полосчатой структуры шириной деформационных полос порядка 700 нм. Увеличение количества проходов до 4 сопровождается формированием более однородной зеренной микроструктуры со средним размером элементов не более 500 нм. После 8 проходов структурные элементы измельчаются до 270 нм. После 12 проходов заготовки дальнейшего измельчения зерна не наблюдалось.

1.4 Старение СПФ Ti-Ni

1.4.1 Механизм выделения частиц фазы Ti_3Ni_4

Как было сказано ранее, характеристические температуры МП в заэквипотенциальных сплавах Ti-Ni обладают ярко выраженной концентрационной зависимостью от содержания Ni [19] (рисунок 1.17), в связи с чем возникает проблема по достижению необходимых температур МП исключительно попаданием в состав при выплавке.

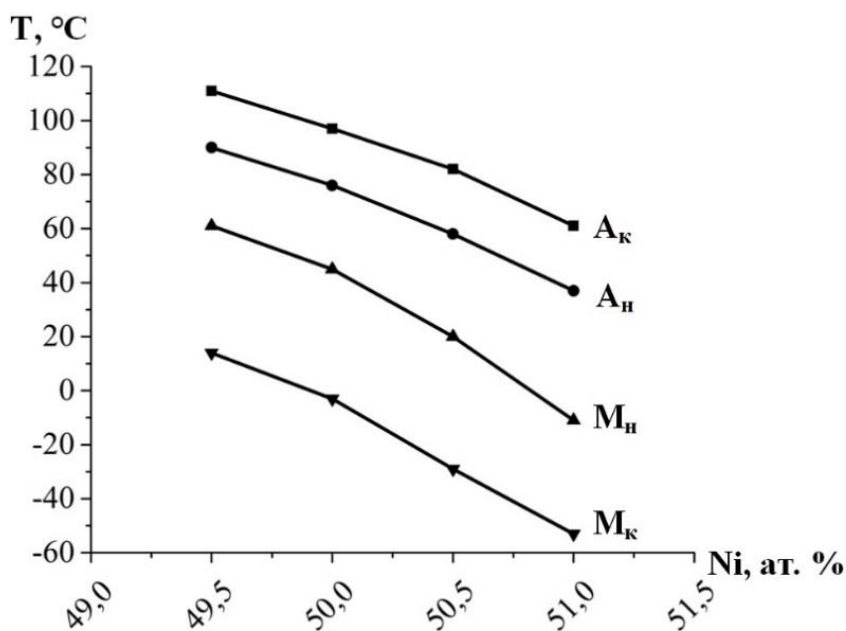


Рисунок 1.17 – Кривые зависимости характеристических температур МП от концентрации Ni в СПФ Ti-Ni [21]

Одним из подходов решения данной задачи является проведение старения заэквипотенциального СПФ Ti-Ni, позволяющего прецизионно регулировать критические температуры МП. На формирование свойств заэквипотенциального СПФ Ti-Ni оказывают влияние частицы избыточной фазы Ti_3Ni_4 , выделяющиеся на начальных этапах протекания процессов старения. Поэтому, рассмотрение кинетики выделения данных частиц и их влияния на структурно-фазовое состояние СПФ Ti-Ni представляет несомненный интерес.

На рисунке 1.18 представлена фазовая диаграмма распада заэквипотенциального по никелю сплава Ti-Ni. В соответствии с данными С-кривых, процесс выделения избыточных фаз в ходе старения происходит следующим образом: метастабильная фаза $Ti_3Ni_4 \rightarrow$ метастабильная фаза $Ti_2Ni_3 \rightarrow$ стабильная $TiNi_3$.

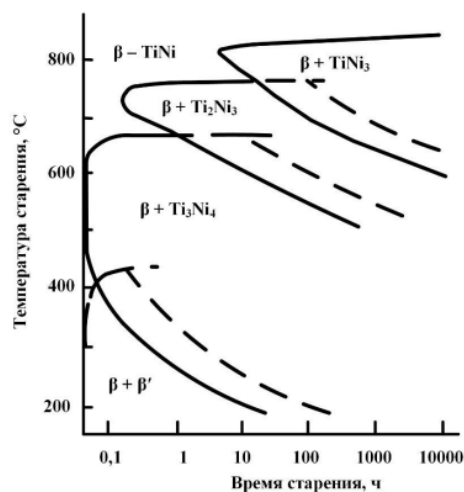


Рисунок 1.18 – Фазовые диаграммы распада (C-кривые) закаленного Ti-52 ат.% Ni СПФ [21]

Частицы избыточной метастабильной фазы Ti_3Ni_4 , образуются в процессе старения в заэквиатомных по никелю СПФ Ti-Ni с содержанием 50,5-52 ат. %Ni. Данная фаза относится к пространственной группе R3 и обладает ромбоэдрической кристаллической решеткой (рисунок 1.19) с 6 атомами Ti и 8 атомами Ni [96, 97].

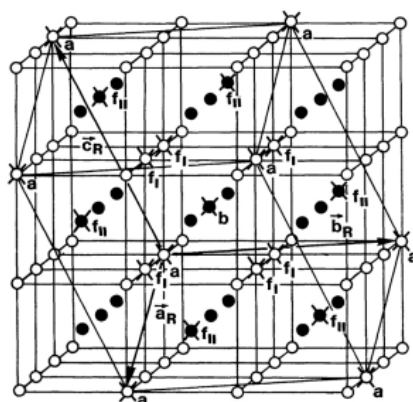


Рисунок 1.19 – Элементарная ячейка ромбоэдрической R-фазы, расположенной внутри кубической кристаллической решеткой B2-фазы [96]

Выделение частиц избыточной фазы Ti_3Ni_4 в ходе старения начинается с превышения определенного критического значения температуры и/или продолжительности протекания процесса старения, обеспечивающего достаточный термодинамический потенциал [98, 99]. В соответствии с этим размер и количество частиц избыточной фазы Ti_3Ni_4 прямо пропорционально зависят от температуры и длительности старения. На основании работ [15, 100, 101], выделение частиц Ti_3Ni_4 происходит в несколько стадий (рисунок 1.20).

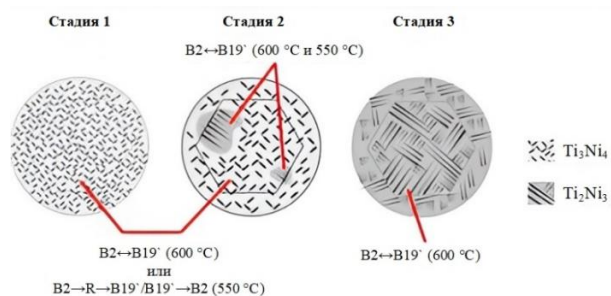


Рисунок 1.20 – Стадии роста частиц избыточной фазы Ti_3Ni_4 [102]

На ранней стадии, при температурах старения от 200 до 300 °C начинают образовываться первые равноосные частицы фазы Ti_3Ni_4 размером от 3 до 15 нм (рисунок 1.21, а). Выделившиеся частицы характеризуются высокой степенью дисперсности в структуре и когерентности к B2-матрице. С увеличением температуры и длительности старения, начальная стадия плавно переходит в следующую, где частицы фазы Ti_3Ni_4 вырастают до 40-80 нм, и принимают линзовидную форму (рисунок 1.21, б). Следует отметить, что когерентность выделившихся частиц на данном этапе старения сохраняется. На заключительной стадии старения при температурах от 500 до 550 °C, частицы избыточной фазы Ti_3Ni_4 значительно увеличиваются в размере вплоть до 500 нм (рисунок 1.21, в), что приводит к нарушению их когерентности с решеткой B2-фазы [102, 103].

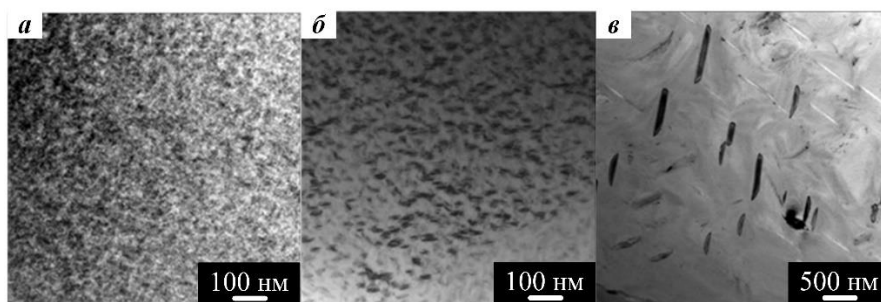


Рисунок 1.21 – Частицы фазы Ti_3Ni_4 после старения: а – 300 °C, 2 ч; б – 450 °C, 2 ч; в – 600 °C, 2 ч [103]

Плотность распределения частиц фазы Ti_3Ni_4 в теле и по границам зерна уменьшается с увеличением их размера. Примечателен тот факт, что в процессе деформации наибольшим эффектом торможения распространения дислокаций обладают высокодисперсные мелкие частицы размером до 15 нм [104].

Наличие в теле зерна частиц фазы Ti_3Ni_4 способствует изменению стадийности протекания как прямого, так и обратного МП через промежуточную R-фазу. Данное явление связано с тем, что при выделении частиц Ti_3Ni_4 происходит образование

концентрационных неоднородностей содержания Ni (рисунок 1.22), а также возникновение полей упругих напряжений (рисунок 1.23), препятствующих образованию B19'-мартенсита в процессе МП.

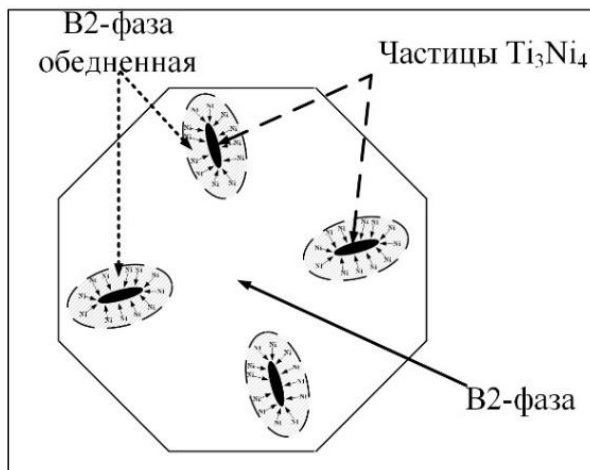


Рисунок 1.22 – Схематичное изображение матрицы, обедненной Ni

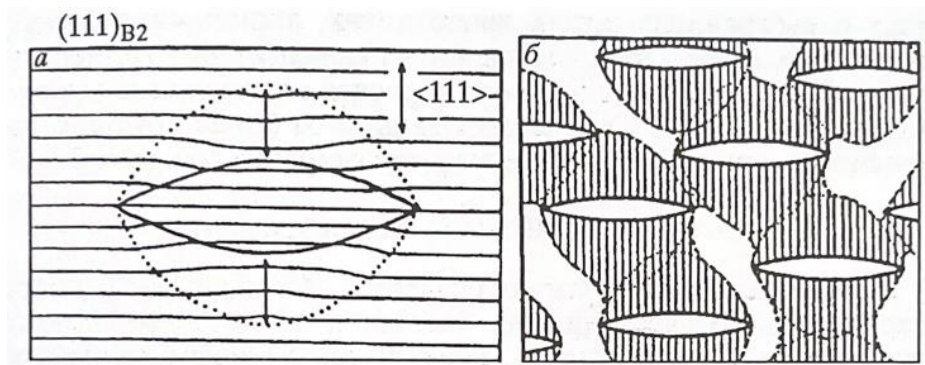


Рисунок 1.23 – Схематичное изображение: а – полей упругих напряжений вокруг частиц избыточной фазы Ti_3Ni_4 ; б – зарождение и рост ромбоэдрической R-фазы вокруг частиц Ti_3Ni_4 [1]

Образование R-фазы состаренного СПФ Ti-Ni в процессе МП начинается на границах раздела между частицами фазы Ti_3Ni_4 и матрицей B2, а последующее зарождение кристаллов B19'-мартенсита в свою очередь происходит на границе раздела между Ti_3Ni_4 и R-фазами [105, 106].

В некоторых случаях, мартенситные превращения в СПФ Ti-Ni могут протекать в 3 стадии, как наблюдалось в работах [15, 107, 108] после длительной выдержки при температурах 250-300 °C и выше. Объяснение данного явления имеет неоднозначный характер, поскольку ученые из разных групп не пришли к общему выводу. В большинстве случаев явление трехстадийного МП обусловлено сочетанием возникновения локальных

неоднородностей напряженного состояния кристаллической решетки [109] и неоднородностей элементного состава в матрице материала [110].

Стоит отметить, что вышеописанные механизмы выделения частиц фазы Ti_3Ni_4 были рассмотрены исключительно в состоянии, не подвергнутом деформации, т.е. после статического старения. Механизмы выделения частиц Ti_3Ni_4 и их влияние в ходе динамического деформационного старения будут рассмотрены далее.

1.4.2 Динамическое деформационное старение

В работе [15] было проведено исследование процессов старения при температуре 500 °С под внешней нагрузкой от 2 до 20 МПа. На основании полученных результатов было выявлено, что даже малые значения напряжений (2 МПа) оказывают влияние на кинетику и особенности роста частиц фазы Ti_3Ni_4 в процессе старения. Помимо этого, внешняя нагрузка приводит к более однородному распределению образования центров зарождения Ti_3Ni_4 в теле зерна В2 аустенита, а также по их границам. В свою очередь протекание старения без внешней нагрузки сопровождается распределением частиц фазы Ti_3Ni_4 преимущественно в окрестностях границ зерен, а внутри зерна объемная доля Ti_3Ni_4 меньше. В данном исследовании также было обнаружено, что увеличение длительности старения оказывает большее влияние на размер выделяемых частиц Ti_3Ni_4 в сравнении с увеличением внешней нагрузки.

Исследование [111] также было посвящено изучению влияния процессов старения, но уже под постоянной растягивающей нагрузкой величиной от 15 до 150 МПа. Было показано, что проведение старения при 450 °С в течение 1 и 5 часов приводит к образованию вытянутых частиц фазы Ti_3Ni_4 размером около 110 нм (рисунок 1.24).

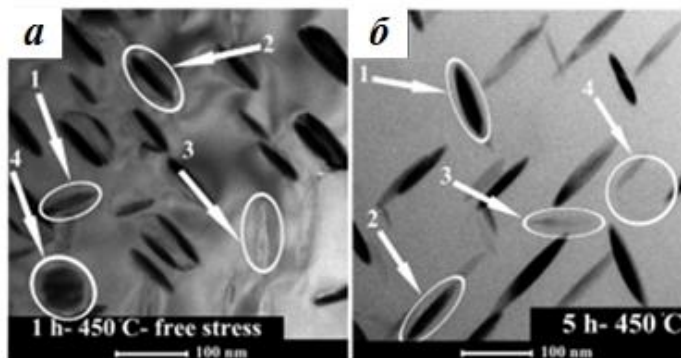


Рисунок 1.24 – Морфология частиц избыточной фазы Ti_3Ni_4 после старения без внешней нагрузки: а – 450 °С, 1 ч; б – 450 °С, 5 ч [111]

В процессе старения с нагрузкой 15 МПа средний размер частиц Ti_3Ni_4 уменьшается до 19 нм (рисунок 1.25, а), что обуславливается образованием большего количества центров зародышеобразования. Таким образом, при большем количестве центров преимущественного зарождения, объемная доля частиц Ti_3Ni_4 будет больше, а их размер, наоборот, меньше.

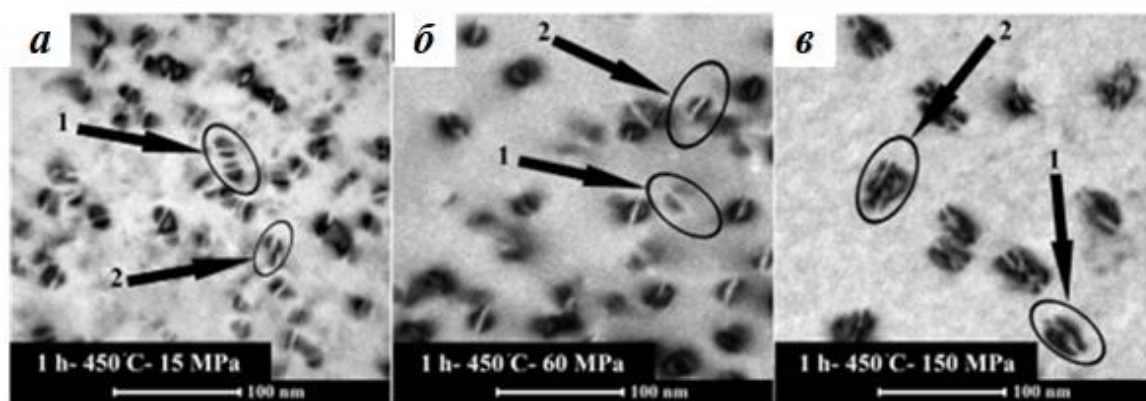


Рисунок 1.25 – Морфология частиц избыточной фазы Ti_3Ni_4 после старения при 450 °С в течение 1 часа под нагрузкой: а – 15 МПа; б – 60 МПа; в – 150 МПа [111]

С увеличением внешнего растягивающего напряжения в процессе старения до 150 МПа наблюдается увеличение среднего размера частиц избыточной фазы Ti_3Ni_4 до 44 нм (рисунок 1.25, в). Полученный результат был объяснен следующим образом: при высоких значениях внешней нагрузки происходит деактивация центров зарождения частиц фазы Ti_3Ni_4 , это связано с тем, что преимущественная ориентация выделения и роста частицы не совпадает с направлением прикладываемой внешней нагрузки, в связи с чем частице становится невыгодно выделяться в данном центре. Однако данная закономерность была обнаружена в образцах, подвергнутых старению в течение 1 часа. Увеличение длительности старения под нагрузкой снижает вклад значений внешнего напряжения, то есть те частицы, что не смогли найти подходящую ориентировку, с течением времени могут сформироваться. Кроме того, было обнаружено, что под нагрузкой морфология частиц Ti_3Ni_4 изменяется с вытянутой на форму, напоминающую кофейное зерно (рисунок 1.25). Коллектив авторов [111] утверждает, что это может указывать на высокую когерентность частиц с матрицей основной фазы. Однако, результаты, представленные в данной работе, были получены на небольших лабораторных образцах, а данные исследований процессов динамического деформационного старения в объемных образцах СПФ Ti-Ni в настоящее время отсутствуют.

В литературных источниках также можно встретить ограниченный ряд работ [112-114] целью которых являлось исследование вклада динамического деформационного

старения в процессе ИПД в интервале температур 300-500 °С. Так, в работе [113] исследование проводилось на образцах сплава Ti-50.8 ат. % Ni, подвергнутых КВД до 7 полных оборотов. Согласно полученным данным, было установлено, что после 7 оборотов КВД формируется практически полностью аморфизированная микроструктура. При этом на дифракционных картинах регистрировались рефлексы R и B19'-мартенсита, образование которых вызвано выделением частиц избыточной фазы Ti_3Ni_4 , слабые рефлексы которой также регистрировались на дифракционных картинах. Также был отмечен существенный вклад частиц Ti_3Ni_4 , выделившихся в ходе ПДО на формирование однородного наноструктурного состояния СПФ Ti-Ni.

В исследовании [114] приведены результаты анализа кинетики МП стареющего СПФ Ti-Ni после горячей винтовой прокатки. Было показано, что выделившиеся после деформации и охлаждения на воздухе наноразмерные частицы избыточной фазы Ti_3Ni_4 способствуют изменению стадийности протекания МП через промежуточную R-фазу. Это позволяет создавать более эффективную схему реализации одно- и двустороннего ЭПФ. Однако важно отметить, что результаты были получены после горячей деформации при 850-900 °С, и основной упор публикации был направлен на исследование влияния ПДО по различным режимам.

В работах [31, 94, 112] исследование процессов динамического деформационного старения выполнялось на заготовках, подвергнутых ИПД по схеме РКУП. Было отмечено, что выделившиеся в ходе динамического и предварительного статического старения частицы избыточной фазы Ti_3Ni_4 препятствуют распространению дислокаций в ходе пластической деформации, что приводит к увеличению их плотности. В результате формируемая микроструктура стареющего СПФ Ti-Ni с частицами Ti_3Ni_4 значительно мельче по сравнению с нестарющим сплавом без частиц данной фазы. Эволюции частиц избыточной фазы Ti_3Ni_4 после РКУП посвящено исследование [31], где было показано, что наноразмерные частицы Ti_3Ni_4 после 1 прохода РКУП практически полностью растворяются в основной матрице B2-фазы. Однако авторы не рассматривают вариант возможного измельчения частиц Ti_3Ni_4 под действием больших пластических деформаций. Также исследование было проведено только после 1 прохода РКУП, хотя в работе [117] было показано, что наиболее оптимальное количество проходов РКУП для формирования УМЗ структурного состояния равняется 3.

Таким образом, к настоящему моменту времени систематических данных о влиянии динамического деформационного старения на структуру и свойства стареющего СПФ Ti-Ni отсутствуют.

1.5 Формулировка целей и задач работы

По результатам проведенного анализа современных литературных источников были описаны особенности протекания МП в сплавах с памятью формы на основе системы Ti-Ni. Также, было показано, что проведение термомеханической обработки с применением схем ИПД является перспективным способом измельчения структурных элементов в СПФ Ti-Ni.

Было выявлено отсутствие исследований, сдерживающих развитие технологии получения и обработки СПФ Ti-Ni. В настоящий момент нет систематических исследований влияния конкурирующих процессов динамической полигонизации и динамического деформационного старения в стареющих СПФ Ti-Ni. Формирование нанозернистого структурного состояния в объемных заготовках стареющего СПФ Ti-Ni представляет интерес и остается пока что нерешенной задачей.

Таким образом, целью данной работы является: изучить особенности и закономерности формирования структурно-фазового состояния и комплекса свойств стареющего СПФ Ti-Ni при деформации в интервале температур протекания процессов динамической полигонизации и динамического деформационного, а также последующего статического деформационного старения; обеспечить значительное измельчение структуры и повышение комплекса свойств методами интенсивной пластической деформации объемных заготовок по схемам кручения и равноканального углового прессования в квазинепрерывном режиме (КН РКУП) по наиболее благоприятным режимам.

Глава 2. Материалы и методы исследования

2.1 Исследуемые материалы

Объектом исследования данной работы выступал стареющий СПФ Ti-Ni с содержанием 50,8 ат.% Ni, химический состав которого приведен в таблице 2.1.

Таблица 2.1 – Химический состав исследуемого сплава

Ni, масс. % / ат. %	Ti, масс. %	Примеси, масс. %				
		С	О	N	Н	Ост.
55,86 / 50,8	Баланс	0,036	0,036	0,002	Менее 0,001	Менее 0,1

Прутки диаметром 20, 8 и 5 мм были получены из слитков схожего химического состава. Для изготовления прутков диаметром 20 мм слиток после выплавки и обточки подвергали поперечно-винтовой прокатке при температуре 900 °С. Прутки диаметром 8 и 5 мм изготавливали путем проведения горячей ротационной ковки при температуре 900 °С. Далее, прутки подвергали контрольной обработке (КО) – отжигу при температуре 700 °С в течение 30 минут с закалкой в воде, с целью устранения внутренних напряжений, образовавшихся в процессе изготовления прутков, а также для формирования структуры рекристаллизованного аустенита.

На первом этапе работы прутки исследуемого сплава Ti-Ni диаметром 5 мм подвергали деформации по схеме одноосного сжатия. На втором этапе, прутки диаметром 8 мм подвергали ИПД по схеме кручением стержня, а прутки диаметром 20 мм подвергали ИПД по схеме равноканального углового прессования в квазинепрерывном режиме (КН РКУП). Подробное описание схем ТМО, включая режимы и особенности их проведения представлены в следующих разделах работы.

2.2 Способы обработки

2.2.1 Деформация сжатием

Деформацию сжатием проводили с целью исследования формирования структурно-фазового состояния в процессе динамического и статического деформационного старения, для отработки режимов для реализации ИПД.

До начала испытаний из исходного прутка сплава Ti-Ni диаметром 5 мм были вырезаны образцы длиной 10 мм на прецизионном отрезном станке «АТМ Brilliant 220». После чего была проведена деформация сжатием при помощи комплекса физического

моделирования термомеханических процессов пластической деформации «WUMSI». Для минимизации температурных потерь, деформацию сжатием проводили в специальных стальных стаканах с набойками из карбида вольфрама.

Перед проведением испытаний, образцы покрывали графитной смазкой, после чего помещали в стакан. Нагрев стакана осуществляли в муфельной печи до температур 300, 350, 430 и 500 °С, после чего выдерживали при соответствующих температурах в течение 15 минут, затем незамедлительно переносили под гидравлический пресс и проводили деформацию сжатием. Степень истинной накопленной деформации составляла $\epsilon = 0,5; 0,9$ и 1,3 (раздел 1.3.1). Скорость проведения деформации для всех исследуемых режимов была постоянна и составляла $\dot{\epsilon} = 1 \text{ с}^{-1}$. После деформации образцы закаляли в воде с целью фиксации аустенитного состояния.

Полученные образцы исследовали в состоянии после деформации (динамическое деформационное старение) и после последеформационного отжига (ПДО) – статического старения при 430 °С в течение 1 и 10 часов с закалкой в воде.

Полный цикл выполненной ТМО в виде схемы представлен на рисунке 2.1

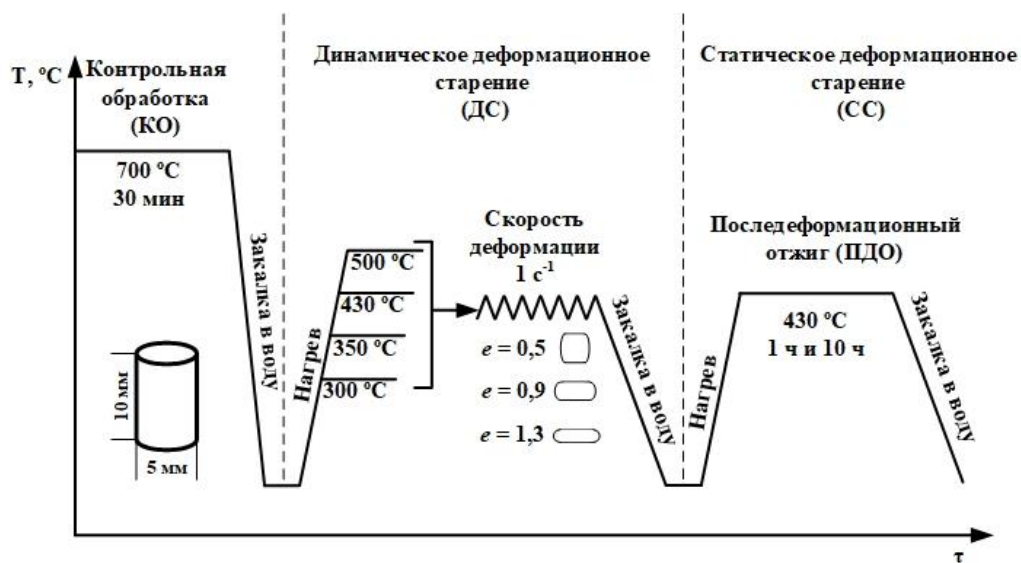


Рисунок 2.1 – Схема ТМО – деформация сжатием для исследования процессов ДС и СС

Также с целью проведения сравнительного анализа вклада статического старения на формирование структурно-фазового состояния СПФ Ti-Ni, образцы в исходном состоянии после КО подвергали отжигу при температурах 300-500 °С в течение 15 минут с закалкой в воде. Для оценки влияния исходного структурного состояния на формирование структурно-фазового состояния и свойств сплава была проведена серия отжигов при температуре 430

°С в течение 1 и 5 часов и последующая холодная деформация сжатием при комнатной температуре с накоплением $e = 0,3$.

Для проведения комплексного исследования структурно-фазового состояния и свойств полученные образцы нарезали на электроэрозионном станке на плоскопараллельные пластины толщиной 1 и 0,3 мм вдоль оси деформации. Вид образцов представлен на рисунке 2.2.

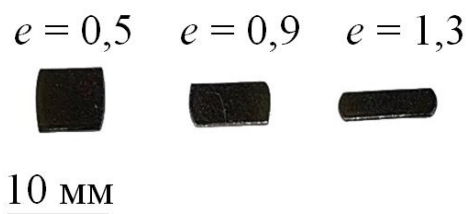


Рисунок 2.2 – Вид пластин СПФ Ti-Ni после деформации сжатием

2.2.2 Деформация кручением

Для проведения ИПД по схеме кручения стержня был выбран пруток стареющего СПФ Ti-Ni диаметром 8 мм. С целью локализации распространения деформации заготовку обтачивали в центральной зоне до диаметра 4 мм (рисунок 2.3).

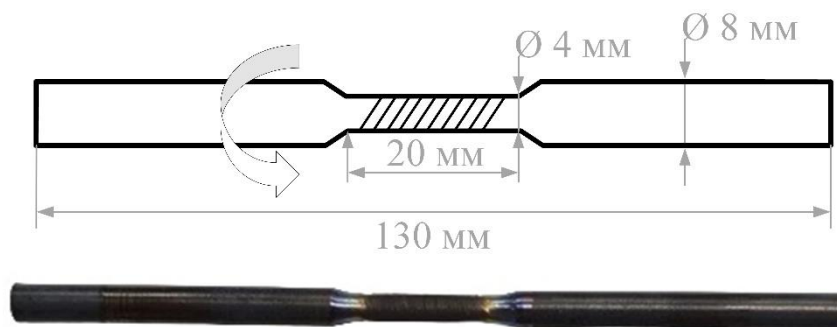


Рисунок 2.3 – Схематичное изображение заготовки и ее вид после деформации кручением

ИПД проводили на комплексе физического моделирования термомеханических процессов «BAHR MDS 830». Исходную заготовку жестко закрепляли вертикально между двумя зажимами. В процессе деформации верхний зажим передает крутящий момент заготовки, в то время как нижний зажим остается неподвижным. Программное обеспечение комплекса в режиме реального времени позволяет контролировать длину деформируемой заготовки, корректируя ее до исходного значения. Локальный нагрев деформируемой

области проводили при помощи катушки индуктивности. Охлаждение заготовки осуществляли путем подачи потока воздуха по трубкам. Для контроля температуры к деформируемой зоне заготовки был приварен спай термопары.

На предварительном этапе, возможность проведения ИПД кручением была проверена на нестареющем сплаве эквиатомного состава (Ti-50,0 ат.% Ni). Результаты испытаний показали, что заготовка выдерживает деформацию при 350 °C с накоплением истинной деформации $e = 4,3$ (рисунок 2.4). При переходе к оценке деформационного поведения стареющего сплава было установлено, что ИПД кручением сопровождается более высокими значениями сопротивления деформации. Только повышение температуры до 450 °C позволило накопить большие степени деформации.

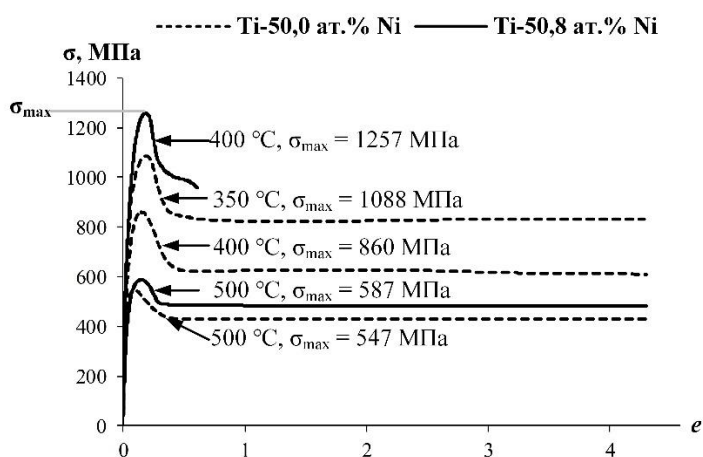


Рисунок 2.4 – Кривые течения СПФ TiNi в ходе ИПД кручением [88]

Деформацию проводили после КО при разных температурах от 700 до 400 °C с постоянной скоростью $\dot{e} = 0,1 \text{ с}^{-1}$. При температурах от 700 до 450 °C было совершено 14 полных оборотов заготовки без разрушения, что соответствует $e = 4,3$ истинной накопленной деформации (раздел 1.3.3). При 400 °C заготовка разрушилась после 2 оборотов ($e = 0,61$) (рисунок 2.5).

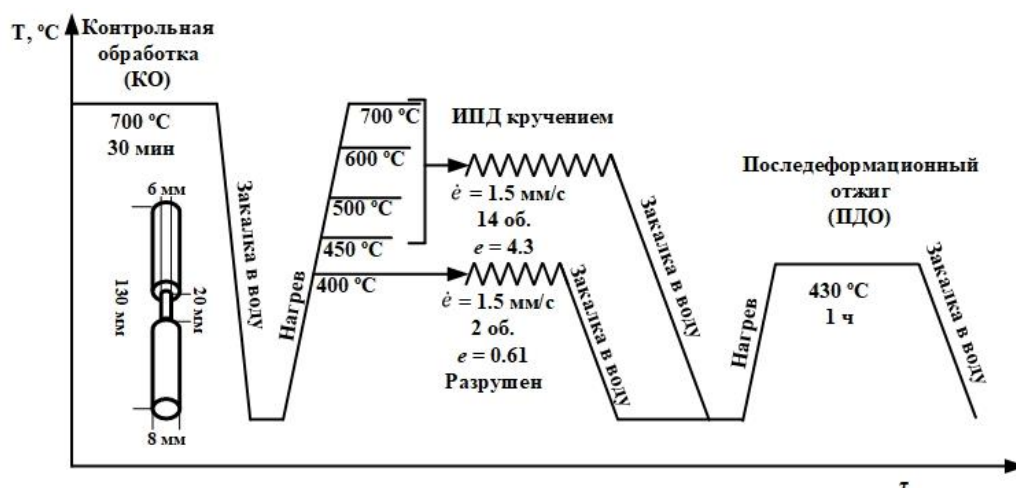


Рисунок 2.5 – Схема ТМО ИПД кручением

Полученные заготовки были нарезаны на плоские круги на электроэрозионном станке для проведения последующих исследований. Образцы исследовали в состояниях после деформации и после ПДО при температуре 430 °C в течение 1 часа с закалкой в воду.

2.2.3 Деформация по схеме КН РКУП

ИПД по схеме КН РКУП проводили на заготовках стареющего СПФ Ti-Ni диаметром 20 мм. От исходного прутка отрезали заготовки длиной 80 мм, после чего проводили ТМО в соответствии со схемой, изображенной на рисунке 2.6.

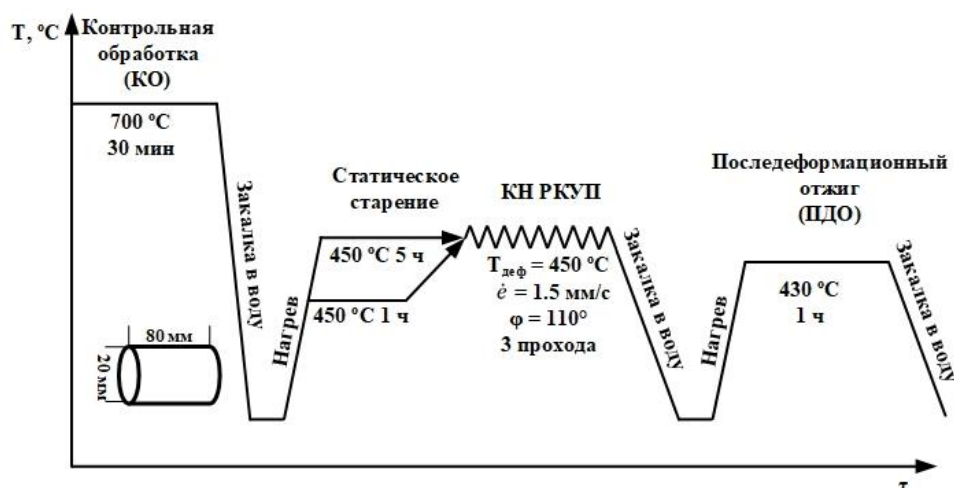


Рисунок 2.6 – Схема ТМО КН РКУП

Перед проведением деформации заготовку СПФ Ti-Ni подвергали КО, после чего проводили статическое старение при температуре 450 °C в течение 1 и 5 часов. Далее

образец помещали в предварительно разогретую до 450 °С камеру и проводили КН РКУП в 3 прохода под углом пересечения каналов 110°, после чего проводили закалку в воду. Отличительной особенностью проведения квазинепрерывного режима РКУП в сравнении с классическим является исключение промежуточных подогревов деформируемой заготовки после выхода из канала. Для снижения коэффициента трения между заготовкой и камерой использовали смазку на графитной основе.

Вид заготовок до и после деформации представлены на рисунке 2.7.



Рисунок 2.7 – Внешний вид заготовок СПФ Ti-Ni до (а) и после (б) деформации по схеме КН РКУП

Полученные заготовки нарезали на электроэрозионном станке на образцы для проведения исследований. Образцы были исследованы в состоянии после КН РКУП, а также после ПДО в течение 1 часа при температуре 430 °С. С практической точки зрения, проведение ПДО необходимо для релаксации избыточных внутренних напряжений, образовавшихся в процессе деформации и задания рабочей “вспоминаемой” формы.

2.3 Методики проведения пробоподготовки и исследования образцов

2.3.1 Металлографический анализ

Исследование сформированной микроструктуры проводили на световом микроскопе «AxioObserver» с увеличением $\times 100$ и $\times 200$ при комнатной температуре. Образцы после резки помещали в двухкомпонентную холодную смолу «Technovit 4071» и шлифовали на абразивной бумаге с постепенным увеличением зернистости с P320 до P4000. В процессе шлифовки на абразивную бумагу непрерывно поступала вода, с целью избегания перегрева поверхности шлифа. Для полировки образцов на сукно «Metkon» наносили суспензию SiO_2 с размером частиц 5 мкм и моющее средство, после чего полировали в течение 10 минут. Для выявления межзеренных границ, поверхность шлифов

травлили раствором $1\text{HF} : 3\text{HNO}_3 : 6\text{H}_2\text{O}_2^{37\%}$ в течение 10-15 сек. После этого проводили непосредственно съемку.

По полученным фотографиям микроструктуры оценивали длину и ширину видимых структурных элементов в программе «ImageJ» по методу случайных секущих. Для обеспечения достоверности результатов, выполняли не менее 300 измерений для каждого режима ТМО. По полученному массиву данных определяли среднюю длину (l), ширину (d) и коэффициент формы ($K\phi$) в соответствии с выражением (6).

$$K\phi = \frac{l}{d}, \quad (6)$$

где l – средняя длина структурных элементов, (мкм);

d – средняя ширина структурных элементов, (мкм).

2.3.2 Просвечивающая электронная микроскопия

Исследование тонкой структуры осуществляли на просвечивающем электронном микроскопе «JEM 2100». Образцы толщиной 0,3 мм утоняли вручную на абразивной бумаге зернистостью P600 и P1200, после чего проводили электрополировку в растворе 75 % HNO_3 + 25% CH_3OH .

По результатам просвечивающей электронной микроскопии были получены светлопольные и темнопольные изображения тонкой структуры, а также дифракционные картины исследуемых образцов. Светлопольные и темнопольные изображения обрабатывали в программе «ImageJ», где определяли средний размер структурных элементов и размер избыточной фазы Ti_3Ni_4 по методу горизонтальных секущих. Дифракционные картины анализировали в программе «Gatan Digital Micrograph», где идентифицировали рефлексы.

2.3.3 Рентгенофазовый анализ

Исследование фазового состава образцов СПФ Ti-Ni проводили на рентгеновском дифрактометре «ДРОН-3.0» в $\text{CuK}\alpha$ излучении (сила тока 30 мА, напряжение 49 кВ) при комнатной температуре. Перед съемкой, внешний наклепанный слой на поверхности образцов удаляли путем травления в растворе $1\text{HF} : 3\text{HNO}_3 : 6\text{H}_2\text{O}_2^{37\%}$. Интервалы углов съемки 2θ составляли (34-47) с шагом 0,05 и (70-80) с шагом 0,1, что соответствует расположению рентгеновских линий $(110)_{\text{B}_2}$ и $(211)_{\text{B}_2}$ соответственно. Длительность

выдержки рентгеновского излучения (экспозиции) составляла 5 с. По полученным в результате съемки данным строили рентгенограммы (рисунок 2.8) и определяли положение максимумов и ширину на полувысоте (B) рентгеновских линий $(110)_{B2}$ и $(211)_{B2}$ в программе «OriginPro 9.1».

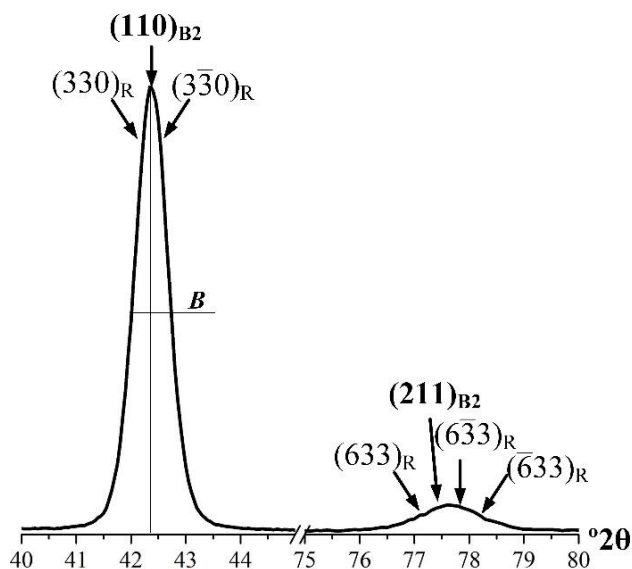


Рисунок 2.8 – Схематическое изображение относительного положения компонент рентгеновских линий $(110)_{B2}$, $(211)_{B2}$, $\{330\}_R$ и $\{633\}_R$ на рентгенограмме

2.3.4 Измерение твердости

Твердость исследуемых образцов определяли на твердомере «Metkon Mh-6» по методу Виккерса. Перед проведением измерений, образцы шлифовали вручную на абразивной бумаге зернистостью от P320 до P2500 до исчезновения крупных царапин на поверхности. Исследование проводили при комнатной температуре с постоянным усилием 1 кг и длительностью вдавливания индентора 10 с. По полученному отпечатку индентора измеряли его диагонали, после чего твердомер автоматически выдавал значения твердости.

Для каждого исследуемого образца выполняли не менее 10 уколов в разных областях поверхности. По полученным данным рассчитывали среднее значение твердости и среднеквадратичное отклонение результатов.

2.3.5 Статические испытания на растяжение

Механические характеристики исследуемых образцов СПФ Ti-Ni определяли путем проведения испытаний при комнатной температуре на одноосное растяжение на испытательной машине «Instron 5966». Испытания проводили при постоянной скорости

деформации равной 2 мм/мин. По полученным данным строили диаграммы деформации, вид которых представлен на рисунке 2.9. По диаграммам определяли:

- фазовый предел текучести (σ_{ϕ} , МПа);
- дислокационный предел текучести (σ_{δ} , МПа);
- предел прочности ($\sigma_{\text{в}}$, МПа);
- разница между фазовым и дислокационным пределами текучести ($\Delta\sigma$, МПа);
- относительное удлинение (δ , %).

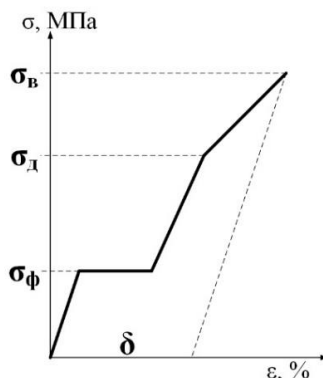


Рисунок 2.9 – Вид диаграмм деформации и параметры механических свойств

2.3.6 Определение функциональных свойств

Оценку способности формовосстановления образцов СПФ Ti-Ni исследовали методом термомеханического испытания на трехточечный изгиб. Наведение деформации проводили при температуре 3-5 °С в холодной воде, после чего нагревали до температуры полного восстановления формы (A_K).

В соответствии со схемой, приведенной на рисунке 2.10, образец толщиной (h) деформировали изгибом вокруг оправки диаметром (D). Далее по выражению (7) определяли численные значения параметров деформации, определяющих функциональные свойства СПФ Ti-Ni: ε_t – наводимая деформация, ε_e – упругая составляющая восстановления формы после снятия нагрузки; ε_i – наведенная деформация; ε_r – полностью обратимая деформация; ε_f – остаточная деформация; ε_{rt} – полностью обратимая деформация при $\varepsilon_f < 0,2$ %.

$$\varepsilon_t = \frac{h}{h + D}, \quad (7)$$

где h – толщина образца, мм;

D – диаметр оправки, мм.

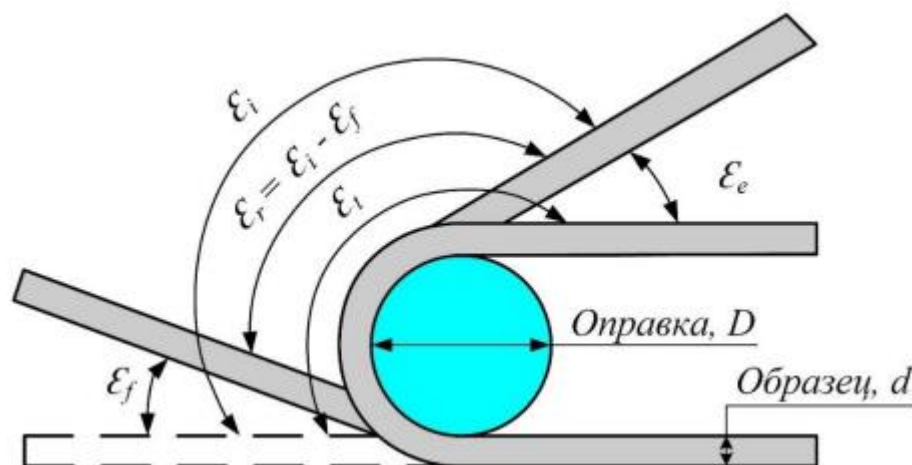


Рисунок 2.10 – Схематическое изображение составляющих полной деформации, оцениваемых при испытании на изгиб

2.3.7 Дифференциальная сканирующая калориметрия

Характеристические температуры начала и конца прямого ($B2 \rightarrow B19'$) и обратного ($B19' \rightarrow B2$) мартенситных превращений (МП) определяли методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) на калориметре «Mettler Toledo DSC 3+». Эксперимент проводили по схеме нагрев до 100 °С – охлаждение до -100 °С – нагрев до 100 °С, с постоянной скоростью 10 °С/мин. По полученным данным были построены калориметрические кривые нагрева и охлаждения, по которым далее определяли численные значения характеристических температур прямого (M_n , M_p , M_k) и обратного (A_n , A_p , A_k) методом касательных (рисунок 2.11).

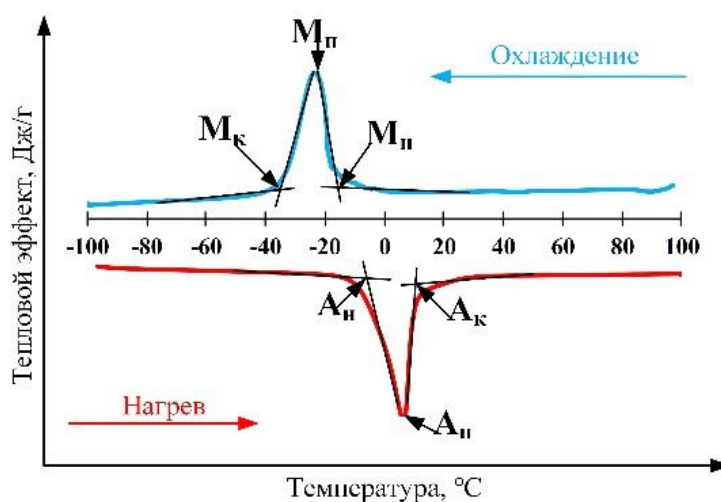


Рисунок 2.11 – Калориметрические кривые нагрева-охлаждения

Глава 3. Формирование структуры и свойств стареющего СПФ Ti-Ni после деформации сжатием и статического старения

В данной главе изложены результаты исследований формирования структурно-фазового состояния и свойств стареющего СПФ Ti-Ni после деформации сжатием (ДС) и последеформационного отжига (ПДО), сопровождающегося протеканием процессов статического старения (СС). Деформацию сжатием проводили в интервале температур 300-500 °С, соответствующем развитию протекания процессов динамической полигонизации и динамического деформационного старения, с накоплением значений истинной деформации $e = 0,5-1,3$ (Раздел 2.2.1) [115]. На основании полученных результатов был подобран и экспериментально обоснован наиболее оптимальный температурный режим проведения ТМО стареющего СПФ Ti-Ni, применимый в том числе к схемам, включающим интенсивную пластическую деформацию (ИПД).

3.1 Металлографический анализ

Сформированная микроструктура стареющего СПФ Ti-Ni в исходном состоянии после КО, а также после ДС и СС по различным режимам с выделенными границами зёрен, представлена на рисунке 3.1 [115].

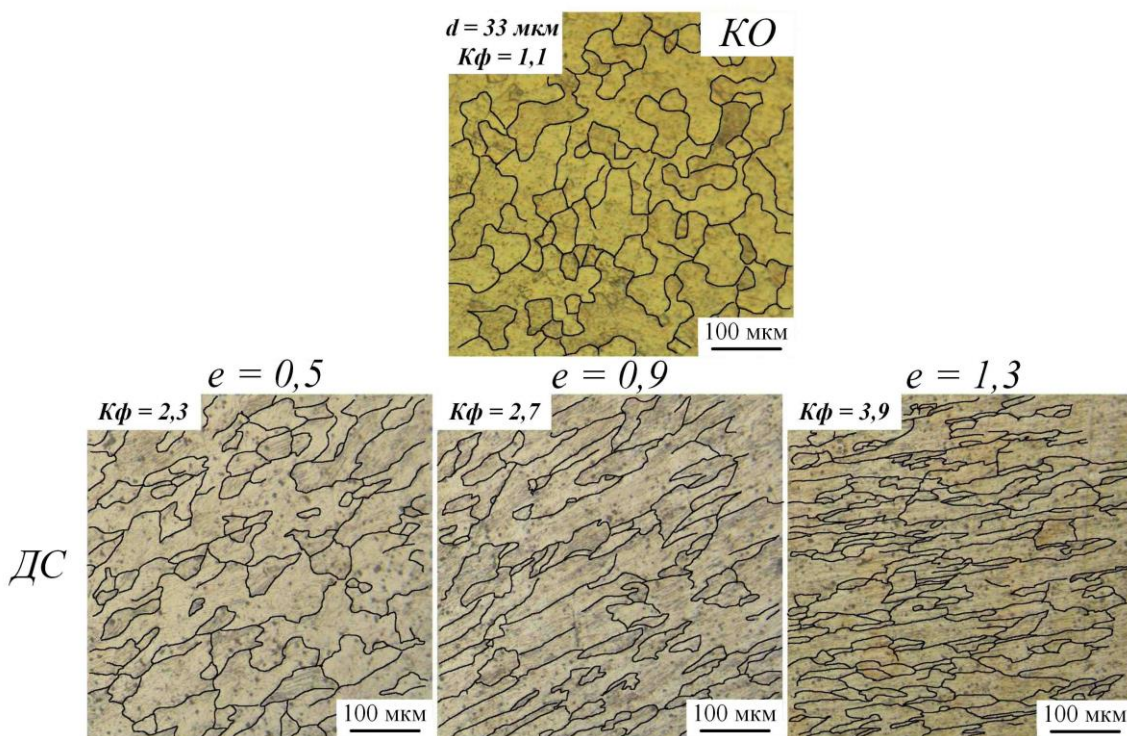
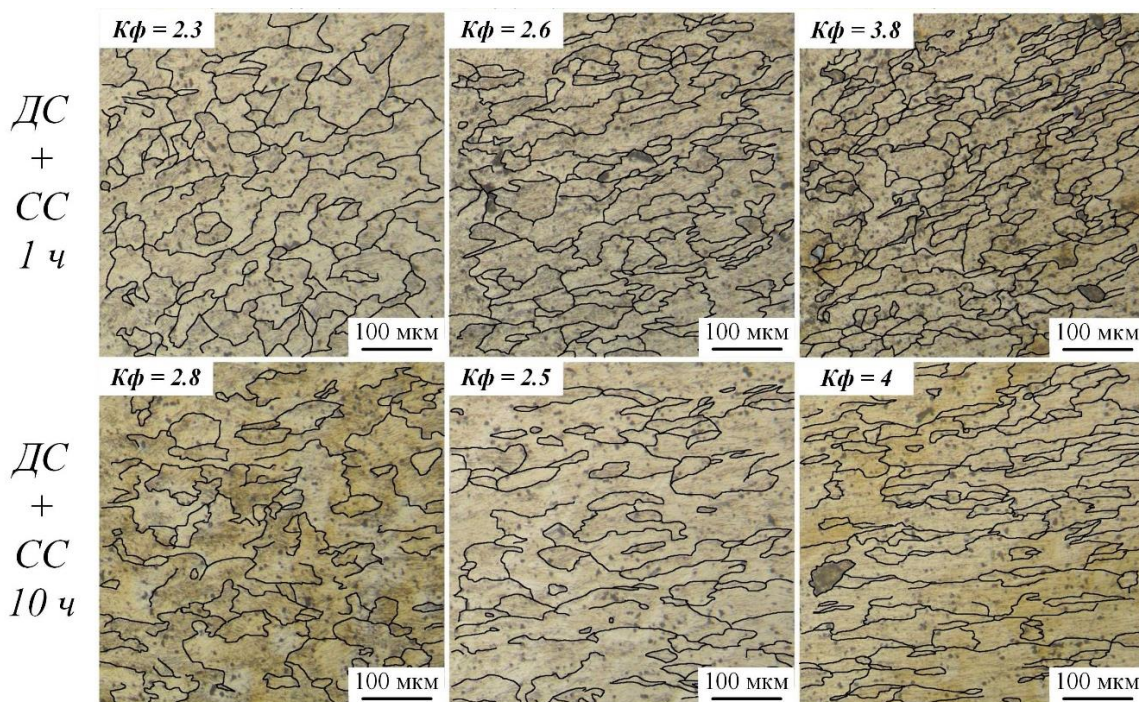


Рисунок 3.1- Микроструктура образцов после КО, ДС и ДС + СС



Продолжение рисунка 3.1

Результаты определения среднего размера (длины, ширины) и расчета коэффициента формы ($K\phi$) структурных элементов исследуемых образцов приведены в сводной таблице 3.1.

Таблица 3.1 – Средний размер и $K\phi$ структурных элементов после ДС и ДС + СС (1 ч, 10 ч)

e	Режим ДС											
	0,5				0,9				1,3			
$T_{\text{деф}}, ^\circ\text{C}$	300	350	430	500	300	350	430	500	300	350	430	500
$K\phi$	2,7	2,6	2,4	2,4	3,2	2,9	2,5	2,7	3,2	3,4	4,5	4,7
ДС + СС 1 ч												
$K\phi$	2,0	2,1	2,5	2,4	2,3	2,2	2,6	2,5	3,1	3,2	4,5	4,4
ДС + СС 10 ч												
$K\phi$	2,1	2,1	2,3	2,2	2,5	2,4	2,4	2,4	3,0	3,9	4,0	4,8

В исходном состоянии после КО, микроструктура стареющего СПФ Ti-Ni преимущественно состоит из равноосных зерен В2 фазы со средним размером 30 ± 5 мкм и $K\phi$ близким к 1. Формирование крупнозернистой равноосной зеренной структуры в процессе проведения КО вполне характерно для стареющего СПФ ввиду развития процессов статической рекристаллизации.

Деформация сжатием при температурах 300-500 °С, с накоплением $e = 0,5-1,3$ приводит к вытягиванию структурных элементов зеренной структуры перпендикулярно оси деформации. По мере увеличения степени истинной накопленной деформации изменение формы зерен становится более выраженным, что можно наблюдать по

постепенному повышению значений $K\phi$ (таблица 3.1). В наиболее явном виде это можно наблюдать при рассмотрении значений $K\phi$ в образцах после деформации с накоплением $e = 0,5$ и $e = 1,3$. Данная тенденция сохраняется во всем исследуемом температурном интервале проведения деформации сжатием 300-500 °С, а также после СС в течение 1 и 10 часов. Зависимости среднего размера структурных элементов от температуры деформации, а также длительности СС после деформации не выявлены, что свидетельствует об отсутствии развития процессов динамической и статической рекристаллизации при данных температурных режимах ТМО (ниже 600 °С). Таким образом, в случае когда температура деформации меньше температуры рекристаллизации сплава, основным параметром ТМО, оказывающим решающее влияние на морфологию структурных элементов стареющего СПФ Ti-Ni является степень накопленной деформации.

Стоит отметить, что на полученных снимках микроструктуры образцов после деформации были обнаружены параллельно ориентированные пластиноподобные кристаллы, предположительно соответствующие B19'-мартенситу и/или ромбоэдрической R-фазе, а также полосы деформации, образовавшиеся в ходе пластической деформации и сохранившиеся после СС. Помимо этого на снимках, встречаются темные мелкодисперсные выделения размером до 5 мкм, соответствующие избыточной фазе Ti_2Ni , образовавшейся в ходе выплавки сплава. В соответствии с С-кривыми (Глава 1, раздел 1.4.1) данная фаза является стабильной и не оказывает существенного влияния на свойства стареющего СПФ Ti-Ni, в отличие от метастабильной избыточной фазы Ti_3Ni_4 , образовавшейся в ходе ДС + СС. Ввиду малого размера частиц фазы Ti_3Ni_4 , разрешающей способности оптической микроскопии оказалось недостаточно для их визуального обнаружения и идентификации.

3.2 Рентгенофазовый анализ

Анализ фазового состава после исследуемых режимов ДС и СС проводили при помощи рентгеновской съемки при комнатной температуре. На рисунках 3.2 – 3.4 представлены фрагменты рентгенограмм образцов СПФ Ti-Ni в координатах нахождения пиков рентгеновских линий $(110)_{B2}$ и $(211)_{B2}$.

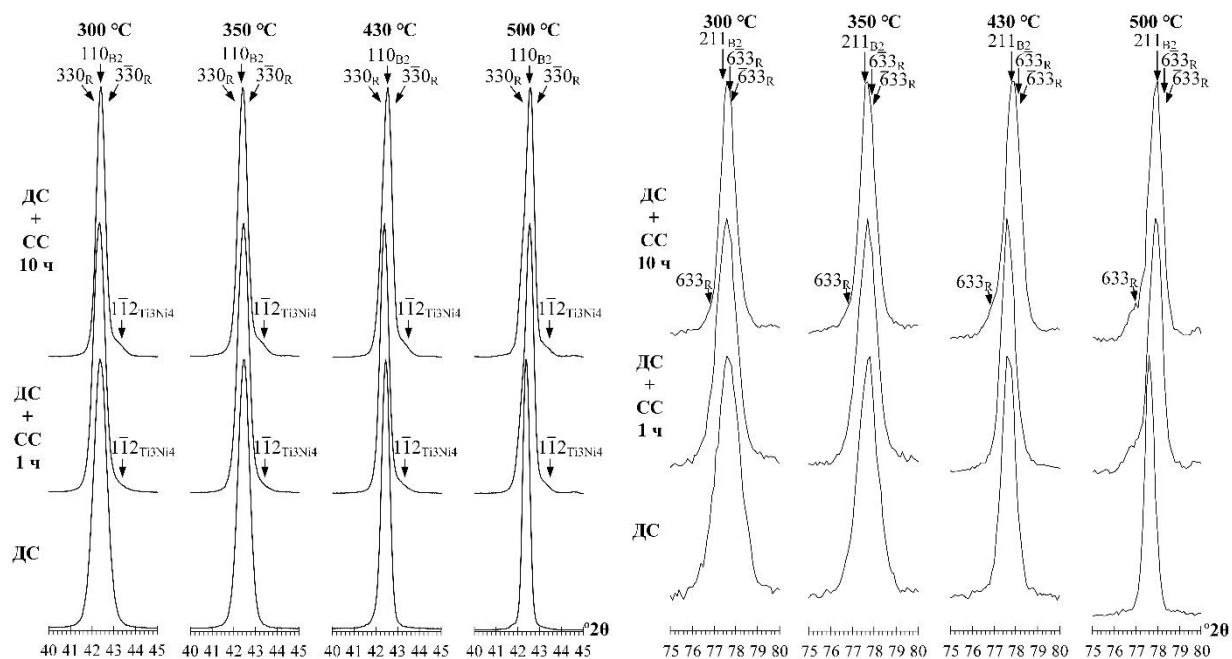


Рисунок 3.2 – Фрагменты рентгенограмм после деформации сжатием ($e = 0,5$)

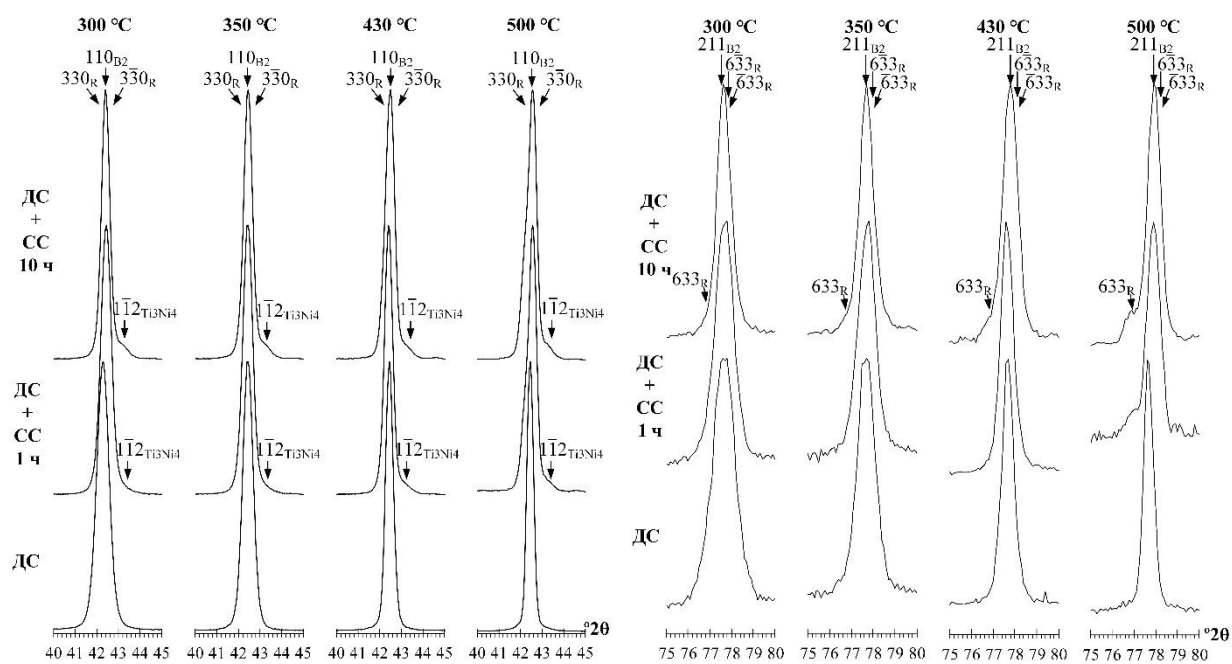


Рисунок 3.3 – Фрагменты рентгенограмм образцов после деформации сжатием ($e = 0,9$)

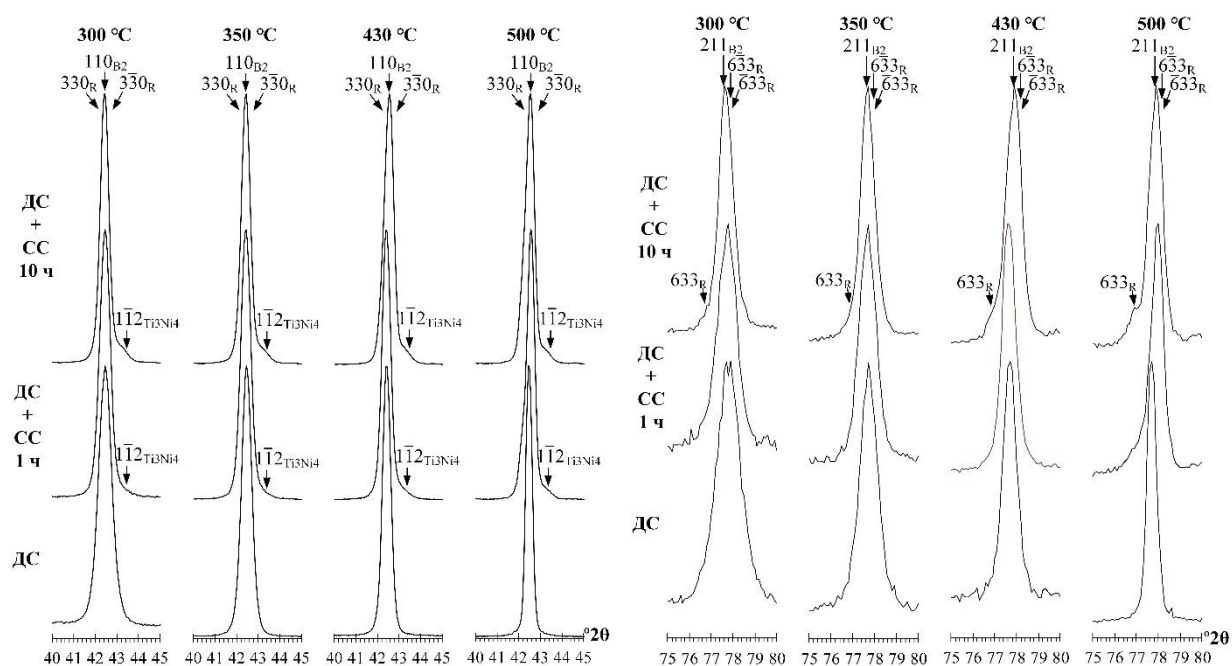


Рисунок 3.4 – Фрагменты рентгенограмм после деформации сжатием ($e = 1,3$)

На полученных рентгенограммах во всех исследуемых сформированных структурно-фазовых состояниях идентифицируются интенсивные рентгеновские пики $(110)_{B2}$ и $(211)_{B2}$, характерных для стареющего СПФ Ti-Ni при комнатной температуре.

По построенным рентгенограммам определяли координату положения центра и ширину на полувисоте (B) рентгеновских пиков $(110)_{B2}$ и $(211)_{B2}$. Результаты расчетов приведены в сводной таблице 3.2.

Таблица 3.2 – Результаты обработки рентгеновских линий $(110)_{B2}$ и $(211)_{B2}$ после ДС и ДС + СС (1 ч, 10 ч)

Степень истинной деформации, e	СС	$T_{\text{деф}}, ^\circ\text{C}$	Положение пика $(110)_{B2}, ^\circ 2\theta$	$B_{110}, ^\circ 2\theta$	Положение пика $(211)_{B2}, ^\circ 2\theta$	$B_{211}, ^\circ 2\theta$
0,5	—	300	42,35	$0,72 \pm 0,04$	77,6	$1,41 \pm 0,07$
		350	42,45	$0,63 \pm 0,03$	77,8	$1,18 \pm 0,06$
		430	42,45	$0,44 \pm 0,02$	77,6	$0,81 \pm 0,04$
		500	42,40	$0,37 \pm 0,02$	77,6	$0,55 \pm 0,03$
	1 ч	300	42,35	$0,62 \pm 0,03$	77,6	$1,14 \pm 0,06$
		350	42,45	$0,60 \pm 0,03$	77,7	$1,06 \pm 0,05$
		430	42,40	$0,46 \pm 0,02$	77,6	$0,73 \pm 0,04$
		500	42,55	$0,49 \pm 0,02$	77,9	$0,77 \pm 0,04$
	10 ч	300	42,40	$0,48 \pm 0,02$	77,6	$0,85 \pm 0,04$
		350	42,40	$0,51 \pm 0,02$	77,7	$0,88 \pm 0,04$
		430	42,55	$0,54 \pm 0,03$	77,9	$0,87 \pm 0,04$
		500	42,55	$0,51 \pm 0,02$	78,0	$0,82 \pm 0,04$

Продолжение таблицы 3.2

Степень истинной деформации, e	СС	$T_{\text{деф}}, ^\circ\text{C}$	Положение пика $(110)_{\text{B}_2}, ^\circ 2\theta$	$B_{110}, ^\circ 2\theta$	Положение пика $(211)_{\text{B}_2}, ^\circ 2\theta$	$B_{211}, ^\circ 2\theta$
0,9	–	300	42,30	$0,68 \pm 0,03$	77,8	$1,20 \pm 0,06$
		350	42,40	$0,57 \pm 0,03$	77,7	$1,08 \pm 0,05$
		430	42,45	$0,41 \pm 0,02$	77,7	$0,72 \pm 0,04$
		500	42,40	$0,37 \pm 0,02$	77,6	$0,57 \pm 0,03$
	1 ч	300	42,45	$0,58 \pm 0,03$	77,8	$1,10 \pm 0,05$
		350	42,40	$0,55 \pm 0,03$	77,8	$1,05 \pm 0,05$
		430	42,40	$0,45 \pm 0,02$	77,6	$0,73 \pm 0,04$
		500	42,55	$0,49 \pm 0,02$	77,9	$0,90 \pm 0,04$
	10 ч	300	42,40	$0,45 \pm 0,02$	77,6	$0,79 \pm 0,04$
		350	42,40	$0,48 \pm 0,02$	77,7	$0,79 \pm 0,04$
		430	42,50	$0,51 \pm 0,02$	77,8	$0,86 \pm 0,04$
		500	42,55	$0,54 \pm 0,03$	77,9	$0,76 \pm 0,04$
1,3	–	300	42,45	$0,73 \pm 0,04$	77,9	$1,26 \pm 0,06$
		350	42,45	$0,55 \pm 0,03$	77,7	$1,03 \pm 0,05$
		430	42,40	$0,46 \pm 0,02$	77,7	$0,86 \pm 0,04$
		500	42,45	$0,36 \pm 0,02$	77,7	$0,55 \pm 0,03$
	1 ч	300	42,45	$0,59 \pm 0,03$	77,8	$1,20 \pm 0,06$
		350	42,45	$0,54 \pm 0,03$	77,7	$1,04 \pm 0,05$
		430	42,40	$0,47 \pm 0,02$	77,6	$0,80 \pm 0,04$
		500	42,55	$0,44 \pm 0,02$	78,0	$0,74 \pm 0,04$
	10 ч	300	42,45	$0,48 \pm 0,02$	77,6	$0,84 \pm 0,04$
		350	42,45	$0,49 \pm 0,02$	77,7	$0,80 \pm 0,04$
		430	42,55	$0,53 \pm 0,03$	77,9	$0,88 \pm 0,04$
		500	42,55	$0,50 \pm 0,02$	77,9	$0,78 \pm 0,04$

После КО, рентгеновская линия $(110)_{\text{B}_2}$ характеризовалась довольно низким значением B_{110} равным $0,18 ^\circ 2\theta$, что характерно для СПФ Ti-Ni в рекристаллизованном состоянии с низкой плотностью дислокаций. Деформация сжатием в интервале температур (300-500 $^\circ\text{C}$) и степеней истинной накопленной деформации ($e = 0,5-1,3$) не привела к изменению фазового состава сплава, но вызвала уширение рентгеновских линий $(110)_{\text{B}_2}$ и $(211)_{\text{B}_2}$ вплоть до $B_{110} = 0,73 \pm 0,03 ^\circ 2\theta$ (ДС 300 $^\circ\text{C}$, $e = 1,3$). Это свидетельствует об увеличении дефектности кристаллической решетки вследствие деформационного наклепа материала после пластической деформации.

Анализ значений ширины линии $(110)_{\text{B}_2}$ на полувысоте (B_{110}) показал, что величина B_{110} демонстрирует слабую зависимость от значений истинной накопленной деформации e (рисунок 3.5, а-г).

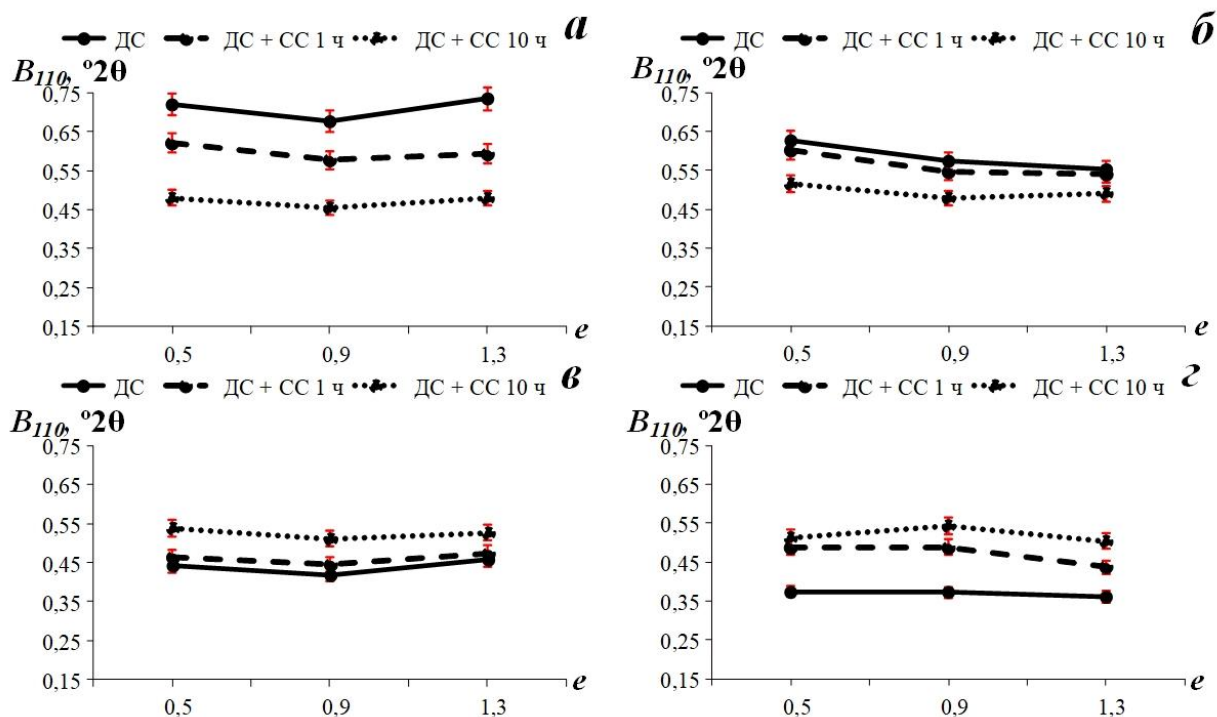


Рисунок 3.5 – Кривые зависимости параметра B_{110} от степени истинной накопленной деформации e при температуре деформации: а – 300 °C; б – 350 °C; в – 430 °C; г – 500 °C

На кривых температурной зависимости прослеживается обратная тенденция (рисунок 3.6, а-в). По мере увеличения температуры ДС значение B_{110} плавно снижается. Данная зависимость обусловлена разупрочнением материала и снижением искаженности кристаллической решетки, вследствие развития процессов динамической полигонизации при увеличении температуры деформации. Следовательно, температура деформации является решающим параметром, определяющим эволюцию субструктуры СПФ Ti-Ni. При этом уширения рентгеновских линий $(110)_{B2}$, вызванного упрочнением сплава в ходе динамического старения не зафиксировано.

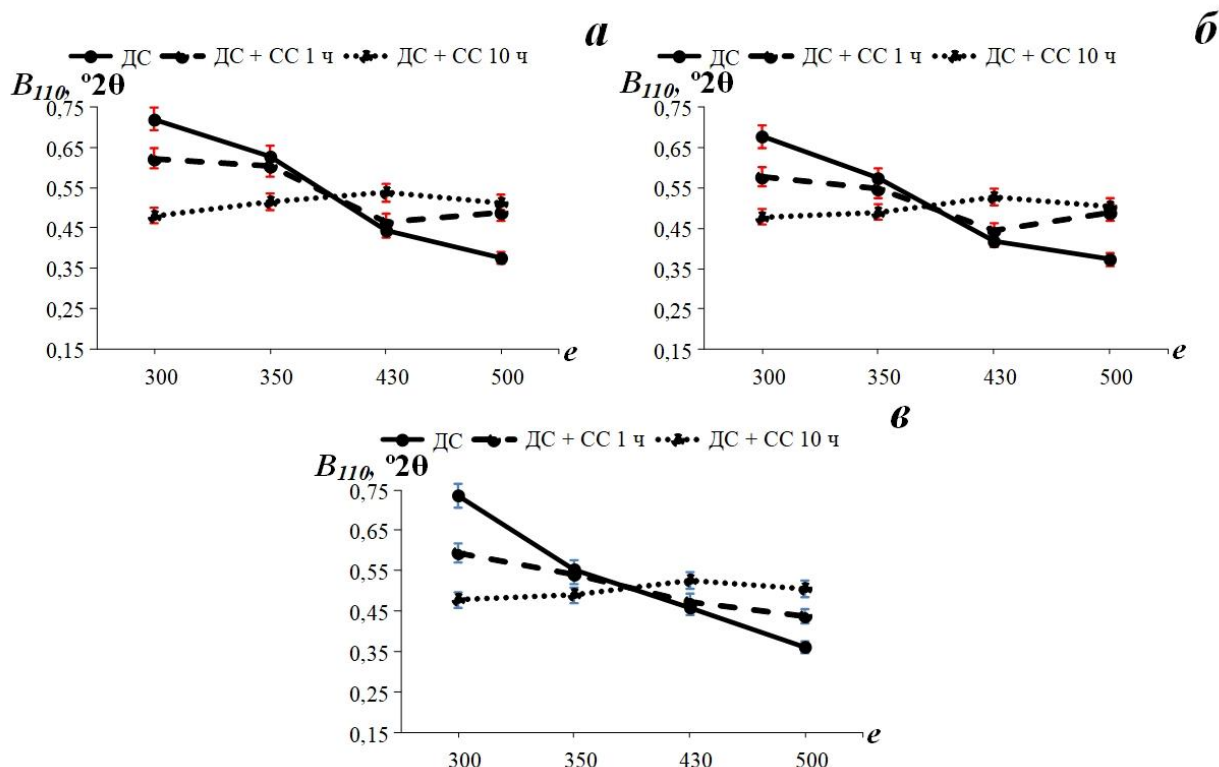


Рисунок 3.6 – Кривые зависимости параметра B_{110} от температуры ДС при накоплении истинной деформации: а – $e = 0,5$; б – $e = 0,9$; в – $e = 1,3$

СС при температуре 430 $^{\circ}C$ в течение 1 часа привело к плавному снижению ширины рентгеновской линии $(110)_{B2}$ (B_{110}) в образцах, после ДС при температурах от 300 до 430 $^{\circ}C$ (рисунок 3.6 а-в, пунктирная линия). В это же время, в образцах после ДС при 500 $^{\circ}C$ было зафиксировано увеличение значений параметра B_{110} .

При рассмотрении влияния 10-часового СС на эволюцию структурно-фазового состояния СПФ Ti-Ni была выявлена следующая закономерность: в образце после ДС при 300 $^{\circ}C$ и СС в течение 10 ч значение B_{110} ниже, чем в образце после СС в течение 1 часа. Повышение температуры ДС до 350 $^{\circ}C$ и более с последующим СС в течение 10 часов приводит к росту значения параметра B_{110} , при этом данное значение превышает соответствующее значение в образце после ДС и СС в течение 1 часа. В наиболее явном виде это прослеживается в образцах, подвергнутых ДС при 430 и 500 $^{\circ}C$ (рисунок 3.6, точечная линия), поскольку по мере развития разупрочняющих процессов возврата и полигонизации при нагреве и последующей выдержке, изменения в дислокационной субструктуре В2-фазы и R-фазы (наследующего субструктуру В2-фазы) приводят только к сужению рентгеновской линии $(110)_{B2}$ и снижению величины B_{110} . На основании этого, можно сделать предположение, что уширение линии $(110)_{B2}$ обусловлено вкладом частиц избыточной фазы Ti_3Ni_4 , а также образовавшейся при охлаждении ромбоэдрической R-фазы, за счет наложения их рентгеновских линий.

Стоит отметить, что на рентгенограммах образцов после ДС при температурах 300-500 °С наиболее сильной рентгеновской линии ($1\bar{1}2$) фазы Ti_3Ni_4 , расположенной в окрестности углов 43,2-43,3 °2 θ , не наблюдалось. Для качественного подтверждения выдвинутого предположения о вкладе частиц Ti_3Ni_4 в уширение рентгеновской линии $(110)_{B2}$ была проведена дополнительная рентгеновская съемка в узком интервале углов (42,5-45,2 °2 θ), соответствующая положению линии ($1\bar{1}2$) фазы Ti_3Ni_4 . Длительность экспозиции в точке при этом была увеличена до 100 с, что позволило повысить чувствительность регистрации слабых линий фазы Ti_3Ni_4 . Полученные фрагменты рентгенограмм представлены на рисунке 3.7 а-в.

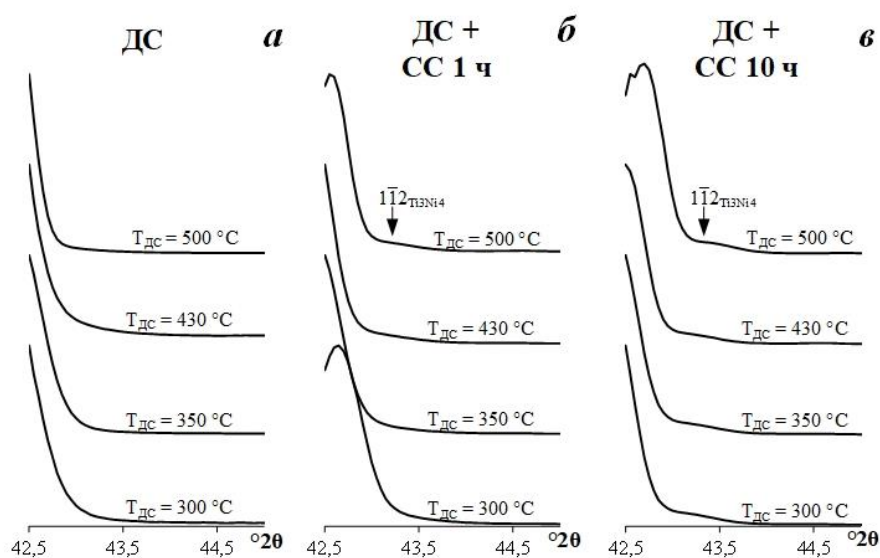


Рисунок 3.7 – Идентификация фазы Ti_3Ni_4 методом рентгенофазового анализа с увеличенным временем экспозиции рентгеновского излучения: а – ДС; б – ДС + СС 1 ч; в – ДС + СС 10 ч

Несмотря на достижение высокой интенсивности рентгеновского излучения, явных линий фазы Ti_3Ni_4 , как встречалось в работе [114] не обнаружено. Однако в образцах, подвергнутых СС в течение 1 часа, в области углов 43,3-43,5 °2 θ наблюдалось увеличение интенсивности отраженного рентгеновского излучения, которая возрастает с повышением температуры ДС, что показано стрелками на рисунках 3.2-3.4. В образцах после СС длительностью 10 часов относительная интенсивность в данной области углов 2 θ заметно повышается. При этом важно отметить, что интенсивность линии ($1\bar{1}2$) фазы Ti_3Ni_4 относительно интенсивности основной рентгеновской линии $(110)_{B2}$ не превышает 10%, поэтому ее вклад в значение параметра B_{110} незначителен.

В уширение рентгеновской линии $(110)_{B2}$ на определенной стадии СС может вносить вклад наложение дублета $(330-3\bar{3}0)_R$ ромбоэдрической R-фазы. Образование R-фазы в

стареющих СПФ Ti-Ni по большей части определяется вкладом частиц избыточной фазы Ti_3Ni_4 . В работах [1, 111] был детально описан данный механизм, заключающийся в том, что кристаллическая решетка избыточной фазы Ti_3Ni_4 ориентирована к решетке B2-фазы таким образом, что растягивает ее в направлении $\langle 111 \rangle_{B2}$. Образование R-фазы в процессе МП при охлаждении также приводит к растяжению кристаллической решетки B2-фазы в том же направлении.

В процессе $B2 \rightarrow R$ мартенситного превращения происходит постепенное наложение дублета (330- $\bar{3}\bar{3}0$) ромбоэдрической R-фазы на синглет $(110)_{B2}$, что и приводит к уширению их общего рентгеновского профиля. Как будет показано в результатах дифференциальной сканирующей калориметрии (раздел 3.3), при рассмотрении $B2 \rightarrow R$ превращения образцов, подвергнутых СС в течение 1 часа наблюдалось, что в ходе прямого МП, по достижению комнатной температуры материал находится в двухфазном состоянии, представленном B2 и R фазами (рисунок 3.8, д, е). А при рассмотрении этой же стадии МП в образцах после 10-часового старения, при комнатной температуре B2-фаза практически полностью завершила свое превращение в R-фазу (рисунок 3.8 ж, з). Следовательно, можно утверждать, что уширение профиля рентгеновской линии $(110)_{B2}$ обусловлено наложением дублета $(330-\bar{3}\bar{3}0)_R$.

На основании проведенного рентгенофазового анализа можно сделать заключение, что на вид профиля рентгеновской линии $(110)_{B2}$ и на значение B_{110} оказывают влияние три, взаимно конкурирующих процесса. В первую очередь это вклад разупрочняющих процессов динамического возврата и полигонизации. Во-вторых – наследование R-фазой дислокационной субструктуры B2-фазы в ходе $B2 \rightarrow R$ мартенситного превращения. В-третьих, зарождение и последующий рост частиц избыточной фазы Ti_3Ni_4 .

Влияние первого процесса превалирует на этапе ДС и ДС + СС в течение 1 часа, и выражается в сужении рентгеновской линии $(110)_{B2}$ при повышении температуры деформации. Вклад второго процесса в свою очередь сказывается на увеличении ширины общего профиля линий $(330)_R$ - $(110)_{B2}$ - $(\bar{3}\bar{3}0)_R$ на фоне развития процесса статического старения после наиболее длительного СС в течение 10 ч. Третий процесс не оказывает влияния на рентгенограммы образцов после ДС, поскольку на фрагментах рентгенограмм, в том числе с повышенной интенсивностью излучения, рентгеновской линии $(1\bar{1}2)_{Ti_3Ni_4}$ обнаружено не было, что по всей видимости обусловлено малым размером частиц данной фазы. После СС в течение 1 часа линия $(1\bar{1}2)_{Ti_3Ni_4}$ регистрируется в образцах, подвергнутых ДС при температурах 430 и 500 °С. А после СС в течение 10 часов наличие линии $(1\bar{1}2)_{Ti_3Ni_4}$ обнаружено после всех режимов ДС. Таким образом наиболее оптимальным температурным интервалом проведения деформации для формирования благоприятных

условий для последующего роста частиц избыточной фазы Ti_3Ni_4 является интервал 430-500 °С.

3.3 Анализ результатов дифференциальной сканирующей калориметрии

Для детального анализа влияния структурных изменений на кинетику протекания МП, были проведены исследования методом ДСК. По результатам ДСК были получены калориметрические кривые, представленные на рисунках 3.8 а-з. Последующий анализ калориметрических кривых заключался в определении характеристических температур МП по методу касательных, результаты которого представлены в сводной таблице 3.3.

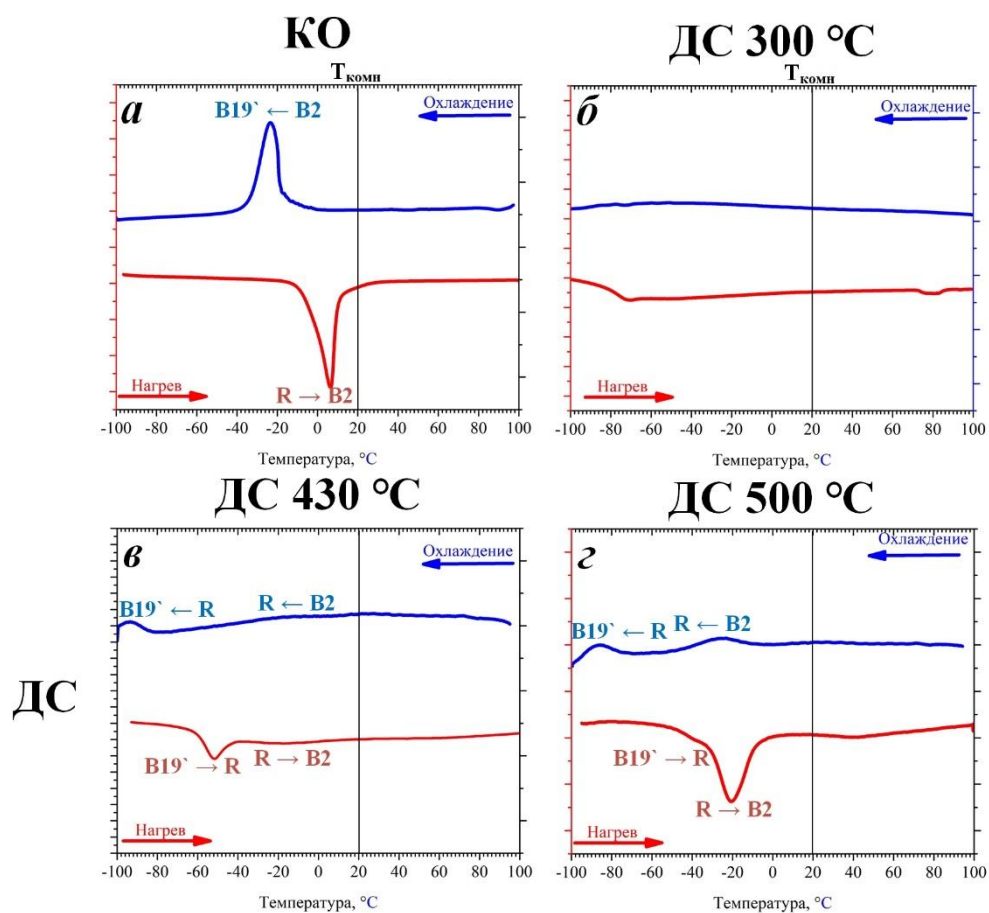
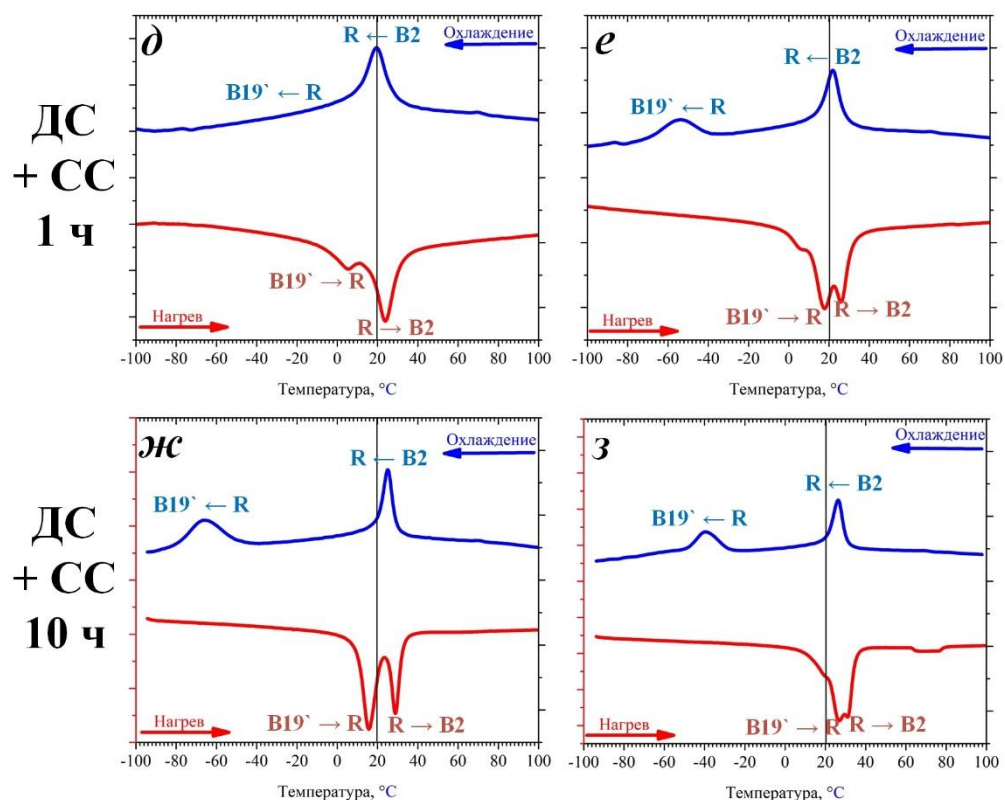


Рисунок 3.8 – Калориметрические кривые образцов СПФ Ti-Ni: а – КО; б – ДС 300 °С, $e = 0,9$; в – ДС 430 °С, $e = 0,9$; г – 500 °С, $e = 0,9$; д – ДС 430 °С + СС 1 ч; е – ДС 500 °С + СС 1 ч; ж – ДС 430 °С + СС 10 ч; з – ДС 500 °С + СС 10 ч



Продолжение рисунка 3.8

Таблица 3.3 – Характеристические температуры МП после ТМО по различным режимам

ТМО		Нагрев (B19' → B2)				Охлаждение (B2 → B19')			
Режим ДС	Режим СС	B19' → R		R → B2		B2 → R		R → B19'	
		Нач.	Кон.	Нач.	Кон.	Нач.	Кон.	Нач.	Кон.
КО		-10	—	—	9	-18	—	—	-35
300 °C, $e = 0,9$	—	-95	—	—	11	-97	—	—	10
430 °C, $e = 0,9$	—	-60	—	—	5	-58	—	—	-100
	430 °C, 1 ч	-8	10	18	32	30	10	—	—
	430 °C, 10 ч	10	21	27	35	30	20	-47	-79
500 °C, $e = 0,9$	—	-31	—	—	-8	-8	-47	-76	-100
	430 °C, 1 ч	10	21	24	31	28	15	-40	-71
	430 °C, 10 ч	9	21	30	37	30	20	-28	-47

В исходном состоянии после КО, как прямое, так и обратное МП протекает в одну стадию по схеме $B2 \leftrightarrow B19'$ (рисунок 3.8, а) с довольно широким температурным гистерезисом $\Delta T = 31$ °C ($A_n - M_n$), что характерно для $B2 \leftrightarrow B19'$ превращений. ДС и СС по различным режимам приводит к значительным изменениям кинетики МП сплава: ДС при

300 °C ($e = 0,9$), сопровождается практически полным подавлением прямого превращения $B2 \rightarrow B19'$, и смещением обратного $B19' \rightarrow B2$ МП в область отрицательных температур, что можно наблюдать по сдвигу точки A_n с 7 °C (КО) до -80 °C (рисунок 3.8, б). Наблюдаемое явление обусловлено сильным деформационным наклепом материала и ростом плотности дислокаций, препятствующих протеканию термоупругого $B2 \rightarrow B19'$ превращения.

После ДС при более высоких температурах (430 и 500 °C) наблюдали появление отчетливых калориметрических пиков превращения через промежуточную R-фазу (рисунок 3.8, в-г), образование которой стимулировано в том числе появлением в процессе ДС частиц фазы Ti_3Ni_4 . Обособление пиков R-превращения связано с активным протеканием разупрочняющих процессов динамической полигонизации при более высоких температурах ДС. При этом стоит отметить, что наиболее интенсивно разупрочнение материала протекает при 500 °C, поскольку на кривых охлаждения наблюдаются два четких пика $B2 \rightarrow R$ и $R \rightarrow B19'$ превращений (рисунок 3.8, г), в то время как в образце после ДС при 430 °C пик $B2 \rightarrow R$ сильно размыт (рисунок 3.8, в). Несмотря на отсутствие на рентгенограммах линий избыточной фазы Ti_3Ni_4 (раздел 3.2), результаты анализа кривых ДСК образцов после ДС, свидетельствуют о её влиянии на кинетику протекания МП, что может быть свидетельством ее крайне малого размера [115].

СС при 430 °C в течение 1 часа после ДС приводит к более выраженному протеканию МП, а также к повышению характеристических температур за счет роста частиц избыточной фазы Ti_3Ni_4 и обеднения матрицы Ni. Примечательно, что вид калориметрических кривых $B2 \rightarrow R$ превращений в состаренных образцах после ДС при 430 и 500 °C схож и их пики находятся вблизи комнатной температуры. При этом, калориметрические кривые $R \rightarrow B19'$ превращений различаются. В случае ДС при 430 °C и последующем СС в течение 1 часа, данное превращение сильно размыто, в то время как в образце после ДС при 500 °C и СС в течение 1 часа, кривая $R \rightarrow B19'$ имеет четко обособленный вид. На основании этого можно предположить, что после ДС при 500 °C формируется наиболее благоприятная структура для последующего роста частиц избыточной фазы Ti_3Ni_4 при дальнейшем СС. Следует также отметить, что наблюдаемые калориметрические пики $B2 \rightarrow R$ и $R \rightarrow B19'$ при охлаждении, и $R \rightarrow B2$ при нагреве в образцах после ДС сильно смещены в область отрицательных температур, в сравнении с состоянием после ДС и СС. Подавление данных превращений обусловлено сильным искажением кристаллической решетки в состоянии после ДС. В то время как процессы статической полигонизации в ходе СС приводят к релаксации внутренних напряжений.

В свою очередь СС в течение 10 часов приводит к полному обособлению как прямого, так и обратного МП через промежуточную R-фазу, за счет еще большего

увеличения размера и объемной доли частиц фазы Ti_3Ni_4 , релаксации внутренних напряжений и стабилизации фазового состава.

3.4 Просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ)

Наиболее подробную информацию о формировании структурно-фазового состояния в ходе протекания процессов ДС и СС позволяет получить исследование тонкой структуры методом просвечивающей электронной микроскопии (рисунок 3.9, а-п).

Проведение деформации сжатием при 430 °С приводит к формированию полосчатой микроструктуры по большей части представленной параллельно ориентированными полосами деформации (рисунок 3.9, а) с высокой плотностью дислокаций. Внутри деформационных полос можно наблюдать равноосные структурные элементы со средним размером 50-300 нм. При рассмотрении микродифракционных картин образца после ДС при 430 °С наблюдаются яркие наложения рефлексов $(110)_{B2}$ и $(330-3\bar{3}0)_R$. Помимо этого можно наблюдать размытые кольцевые рефлексы, соответствующие кристаллографической плоскости $(321)_R$ ромбоэдрической R-фазы, рефлексов фазы $B19'$ -мартенсита не обнаружено. Стоит отметить, что наблюдаемая дифракционная картина по большей части представлена кольцами, без образования какой-либо преимущественной ориентировки кристаллографических плоскостей. Это может свидетельствовать о формировании мелкодисперсной структуры материала. Визуально частиц избыточной фазы Ti_3Ni_4 на светлопольных и темнопольных изображениях обнаружено не было, однако о присутствии данной фазы можно судить по наличию слабых рефлексов характерных для данной фазы.

СС в течение 1 часа сопровождается сохранением унаследованной полосчатой субструктуры (рисунок 3.9, г), что обусловлено недостаточностью температуры СС для активизации протекания процессов статической рекристаллизации. При этом после СС в течение 1 часа наблюдался значительный рост размера частиц избыточной фазы Ti_3Ni_4 , что в конечном итоге позволило количественно оценить их средний размер и объемную долю: 25 ± 5 нм и 18 % соответственно (рисунок 3.9, з). Увеличение размера частиц фазы Ti_3Ni_4 приводит к стимулированию образования промежуточной R-фазы, что можно наблюдать по более выраженному рефлексу $(321)_R$ на дифракционной картине.

При увеличении температуры ДС до 500 °С и последующем СС в течение 1 часа полосчатая субструктура сохраняется (рисунок 3.9, к). Однако, внутри деформационных полос можно наблюдать более четкие границы субзерен размером от 100 до 500 нм. Средний размер частиц избыточной фазы Ti_3Ni_4 уменьшился до 15 ± 3 нм, а объемная доля повысилась до 34 % (рисунок 3.9, п), что может быть связано с образованием большего количества центров преимущественного зарождения частиц фазы Ti_3Ni_4 в ходе ДС при 500 °С.

Таким образом, по результатам проведения ПЭМ было показано, что в ходе ДС происходит выделение частиц фазы Ti_3Ni_4 , причем при 500 °С данный процесс протекает наиболее интенсивно. Однако, внутренней энергии процесса ДС, по сравнению с режимами, включающими СС, недостаточно для активного роста частиц данной фазы.

3.5 Результаты измерения твердости

Средние значения твердости образцов СПФ Ti-Ni после ДС и СС по различным режимам, а также зависимость твердости от температуры ДС представлены в сводной таблице 3.4 и на рисунке 3.10 соответственно.

Таблица 3.4 – Твердость образцов СПФ Ti-Ni после ДС, ДС + СС

СС	Т _{деф} , °С	<i>e</i>		
		0,5	0,9	1,3
		Твердость, ед. HV	Твердость, ед. HV	Твердость, ед. HV
–	300	304 ± 5	314 ± 11	319 ± 6
	350	308 ± 10	303 ± 10	318 ± 9
	430	265 ± 9	285 ± 7	283 ± 9
	500	267 ± 10	291 ± 8	266 ± 10
1 ч	300	345 ± 8	361 ± 10	342 ± 8
	350	340 ± 10	353 ± 9	344 ± 7
	430	307 ± 10	291 ± 10	331 ± 7
	500	311 ± 9	302 ± 10	311 ± 9
10 ч	300	311 ± 7	326 ± 11	330 ± 4
	350	317 ± 5	324 ± 9	314 ± 6
	430	305 ± 7	310 ± 10	319 ± 8
	500	285 ± 9	303 ± 9	315 ± 8

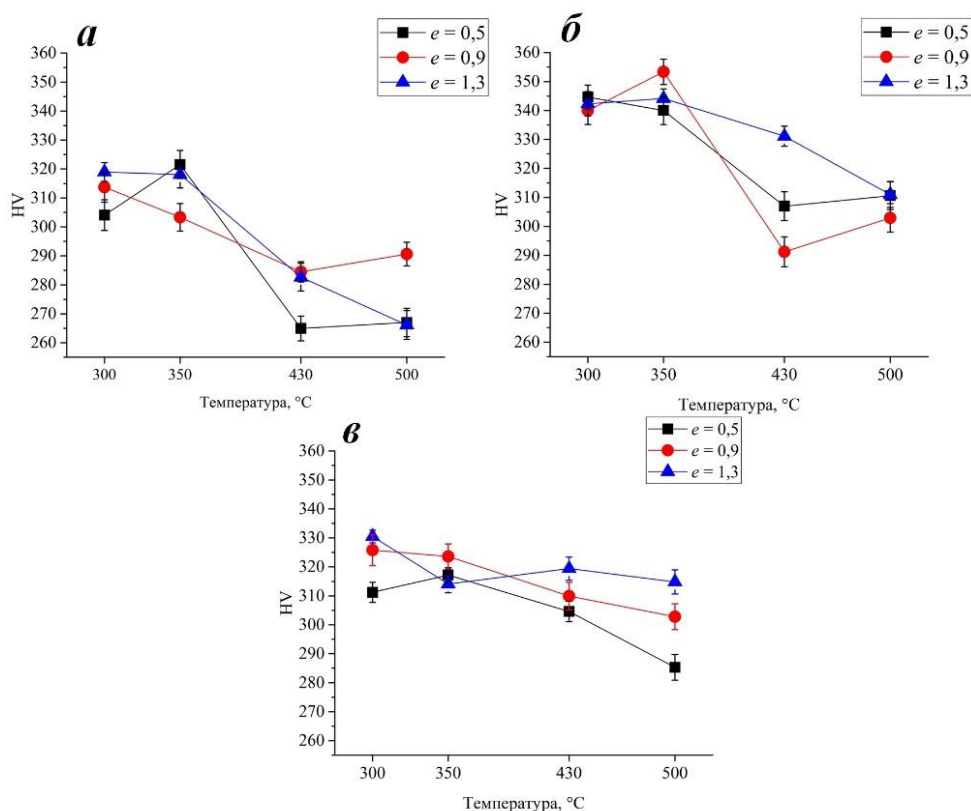


Рисунок 3.10 – Твердость образцов СПФ Ti-Ni после ТМО: а – ДС; б – ДС + СС 1 ч; в – ДС + СС 10 ч

В исходном состоянии после КО твердость принимала минимальное значение и равнялась 213 ± 7 ед. HV. Проведение деформации сжатием сопровождалось сильно выраженным деформационным упрочнением материала, что наблюдалось по увеличению значений твердости. В зависимости от степени истинной накопленной деформации при одинаковой температуре ее проведения, разница в значениях твердости незначительна и находится в пределах статистической ошибки. На основании этого следует, что уже при накоплении $e = 0.5$ происходит достижение установившейся стадии деформации [14].

В свою очередь, зависимость твердости СПФ Ti-Ni от температуры ДС имеет немонотонный характер. Так, в области температур ДС 300-350 °C значения твердости изменяются незначительно, а при более высоких температурах ДС (430-500 °C) зафиксировано резкое падение твердости, в среднем на 40 ед. HV (рисунок 3.10, а). Наблюдаемое явление обусловлено усилением интенсивности протекания процессов динамической полигонизации при повышении температуры деформации. Помимо этого, в интервале температур 430-500 °C активно протекает процесс ДС, сопровождающийся выделением мелкодисперсных частиц избыточной фазы Ti_3Ni_4 , что приводит к обезникеливанию матрицы В2-фазы и соответствующему повышению температур МП

(раздел 3.3). Вследствие этого упругая составляющая восстановления формы отпечатка индентора и абсолютное значение твердости снижаются.

СС в течение 1 часа приводит к повышению значений твердости в среднем на 40 ед. HV, что обуславливается превалированием дисперсионного твердения материала, вызванного интенсивным выделением и ростом частиц избыточной фазы Ti_3Ni_4 над процессами разупрочнения в ходе статической полигонизации. При более длительном СС в течение 10 часов наблюдается снижение твердости на 15-20 ед. HV, что обуславливается доминированием процесса статической полигонизации над процессом дисперсионного твердения.

Стоит отметить, что зависимость твердости от температуры ДС после СС в течение 1 часа сохраняется, в то время как после 10-часового СС она практически полностью исчезает. Данный результат подтверждает, что в ходе длительного старения процесс статической полигонизации сопровождается релаксацией внутренних напряжений. Это повышает общую однородность деформационного состояния после деформации при разных температурах.

Таким образом, по результатам измерения твердости было показано, что наиболее интенсивно процессы динамической полигонизации и динамического деформационного старения протекают в ходе ДС в интервале температур 430-500 °С, что подтверждается резким снижением твердости.

3.6 Влияние статического старения на формирование структурно-фазового состояния без деформации

С целью разграничения вкладов статического и динамического структурообразования был проведен кратковременный отжиг в течение 15 минут при температурах 300-500 °С с закалкой в воде, имитирующий процессы СС при нагреве СПФ Ti-Ni перед деформацией сжатием. Сформированная в результате микроструктура представлена на рисунке 3.11.

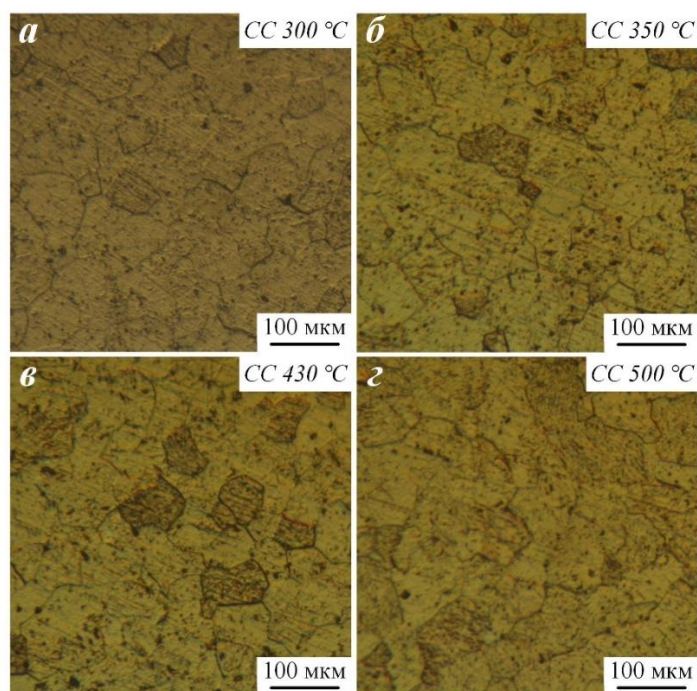


Рисунок 3.11 – Микроструктура образцов СПФ Ti-Ni после СС в течение 15 минут:
а – 300 °C; б - 350 °C; в – 430 °C; г – 500 °C

Анализ определения среднего размера структурных элементов показал, что проведение кратковременного СС в течение 15 минут не вызывает существенных изменений в зеренной микроструктуре сплава. Зависимости размера структурных элементов от температуры кратковременного СС не выявлено, средний размер зерен был сопоставим с размерами зерна после КО и составлял 30 ± 5 мкм.

Результаты рентгенофазового анализа показали, что после всех режимов СС в течение 15 минут идентифицируются характерные сильные линии $(110)_{B2}$ стареющего СПФ Ti-Ni при комнатной температуре (рисунок 3.12).

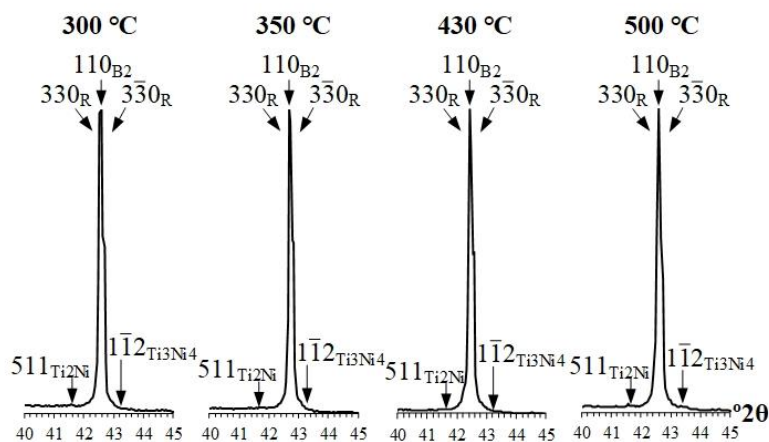


Рисунок 3.12 – Профили рентгеновских линий СПФ Ti-Ni после СС в течение 15 минут при температурах 300-500 °C

Анализ ширины линии $(110)_{B2}$ на полувысоте (B_{110}) показал, что проведение кратковременного СС в интервале температур 300-500°C не приводит к уширению рентгеновской линии $(110)_{B2}$. Значения параметра B_{110} остаются сопоставимы со значениями, соответствующими рекристаллизованному состоянию сплава после КО, что свидетельствует о существенном влиянии вклада деформации в процессе ДС на эволюцию субструктурного состояния стареющего СПФ Ti-Ni.

Измерение твердости образцов после СС в течение 15 минут показало, что с повышением температуры СС с 300 до 500 °C происходит постепенный рост твердости в итоге на 30 ед. HV (таблица 3.5), вследствие дисперсионного твердения материала, обусловленного выделением частиц фазы Ti_3Ni_4 при развитии процессов СС. Наибольший прирост значений твердости относительно КО, наблюдается в состоянии после СС при 500 °C, что свидетельствует о наиболее интенсивном выделении частиц фазы Ti_3Ni_4 при данной температуре.

Таблица 3.5 – Результаты измерения твердости

Обработка	Твердость, ед. HV
КО	213 ± 7
КО + СС 15 мин, 300 °C	216 ± 5
КО + СС 15 мин, 350 °C	226 ± 8
КО + СС 15 мин, 430 °C	235 ± 7
КО + СС 15 мин, 500 °C	243 ± 9

Следует отметить, что рост твердости с повышением температуры СС происходит линейно, ввиду небольшой длительности протекания СС. В то время как под воздействием деформации в ходе ДС было зафиксировано немонотонное поведение значений твердости, особенно в образцах, подвергнутых ДС при 430-500 °C. На основании этого следует вывод, что проведение деформации приводит к дополнительному стимулированию выделения частиц избыточной фазы Ti_3Ni_4 в процессе старения.

3.7 Влияние предварительного статического старения на формирование структурно-фазового состояния после деформации

Представленные выше результаты были получены на сплаве, находящемся в рекристаллизованном состоянии после КО. Стоит учитывать, что в зависимости от исходного структурного состояния СПФ Ti-Ni, а также размера и объемной доли избыточной фазы Ti_3Ni_4 , его деформационное поведение и кинетика протекания МП могут сильно отличаться [103]. Стадийность и интенсивность выделения частиц Ti_3Ni_4 в ходе СС

при различных температурах и времени выдержки исследована в работе [112], где была проведена их детальная систематизация. Было показано, что СС при 430 °С длительностью 1 и 5 часов характеризуется как наиболее интенсивная стадия выделения наноразмерных когерентных частиц фазы Ti_3Ni_4 средним размером от 40 до 60 нм. Стоит отметить, что полученные результаты были зафиксированы путем проведения испытаний на растяжение при различных температурах. С точки зрения же моделирования процессов ТМО изготовления полуфабрикатов СПФ Ti-Ni, большей информативностью обладают данные, полученные при испытаниях на сжатие при комнатной температуре, поскольку, с технологической точки зрения, именно холодная деформация в сочетании с многократными промежуточными отжигами используется для производства массовой продукции из СПФ Ti-Ni. На основании этого в данном разделе работы были проведены исследования формирования структурно-фазового состояния после холодной деформации сжатием в различных исходных состояниях.

Перед проведением деформации образцы СПФ Ti-Ni подвергали КО и последующему СС при температуре 430 °С в течение 1 и 5 часов с закалкой в воде. Деформацию сжатием осуществляли при комнатной температуре до накопления истинной деформации $e = 0,3$ с постоянной скоростью деформации равной $\dot{e} = 1 \text{ с}^{-1}$ [116]. Следует отметить, что достижение степени деформации $e = 0,3$ при комнатной температуре для объёмных образцов СПФ Ti-Ni является достаточно высокой, поскольку разрушение исследуемых образцов происходит уже при $e = 0,35$.

По результатам рентгенофазового анализа были построены рентгенограммы, профили и анализ которых представлены на рисунке 3.13 и таблице 3.6 соответственно.

Таблица 3.6 – Результаты обработки рентгенограмм после холодной деформации сжатием

Обработка	Холодная деформация (ХД) сжатием			
	$e = 0$		$e = 0,3$	
	Положение пика (110) _{B2} , ° 2 θ	B_{110} , ° 2 θ	Положение пика (110) _{B2} , ° 2 θ	B_{110} , ° 2 θ
КО	42,40	$0,18 \pm 0,01$	42,52	$0,80 \pm 0,04$
КО + СС 430 °С, 1 ч	42,20	$0,70 \pm 0,03$	42,60	$1,18 \pm 0,06$
КО + СС 430 °С, 5 ч	42,55	$0,48 \pm 0,02$	42,60	$1,36 \pm 0,07$

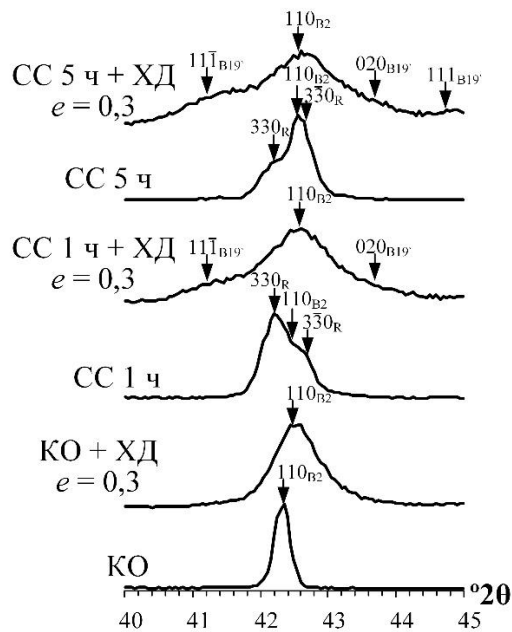


Рисунок 3.13 – Рентгенограммы образцов до и после деформации сжатием в различных исходных состояниях

По сравнению с исходным состоянием после КО, проведение СС в течение 1 часа сопровождается заметным уширением рентгеновской линии $(110)_{B2}$ с 0,18 до 0,70 °2θ. Это может быть связано с тем, что выделение когерентных частиц избыточной фазы Ti_3Ni_4 в процессе СС приводит к возникновению упругих искажений кристаллической решетки матрицы B2. Помимо этого, зарождение и последующий рост частиц Ti_3Ni_4 стимулирует образование промежуточной R-фазы, что приводит к наложению дублета рентгеновских линий $(330)-(3\bar{3}0)_R$ на рентгеновский профиль основной фазы $(110)_{B2}$. Проведение деформации сжатием при комнатной температуре с накоплением $e = 0,3$ способствует значительному (в 2 и более раз) уширению рентгеновской линии $(110)_{B2}$ вследствие возникновения избыточных внутренних напряжений, способствующих повышению дефектности кристаллической решетки, а также стимулированию $B2 \rightarrow R$ превращения. Помимо этого холодная деформация сжатием сопровождается сильным смещением угловой координаты положения максимума пика $(110)_{B2}$, что наиболее выражено наблюдается в образцах с наименьшей дефектностью кристаллической решетки после КО.

Максимальное значение параметра B_{110} (1,36 °2θ) было достигнуто в образце, подвергнутом СС в течение 5 часов и последующей холодной деформации. Стоит отметить, что проведение ТМО по данному режиму приводит к образованию в структуре материала B19'-мартенсита, о чем свидетельствует появление характерных линий $(11\bar{1})_{B19'}$. Таким образом можно сделать вывод, что холодная деформация предварительно состаренных образцов СПФ Ti-Ni стимулирует образование низкотемпературной фазы B19'-мартенсита.

Сформированная в процессе холодной деформации сжатием образцов СПФ Ti-Ni в различном исходном состоянии микроструктура была исследована методом оптической микроскопии (рисунок 3.14).

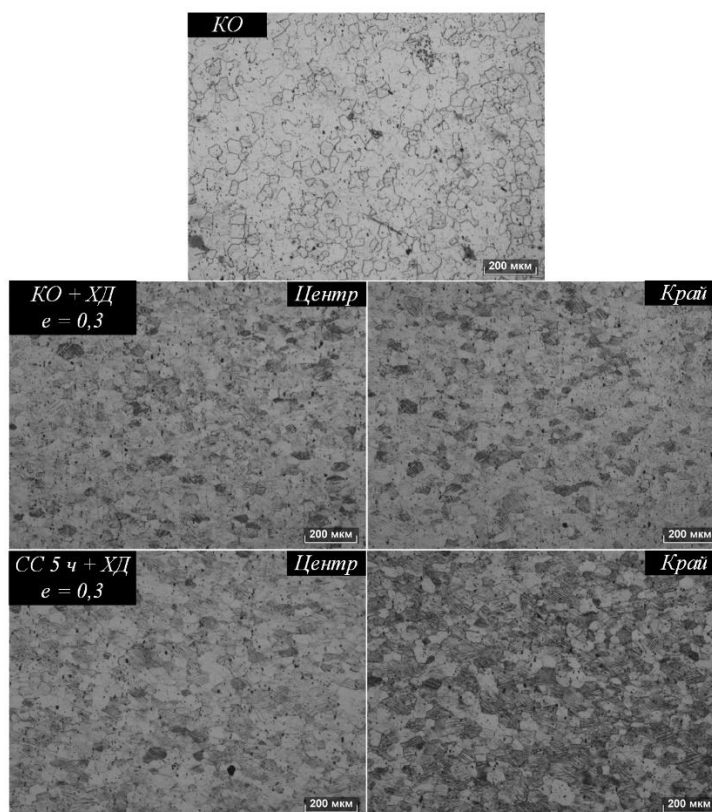


Рисунок 3.14 – Изображения микроструктуры образцов СПФ Ti-Ni после КО и холодной деформации сжатием в разных исходных состояниях

Проведение холодной деформации сжатием с накоплением $e = 0,3$ не приводит к видимой аморфизации структуры, что наблюдалось после холодной прокатки тонких лент в работе [113]. Видимые границы исходных зерен структуры размером около 45 ± 5 мкм местами сохранились, что может быть связано с проявлением структурной наследственности. Внутри зерен В2- фазы можно отчетливо наблюдать кристаллы R и B19'- фазы, образование которых обусловлено влиянием пластической деформации. Поскольку деформация сжатием распространяется неравномерно, на снимках микроструктуры (рисунок 3.14) можно наблюдать изменение формы, а также уменьшение количества видимых зерен при переходе от периферийной зоны образца к центральной. Однако выделить какие-либо значимые структурные изменения в зависимости от исходного структурного состояния методом оптической микроскопии не представляется возможным, поскольку изменения происходили на субмикронном уровне.

Результаты ДСК образцов СПФ Ti-Ni в разных исходных состояниях и после холодной деформации сжатием представлены на рисунке 3.15.

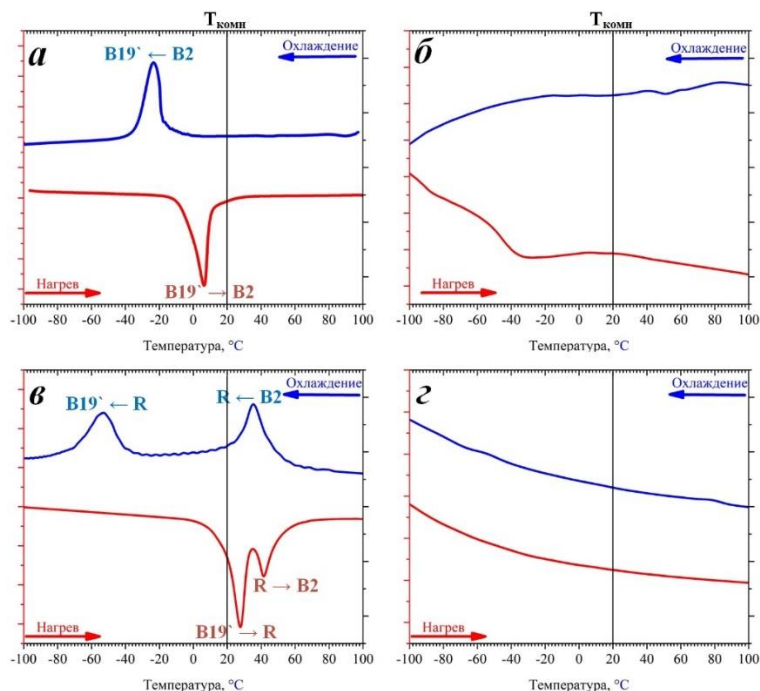


Рисунок 3.15 – Кривые ДСК образцов СПФ Ti-Ni: а – КО; б – КО + $e = 0,3$; в – СС 1 ч; г – СС 1 ч + $e = 0,3$

По сравнению с состоянием после КО, СС в течение 1 часа приводит к изменению стадийности протекания МП через промежуточную R-фазу по механизму $B2 \leftrightarrow R \leftrightarrow B19'$ (рисунок 3.15, в). Поскольку предварительное СС при температуре 430 °С сопровождается интенсивным выделением и ростом частиц избыточной фазы Ti_3Ni_4 , в матрице основной B2 фазы происходит образование областей, обедненных никелем, что приводит к сильному повышению температуры A_k с -20 (КО) до 57 °С.

После холодной деформации образцов СПФ Ti-Ni в различном исходном состоянии наблюдается значительное подавление тепловых эффектов МП на калориметрических кривых. Наблюдаемое явление вполне характерно для материала с сильным деформационным наклепом, вследствие препятствования протекания МП внутренними напряжениями. Стоит отметить, что деформация сжатием при комнатной температуре после КО приводит к формированию менее дефектной структуры, поскольку на калориметрической кривой обратного МП можно наблюдать пик соответствующий $B19' \rightarrow B2$ превращению (рисунок 3.15, б). Это также подтверждается результатами рентгенофазового анализа, поскольку наименьшее значение B_{110} после деформации (0,8 °2 θ), наблюдалось в образце, не подвергнутому предварительному СС. В свою очередь

холодная деформация предварительно состаренного в течение 1 часа СПФ Ti-Ni сопровождается полным подавлением как прямого, так и обратного МП. Таким образом, проведение холодной деформации сжатием приводит к подавлению протекания МП, вследствие сильного деформационного наклепа материала. При этом наличие в структуре частиц фазы Ti_3Ni_4 , приводит к дополнительному повышению дефектности формируемой структуры, что выражается в полном подавлении МП. Результаты определения твердости образцов после холодной деформации сжатием в различном исходном состоянии приведены в таблице 3.7.

Таблица 3.7 – Результаты измерения твердости исследуемых образцов СПФ Ti-Ni после КО, предварительного старения и деформации сжатием в разных исходных состояниях

Режим обработки	Твёрдость, ед. HV
КО	208 ± 3
КО + СС 1 ч	261 ± 9
КО + СС 5 ч	269 ± 8
КО + $\epsilon = 0,3$	315 ± 17
КО + СС 1 ч + $\epsilon = 0,3$	370 ± 17
КО + СС 5 ч + $\epsilon = 0,3$	370 ± 39

До деформации, значения твердости определяются интенсивностью протекания процессов СС. После КО твердость составляет 208 ± 3 ед. HV, проведение СС при 430°C в течение 1 и 5 часов вызывает увеличение твердости до 260-270 ед. HV, по схожим механизмам описанным в процессе ДС и СС 1 ч (раздел 3.5). Холодная деформация сжатием приводит к значительному росту значений твердости в среднем на 90-100 ед. HV, вследствие деформационного упрочнения материала. Следует отметить, что вследствие неоднородности распределения деформации наблюдается сильная анизотропия значений твердости по поверхности образца, выражаемая в высоких значениях погрешности измерений.

В ходе проведения испытаний на сжатие при комнатной температуре были получены диаграммы деформации, вид которых представлен на рисунке 3.16, а значения напряжений в таблице 3.8.

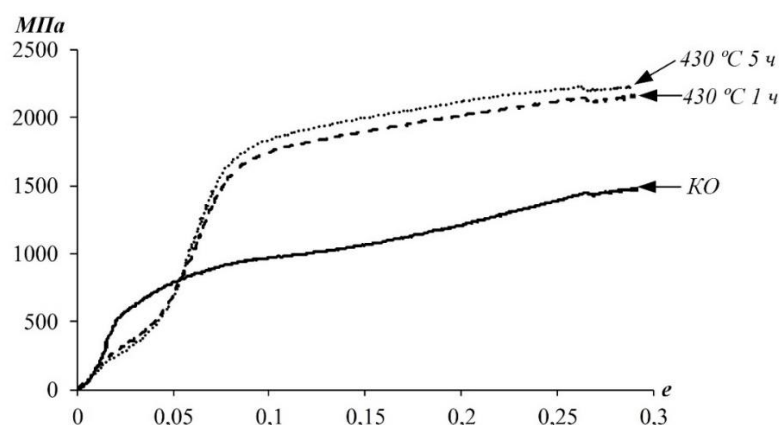


Рисунок 3.16 – Диаграммы деформации образцов СПФ Ti-Ni после КО и предварительного старения при скорости деформации 1 с^{-1} при температуре $22 \text{ }^{\circ}\text{C}$

Таблица 3.8 – Значения сопротивления деформации образцов при холодной деформации

Параметр	Режим ТМО		
	КО	КО+СС 1 ч	КО + СС 5 ч
$\sigma_{0,1}$, МПа	974	1746	1838
$\sigma_{\max}$, МПа	1490	2185	2240
σ_{ϕ} , МПа	534	253	194
$\sigma_{\text{д}}$, МПа	912	1572	1600
$\Delta\sigma$, МПа	378	1319	1406

При рассмотрении кривых течения можно наблюдать, что их тип значительно различается в зависимости от исходного структурного состояния СПФ Ti-Ni. При комнатной температуре, соответствующей температуре проведения испытаний, образец после КО полностью находится в В2-аустенитном состоянии, что подтверждается результатами ДСК (рисунок 3.15, а). СС в течение 1 и 5 часов приводит к частичному формированию смешанного В2/R фазового состояния. На начальном этапе протекания пластической деформации, в образце после КО происходит образование В19' мартенсита деформации, в то время как в образце после СС происходит его переориентация. Как было показано в результатах измерения твердости, после предварительного СС сплав находится в более упрочненном состоянии, что связано с интенсивным выделением и ростом частиц фазы Ti_3Ni_4 . Максимальные значения сопротивления деформации сжатием состаренных образцов достигают 2185-2240 МПа, что более чем на 500 МПа больше в сравнении с состоянием после КО.

Одной из специальных характеристик СПФ Ti-Ni, определяющих ресурс формовосстановления является разность между дислокационным и фазовым пределом текучести ($\Delta\sigma$). Чем данное значение выше, тем большую деформацию сплав способен восстановить. В наиболее состаренном состоянии (СС, 5 ч) эта величина принимает

максимальное значение 1406 МПа, в то время как в сплаве после КО $\Delta\sigma$ составляет 378 МПа. Из чего следует вывод, что образование в структуре сплава частиц избыточной фазы Ti_3Ni_4 способствует увеличению способности сплава восстанавливать форму. Достижение фазового и дислокационного пределов текучести, при комнатной температуре, не зависит от исходного структурного состояния сплава и достигается при накоплении $e = 0,02$ и $e = 0,08$ соответственно.

Таким образом, в данной части работы было показано, что исходное состояние оказывает значительное влияние на деформационное поведение, сформированное структурно-фазовое состояние и свойства СПФ Ti-Ni после холодной деформации. Показано, что проведение СС позволяет значительно повысить твёрдость и способность сплава к формовосстановлению, однако сопровождается значительной нагрузкой на деформирующий инструмент, что необходимо учитывать при разработке технологии холодной обработки никелида титана.

* *

*

Систематизируя результаты экспериментов, представленных в Главе 3 можно сделать вывод, что протекающие процессы динамического и последующего статического деформационного старения в интервале температур 300-500 °С способны оказывать существенное влияние на структурно-фазовое состояние и комплекс свойств стареющего СПФ Ti-Ni за счет выделений частиц избыточной фазы Ti_3Ni_4 . Обнаружено, что наиболее интенсивно процессы динамического деформационного старения протекают при температурах 430-500 °С, следовательно при проведении деформации предпочтение следует отдавать именно данным температурам. Также при проведении ИПД по различным схемам целесообразно, наряду с исследованием влияния режимов деформации оценить влияние предварительного статического старения на формирование конечного структурно-фазового состояния образцов стареющего СПФ Ti-Ni.

Глава 4. Влияние ИПД кручением стержня на формирование структурно-фазового состояния и комплекса свойств СПФ Ti-Ni

В данной главе представлены результаты исследования особенностей формирования структурно-фазового состояния и комплекса свойств стареющего СПФ Ti-Ni после интенсивной пластической деформации (ИПД) по схеме кручения стержня в широком интервале температур. На этапе предварительных исследований была показана возможность применения данной схемы ИПД для формирования ультрамелкозернистого состояния в нестаревшем СПФ Ti-Ni околэквиатомного состава [87, 88]. ИПД кручением объёмных образцов стареющих СПФ Ti-Ni ранее не проводилось. Также в данной главе изучено влияние статического старения на формирование структурно-фазового состояния в результате предварительного СС в течение 5 часов и ПДО в течение 1 часа при 430 °С.

4.1 Рентгенофазовый анализ

Результаты исследований изменений фазового состояния стареющего СПФ Ti-Ni после деформации кручением и в результате применения ПДО в виде рентгенограмм представлены на рисунке 4.1.

В исходном состоянии после КО при комнатной температуре исследуемый сплав преимущественно состоял из В2-фазы, о чем свидетельствует наличие характерной рентгеновской линии $(110)_{В2}$ (рисунок 4.1). Стоит отметить, что в рекристаллизованном состоянии на рентгенограмме наблюдалась наибольшая асимметрия рентгеновской линии $(110)_{В2}$, обусловленная неполным расщеплением компонент α_1 и α_2 . Анализ ширины рентгеновской линии $(110)_{В2}$ на полувысоте (B_{110}) (таблица 4.1, рисунок 4.2) показал, что наименьшая дефектность кристаллической решетки наблюдалась в исходном состоянии после КО ($B_{110} = 0,19 \pm 0,01$ °2 θ).

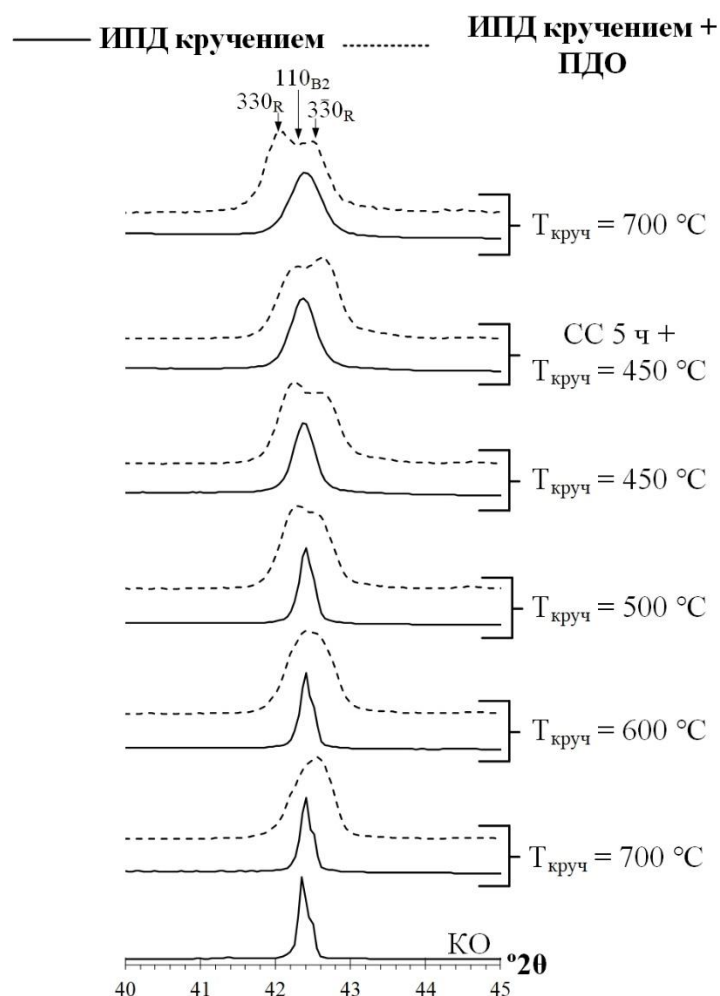


Рисунок 4.1 – Профили рентгеновских линий образцов СПФ Ti-Ni после ИПД кручением (сплошная линия) и ИПД кручением + ПДО (пунктирная линия)

Таблица 4.1 – Результаты анализа рентгеновских линий 110_{B2} после КО и ИПД кручением по различным режимам

Режим ТМО		ИПД кручением		ИПД кручением + ПДО	
		Положение пика $(110)_{B2}$, $^{\circ}2\theta$	B_{110} , $^{\circ}2\theta$	Положение пика $(110)_{B2}$, $^{\circ}2\theta$	B_{110} , $^{\circ}2\theta$
КО		42,45	$0,19 \pm 0,01$	—	
ИПД кручением	700 $^{\circ}\text{C}$, $e = 4,3$	42,42	$0,20 \pm 0,01$	42,55	$0,61 \pm 0,03$
	600 $^{\circ}\text{C}$, $e = 4,3$	42,41	$0,21 \pm 0,01$	42,40	$0,70 \pm 0,03$
	500 $^{\circ}\text{C}$, $e = 4,3$	42,41	$0,23 \pm 0,01$	—	$0,74 \pm 0,03$
	450 $^{\circ}\text{C}$, $e = 4,3$	42,36	$0,35 \pm 0,02$	—	$0,84 \pm 0,04$
	СС 430 $^{\circ}\text{C}$ 5 ч, 450 $^{\circ}\text{C}$, $e = 4,3$	42,38	$0,41 \pm 0,02$	—	$0,85 \pm 0,04$
	400 $^{\circ}\text{C}$, $e = 0,61$	42,38	$0,51 \pm 0,02$	—	$0,87 \pm 0,04$

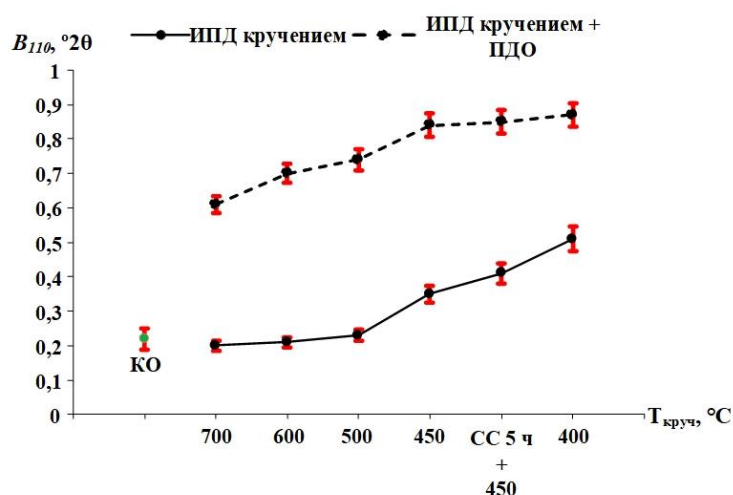


Рисунок 4.2 – Зависимость B_{110} после КО, ИПД кручением по различным режимам и ИПД кручением + ПДО

Проведение деформации кручением при температурах 500-700 °C с накоплением истинной деформации $\epsilon = 4,3$ сопровождалось интенсивным развитием разупрочняющих процессов, что сдерживало рост ширины рентгеновской линии $(110)_{B2}$ (таблица 4.1). Наблюдаемая асимметрия рентгеновской линии $(110)_{B2}$ с понижением температуры деформации постепенно сглаживалась (рисунок 4.1) и после деформации при 500 °C практически полностью исчезла. Деформация кручением при 450 °C привела к уширению рентгеновской линии $(110)_{B2}$ до $B_{110} = 0,35 \pm 0,02 ^\circ 2\theta$, что обусловлено повышением дефектности кристаллической решетки (увеличением плотности дислокаций) в ходе пластической деформации, а также выделением в процессе ДС наноразмерных частиц фазы Ti_3Ni_4 , способствующих протеканию $B2 \rightarrow R$ превращения, что приводит к наложению дублета рентгеновских линий $(330-3\bar{3}0)_R$ на основной синглет линии $(110)_{B2}$. Понижение температуры деформации до 400 °C привело к критическому росту внутренних напряжений в материале, что вызвало разрушение заготовки СПФ Ti-Ni после совершения 2 полных оборотов ($\epsilon = 0,61$). В отличие от нестарееющего СПФ Ti-Ni, когда при подобных условиях деформации заготовка не разрушалась, а максимальное напряжение течения составляло $\sigma_{max} = 860$ МПа, в стареющем сплаве напряжение течения составило 1174 МПа, после чего произошло разрушение образца (раздел 2.2.2) [88].

В продолжение исследований влияния исходного структурного состояния (Глава 3) на формирование структурно-фазового состояния стареющего СПФ Ti-Ni, деформации кручением при 450 °C был подвергнут сплав после предварительного СС в течение 5 часов. По сравнению со структурным состоянием, сформированным путем деформации при 450 °C исходного прутка после КО, предварительно состаренный образец имеет более дефектную структуру ($B_{110} = 0,41 \pm 0,02 ^\circ 2\theta$), что обусловлено влиянием мелкодисперсных

частиц избыточной фазы Ti_3Ni_4 , образовавшейся в ходе предварительного СС и частично сохранившейся после ИПД кручением, на процессы структурообразования.

Проведение ПДО в течение 1 часа приводит к сильному уширению рентгеновской линии $(110)_{B2}$ после всех режимов ИПД кручением. При этом стоит отметить, что в образцах, после деформации при температурах 500 °С и ниже, ПДО приводит к значительному увеличению объемной доли ромбоэдрической R-фазы при комнатной температуре, что выражается в повышении интенсивности рентгеновских линий дублета $(330-3\bar{3}0)_R$ на рентгенограммах (рисунок 4.1). Как было показано в Главе 3, проведение пластической деформации при температурах 430-500 °С сопровождается активным протеканием процессов ДС, в ходе которого происходит выделение и рост частиц избыточной фазы Ti_3Ni_4 . Последующее протекание СС в ходе ПДО вызывает увеличение объемной доли Ti_3Ni_4 , что приводит к образованию обедненных никелем областей и полей упругих напряжений, стимулирующих $B2 \rightarrow R$ превращение. Это свидетельствует о том, что ресурс старения в процессе ДС при ИПД кручением так же не исчерпан, как и в случае деформации сжатием.

Таким образом, по результатам рентгенофазового анализа было показано, что ИПД кручением с накоплением значительных степеней деформации $\epsilon = 4,3$ приводит к повышению дефектности кристаллической решетки за счет вклада деформационного наклепа материала, а также протекания процессов ДС и СС, сопровождающихся выделением частиц избыточной фазы Ti_3Ni_4 .

4.2 Просвечивающая электронная микроскопия

Результаты электрономикроскопических исследований образцов СПФ Ti-Ni после ТМО, включающей ИПД кручением, представлены на рисунках 4.3-4.6.

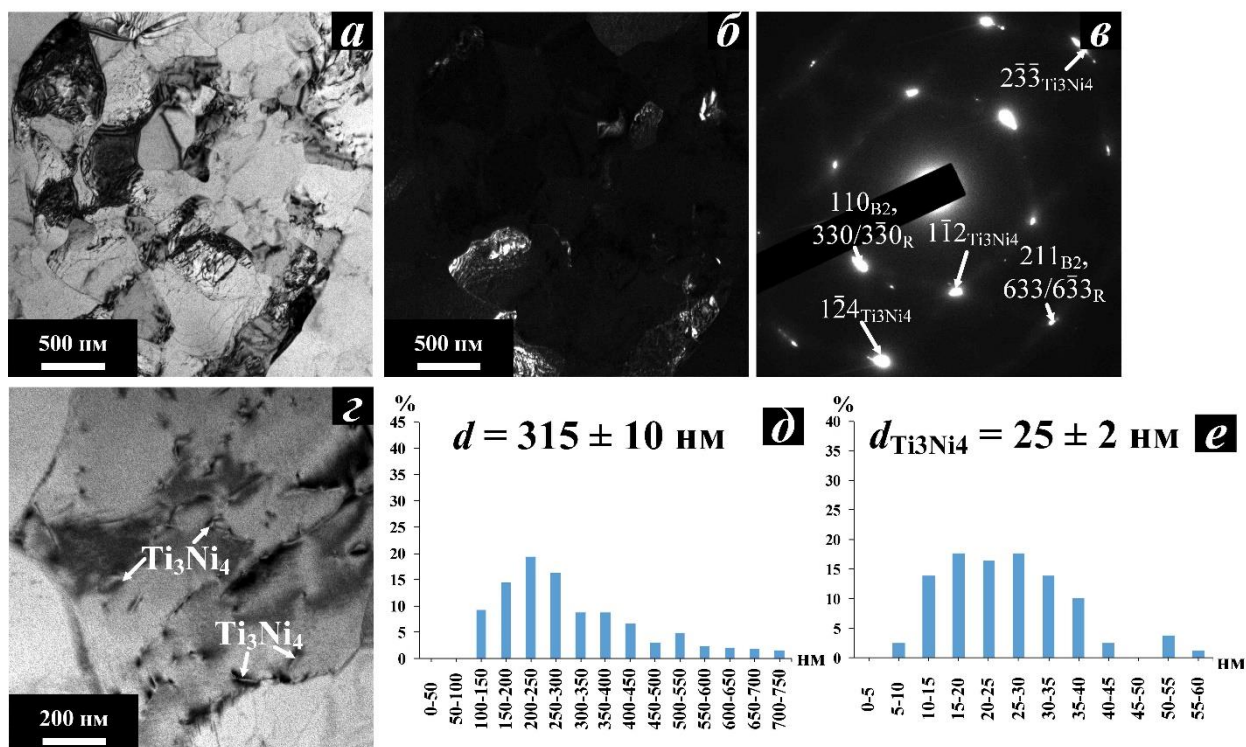


Рисунок 4.3 – Снимки ПЭМ образцов после ИПД кручением при 500 °С. Светлопольные изображения (а, г); темнопольное изображение (б); дифракционная картина (в); гистограммы распределения по размерам структурных элементов (д), частиц фазы Ti₃Ni₄ (е)

В результате проведения ИПД кручением при 500 °С зафиксировано значительное измельчение зеренной структуры сплава до 315 ± 10 нм (рисунок 4.3, а), по сравнению с исходным состоянием после КО (30 ± 5 мкм). Сформированная после данного режима ТМО микроструктура преимущественно представлена зернами В2-фазы внутри которых наблюдается большое количество субзеренных границ, что свидетельствует об эволюции субструктурного состояния после деформации кручением. При сравнительном анализе результатов, полученных в нестаревшем СПФ Ti-Ni после деформации кручением при той же температуре (500 °С), было установлено, что несмотря на накопление большей степени истинной деформации ($e = 9,1$), средний размер структурных элементов был выше (483 ± 19 нм) [87]. На основании этого можно сделать вывод, что в зависимости от химического состава СПФ Ti-Ni кинетика измельчения зеренной микроструктуры может отличаться, за счет выделения частиц избыточной фазы Ti₃Ni₄ в процессе ДС в стареющих СПФ Ti-Ni, наличие которых способствует сдерживанию роста структурных элементов сплава в ходе деформации.

Анализ микродифракционных картин (рисунок 4.3, в) после деформации кручением (500 °С, $e = 4,3$) показал наличие ярких рефлексов фаз В2-аустенита, R-фазы, а также следов фазы Ti₃Ni₄. Стоит отметить, что при большем увеличении на некоторых участках

исследуемого образца удалось визуально обнаружить довольно крупные частицы фазы Ti_3Ni_4 (рисунок 4.3, г) со средним размером равным 25 ± 2 нм. Наличие данных частиц свидетельствует об активном протекании процесса ДС в ходе деформации кручением при температуре 500 °С.

Понижение температуры ИПД кручением до 450 °С приводит к снижению интенсивности протекания релаксационных процессов динамической полигонизации, что способствует повышению плотности дислокаций (оценочно до 10^{11} см^{-2}). Сформированная смешанная микроструктура в данном случае представлена неоднородными зернами В2-фазы в сочетании с параллельно ориентированными кристаллами R-фазы и В19'-мартенсита (рисунок 4.4, а), а также деформационными полосами шириной 100-300 нм, образование которых стимулировано высоким уровнем внутренних напряжений в материале. При этом средний размер структурных элементов практически не изменился и составлял 297 ± 9 нм (в сравнении с 315 ± 10 нм после ИПД кручением при 500 °С).

Анализ микродифракционных картин показал усиление рефлексов соответствующим R и Ti_3Ni_4 фазам, что может свидетельствовать об усилении протекания процессов ДС в ходе деформации кручением при 450 °С. На некоторых участках исследуемого образца объемная доля частиц фазы Ti_3Ni_4 значительно возросла (рисунок 4.4, ж, з). При этом стоит отметить, что их средний размер практически не изменился, однако доля более мелкодисперсных частиц возросла (рисунок 4.4, л).

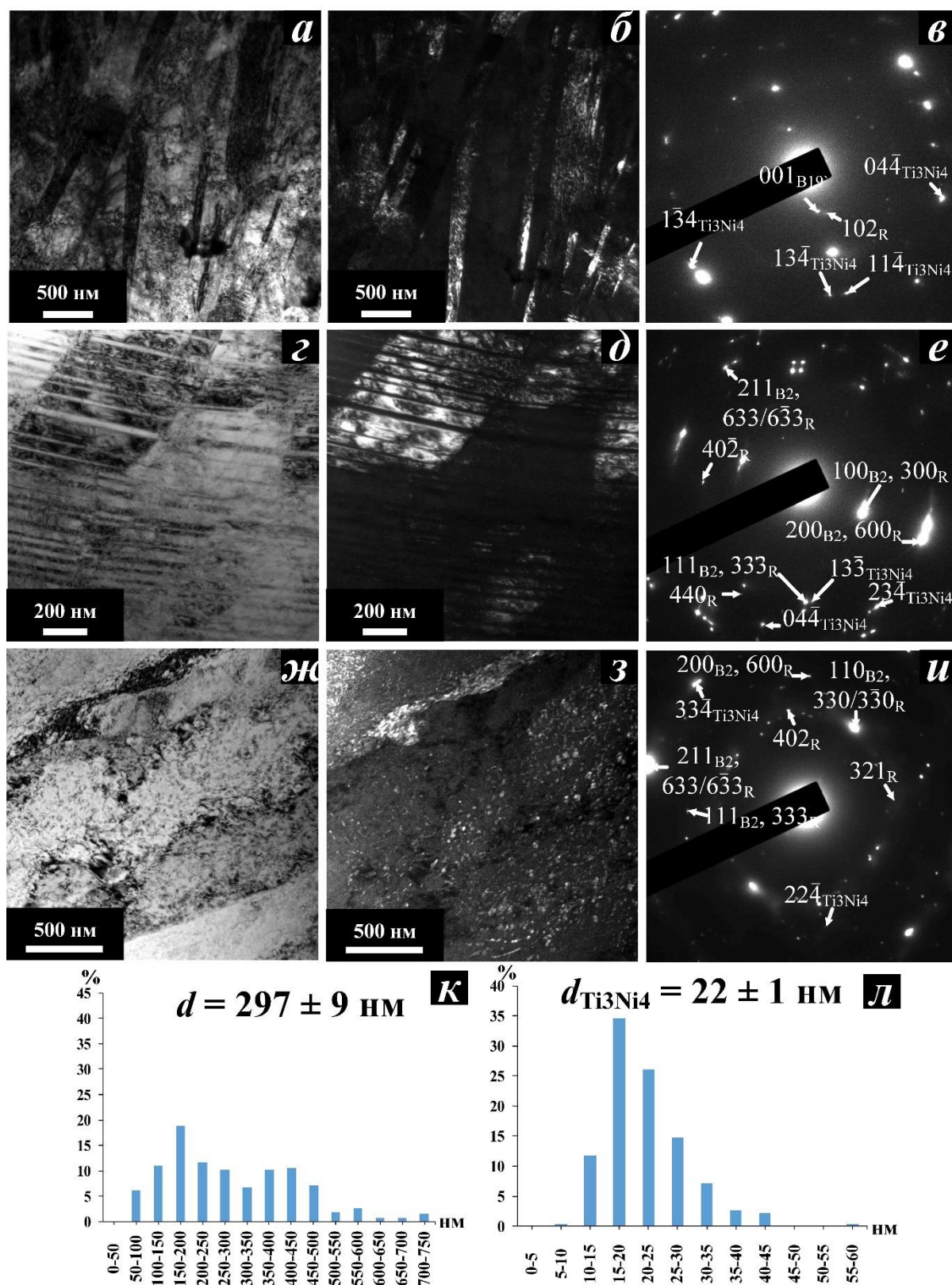


Рисунок 4.4 – Снимки ПЭМ образцов после ИПД кручением при 450 °С. Светлопольные изображения (а, г, ж); темнопольные изображения (б, д, з); дифракционные картины (в, е, и); гистограммы распределения по размерам структурных элементов (к), частиц фазы Ti_3Ni_4 (л)

ПДО после ИПД кручением при 450 °С приводит к перераспределению дислокаций и формированию новых границ субзерен за счет протекания процессов статической полигонизации, что приводит к снижению измеренного среднего размера структурных элементов (рисунок 4.5, з). Следует отметить, что деформационные полосы (рисунок 4.5, а) гораздо менее выражены чем в образце после деформации кручением при 450 °С (рисунок 4.4, а).

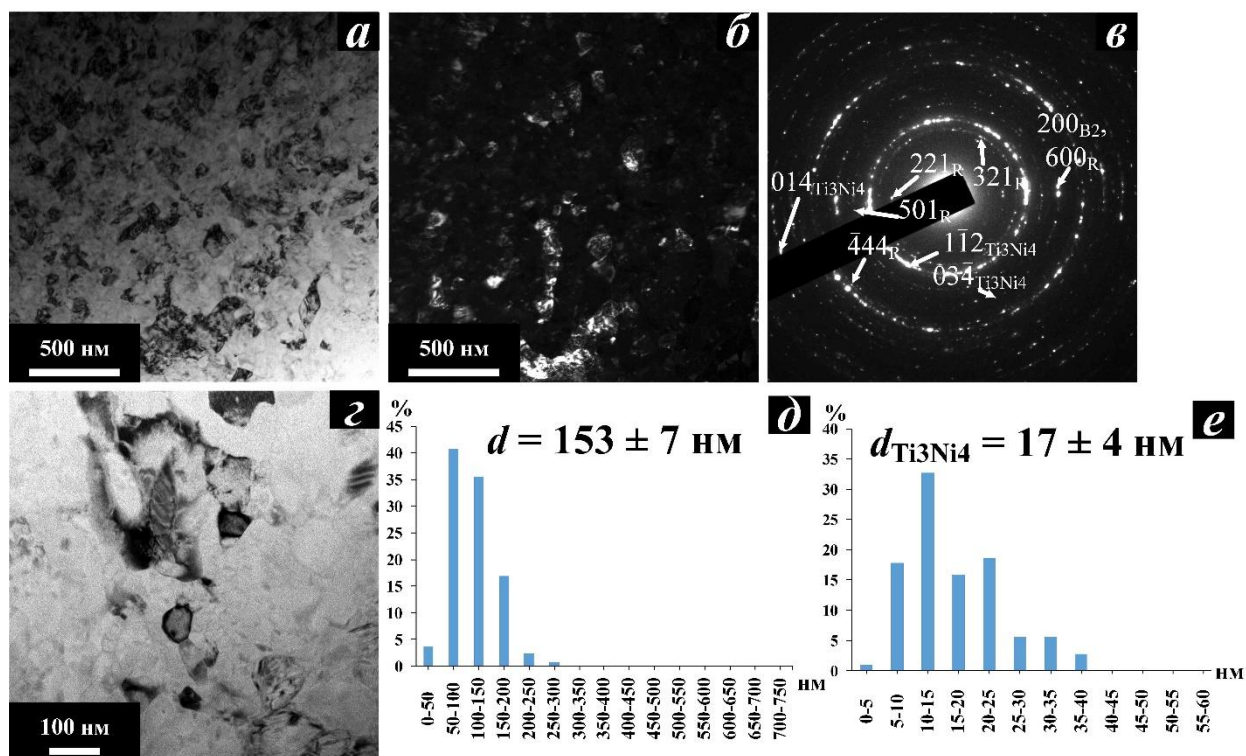


Рисунок 4.5 – Снимки ПЭМ образцов после ИПД кручением при 450 °С + ПДО. Светлопольные изображения (а, г); темнопольное изображение (б); дифракционная картина (в); гистограммы распределения по размерам структурных элементов (д), частиц фазы Ti_3Ni_4 (е)

После ИПД кручением и ПДО на светлопольных изображениях наблюдались преимущественно зерна В2-фазы со средним размером 153 ± 7 нм (рисунок 4.5, а). Стоит отметить, что формирование субструктурного состояния в процессе протекания статической полигонизации не было завершено, поскольку на светлопольных и темнопольных изображениях микроструктуры встречаются области с зёрнами субмикронного размера. Визуально частицы фазы Ti_3Ni_4 после данного режима идентифицируются труднее (рисунок 4.5, б), их средний размер, составил 17 ± 4 нм.

По результатам анализа вклада исходного структурного состояния следует отметить, что частицы фазы Ti_3Ni_4 , образовавшиеся в ходе предварительного СС, повышают

эффективность измельчения структурных элементов в процессе ИПД, что приводит к формированию более однородной и мелкодисперсной структуры (рисунок 4.6, а).

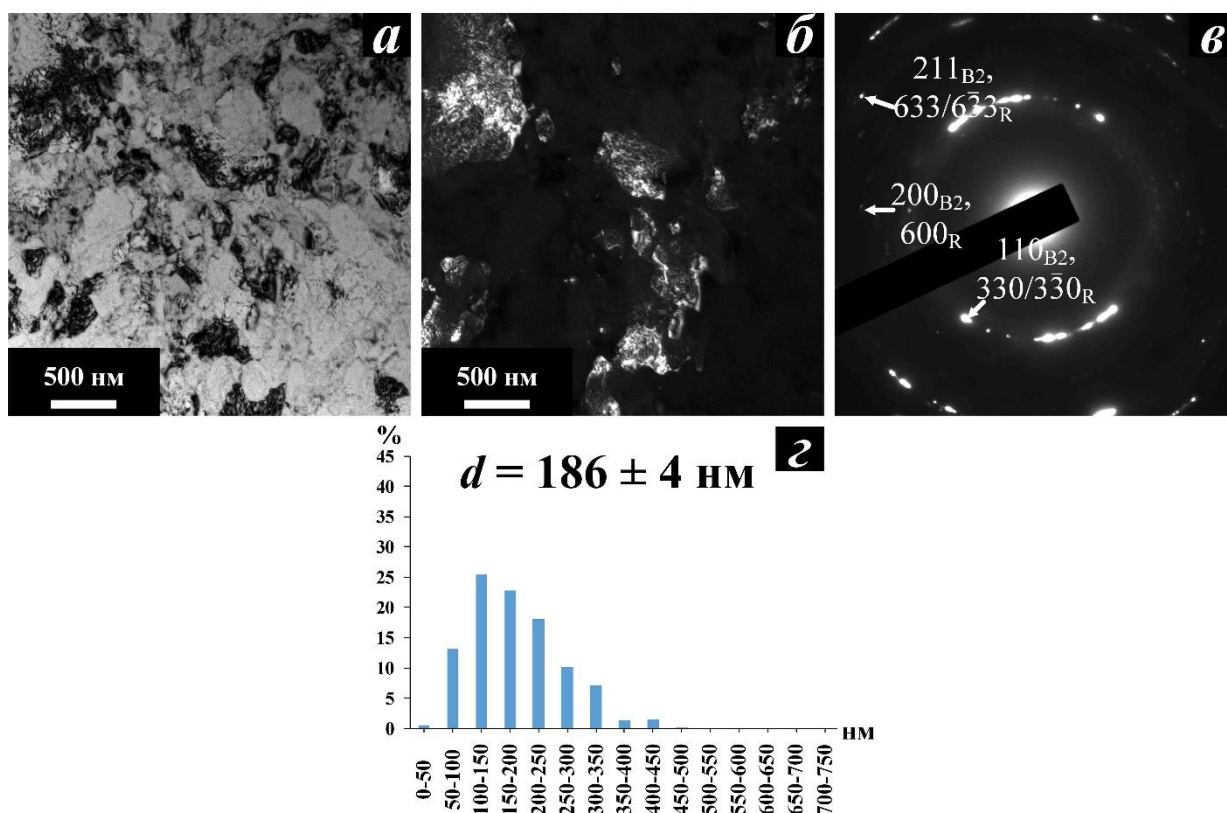


Рисунок 4.6 – Снимки ПЭМ образцов после СС 5 ч + ИПД кручением при 450 °С. Светлопольное изображение (а); темнопольное изображения (б); дифракционная картина (в); гистограмма распределения по размерам структурных элементов (г)

Средний размер структурных элементов, сформированных по данному режиму ТМО, составил 186 ± 4 нм в сравнении с $(297 \pm 9$ нм) в образце, не подвергнутом предварительному СС, что привело к дополнительному повышению значений твердости и полностью обратимой деформации сплава (раздел 4.4). Формирование более мелкодисперсной структуры обусловлено сдерживанием миграции зеренных и субзеренных границ частицами фазы Ti_3Ni_4 . Несмотря на продолжительное протекание предварительного СС, визуально частиц данной фазы на светлопольных и темнопольных изображениях не наблюдалось.

Таким образом, по результатам электрономикроскопических исследований было показано, что ИПД кручением приводит к значительному измельчению структурных элементов стареющего СПФ Ti-Ni, а также сопровождается активным протеканием процессов ДС. В связи с чем схему проведения ТМО, включающей проведение ИПД

кручением, можно рекомендовать как эффективный инструмент формирования ультрамелкозернистой структуры.

4.3 Дифференциальная сканирующая калориметрия

Результаты анализа кинетики протекания МП методом ДСК после КО, деформации кручением по различным режимам и ПДО представлены на рисунке 4.7 и в таблице 4.2.

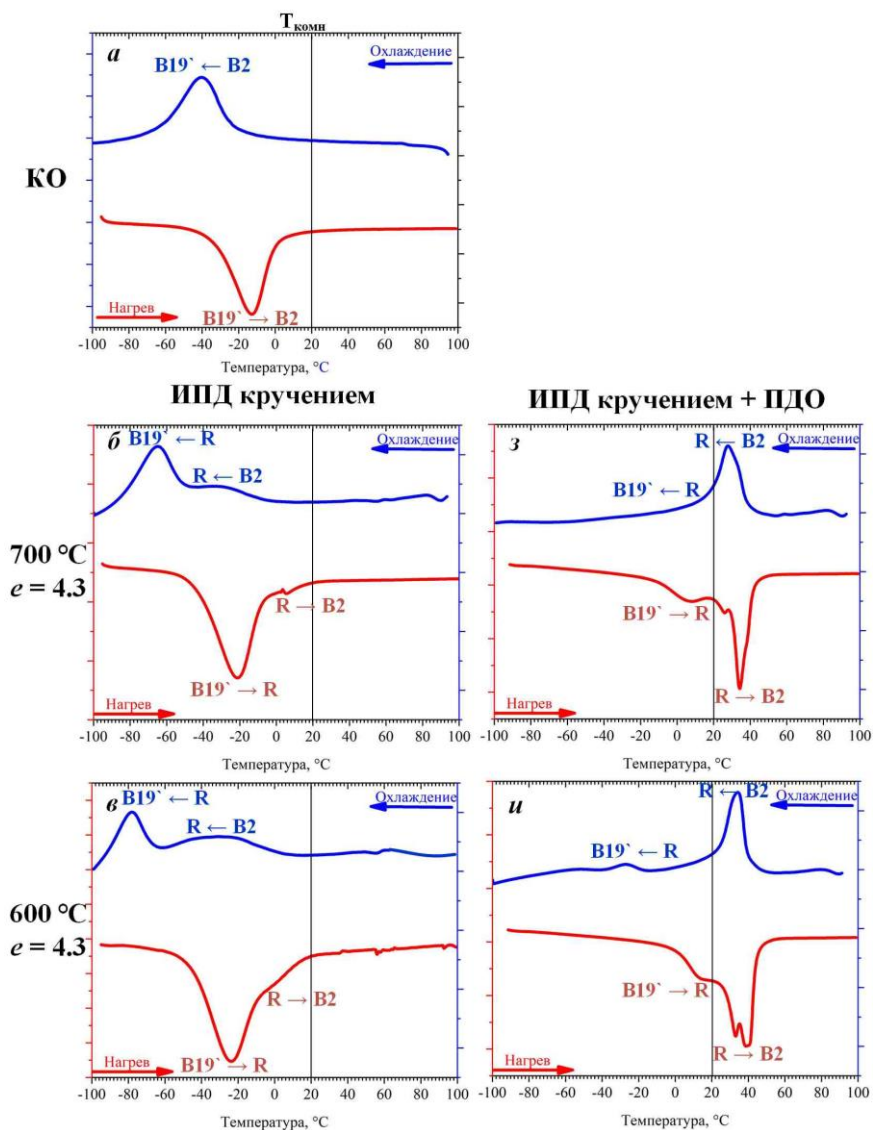
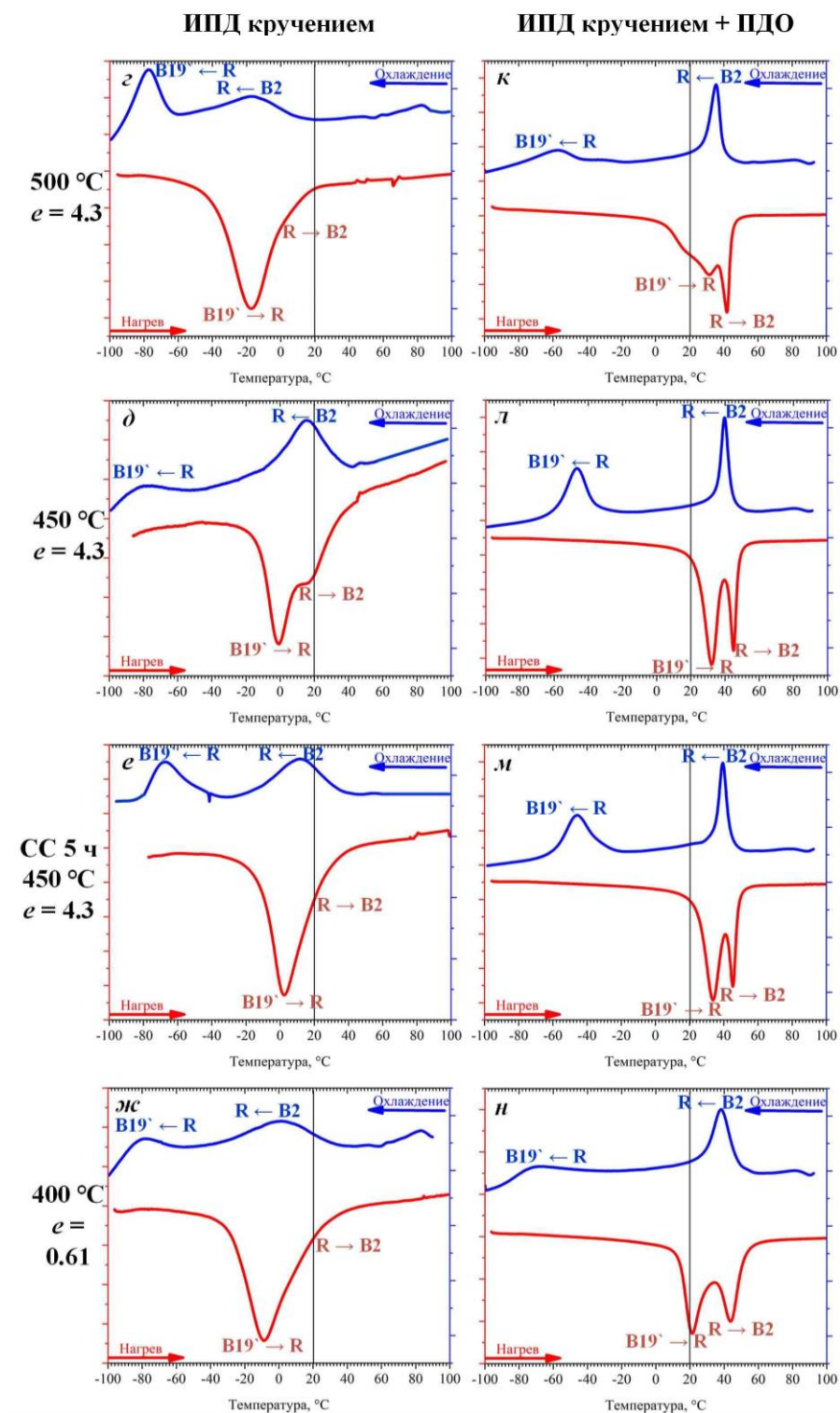


Рисунок 4.7 – Калориметрические кривые образцов СПФ Ti-Ni: а – КО; б – 700 °C ($e = 4,3$); в – 600 °C ($e = 4,3$); г – 500 °C ($e = 4,3$); д – 450 °C ($e = 4,3$); е – СС 5 ч, 450 °C ($e = 4,3$); ж – 400 °C ($e = 0,61$); з – 700 °C ($e = 4,3$) + ПДО 1 ч; и – 600 °C ($e = 4,3$) + ПДО 1 ч; к – 500 °C ($e = 4,3$) + ПДО 1 ч; л – 450 °C ($e = 4,3$) + ПДО 1 ч; м – СС 5 ч, 450 °C ($e = 4,3$) + ПДО 1 ч; н – 400 °C ($e = 0,61$) + ПДО 1 ч



Продолжение рисунка 4.7

Таблица 4.2 – Результаты определения характеристических температур МП после КО и ИПД кручением по различным режимам

ПДО	Режим деф.	Охлаждение						ΔM	Нагрев						ΔA
		B2 $\rightarrow$ R			R $\rightarrow$ B19'				B19' $\rightarrow$ R			R $\rightarrow$ B2			
		нач.	пик	кон.	нач.	пик	кон.		нач.	пик	кон.	нач.	пик	кон.	
–	КО	-24	-40	–	–	–	-63	39	-33	-13	–	–	–	1	34
	700 °C	-5	-35	–	-50	-65	-86	91	-42	-22	–	–	–	-7	49
	600 °C	9	-32	–	-65	-78	<-100	109	-46	-24	–	–	–	-4	42
	500 °C	10	-18	–	-62	-77	-98	108	-38	-17	–	–	–	3	41
	450 °C	35	15	-10	-53	-80	<-100	135	-13	-1	–	–	15	39	52
	CC 5 ч + 450 °C	36	12	-16	-42	-67	<-100	136	-10	2	–	–	–	26	36
	400 °C	35	2	-40	-62	-81	-100	135	-28	-9	–	–	–	23	51
430 °C, 1 ч	700 °C	39	28	–	–	–	19	58	-11	9	–	31	34	42	53
	600 °C	40	35	25	-16	-27	-40	80	-3	12	–	–	38	46	49
	500 °C	40	36	28	-44	-58	-86	126	5	31	–	37	41	45	50
	450 °C	45	40	35	-36	-47	-59	104	23	32	38	41	44	49	26
	CC 5 ч + 450 °C	44	40	35	-29	-46	-60	104	25	33	39	42	45	49	24
	400 °C	50	38	30	-46	-72	-90	140	14	21	31	36	43	52	66

В исходном состоянии после КО прямое и обратное превращение протекали в одну стадию по механизму $B2 \leftrightarrow B19'$ (рисунок 4.7, а), что типично для СПФ Ti-Ni с низким уровнем внутренних напряжений. Проведение ИПД кручением приводит к изменению стадийности и кинетики МП через промежуточную R-фазу после всех режимов ТМО (рисунок 4.7, б-ж). Следует отметить, что вид калориметрических кривых образцов после кручения при 500-700 °C, практически полностью идентичен, что по всей видимости, обусловлено схожестью фазового состояния (раздел 4.1).

Деформация кручением при 700 °C приводит к сильному расширению температурного интервала прямого МП в сравнении с состоянием после КО с $\Delta M = 39$ °C до $\Delta M = 91$ °C (таблица 4.2). Постепенное снижение температуры деформации сопровождается плавным расширением температурного интервала прямого МП до $\Delta M = 108$ °C (ИПД кручением при 500 °C). Наблюдаемое явление обусловлено снижением вклада процессов динамической рекристаллизации и полигонизации на структурообразование сплава, что приводит к увеличению концентрации внутренних напряжений, препятствующих протеканию МП. В образце после ИПД кручением при 450 °C наблюдалось смещение характеристических температур начала прямого (M_n) и конца обратного (A_k) в область температур выше комнатной (рисунок 4.7, д), в связи с чем при температуре ~20-23 °C исследуемый образец находится в двухфазном B2/R состоянии. Достаточно сильное смещение точек M_n и A_k вызвано интенсивным выделением частиц

избыточной фазы Ti_3Ni_4 в процессе ДС при 450 °С, что ранее было подтверждено результатами ПЭМ (рисунок 4.4, б). Проведение предварительного СС в течение 5 часов и последующая деформация кручением приводят к обособлению пиков $B2 \rightarrow R$ и $R \rightarrow B19'$ за счет ранее выделившихся частиц фазы Ti_3Ni_4 в процессе СС. Несмотря на накопление больших степеней деформации ($e = 4,3$) в процессе ИПД кручением, подавления как прямого, так и обратного МП не наблюдалось, в том числе в образцах после достижения критического уровня внутренних напряжений в ходе деформации при 400 °С ($e = 0,61$).

ПДО в течение 1 часа всех исследуемых образцов после ИПД кручением привело к смещению точек начала и конца прямого и обратного МП в область положительных температур, а также расширению интервала протекания МП, вследствие выделения и роста частиц избыточной фазы Ti_3Ni_4 . В образце после ИПД кручением при 700 °С ПДО вызвало сужение температурного интервала прямого МП с $\Delta M = 91$ °С до $\Delta M = 58$ °С, а также снижение теплового эффекта $R \rightarrow B19'$ превращения (рисунок 4.7, з). Наблюдаемая тенденция также прослеживалась после ПДО в образце, подвергнутом деформации при 600 °С (рисунок 4.7, и). В образцах после деформации при более низких температурах (400-500 °С) ПДО способствует обособлению протекания превращений через R-фазу. Наиболее наглядно это демонстрируется в образцах после ИПД при 450 °С и ПДО в различных исходных состояниях (рисунок 4.7, л, м). Стоит также отметить, что после данных режимов ТМО температура начала обратного МП A_k смещается в область выше комнатной температуры, а интервал протекания (ΔA) значительно сужается с 52 до 26 °С (ИПД кручением при 450 °С + ПДО) и с 36 до 24 °С (СС 5 ч, ИПД кручением при 450 °С + ПДО). Наблюдаемые эффекты являются следствием активного роста частиц избыточной фазы Ti_3Ni_4 . Поскольку наиболее сильное влияние ПДО на вид калориметрических кривых было обнаружено после отжига в образцах, подвергнутых ИПД при 450 °С в разном исходном состоянии. На основании чего, ранее выдвинутое заключение (Глава 3) о том, что деформация сжатием при 430-500 °С способствует формированию наиболее благоприятной структуры для последующего выделения частиц фазы Ti_3Ni_4 , также подтверждается на примере ИПД по схеме кручения.

4.4 Результаты определения твердости и функциональных свойств

В таблице 4.3 представлены результаты измерения твердости и полностью обратимой деформации (ϵ_{it}) исследуемых образцов СПФ Ti-Ni после ИПД кручением.

Таблица 4.3 – Твердость и полностью обратимая деформация ($\epsilon_{\text{п}}$) СПФ Ti-Ni после ИПД кручением

ТМО	ИПД кручением	ИПД кручением + ПДО	ИПД кручением
	Твердость, ед. HV	Твердость, ед. HV	$\epsilon_{\text{п}}$, (%)
КО	218 ± 5	–	$4,0 \pm 0,2$
ИПД кручением 700 °С	266 ± 6	306 ± 8	$6,4 \pm 0,2$
ИПД кручением 600 °С	272 ± 5	305 ± 8	$7,8 \pm 0,2$
ИПД кручением 500 °С	290 ± 8	309 ± 8	$9,7 \pm 0,2$
ИПД кручением 450 °С	290 ± 8	315 ± 9	$10,2 \pm 0,2$
СС 5 ч + ИПД кручением 450°С	307 ± 6	305 ± 9	$10,4 \pm 0,2$
ИПД кручением 400 °С	305 ± 12	307 ± 8	$8,5 \pm 0,2$

В рекристаллизованном состоянии после КО значения твердости и $\epsilon_{\text{п}}$ принимали минимальные значения и составляли 218 ± 5 ед. HV и $4,0 \pm 0,2$ % соответственно. Несмотря на протекающие при 700 °С процессы динамического разупрочнения ИПД кручением при данной температуре приводит к повышению твердости на 50 ед. HV и $\epsilon_{\text{п}}$ на 2,2 %. С понижением температуры деформации вклад деформационного упрочнения материала усиливается, что можно наблюдать по постепенному увеличению значений твердости и полностью обратимой деформации (таблица 4.3). По мере снижения температуры деформации кручением процесс ДС вносит вклад в повышение значений твердости, в ходе которого происходит обеднение матрицы никелем, повышение характеристических температур МП и увеличение доли сверхупругого восстановления формы отпечатка индентора (Глава 3). В связи с чем, максимальные значения твердости и полностью обратимой деформации были достигнуты в образце после предварительного СС и ИПД кручением при 450 °С. Проведение ПДО приводит к увеличению и выравниванию значений твердости во всех исследуемых образцах за счет дисперсионного твердения материала, вызванного выделением и ростом частиц фазы Ti_3Ni_4 . Наибольший рост твердости образцов посредством проведения ПДО наблюдался в образцах, подвергнутых ИПД кручением при высоких температурах (600-700 °С). По всей видимости, вклад дисперсионного твердения материала в более крупнозернистой микроструктуре, сформированной при высоких температурах деформации выше, чем в ультрамелкозернистом состоянии, достигнутым в ходе ИПД кручением при более низких температурах. Максимальные значения полностью обратимой деформации $\epsilon_{\text{п}}$ были достигнуты в образцах после деформации при 450 °С в различном исходном состоянии и составляли 10,2-10,4 $\pm 0,2$ %. При этом более высокое значение $\epsilon_{\text{п}} = 10,4 \pm 0,2$ % было достигнуто в заготовке после предварительного СС в течение 5 часов, что повторно доказывает целесообразность проведения предварительного

СС, с целью выделения частиц фазы Ti_3Ni_4 для дополнительного повышения уровня функциональных свойств.

* *

*

В Главе 4 было показано, что ИПД по схеме кручения является эффективным способом измельчения структурных элементов в стареющем СПФ Ti-Ni. Показана эффективность и целесообразность проведения предварительной термической обработки сплава с целью выделения в структуре сплава частиц фазы Ti_3Ni_4 , способствующих сдерживанию роста структурных элементов в ходе ИПД. По результатам комплексного исследования структурно-фазового состояния и свойств было выявлено, что посредством проведения предварительного СС и ИПД кручением при 450 °С удалось сформировать УМЗ структуру (186 ± 4 нм) с высокими значениями формовосстановления ($\epsilon_n = 10,4 \pm 0,2$ %). Следует учесть, что согласно [6-10] еще более высокий уровень механических и функциональных свойств может быть достигнут путем формирования полностью нанокристаллической структуры в сплаве. Таким образом, в результате анализа результатов, представленных в Главе 3 и Главе 4 для еще большего измельчения структурных элементов, был подобран комбинированный режим проведения ТМО по более жесткой схеме деформации – РКУП в квазинепрерывном режиме.

Глава 5. Влияние квазинепрерывного РКУП на структуру и свойства стареющего СПФ Ti-Ni в различных исходных состояниях

Как было показано в Главе 4, реализация ИПД кручением в широком интервале температур с накоплением больших степеней деформаций (в том числе в различных исходных состояниях) не позволяет сформировать наноструктурное состояние в объемных образцах стареющего СПФ Ti-Ni. Поэтому попытки достижения данной цели были продолжены и в Главе 5 представлены результаты исследований формирования наноструктурного состояния в объемных заготовках стареющего СПФ Ti-Ni в различном исходном состоянии подвергнутого более жесткой схеме ИПД – квазинепрерывному равноканальному угловому прессованию (КН РКУП). Технологические параметры КН РКУП базировались на результатах работы [117], где на примере нестареющего СПФ (Ti-50,0 ат. %Ni) было показано, что 3 прохода КН РКУП при температурах 350-450 °С, с углом пересечения каналов 110°, являются наиболее оптимальным режимом, поскольку он обеспечивает максимальную эффективность измельчения структурных элементов и высокую однородность формируемой микроструктуры без рисков разрушения объемной заготовки. Важно отметить, что полученные результаты были достигнуты в нестареющем Ti-Ni, в то время как в стареющих СПФ Ti-Ni в процессе ТМО также протекают процессы ДС и СС. Причем как было показано в Главе 3, наиболее активно данные процессы протекают в интервале температур 430-500 °С, однако предпочтение стоит отдавать более высоким температурам. Таким образом в Главе 5 представлены результаты исследований формирования структуры и свойств стареющего СПФ Ti-Ni в различном исходном состоянии после предварительного СС при температуре 450 °С в течение 1 и 5 часов, последующей ИПД по схеме КН РКУП (3 прохода, 110°) при температуре 450 °С и последеформационного отжига (ПДО) при температуре 430 °С в течение 1 часа [118].

5.1 Рентгенофазовый анализ

Эволюцию структурно-фазового состояния, сформированного в процессе комбинированной ТМО, включающей ИПД по схеме КН РКУП, оценивали методом рентгенофазового анализа при комнатной температуре, результаты которого представлены на рисунке 5.1 и таблице 5.1.

После КО на рентгенограмме наблюдали узкий пик линии (110)_{B2} шириной $B_{110} = 0,19 \pm 0,01$ °2 θ , линий фазы B19'-мартенсита обнаружено не было, что характерно для стареющего СПФ Ti-Ni при комнатной температуре с низкой плотностью дислокаций.

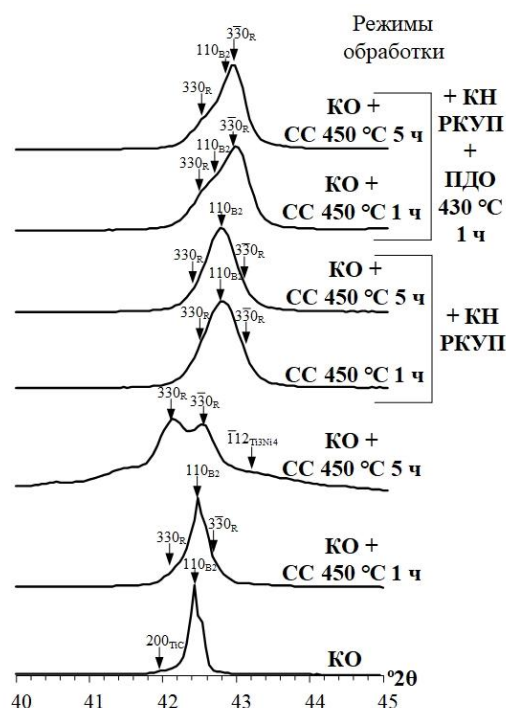


Рисунок 5.1 – Рентгенограммы образцов СПФ Ti-Ni после ТМО по различным режимам

Таблица 5.1 – Результаты анализа рентгенограмм

№ образца	Исходное состояние	Режим ТМО	Положение линии (110) _{B2} , °2θ	<i>B</i> ₁₁₀ , °2θ
1	КО	—	42,43	0,19 ± 0,01
2	КО + СС 450 °С 1 ч	—	42,47	0,29 ± 0,01
3	КО + СС 450 °С 5 ч	—	—	0,92 ± 0,04
4	КО + СС 450 °С 1 ч	КН РКУП	42,83	0,58 ± 0,03
5	КО + СС 450 °С 5 ч	КН РКУП	42,78	0,51 ± 0,03
6	КО + СС 450 °С 1 ч	КН РКУП + ПДО	42,98	0,64 ± 0,03
7	КО + СС 450 °С 5 ч	КН РКУП + ПДО	42,98	0,48 ± 0,03

СС при 450 °С в течение 1 часа после КО, приводит к уширению рентгеновской линии (110)_{B2} до значения $B_{110} = 0,29 \pm 0,02$ °2 θ . Поскольку, протекание СС сопровождается выделением частиц избыточной фазы Ti₃Ni₄, стимулирующих B2→R превращение,

наблюдаемое уширение связано с наложением дублета линий $(330-3\bar{3}0)_R$ на основной пик линии $(110)_{B2}$. Увеличение продолжительности предварительного СС до 5 часов приводит к появлению двух четких пиков линий $(330)_R$ и $(3\bar{3}0)_R$ (рисунок 5.1). Это свидетельствует об увеличении объемной доли данной фазы, образование которой стимулировано частицами фазы Ti_3Ni_4 , способствующими протеканию $B2 \rightarrow R$ превращения, что согласуется с данными ДСК (раздел 5.3).

КН РКУП приводит к достаточно сильному смещению пика рентгеновской линии $(110)_{B2}$ в сторону больших углов 2θ , что является следствием образования внутренних напряжений в материале в процессе ИПД. В то же время, ширина рентгеновской линии (B_{110}) значительно повысилась с $0,29 \pm 0,02$ ° 2θ (таблица 5.1, образец №3) до $0,58 \pm 0,03$ ° 2θ (таблица 5.1, образец №4). Стоит отметить, что КН РКУП образца в наиболее состаренном состоянии (СС 5 ч) напротив приводит к сужению профиля рентгеновской линии $(110)_{B2}$, поскольку вклад дублета линий $(330-3\bar{3}0)_R$, становится менее выраженным при комнатной температуре. ПДО при 430 °C в течение 1 часа после КН РКУП способствует уширению общего профиля рентгенограмм до $B_{110} = 0,64 \pm 0,02$ ° 2θ (таблица 5.1, образец №6) и смещению центра тяжести в сторону больших углов 2θ , за счет усиления интенсивности линии $(330)_R$ (как показано стрелками на рисунке 5.1). При этом стоит отметить, что наблюдаемая неравномерность распределения интенсивности линий $(330-3\bar{3}0)_R$ указывает на неравное распределение вариантов ориентационного соотношения между решетками B2 и R фаз, которые образуют каждый из этих двух синглетов семейства $(330)_R$.

Таким образом, после предварительного СС и последующему КН РКУП объемная доля R-фазы при комнатной температуре увеличивается, на что указывает наложение дублета $(330-3\bar{3}0)_R$. При этом в образцах, подвергнутых более длительному предварительному СС, содержание R-фазы больше поскольку размер и количество частиц Ti_3Ni_4 , стимулирующих $B2 \rightarrow R$ превращение, также больше.

Проведение ПДО после КН РКУП сопровождается дальнейшим развитием процесса СС. Наблюдаемое различие значений B_{110} для образцов после двух режимов предварительного СС (таблица 5.1) обусловлена интенсивностью дальнейшего выделения частиц Ti_3Ni_4 в результате ПДО. В образце после предварительного СС в течение 1 часа ресурс старения не исчерпан, поэтому в данном случае проведение ПДО активизирует продолжение образования и роста частиц фазы Ti_3Ni_4 , что приводит к дополнительному уширению рентгеновской линии $(110)_{B2}$.

5.2 Исследование микроструктуры

Микроструктура СПФ Ti-Ni после КО представлена равноосными зёрнами В2-фазы средним размером 30 ± 5 мкм (рисунок 5.2, а). Изменений формы и размера структурных элементов зеренной микроструктуры после СС в течение 1 и 5 часов при температуре 450 °С (рисунок 5.2, б, в), как и в случае кратковременного СС (раздел 3.5), зафиксировано не было.

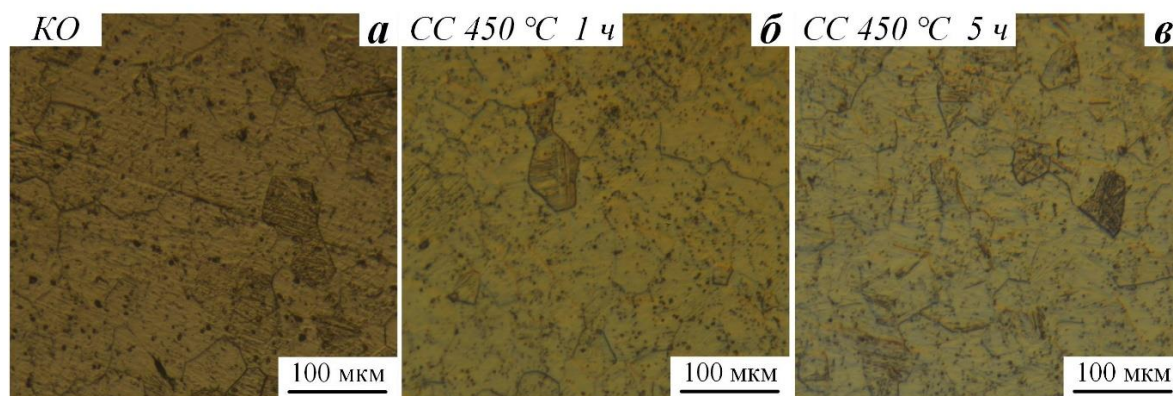


Рисунок 5.2 – Снимки оптической микроскопии образцов СПФ Ti-Ni: а – КО; б – СС 450 °С 1 ч; в – СС 450 °С 5 ч

Анализ светлопольных, темнопольных изображений и картин дифракции отраженных электронов образцов СПФ Ti-Ni после предварительного СС и КН РКУП (рисунки 5.3, 5.4) показал, что проведение 3 проходов КН РКУП приводит к сильному измельчению структурных элементов сплава до значений 92 ± 5 нм (СС 1 ч + КН РКУП) и 115 ± 7 нм (СС 5 ч + КН РКУП).

границ зерен в процессе ИПД. Таким образом происходит формирование более мелкозернистой микроструктуры СПФ Ti-Ni, в то время как более крупные частицы фазы Ti_3Ni_4 образовавшиеся после СС в течение 5 часов, в меньшей степени способствуют препятствованию измельчения зерна в процессе КН РКУП.

Наблюдаемые закономерности формирования структурно-фазового состояния после КН РКУП в различных исходных состояниях СПФ Ti-Ni сопоставимы. Основными фазами после данного режима ТМО являются В2-аустенит и R фазы. Принимая во внимание тот факт, что в зависимости от длительности предварительного СС размер и объемная доля выделяющихся частиц избыточной фазы Ti_3Ni_4 отличаются и их можно обнаружить методом ПЭМ [110, 111]. На светлопольных и темнопольных изображениях тонкой структуры исследуемых образцов, частиц фазы Ti_3Ni_4 не обнаружено, что может быть обусловлено их очень малым размером (3-5 нм) вследствие сильной фрагментации после 3 проходов КН РКУП.

Примечательно, что в отдельных областях исследуемых образцов после КН РКУП можно наблюдать участки со структурными элементами субмикронного размера, характеризующиеся высокой плотностью дислокаций, которые не перераспределены на участки границ зерен и субзерен. Данный факт свидетельствует о том, что процессы динамической полигонизации и/или рекристаллизации, протекающие в ходе КН РКУП, еще не были завершены. А участки начала образования и последующего роста частиц Ti_3Ni_4 также становятся приоритетными зонами начала протекания рекристаллизации.

Анализ характера распределения структурных элементов по размеру (представленного на гистограммах рисунков 5.3, 5.4), позволяет сделать вывод о том, что в отличие от ИПД по схеме кручения (Глава 4), КН РКУП приводит к формированию более однородной микроструктуры, благодаря особенностям распределения деформации в ходе ИПД по данной схеме.

После ИПД по схеме КН РКУП образцов в различных исходных состояниях, микродифракционные картины представлены как индивидуальными, так и размытыми кольцевыми рефлексами, что характерно для смешанной нанозеренной/наносубзеренной структуры (рисунок 5.3, 5.4). На микродифракционных картинах можно наблюдать яркие рефлексы, соответствующие кристаллографическим плоскостям фаз В2-аустенита и мартенситоподобной R-фазы. При этом, несмотря на отсутствие визуально различимых частиц избыточной фазы Ti_3Ni_4 на светлопольных и темнопольных изображениях, на микродифракционных картинах наблюдаются слабые рефлексы данной фазы (рисунок 5.3, г, рисунок 5.4, г).

Проведение ПДО после КН РКУП приводит к перераспределению дислокаций, что способствует формированию более однородной зеренной структуры. Это подтверждается отсутствием субмикрокристаллических областей с высокой плотностью дислокаций на снимках ПЭМ. При этом фазовый состав исследуемых образцов не изменился и преимущественно состоял из зерен В2-аустенита и мартенситоподобных кристаллов R-фазы, а также частиц фазы Ti_3Ni_4 (рисунки 5.5, 5.6).

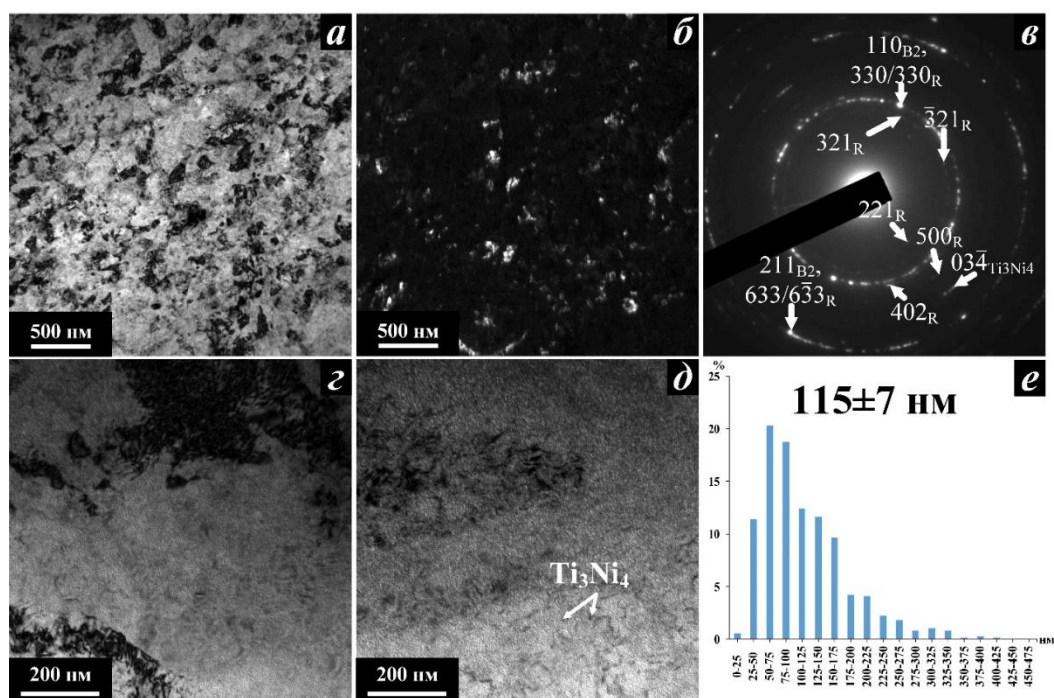


Рисунок 5.5 – Снимки ПЭМ образцов после предварительного СС в течение 1 часа и КН РКУП + ПДО. Светлопольные изображения (а, г, д); темнопольное изображение (б); дифракционная картина (в); гистограмма распределения по размерам структурных элементов (е)

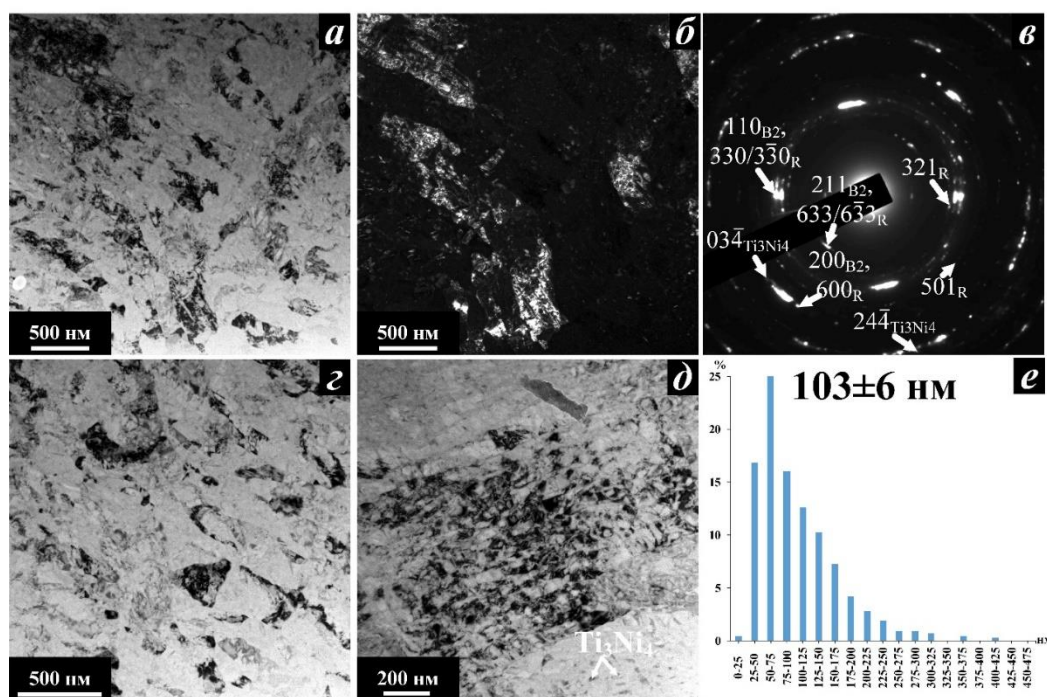


Рисунок 5.6 – Снимки ПЭМ образцов после предварительного СС в течение 5 часов и КН РКУП + ПДО. Светлопольные изображения (а, г, д); темнопольное изображение (б); дифракционная картина (в); гистограмма распределения по размерам структурных элементов (е)

Анализ размерных характеристик по светлопольным изображениям показывает, что ПДО не приводит к существенному изменению среднего размера структурных элементов – рассчитанные значения не выходили за пределы доверительного интервала. Так, для образца, подвергнутого предварительному СС в течение 1 часа и КН РКУП + ПДО средний размер структурных элементов составлял 115 ± 7 нм (рисунок 5.5, а), а в образце после более длительного предварительного СС (рисунок 5.6, а) – 103 ± 6 нм.

Как показал рентгенофазовый анализ (раздел 5.1), в образце после предварительного СС в течение 1 часа ресурс старения не исчерпан, в связи с чем ПДО привёл к дополнительному выделению фазы Ti_3Ni_4 . Так, при большом увеличении в некоторых областях исследуемого материала удалось визуально обнаружить данные частицы (рисунок 5.5, д, рисунок 5.6, д).

Полученные результаты показывают, что проведение комбинированной ТМО включающей предварительное СС, ИПД по схеме КН РКУП и ПДО способствует формированию однородной нанозеренной микроструктуры в объемных заготовках стареющего СПФ Ti-Ni. Помимо этого, было продемонстрировано, что частицы фазы Ti_3Ni_4 , способствуют сдерживанию миграции границ зерен. Это обеспечивает формирование более мелкодисперсной микроструктуры. При этом частицы меньшего размера (после СС 1 ч), обеспечивают более эффективное сдерживание миграции

межзеренных границ, по сравнению с более крупными частицами фазы Ti_3Ni_4 (после СС 5 ч).

5.3 Дифференциальная сканирующая калориметрия

Результаты анализа температур МП методом ДСК образцов СПФ Ti-Ni после КО, СС в течение 1 и 5 часов, а также после КН РКУП и ПДО представлены на рисунке 5.7. По полученным калориметрическим кривым определяли характеристические температуры МП, представленные в сводной таблице 5.2.

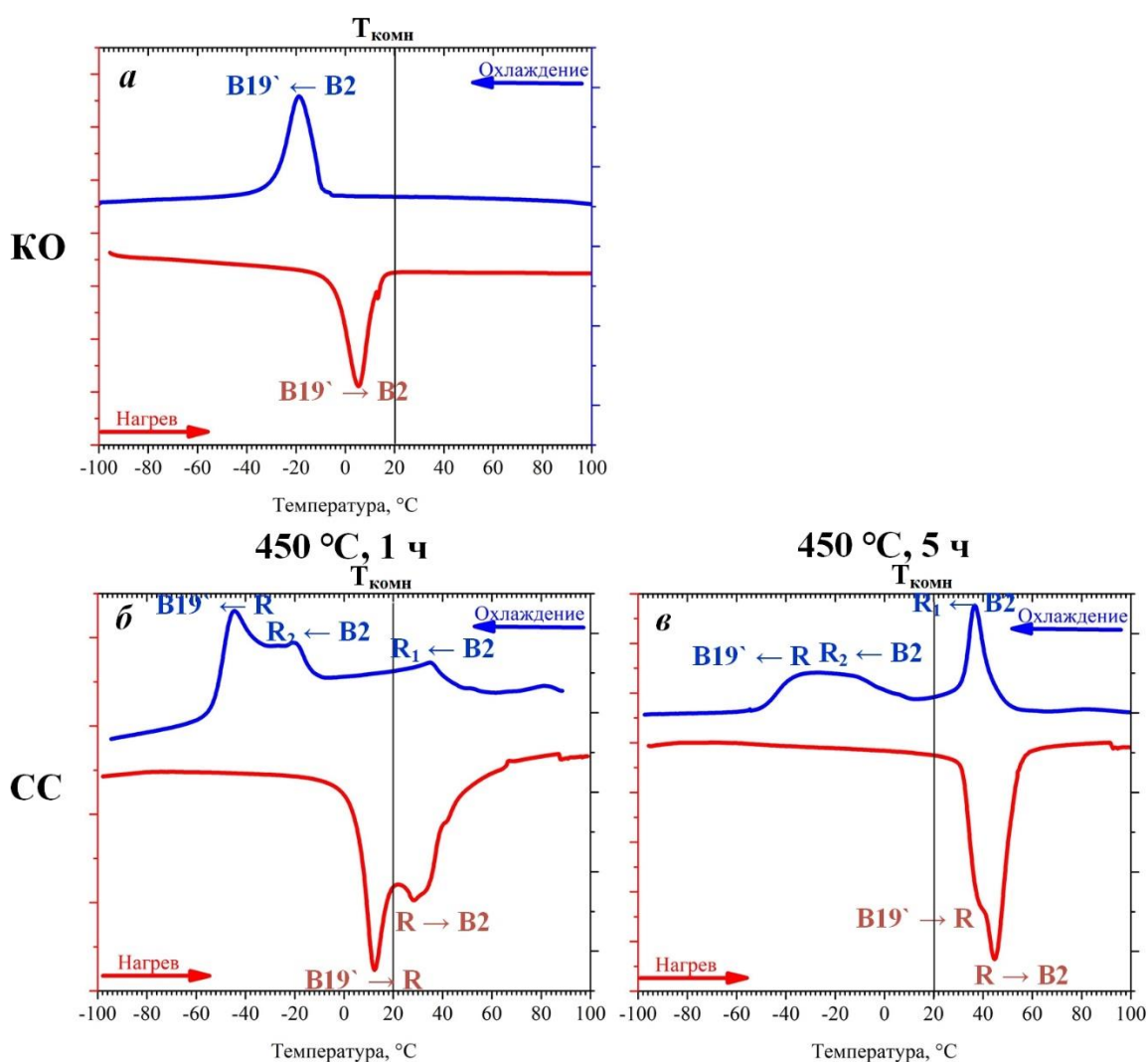
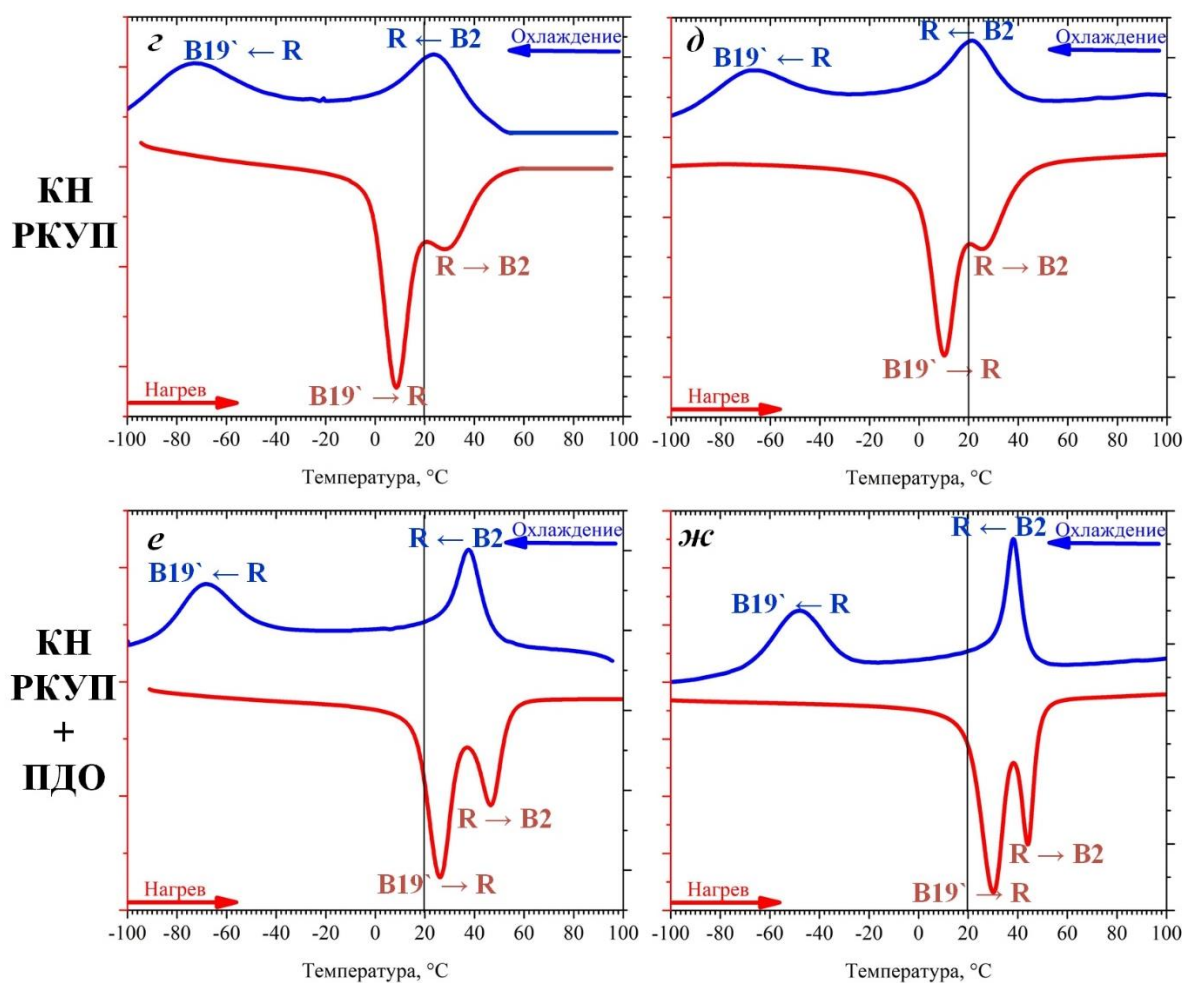


Рисунок 5.7 – Калориметрические кривые образцов после ТМО: а – КО; б – СС 450 °C, 1 ч; в – СС 450 °C, 5 ч; г – (СС 450 °C, 1 ч) + КН РКУП; д – (СС 450 °C, 5 ч) + КН РКУП; е – (СС 450 °C, 1 ч) + КН РКУП + ПДО 1 ч; ж – (СС 450 °C, 5 ч) + КН РКУП + ПДО 1 ч



Продолжение рисунка 5.7

Таблица 5.2 – Характеристические температуры МП образцов СПФ Ti-Ni

ТО	Режим ТМО	Охлаждение						Нагрев					
		B2 → R			R → B19'			B19' → R			R → B2		
		нач.	пик	кон.	нач.	пик	кон.	нач.	пик	кон.	нач.	пик	кон.
КО		-12	-28	-	-	-	-45	-17	2	-	-	-	8
КО + СС 1 ч	–	~50	35	0	-20	-44	-58	0	12	21	21	28	50
КО + СС 1 ч	КН РКУП	49	25	-10	-27	-72	<-100	0	8	19	-	29	45
КО + СС 1 ч	КН РКУП + ПДО 1 ч	48	37	22	-39	-70	-89	14	26	35	35	47	55
КО + СС 5 ч	–	~50	37	30	15	-27	-54	31	40	-	-	45	52
КО + СС 5 ч	КН РКУП	41	22	-4	-39	-68	-95	0	9	21	-	25	46
КО + СС 5 ч	КН РКУП + ПДО 1 ч	43	39	28	-28	-48	-67	19	29	40	40	43	52

После КО как прямое, так и обратное МП протекает одностадийно $B2 \leftrightarrow B19'$ (рисунок 5.7 а) с довольно узким температурным интервалом равным 33 (ΔМ) и 25 °С (ΔА)

для прямого и обратного превращения соответственно, что, как было показано в разделах 3.4 и 4.3, вполне характерно для рекристаллизованного состояния СПФ Ti-Ni. Обратное МП в ходе нагрева завершается при 8 °С, что коррелирует с результатами рентгенофазового анализа (раздел 5.1), где при комнатной температуре, на рентгенограмме наблюдали характерную линию (110)_{B2}.

СС в течение 1 и 5 часов приводит к изменению стадийности протекания прямого и обратного МП через промежуточную R-фазу (рисунок 5.7 б, в) и значительному расширению температурного интервала превращений. Примечательно, что при охлаждении на кривых ДСК наблюдалось 3 калориметрических пика (рисунок 5.7 б, в). Это может связано с возникновением концентрационных неоднородностей в структуре сплава вследствие выделения частиц Ti₃Ni₄ в процессе СС.

Температура начала прямого МП (M_n) повысилась с -12 °С после КО, до 50 °С после СС в течение 1 и 5 часов (таблица 5.2). Наблюдаемое повышение температур первого калориметрического пика при охлаждении обусловлено выделением когерентных частиц фазы Ti₃Ni₄ в ходе СС, стимулирующих протекание B2→R превращение. Также довольно сильно повышаются температуры окончания обратного превращения (A_k) с 8 °С после КО, до 50 и 52 °С после СС в течение 1 и 5 часов соответственно (таблица 5.2). Температуры A_n образцов после СС в течение 1 и 5 часов отличаются друг от друга и составляют 0 и 31 °С. Эта разница обусловлена длительностью протекания процессов старения, вследствие чего в материале, подвергнутом предварительному СС в течение 5 часов, количество и размер частиц избыточной фазы Ti₃Ni₄ больше, что и приводит к большему смещению точки A_n в сторону положительных температур.

После 3 проходов КН РКУП предварительно состаренного в течение 1 часа образца СПФ Ti-Ni наблюдается сильное снижение температуры M_k до значений ниже -100 °С (рисунок 5.7, г), а после СС 5 ч + КН РКУП до -95 °С. Следует также отметить, что после ИПД наблюдается значительное увеличение температурного диапазона между B2→R и R→B19' превращениями. Наблюдаемое явление обусловлено деформационным упрочнением материала вследствие проведения КН РКУП и увеличении дефектов кристаллической решетки, которые препятствуют образованию B19'-мартенсита в процессе МП.

ПДО в течение 1 часа приводит к повышению температур как прямого, так обратного МП, и к обособлению калориметрических пиков, соответствующих превращению через R-фазу. Из данных приведенных в таблице 5.2 видно, что после комбинированной ТМО включающей предварительное СС, КН РКУП и ПДО температуры восстановления формы находятся в интервале близком к температурам человеческого организма.

Таким образом анализ результатов ДСК показывает, что проведение ТМО по исследуемым режимам вызывает изменения стадийности протекания МП. А проведение ПДО приводит к приближению температуры восстановления формы к температурам 35-40 °С.

5.4 Механические и функциональные характеристики

Комплекс механических и функциональных свойств исследуемых образцов СПФ Ti-Ni, сформированных в результате комбинированной ТМО, оценивали путем проведения испытаний на растяжение, трехточечный изгиб и измерения твердости. Диаграммы деформации, полученные в ходе испытаний на растяжение представлены на рисунке 5.8. В соответствии с методикой, описанной в разделе 2.2.5, были определены численные значения следующих параметров: предела прочности (σ_b), фазового (σ_f) и дислокационного (σ_d) пределов текучести, и относительного удлинения до разрушения (δ). Рассчитанные значения этих параметров, а также твердости и максимальной полностью обратимой деформации (ϵ_{rt}), приведены в сводной таблице 5.3 [118].

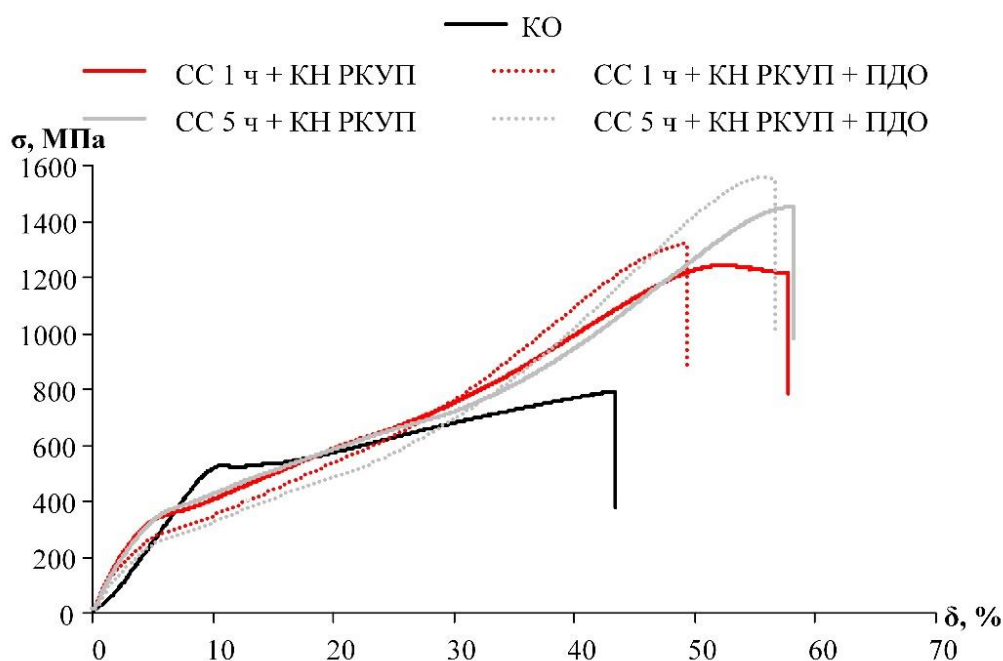


Рисунок 5.8 – Диаграммы деформации исследуемых образцов после всех режимов ТМО

Таблица 5.3. – Прочностные и функциональные характеристики СПФ Ti-Ni после комбинированной ТМО включающей КН РКУП

Режим ТМО	σ_b , МПа	σ_f , МПа	σ_d , МПа	$\Delta\sigma$, МПа	δ , %	HV	ϵ_{rt} , (%)
КО	795	505	670	165	30	214 ± 7	4,0 ± 0,2
СС 1 ч + КН РКУП	1250	200	1170	970	45	298 ± 9	11,1 ± 0,2
СС 1 ч + КН РКУП + ПДО 1 ч	1320	130	1225	1095	36	298 ± 9	11,3 ± 0,2
СС 5 ч + КН РКУП	1453	175	1355	1180	42	285 ± 8	11,2 ± 0,2
СС 5 ч + КН РКУП + ПДО 1 ч	1562	120	1410	1290	39	286 ± 8	11,6 ± 0,2

Проведение КН РКУП после предварительного СС образцов СПФ Ti-Ni привело к сильному увеличению твердости по сравнению с исходным состоянием после КО. Наиболее высокие значения твердости были зафиксированы в образцах, подвергнутых ТМО по режимам СС 1 ч + КН РКУП и ПДО (298 ± 9 ед. HV). Для образца после 5 часового СС и КН РКУП твердость несколько ниже (285 ± 8 ед. HV) (таблица 5.3). Рост значений твердости исследуемых образцов обусловлен вкладом дисперсионного твердения материала вследствие выделения частиц фазы Ti_3Ni_4 (как это наблюдалось в разделе 3.7), а также деформационным упрочнением в процессе КН РКУП. Примечательно, что ПДО в течение 1 часа не привел к изменению твердости исследуемых образцов.

По результатам испытаний на растяжение (таблица 5.3) установлено, что наименьший уровень механических свойств наблюдается в крупнозернистом состоянии после КО. Проведение предварительного СС и КН РКУП приводит к значительному повышению механических свойств сплава: предел прочности σ_b увеличивается с 795 МПа (КО) до 1250 МПа (СС 1 ч + КН РКУП), а разность между дислокационным и фазовым пределами текучести $\Delta\sigma$ повышается с 165 до 970 МПа. Стоит отметить, что исходного структурного состояния СПФ Ti-Ni на механические свойства сплава после КН РКУП также прослеживается, как и в результатах холодной деформации (раздел 3.7). В наиболее состаренном состоянии значения σ_b и $\Delta\sigma$ выше на 203 и 120 МПа соответственно по сравнению с образцом после СС 1 ч + КН РКУП. ПДО в течение 1 часа привело к дополнительному увеличению механических свойств материала в среднем на 100 МПа (таблица 5.3).

Способность сплава восстанавливать первоначальную форму также повышается в результате КН РКУП, что наблюдается по увеличению значений максимальной полностью обратимой деформации (ϵ_{rt}) (таблица 5.3). После КО, эта характеристика принимает минимальное значение (4,0 ± 0,2 %), что характерно для рекристаллизованного СПФ Ti-Ni. Проведение КН РКУП в сочетании с предварительным СС приводит к кратному повышению способности формовосстановления сплава до $\epsilon_{rt} = 11,1 \pm 0,2$ %. Максимальные значения прочностных и функциональных характеристик были достигнуты после ТМО по

режиму СС 5 ч + КН РКУП + ПДО 1 ч. Проведение ПДО в течение 1 часа сохраняет высокие значения $\varepsilon_{\text{т}}$ на уровне $\sim 11\%$.

* *

*

Представленные в данной главе результаты показали, что проведение комбинированной ТМО включающей предварительное СС с последующей деформацией по схеме КН РКУП и ПДО приводит к значительному повышению уровня механических и функциональных свойств за счет формирования наноструктурного состояния в объемной заготовке СПФ Ti-Ni. Средний размер структурных элементов после всех исследуемых режимов ТМО не превышал 120 нм. Наилучший уровень свойств был достигнут после комбинированной обработки по режиму СС 5 ч + КН РКУП + ПДО, где были получены следующие значения прочностных и функциональных характеристик ($\sigma_{\text{в}} = 1562$ МПа, $\Delta\sigma = 1290$ МПа, $\varepsilon_{\text{т}} = 11,6\%$). Стоит отметить, что рассмотренные режимы ТМО не приводят к изменению конечного диаметра заготовки, что в последствии позволяет вырезать из них массивные изделия медицинского назначения.

На основании анализа результатов исследований, охватывающих деформацию сжатием в интервале температур 300-500 °С (Глава 3), интенсивную пластическую деформацию кручением (Глава 4) и равноканальное угловое прессование в квазинепрерывном режиме (Глава 5) можно заключить, что все поставленные цели и задачи настоящей работы были достигнуты.

Исследование особенностей и закономерностей формирования структурно-фазового состояния и свойств в стареющих СПФ Ti-Ni в процессе ДС и СС позволило определить наиболее благоприятную температуру проведения деформации (430-500 °С) с точки зрения формирования ультрамелкозернистой (УМЗ) структуры, а также последующего выделения и роста частиц фазы Ti_3Ni_4 в процессе статического старения. В работе показана возможность проведения ИПД кручением с накоплением значительных степеней деформации ($e = 4,3$) без разрушения стержневой заготовки стареющего СПФ Ti-Ni и формированием УМЗ структуры В2-аустенита, обеспечивающий повышенный уровень функциональных свойств. Установлено, что предварительное статическое старение оказывает влияние на формирование конечного структурно-фазового состояния образцов стареющего СПФ Ti-Ni в результате как умеренной, так и интенсивной пластической деформаций. Формирование нанокристаллической структуры в объемной заготовке стареющего СПФ Ti-Ni с повышенным комплексом механических и функциональных свойств стало возможно в результате применения комбинированной ТМО, включающий предварительное статическое старение и ИПД по схеме КН РКУП.

Таким образом, общие рекомендации по ТМО объёмных образцов стареющего СПФ Ti-Ni с целью значительного измельчения структуры и повышения комплекса свойств заключаются в проведении предварительного статического старения заготовок и интенсивной пластической деформации при температуре 430-500 °С. Результаты исследований успешно использованы для оптимизации технологии производства заготовок из стареющего СПФ Ti-Ni в ООО «Промышленный центр МАТЭК-СПФ» (акт об использовании результатов представлен в приложении А), а также защищены авторским правом (патент РФ и ноу-хау представлены в приложениях Б-Д).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Исследовано влияние процессов динамического и статического деформационного старения на структуру и свойства стареющего СПФ Ti-50,8 ат. %Ni. Установлено, что основным фактором, оказывающим влияние на структурно-фазовое состояние и свойства СПФ Ti-Ni, является температура деформации, а степень деформации, при наличии установившейся стадии деформации, в пределах этой стадии ($e = 0,5-1,3$) имеет второстепенное значение.

2. При выборе режима проведения деформации предпочтение следует отдавать температурам в интервале 430-500 °С, где происходит более интенсивное выделение наноразмерных когерентных частиц фазы Ti_3Ni_4 . Деформация сжатием со степенью $e = 0,9$ при 430 °С формирует более дефектную структуру по сравнению с деформацией при 500 °С. Повышение температуры динамического старения В2-фазы с 300 до 500 °С способствует значительному расширению температурных интервалов прямого и обратного мартенситных превращений, а также изменению стадийности мартенситных превращений.

3. Насыщение матрицы частицами фазы Ti_3Ni_4 при статическом старении достигается быстрее в образцах, деформированных при температуре 500 °С, чем при 430 °С. Деформация в интервале температур 300-500 °С не приводит к исчерпанию ресурса старения. Последующее статическое старение в течение 1 и 10 часов при 430 °С приводит к дальнейшему выделению и росту частиц фазы Ti_3Ni_4 , приводящим к изменению свойств СПФ Ti-Ni, что открывает дополнительные возможности их регулирования.

4. Опробована новая для стареющего СПФ Ti-Ni схема ИПД кручением объемных стержневых образцов. Определена нижняя критическая температура деформации, приводящая к разрушению заготовок СПФ Ti-Ni после 2 полных оборотов: 400 °С. Температура деформации кручением 450 °С и выше позволяет осуществить 14 полных оборотов заготовки без ее разрушения и накопить истинную деформацию $e = 4,3$. Средний размер структурных элементов в результате деформации при 450-500 °С и $e = 4,3$ составляет около 300 нм, что приводит к значительному повышению твердости (с 218 до 290-307 ед.HV) и максимальной полностью обратимой деформации (с 4,0 до 9,7-10,4 %) по сравнению с КО.

5. РКУП в квазинепрерывном режиме (КН РКУП) стареющего СПФ Ti-Ni в различных исходных состояниях и ПДО приводит к значительному измельчению структурных элементов до размера характерного для нанокристаллической структуры 115 ± 7 нм после предварительного статического старения в течение 1 ч и 103 ± 6 нм после предварительного статического старения в течение 5 ч.

6. Предварительное статическое старение оказывает влияние на формирование конечного структурно-фазового состояния образцов стареющего СПФ Ti-Ni в результате как умеренной, так и интенсивной пластической деформаций. Предварительное статическое старение в течение 5 часов при 450 °С приводит к формированию более мелкодисперсной структуры после деформации по схемам ИПД кручением и КН РКУП.

7. Формирование наноструктурного состояния методом КН РКУП в объемных заготовках стареющего СПФ Ti-Ni приводит к значительному повышению предела прочности (с 795 до 1562 МПа) и полностью обратимой деформации ϵ_{rt} (с 4 до 11,6 %) по сравнению с КО, что сопоставимо с лучшими значениями свойств, получаемыми в наноструктурных СПФ Ti-Ni.

8. По результатам проведенных исследований особенностей формирования структурно-фазового состояния и свойств стареющего СПФ Ti-Ni получен Патент РФ на изобретение, зарегистрировано 3 ноу-хау, и разработаны рекомендации по оптимизации параметров технологии для получения заготовок стареющего СПФ Ti-Ni с повышенным комплексом механических и функциональных свойств, использованные в ООО «Промышленный центр МАТЭК-СПФ».

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

- 1 Otsuka K., Wayman C. (ed.). Shape memory materials. – Cambridge: Cambridge university press, 1999. – 284 p.
- 2 Miyazaki S., Fu Y.Q., Huang W.M. Thin Film Shape Memory Alloys: Fundamentals and Device Applications, Cambridge:Cambridge University Press, 2009. – 459 p
- 3 Jani J.M., Leary M., Subic A., Gibson M.A. A review of shape memory alloy research, applications and opportunities // Materials and Design. – 2014. – V.56, – P. 1078-1113. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2013.11.084>
- 4 Belyaev S., Resnina N., Saveleva A., Glazova D., Pilyugin V. Influence of the grain size on the strain variation on cooling and heating of Ni_{50.2}Ti_{49.8} alloy under stress // Mater. Sci. Eng., A – 2019, – V. 759, – P. 778-784. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2019.05.061>
- 5 Ahadi A., Sun Q. Effects of grain size on the rate-dependent thermomechanical responses of nanostructured superelastic NiTi // Acta materialia. – 2014. – V. 76. – P. 186-197. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2014.05.007>
- 6 Tsuchiya K., Inuzuka M., Tomus D., Hosokawa A., Nakayama H., Morii K., Todaka Y., Umemoto M. Martensitic transformation in nanostructured TiNi shape memory alloy formed via severe plastic deformation // Materials Science and Engineering: A. – 2006. – V. 438. – P. 643-648. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2006.01.110>
- 7 Pushin V. G., Valiev R. The nanostructured TiNi shape-memory alloys: New properties and applications // Solid state phenomena. – 2003. – V. 94. – P. 13-24. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/SSP.94.13>
- 8 Valiev R., Gunderov D., Prokofiev E., Pushin V., Zhu Y. Nanostructuring of TiNi alloy by SPD processing for advanced properties // Materials transactions. – 2008. – V. 49. – №. 1. – P. 97-101. <https://doi.org/10.2320/matertrans.ME200722>
- 9 Pushin V. G., Valiev R.Z., Zhu Y.T., Gunderov D.V., Kourov N.I., Kuntsevich T.E., Uksusnikov A.N., Yurchenko L.I. Effect of severe plastic deformation on the behavior of Ti–Ni shape memory alloys // Materials transactions. – 2006. – V. 47. – №. 3. – P. 694-697. <https://doi.org/10.2320/matertrans.47.694>
- 10 Pushin V. G., Stolyarov V.V., Valiev R.Z., Lowe T.C., Zhu Y.T. Nanostructured TiNi-based shape memory alloys processed by severe plastic deformation // Materials Science and Engineering: A. – 2005. – V. 410. – P. 386-389. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2005.08.071>
- 11 Gunderov D. V., Maksutova G., Churakova A., Lukyanov A., Kreitchberg A., Raab G.I., Sabirov I., Prokoshkin S. Strain rate sensitivity and deformation activation volume of coarse-

grained and ultrafine-grained TiNi alloys // Scripta Materialia. – 2015. – V. 102. – P. 99-102.
<https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2015.02.023>

12 Gusarenko A. A., Lotkov A.I., Grishkov V.N., Zhapova D. Yu., Bobrov D.I. Martensitic Transformations and Inelastic Properties of TiNi Alloy Undergoing abc Pressing at 300° C // Inorganic Materials: Applied Research. – 2025. – V. 16. – №. 5. – P. 1468-1476.
<https://doi.org/10.1134/S2075113325701576>

13 Komarov V., Khmelevskaya I., Karelin R., Postnikov I., Korpala G., Kawalla R., Yusupov V., Prokoshkin S. Deformation behavior, structure and properties of an equiatomic Ti–Ni shape memory alloy compressed in a wide temperature range // Transactions of the Indian Institute of Metals. – 2021. – V. 74. – №. 10. – P. 2419-2426. <https://doi.org/10.1007/s12666-021-02355-x>

14 Komarov V., Khmelevskaya I., Karelin R., Korpala G., Kawalla R., Yusupov V., Prokoshkin S. Deformation Behavior, Structure, and Properties of an Aging Ti-Ni Shape Memory Alloy after Compression Deformation in a Wide Temperature Range: // JOM. – 2021. – V. 73. – №. 2. – P. 620-629. <https://doi.org/10.1007/s11837-020-04508-7>

15 Khalil-Allafi J., Dlouhy A., Eggeler G. Ni₄Ti₃-precipitation during aging of NiTi shape memory alloys and its influence on martensitic phase transformations // Acta materialia. – 2002. – V. 50. – №. 17. – P. 4255-4274. [https://doi.org/10.1016/S1359-6454\(02\)00257-4](https://doi.org/10.1016/S1359-6454(02)00257-4)

16 Kaya I., Karaca H.E., Nagasaka M., Kainuma R. Effects of aging temperature and aging time on the mechanism of martensitic transformation in nickel-rich NiTi shape memory alloys // Materials Characterization. – 2020. – V. 159. – P. 110034.
<https://doi.org/10.1016/j.matchar.2019.110034>

17 Курдюмов Г.В., Хандрос Л.Г. О термоупругом равновесии фаз при мартенситных превращениях // Доклады Академии наук СССР. – 1949. – Т. 66. - №2. – С. 211 – 214

18 Хунджуа. А.Г. Мартенситное превращение в сплавах с памятью формы. – М.: Физический факультет МГУ, – 2011. – 44 с.

19 Журавлев В.Н., Пушин В.Г. Сплавы с термомеханической памятью и их применение в медицине. Екатеринбург: УрО РАН, – 2000. – 151 с.

20 Зельдович В.И., Фролова Н.Ю., Пилюгин В.П., Гундырев В.М. Структурные изменения в никелиде титана при сдвиге под давлением и последующем нагреве. Металлы, – 2003, – № 3, – С. 38 - 44.

21 Прокошкин С.Д., Хмелевская И.Ю., Рыклина Е.П. Ультрамелкозернистые сплавы с памятью формы. Учебное пособие. – М.: НИТУ МИСиС, – 2005. – 40 с.

22 Chang L. Coefficients of Thermal Expansion of Au-Cd Alloys Containing 47.5 Atomic Percent Cd // Journal of Applied Physics. – 1951. – V. 22. – №. 4. – P. 525-526. <https://doi.org/10.1063/1.1700001>

23 Basinski Z. S., Christian J. W. Crystallography of deformation by twin boundary movements in indium-thallium alloys // Acta Metallurgica. – 1954. – V. 2. – №. 1. – P. 101-116. [https://doi.org/10.1016/0001-6160\(54\)90100-5](https://doi.org/10.1016/0001-6160(54)90100-5)

24 Buehler W. J., Gilfrich J. V., Wiley R. C. Effect of low-temperature phase changes on the mechanical properties of alloys near composition TiNi // Journal of applied physics. – 1963. – V. 34. – №. 5. – P. 1475-1477. <https://doi.org/10.1063/1.1729603>

25 Kauffman G. B., Mayo I. The story of nitinol: the serendipitous discovery of the memory metal and its applications // The chemical educator. – 1997. – V. 2. – №. 2. – P. 1-21. <https://doi.org/10.1007/s00897970111a>

26 Luchetti T., Zanella A., Biasiotto M., Saccagno A. Electrically actuated antiglare rear-view mirror based on a shape memory alloy actuator // Journal of materials engineering and performance. – 2009. – V. 18. – №. 5. – P. 717-724. <https://doi.org/10.1007/s11665-009-9487-6>

27 Viscuso S., Gualandris S., Ceglia G., Visentin V. Shape memory alloys for space applications // Shape Memory Alloy Engineering // Butterworth-Heinemann, – 2021. – P. 609-623. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-819264-1.00018-2>

28 Ооцука, К., Симидзу К., Судзуки Ю., Сэкигути Ю., Тадаки Ц., Хомма Т., Миядзаки С. Сплавы с памятью формы. Под. Ред. Фунакубо. М.: Металлургия, – 1990. – 224 с.

29 Belbasi M., Salehi M. T. Influence of chemical composition and melting process on hot rolling of NiTiHf shape memory alloy // Journal of materials engineering and performance. – 2014. – V. 23. – №. 7. – P. 2368-2372. <https://doi.org/10.1007/s11665-014-1006-8>

30 Babacan N., Bilal M., Hayrettin C., Liu J., Benefan O., Karaman I. Effects of cold and warm rolling on the shape memory response of Ni50Ti30Hf20 high-temperature shape memory alloy // Acta Materialia. – 2018. – V. 157. – P. 228-244. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2018.07.009>

31 Prokofyev E. et al. Microstructure, mechanical and functional properties of NiTi alloys processed by ECAP technique // ESOMAT 2009-8th European Symposium on Martensitic Transformations. – 2009. – C. 06028-06028. <https://doi.org/10.1051/esomat/200906028>

32 Kovarik L., Yang F., Garg A., Diercks D., Kaufman M., Noebe R.D., Mills M.J. Structural analysis of a new precipitate phase in high-temperature TiNiPt shape memory alloys // Acta materialia. – 2010. – V. 58. – №. 14. – P. 4660-4673. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2010.04.039>

- 33 Tan C., Tian X., Cai W. Martensitic transformation of TiNiPd high-temperature shape memory alloys: A first-principles study // *Physica B: Condensed Matter*. – 2009. – V. 404. – №. 20. – P. 3662-3665. <https://doi.org/10.1016/j.physb.2009.06.094>
- 34 Wu S. K. Interstitial ordering and martensitic transformation of titanium-nickel-gold alloys. – University of Illinois at Urbana-Champaign, 1986.
- 35 Baigonakova G., Marchenko E., Chekalkin T., Kang. Ji., Weiss S., Obrosov A. Influence of silver addition on structure, martensite transformations and mechanical properties of TiNi–Ag alloy wires for biomedical application // *Materials*. – 2020. – V. 13. – №. 21. – P. 4721. <https://doi.org/10.3390/ma13214721>
- 36 Marchenko E., Baigonakova G., Larikov V., Monogenov A., Yasenchuk Yu. Structure and mechanical properties of porous TiNi alloys with Ag nanoparticles // *Coatings*. – 2022. – V. 13. – №. 1. – P. 24. <https://doi.org/10.3390/coatings13010024>
- 37 Бернштейн М.Л., Добаткин С.В., Капуткина Л.М, Прокошкин С.Д. Диаграммы горячей деформации, структура и свойства сталей. – М., – 1989. – 544 с.
- 38 Prokoshkin S.D. Regulation of the functional properties of shape memory alloys using thermomechanical treatments. Proc Int. Symp. on Shape Memory Alloys, 1999. Quebec City. CIMMP, 1999. - P. 267-277
- 39 Прокошкин С.Д., Капуткина Л.М., Бондарева С.А. и др. Структура горячедеформированного аустенита и свойства сплава Ti-Ni-Fe после ВТМО. ФММ, – 1991. – №3. – С. 144-149.
- 40 Термомеханическая обработка металлов и сплавов. Т. 1, 2. / Бернштейн М.Л. - М., Металлургия, – 1968, – 1171 с.
- 41 Dehghani K., Khomei A. A. Hot deformation behavior of 60Nitinol (Ni60 wt%–Ti40 wt%) alloy: Experimental and computational studies // *Materials Science and Engineering: A*. – 2010. – V. 527. – №. 3. – P. 684-690. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2009.08.059>
- 42 Morakabati M., Kheirandish Sh., Aboutalebi M., Karimi Taheri A., Abbasi S.M. A study on the hot workability of wrought NiTi shape memory alloy // *Materials Science and Engineering: A*. – 2011. – V. 528. – №. 18. – P. 5656-5663. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2011.04.036>
- 43 Jiang S., Zhang Y., Zhao Y. Dynamic recovery and dynamic recrystallization of NiTi shape memory alloy under hot compression deformation // *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*. – 2013. – V. 23. – №. 1. – P. 140-147. [https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(13\)62440-1](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(13)62440-1)

- 44 Shamsolhodaie A., Zarei-Hanzaki A., Moghaddam M. Structural and functional properties of a semi equiatomic NiTi shape memory alloy processed by multi-axial forging // *Materials Science and Engineering: A*. – 2017. – V.700. – P.1-9.
- 45 Andreev V. A., Karelin R.D., Komarov V.S., Cherkasov V.V., Dormidontov N.A., Laisheva N.V., Yusupov V.S. Influence of rotary forging and post-deformation annealing on mechanical and functional properties of titanium nickelide // *Metallurgist*. – 2024. – V. 67. – №. 11. – P. 1912-1919. <https://doi.org/10.1007/s11015-024-01688-4>
- 46 Прокошкин С.Д., Хмелевская И.Ю., Браиловски В. и др. Структура и диаграммы деформации сплавов TiNi, подвергнутых НТМО с последеформационным нагревом. ФММ, 2001. – Т. 91. № 4. – С. 104-112.
- 47 Прокошкин С.Д., Капуткина Л.М., Морозова Т.В., Хмелевская И.Ю. Дилатометрические аномалии и эффект памяти формы в сплаве титан-никель, подвергнутом низкотемпературной термомеханической обработке. ФММ, – 1995. – Т. 80. №3. – С. 70-77.
- 48 Хмелевская И.Ю., Лагунова М.И., Прокошкин С.Д. и др. Дилатометрическое и структурное исследование высокотемпературного формоизменения в сплавах на основе Ti - Ni при нагреве после НТМО. ФММ, 1998. – Т. 85. №5. – С. 71-78.
- 49 Прокошкин С.Д., Капуткина Л.М., Хмелевская И.Ю. и др. Структура и свойства сплавов Ti-Ni после термомеханической обработки. Матер. XXVII межресп. семин. "Актуальные проблемы прочности", Ухта, 1992. – С. 151-154.
- 50 Prokoshkin S.D., Khmelevskaya I.Yu., Brailovski V., Trochu F., Turenne S., Turilina V.Yu. Thermomechanical treatments and their influence on the microstructure and stress/strain diagrams of NiTi shape memory alloys // *Canadian Met. Quart.* – 2004. – V.13. – №1. – P. 95-108. <https://doi.org/10.1179/cmqr.2004.43.1.95>
- 51 Morgan N.B., Friend C.M. A review of shape memory stability in NiTi alloys. // *ESOMAT 2000. Journal of Physique IV. 5th European Symposium on Martensitic Transformations and Shape Memory Alloys*. – 2000. – P. 325-332. <https://doi.org/10.1051/jp4:2001855>
- 52 Зельдович В.И., Хомская И.В., Фролова Н.Ю. О зарождении R-мартенсита в никелиде титана. // ФММ. – 2001. – Т. 92. – №5.
- 53 Прокошкин С.Д., Капуткина Л.М., Морозова Т.В., Хмелевская И.Ю. Дилатометрические аномалии и эффект памяти формы в сплаве титан-никель, подвергнутом низкотемпературной термомеханической обработке. // ФММ. – 1995. – Т.80. №3. – С. 70-71.

- 54 Zeldovich V.I., Sobyagina G.A., Pushin V.G. Bimodal size distribution of Ti_3Ni_4 particles and martensitic transformations in slowly cooled nickel-rich Ti-Ni alloys // Scripta Materialia. – 1997. – V.37. – No.1. – P. 79-84. [https://doi.org/10.1016/S1359-6462\(97\)00063-8](https://doi.org/10.1016/S1359-6462(97)00063-8)
- 55 Lin H.C., Wu S.K. Strengthening effect on shape recovery characteristic of the equiatomic TiNi alloy // Scripta Metallurgica and Materialia. – 1992. – V.26. – P. 59-62. [https://doi.org/10.1016/0956-716X\(92\)90369-P](https://doi.org/10.1016/0956-716X(92)90369-P)
- 56 Прокошкин С.Д., Хмелевская И.Ю., Браиловский В. и др. Влияние низкотемпературной термомеханической обработки и последеформационных нагревов на структуру и свойства сплавов титан-никель с памятью формы. // Материалы XXXVIII семинара «Актуальные проблемы прочности». – СПб. – 2001. – С. 83-89
- 57 Khelfaoui F., Thollet G., Guenin G. Shape Memory Alloys. Microstructural evolution kinetics after plastic deformation of equiatomic Ti-Ni alloy during isothermal annealings // Materials Science and Engineering. – 2002. – A338. – P. 305-312. [https://doi.org/10.1016/S0921-5093\(02\)00085-0](https://doi.org/10.1016/S0921-5093(02)00085-0)
- 58 Лихачев В.А., Помыткин С.П., Шиманский С.Р. Влияние термомеханической обработки на последовательность фазовых превращений в сплавах на основе TiNi. // Металловедение и термическая обработка металлов. - 1989. - №8. - С. 11-17.
- 59 Ильин А.А., Скворцов В.И., Никитин А.С. Характеристики восстановления формы листов из сплава Ti - 49,5 % Ni. // Известия вузов. - Цветная металлургия. - 1986. - №12. - С. 69-71.
- 60 Huang X., Liu Y. Effect of annealing on the transformation behavior and superelasticity of NiTi shape memory alloy // Scripta Materialia. – 2001. – V. 45. – №. 2. – P. 153-160. [https://doi.org/10.1016/S1359-6462\(01\)01005-3](https://doi.org/10.1016/S1359-6462(01)01005-3)
- 61 Горелик С.С. Рекристаллизация металлов и сплавов, М., – 1978. – 568 с.
- 62 Бернштейн М.Л., Хасенов Б.П., Хасьянов У. Многократная реализация эффекта памяти формы в сплаве TiNi. // Металловедение и термическая обработка металлов. – 1989. №2. – С. 49-55.
- 63 Miyazaki S., Imai T., Igo Y. Effect of cyclic deformation on the pseudoelasticity characteristics of Ti - Ni alloys // Met. Trans. A. – 1986. – V.17(1). – P.115-120. <https://doi.org/10.1007/BF02644447>
- 64 Ильин А.А. Механизм и кинетика фазовых и структурных превращений в титановых сплавах. М., Наука. – 1994. – 304 с.
- 65 Новые материалы. Колл. Авторы. Под научной редакцией Карабасова Ю.С. - М.: МИСИС. – 2002. – С. 378-380.

66 Azushima A., Kopp R., Korhonen A., Yang D.Y., Micari F., Lahoti G.D., Groche P., Yanagimoto J., Tsuji N., Pasochowski A., Yanagida A. Severe plastic deformation (SPD) processes for metals // CIRP annals. – 2008. – V. 57. – №. 2. – P. 716-735. <https://doi.org/10.1016/j.cirp.2008.09.005>

67 Valiev R.Z., Estrin Y., Horita Z., Langdon T.G., Zehetbauer M.J., Zhu Y. Producing bulk ultrafine-grained materials by severe plastic deformation: ten years later // JOM. – 2016. – T.68(4). – P.1216-1226. <https://doi.org/10.1007/s11837-016-1820-6>

68 Valiev R. Z. Ultrafine-grained materials produced by severe plastic deformation: an introduction // Annales de Chimie, Science des Materiaux(France). – 1996. – T. 21. – №. 6. – C. 369-378.

69 Tsuchiya K., Hada Y., Koyana T., Nakajima K., Ohnuma M., Koike T., Todaka Y., Umemoto M. Production of TiNi amorphous/nanocrystalline wires with high strength and elastic modulus by severe cold drawing // Scripta Materialia. – 2009. – V. 60. №. 9. – P. 749-752. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2008.12.058>

70 Shimono M., Tsuchiya K., Onodera H. Molecular Dynamics Study on Amorphization of TiNi by Severe Plastic Deformation // Materials transactions. – 2013. – V. 54. №. 9. – P. 1575-1579. <https://doi.org/10.2320/matertrans.MH201311>

71 Zharebtsov S. V., Salishchev G.A., Galejev R.M., Valiakhmetov O.R., Miranov S. Yu., Semiatin S.Yu. Production of submicrocrystalline structure in large-scale Ti–6Al–4V billet by warm severe deformation processing // Scripta materialia. – 2004. – V. 51. №. 12. – P. 1147-1151. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2004.08.018>

72 Zharebtsov S., Salishchev G., Galejev R., Maekawa K. Mechanical properties of Ti–6Al–4V titanium alloy with submicrocrystalline structure produced by severe plastic deformation //Materials transactions. – 2005. – V. 46. №. 9. – P. 2020-2025. <https://doi.org/10.2320/matertrans.46.2020>

73 Lotkov A.I., Kashin O.A., Grishkov V.N., Krukovskii K.V. The influence of degree of deformation under isothermal abc pressing on evolution of structure and temperature of phase transformations of alloy based on titanium nickelide // Inorganic Materials: Applied Research. – 2015. – V.6(2). – P.96-104. <https://doi.org/10.1134/S2075113315020112>

74 Lotkov A., Grishkov V., Zhapova D., Timkin V., Baturin A., Kashin O. Superelasticity and shape memory effect after warm abc-pressing of TiNi-based alloy // Materials Today: Proceedings. – 2017. – V.4(3). – P.4814-4818. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2017.04.076>

75 Kashin O., Krukovskii K., Lotkov A., Grishkov V. Effect of true strains in isothermal ABC pressing on mechanical properties of Ti49. 8Ni50. 2 alloy // Metals. – 2020. – T. 10. №. 10. – C. 1313. <https://doi.org/10.3390/met10101313>

- 76 Bridgeman P.W. Studies in large plastic flow and fracture. N.Y., McGraw-Hill, –1952.
- 77 Валиев Р.З., Александров И.В. Наноструктурные материалы, полученные интенсивной пластической деформацией. – М.: Центр «Интеграция», 2000. – 272 с
- 78 Структурообразование и функциональные свойства сплавов Ti-Ni после интенсивной пластической деформации / Трубицина И.Б. // Канд. дисс. М.: НИТУ МИСиС, 2005. 117 с.
- 79 Tatyannin E.V., Kurdyumov V.G., Fedorov V.B. Preparation of amorphous TiNi alloy by shear deformation under pressure // Physics of metals and Metallography. – 1986. – V.62. – P.33-37.
- 80 Zhilyaev A.P., Langdon T.G. Using High-Pressure Torsion for Metal Processing: Fundamentals and Applications // Progress in Materials Science. – 2008. – V.53(6). – P.893-979. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2008.03.002>
- 81 Nakamura K., Neishi K., Kaneko K., Nakagaki M., Horita Z. Development of severe torsion straining process for rapid continuous grain refinement // Materials transactions. – 2004. – V. 45. №. 12. – P. 3338-3342. <https://doi.org/10.2320/matertrans.45.3338>
- 82 Miyahara Y., Emi N., Neishi K., Nakamura K., Kaneko K., Nakagaki M., Horita Z. Microstructures and Mechanical Properties of Mg alloy after Severe Torsion Straining Process // Materials Science Forum, – 2006. – P. 949-954. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.503-504.949>
- 83 Nakamura K., Neishi K., Kaneko K., Nakagaki M., Horita Z. Continuous Grain Refinement Using Severe Torsion Straining Process // Materials Science Forum, – 2006. P. 385-390. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.503-504.385>
- 84 Neishi K., Higashino A., Miyahara Y., Nakamura K., Kaneko K., Nakagaki M., Horita Z. Grain Refinement of Commercial Al-Mg alloy Using Severe Torsion Straining Process // Materials Science Forum, – 2006. P. 955-960. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.503-504.955>
- 85 Kawasaki Y., Neishi K., Miyahara Y., Nakamura K., Kaneko K., Nakagaki M., Horita Z. Application of severe torsion straining process for grain refinement of steel // Materials Science Forum, – 2006. P. 943-948. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.503-504.943>
- 86 Van Geertruyden W. H., Misioleka W. Z., Wang P.T. Grain structure evolution in a 6061 aluminum alloy during hot torsion // Materials Science and Engineering: A, – V. 419, –I. 1–2, – P. 105-114, – 2006. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2005.12.018>
- 87 Komarov V., Karelin R., Cherkasov V., Yusupov V., Korpala G., Kawalla R., Prahl U., Prokoshkin S. Effect of severe torsion deformation on structure and properties of titanium–nickel

shape memory alloy //Metals. – 2023. – Т. 13. №. 6. – P. 1099.
<https://doi.org/10.3390/met13061099>

88 Komarov V. Effect of Severe Torsion Deformation on Structure and Properties of NiTi Shape Memory Alloys //International Conference on Shape Memory and Superelastic Technologies. – ASM International, 2024. – V. 84840. – P. 35-36.
<https://doi.org/10.31399/asm.cp.smst2024p0035>

89 Сегал В.М., Резников В.И., Дробышевский Ф.Е., Копылов В.И. Пластическая обработка металлов простым сдвигом // Изв. АН СССР. Металлы. – 1981. № 1. – С. 115-123

90 Valiev, R.Z., Langdon, T.G. Principles of Equal-Channel Angular Pressing as a Processing Tool for Grain Refinement. Prog. Mater. Sci. 2006, – V. 51, – P. 881–981.
[doi:10.1016/J.PMATSCI.2006.02.003](https://doi.org/10.1016/J.PMATSCI.2006.02.003)

91 Khmelevskaya I.Yu., Prokoshkin S.D., Trubitsyna I.B., Belousov M.N., Dobatkin S.V., Tatyagin E.V., Korotitskiy A.V., Brailovski V., Stolyarov V.V., Prokofiev E.A. Structure and properties of Ti–Ni-based alloys after equal-channel angular pressing and high-pressure torsion // Materials Science and Engineering A. –2008. V.481-482. – P.119-122.
<https://doi.org/10.1016/j.msea.2007.02.157>

92 Gunderov D., Lukyanov A., Prokofiev E., Churakova A., Pushin V., Prokoshkin S., Stolyarov V., Valiev R. Microstructure and mechanical properties of the SPD-processed TiNi alloys // Materials Science Forum. – 2013. – V.738. – P. 486-490.
<https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.738-739.486>

93 Столяров В.В., Прокофьев Е.А., Прокошкин С.Д., Добаткин С.В., Трубицына И.Б., Хмелевская И.Ю., Пушин В.Г., Валиев Р.З. Структурные особенности, механические свойства и эффект памяти формы в сплавах TiNi, подвергнутых равноканальному угловому прессованию // Физика металлов и металловедение. – 2005. – Т.100. №6. – С.91-102.

94 Tong Y.X., Guo B., Chen F., Tian B., Li L., Zheng Y. F., Prokofiev E.A., Gunderov D.V., Valiev R.Z. Thermal cycling stability of ultrafine-grained TiNi shape memory alloys processed by equal channel angular pressing // Scripta Materialia. – 2012. – V. 67(1). – P.1-4.
<https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2012.03.005>

95 Zhang D.T., Bao G.U.O., Tong Y.X., Bing T.I.A.N., Li L., Zheng Y.F., Gunderov D.V., Valiev, R.Z. Effect of annealing temperature on martensitic transformation of Ti49.2Ni50.8 alloy processed by equal channel angular pressing // Transactions of Nonferrous Metals Society of China. – 2016. – V.26. №. 2. – P.448-455. [https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(16\)64133-X](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(16)64133-X)

96 Saburi, T., Nenno, S., Fukuda T. Crystal structure and morphology of the metastable X phase in shape memory Ti–Ni alloys // Journal of the Less-Common Metals, – 1986, – V. 125, – P. 157-166. [https://doi.org/10.1016/0022-5088\(86\)90090-1](https://doi.org/10.1016/0022-5088(86)90090-1)

- 97 Tadaki T., Nakata Y., Shimizu K., Otsuka K. Crystal structure, composition and morphology of a precipitate in an aged Ti–51at.%Ni shape memory alloy // Transactions of Japan Institute of Metals, – 1986, – V. 27, – P. 731-740. <https://doi.org/10.2320/matertrans1960.27.731>
- 98 Jiang Shu-yong, Zhao Ya-nan, Zhang Yan-qiu, Hu Li, Liang Yu-long. Effect of solution treatment and aging on microstructural evolution and mechanical behavior of NiTi shape memory alloy // Transactions of Nonferrous Metals Society of China, – 2013, – V. 23(12), – P. 3658–3667. [https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(13\)62914-3](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(13)62914-3)
- 99 Zhou N, Shen C, Wagner M F X, Eggeler G, Mills M J, Wang Y. Effect of Ni₄Ti₃ precipitation on martensitic transformation in Ti–Ni // Acta Materialia, – 2010, – V. 58, – P. 6685–6694. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2010.08.033>
- 100 Ryklina E., Polyakova K., Konopatsky A., Teplyakova T., Murygin S., Andreev V., Komarov V., Piskunova P. Effect of original structure on aging-induced microstructure and transformation behavior of Ni-rich NiTi alloy using various aging modes. Journal of Alloys and Compounds, 2025, v. 1010, art. 177859. DOI: 10.1016/j.jallcom.2024.177859
- 101 Ryklina E., Polyakova K., Komarov V., Murygin S., Konopatsky A., Andreev V., Ulanov A. On Transformation and Stress–Strain–Temperature Behavior of Fine-Grained Ni-Rich NiTi Wire vs. Aging Mode // Metals. – 2024. – T. 15. – №. 1. – C. 3. <https://doi.org/10.3390/met15010003>
- 102 Zou W. H. et al. TEM and HREM study of the interphase interface structure of Ti₃Ni₄ precipitates and parent phase in an aged TiNi shape memory alloy // Materials Science and Engineering: A. – 1996. – V. 219. №. 1-2. – P. 142-147. [https://doi.org/10.1016/S0921-5093\(96\)10418-4](https://doi.org/10.1016/S0921-5093(96)10418-4)
- 103 Jiang S., Zhang Y., Zhao Y., Liu S., Hu L., Zhao Ch. Influence of Ni₄Ti₃ precipitates on phase transformation of NiTi shape memory alloy // Transactions of Nonferrous Metals Society of China. – 2015. – V. 25. – №. 12. – P. 4063-4071. [https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(15\)64056-0](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(15)64056-0)
- 104 Kim J. I., Miyazaki S. Effect of nano-scaled precipitates on shape memory behavior of Ti-50.9 at.% Ni alloy // Acta Materialia. – 2005. – V. 53. – №. 17. – P. 4545-4554. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2005.06.009>
- 105 Michutta J, Somsen C, Yawny A, Dlouhy A, Eggeler G. Elementary martensitic transformation processes in Ni-rich NiTi single crystals with Ni₄Ti₃ precipitates // Acta Materialia, – 2006, – V. 54, – P. 3525–3542. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2006.03.036>
- 106 Dlouhy A, Bojda O, Somsen C, Eggeler G. Conventional and in-situ transmission electron microscopy investigations into multistage martensitic transformations in Ni-rich NiTi

shape memory alloys // Materials Science and Engineering A, – 2008, – V. 481–482, – P. 409–413.
<https://doi.org/10.1016/j.msea.2007.04.123>

107 Fan G, Chen W, Yang S, Zhu J, Ren X B, Otsuka K. Origin of abnormal multi-stage martensitic transformation behavior in aged Ni-rich Ti–Ni shape memory alloys // Acta Materialia, – 2004, – V. 52, – P. 4351-4362. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2004.06.002>

108 Kuang C. H., Chien C., Wu S. K. Multistage martensitic transformation in high temperature aged Ti48Ni52 shape memory alloy // Intermetallics. – 2015. – V. 67. – P. 12-18.
<https://doi.org/10.1016/j.intermet.2015.07.012>

109 Bataillard L, Bidaux J E, Gotthardt R. Interaction between microstructure and multiple-step transformation in binary NiTi alloys using in-situ transmission electron microscopy observations // Philosophical Magazine A, – 1998, – V. 78, – P. 327-344.
<https://doi.org/10.1080/01418619808241907>

110 Allafi K J, Ren X, Eggeler G. The mechanism of multistage martensitic transformations in aged Ni-rich NiTi shape memory alloys // Acta Materialia, – 2002, – V. 50, – P. 793–803. [https://doi.org/10.1016/S1359-6454\(01\)00385-8](https://doi.org/10.1016/S1359-6454(01)00385-8)

111 Radi A., Khalil-Allafi, Etminanfar M.R., Pourbabak S., Schryvers D., Amin-Ahmadi B. Influence of stress aging process on variants of nano-Ni₄Ti₃ precipitates and martensitic transformation temperatures in NiTi shape memory alloy // Materials & Design. – 2018. – V. 142. – P. 93-100. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2018.01.024>

112 Karelin R., Komarov V., Khmelevskaya I., Cherkasov V., Andreev A., Yusupov V., Prokoshkin S. Effect of equal channel angular pressing in core-shell mode on the structure and properties of nickel-enriched titanium nickelide shape memory alloy // Journal of Alloys and Compounds. – 2025. – V.1044, – P. 184590. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2025.184590>

113 Kuranova N. N., Gunderov D.V., Uksusnikov A.N., Luk`yanov A.V., Yurchenko L.I., Prokof`ev E.A., Pushin V.G., Valiev R.Z. Effect of heat treatment on the structural and phase transformations and mechanical properties of TiNi alloy subjected to severe plastic deformation by torsion // The Physics of Metals and Metallography. – 2009. – V. 108. №. 6. – P. 556-568.
<https://doi.org/10.1134/S0031918X09120060>

114 Kolobova A. Y., Ryklina E.P., Prokoshkin S.D., Inaekyan K.E., Brailovskii V. Study of the evolution of the structure and kinetics of martensitic transformations in a titanium nickelide upon isothermal annealing after hot helical rolling // Physics of Metals and Metallography. – 2018. – V. 119. №. 2. – P. 134-145. <https://doi.org/10.1134/S0031918X17120079>

115 V. Komarov, V. Cherkasov, R. Karelin, W. Cai, I. Khmelevskaya, V. Andreev, U. Prahl, V. Yusupov, C. Yang, S. Prokoshkin Dynamic and Post-Deformation Static Aging as an Integrated Approach to Thermomechanical Processing of TiNi Shape Memory Alloys // Journal

of Manufacturing and Materials Processing, 10(8) (2026), 278.
<https://doi.org/10.3390/jmmp10080278>

116 Komarov, V.S., Cherkasov, V.V., Karelin, R.D., A.A. Osokin, V.A. Andreev, I.Yu. Khmelevskaya, V.S. Yusupov, S.D. Prokoshkin Study of the Effect of Cold Deformation on the Structural-Phase State and Properties of Titanium Nickelide in Various Initial States. Inorg. Mater. Appl. Res. 17 (2026), 922–930. В. С. Комаров, В. В. Черкасов, Р. Д. Карелин, А. А. Осокин, В. А. Андреев, И. Ю. Хмелевская, В. С. Юсупов, С. Д. Прокошкин Исследование влияния холодной деформации на структурно-фазовое состояние и свойства никелида титана в различных исходных состояниях // ФХОМ, 6 (2025), 59-68.
<https://doi.org/10.1134/S2075113326700413>

117 Формирование структуры и функциональных свойств никелида титана на основе квазинепрерывной интенсивной пластической деформации в цикле Р.К.У.П. и ротационной ковко / Карелин Р.Д. // Канд. дисс. М.: НИТУ МИСиС, 2021. 129 с.

118 R. Karelin, V. Komarov, V. Cherkasov, I. Khmelevskaya, V. Andreev, V. Yusupov, S. Prokoshkin Structure and Properties of NiTi Shape Memory Alloy after Quasi-continuous E.C.A.P. in Various Aged States // Metals, 13(11) (2023), 1829.
<https://doi.org/10.3390/met13111829>

ПРИЛОЖЕНИЕ А

«УТВЕРЖДАЮ»

Генеральный директор

ООО «Промышленный центр МАТЭК-СПФ»

В.А. Андреев

«15» апреля 2026 года



АКТ

**Внедрения результата диссертационной работы Черкасова Владимира Владимировича
«Формирование структуры и комплекса свойств стареющего никелида титана в
результате термомеханической обработки с применением методов интенсивной
пластической деформации»**

Мы, нижеподписавшиеся представители ООО «Промышленный центр МАТЭК-СПФ», настоящим актом подтверждаем, что полученные в Диссертационном исследовании на соискание ученой степени кандидата технических наук Черкасова Владимира Владимировича результаты являются практически значимыми, а приведенные в нем рекомендации успешно реализованы в ООО «Промышленный центр МАТЭК-СПФ».

Выявленные по результатам работы закономерности формирования структурно-фазового состояния и комплекса свойств стареющего никелида титана в процессе пластической деформации при температурах протекания динамической полигонизации и старения, а также после холодной деформации в различном исходном состоянии, позволили оптимизировать режимы проведения термомеханической обработки никелида титана.

Предложенные режимы проведения пластической деформации были успешно апробированы и использованы для изготовления объемных заготовок стареющего никелида титана с повышенным уровнем механических и функциональных свойств.

Генеральный директор
ООО «Промышленный центр МАТЭК-СПФ»,
к.т.н., член-корр. Академии Медико-Технических наук

В.А. Андреев

Начальник производственного участка
ООО «Промышленный центр МАТЭК-СПФ»

Н.В. Якушевич

ПРИЛОЖЕНИЕ Б

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



ПАТЕНТ

НА ИЗОБРЕТЕНИЕ

№ 2841569

Способ получения объемных образцов никелида титана с нанокристаллической структурой

Патентообладатель: *Федеральное государственное автономное
образовательное учреждение высшего образования
"Национальный исследовательский технологический
университет "МИСИС" (RU)*

Авторы: *Черкасов Владимир Владимирович (RU), Карелин Роман
Дмитриевич (RU), Комаров Виктор Сергеевич (RU), Хмелевская
Ирина Юрьевна (RU), Андреев Владимир Александрович (RU),
Юсупов Владимир Сабитович (RU), Прокошкин Сергей
Дмитриевич (RU)*

Заявка № 2024125036

Приоритет изобретения 27 августа 2024 г.

Дата государственной регистрации
в Государственном реестре изобретений
Российской Федерации 09 июня 2025 г.

Срок действия исключительного права
на изобретение истекает 27 августа 2044 г.

*Руководитель Федеральной службы
по интеллектуальной собственности*

Ю.С. Зубов



ПРИЛОЖЕНИЕ В



СВИДЕТЕЛЬСТВО О РЕГИСТРАЦИИ НОУ-ХАУ

На основании «Положения о правовой охране секретов производства (ноу-хау) НИТУ МИСИС, утвержденного ректором «15» декабря 2015 г., проведена регистрация секрета производства (ноу-хау), созданного в ходе выполнения Государственного задания FSME-2023-0006 от 18.01.2023:

Способ комбинированной термомеханической обработки никелида титана для повышения твердости

Правообладатель: *федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС»*

Авторы: Черкасов Владимир Владимирович,
Комаров Виктор Сергеевич,
Карелин Роман Дмитриевич,
Хмелевская Ирина Юрьевна,
Прокошкин Сергей Дмитриевич

Зарегистрировано в Депозитарии ноу-хау НИТУ МИСИС
№ 05-787-2024 ОИС от «27» июня 2024г



Проректор по науке и инновациям

 /М.Р. Филонов/

ПРИЛОЖЕНИЕ Г



СВИДЕТЕЛЬСТВО О РЕГИСТРАЦИИ НОУ-ХАУ

На основании «Положения о правовой охране секретов производства (ноу-хау) НИТУ МИСИС, утвержденного ректором «15» декабря 2015 г., проведена регистрация секрета производства (ноу-хау), созданного в ходе выполнения Государственного задания FSME-2023-0006 от 18.01.2023:

Способ повышения прочностных характеристик СПФ TiNi путем воздействия комбинированной термомеханической обработки

Правообладатель: *федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС»*

Авторы: Черкасов Владимир Владимирович,
Комаров Виктор Сергеевич
Хмелевская Ирина Юрьевна,
Карелин Роман Дмитриевич

Зарегистрировано в Депозитарии ноу-хау НИТУ МИСИС
№ 16-787-2025 ОИС от «13» ноября 2025г



Проректор по науке и инновациям

 /М.Р. Филонов/

ПРИЛОЖЕНИЕ Д



МИСИС
УНИВЕРСИТЕТ
НАУКИ И ТЕХНОЛОГИЙ

СВИДЕТЕЛЬСТВО О РЕГИСТРАЦИИ НОУ-ХАУ

На основании «Положения о правовой охране секретов производства (ноу-хау) НИТУ МИСИС, утвержденного ректором «15» декабря 2015 г., проведена регистрация секрета производства (ноу-хау), созданного в ходе выполнения Государственного задания FSME-2023-0006 от 18.01.2023:

Способ повышения комплекса свойств заэквипомного сплава на основе никелида титана по схеме РКУП в оболочке

Правообладатель: *федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС»*

Авторы: **Карелин Роман Дмитриевич,
Черкасов Владимир Владимирович,
Хмелевская Ирина Юрьевна,
Комаров Виктор Сергеевич**

Зарегистрировано в Депозитарии ноу-хау НИТУ МИСИС
№ 15-787-2025 ОИС от “ 13” ноября 2025г



Проректор по науке и инновациям

/М.Р.Филонов/