

На правах рукописи

ПОЛЯКОВА КРИСТИНА АЛЕКСАНДРОВНА

**ФОРМИРОВАНИЕ ФАЗЫ Ti_3Ni_4 , СТАДИЙНОСТЬ МАРТЕНСИТНЫХ
ПРЕВРАЩЕНИЙ И ЭФФЕКТЫ ПАМЯТИ ФОРМЫ В СПЛАВЕ Ti–Ni С ШИРОКИМ
ДИАПАЗОНОМ РАЗМЕРОВ ЗЕРНА**

Специальность 05.16.01 – «Металловедение и термическая обработка металлов и сплавов»

Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук

Научный руководитель: кандидат технических наук, доцент Е.П. Рыклина

Научный консультант: доктор физико-математических наук, профессор С.Д. Прокошкин

СОДЕРЖАНИЕ

Введение	3
Глава 1 Аналитический обзор литературы	10
1.1 Особенности структурообразования и фазовых превращений в стареющих сплавах с памятью формы на основе никелида титана	10
1.2 Влияние структуры и температурно-деформационных параметров при наведении ЭПФ на реализацию функциональных характеристик.....	24
Глава 2 Материалы и методы исследования	35
2.1 Исследованный сплав и его обработка.....	35
2.2 Методики исследований и испытаний	37
2.2.1 Просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ).....	37
2.2.2 Растровая электронная микроскопия (РЭМ)	38
2.2.3 Энергодисперсионный анализ (ЭДА).....	38
2.2.4 Дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК)	38
2.2.5 Количественный структурно-фазовый анализ	39
2.2.6 Статические испытания для определения функциональных свойств	43
Глава 3 Структурообразование и мартенситные превращения в сплаве Ti–50,7 ат.%Ni в результате последеформационного отжига и старения	49
3.1 Электронномикроскопическое исследование структуры сплава Ti-50,7 ат.%Ni, подвергнутого ТМО по разным режимам	49
3.2 Исследование стадийности мартенситных превращений	71
Глава 4 Влияние режимов ТМО и структуры на функциональные свойства Ti–50,7 ат.%Ni.....	81
Глава 5 Разработка технологии термомеханической обработки медицинского устройства – якорной клипсы с эффектом памяти формы для фиксации кишечного стента	101
Выводы	111
Список использованных источников.....	114

Введение

Сплавы с памятью формы (СПФ) на основе никелида титана получили широкую известность благодаря уникальному сочетанию их функциональных и механических свойств, обеспечивающему их эффективное практическое применение в медицинской и другой технике. При работе изделий из СПФ наиболее важными являются следующие функциональные характеристики: температурный интервал восстановления формы (ТИВФ), максимальная обратимая деформация, максимальная полностью обратимая деформация, степень восстановления формы, аналогичные характеристики обратимого эффекта памяти формы (ЭПФ) и сверхупругости (псевдоупругости) [1–6].

Применение термической и термомеханической обработки с заключительным последеформационным отжигом (ПДО) или старением позволяет воздействовать на структуру и фазовые превращения и тем самым прецизионно регулировать функциональные свойства никелида титана в широких пределах. Дополнительным мощным инструментом управления функциональными свойствами является использование различных температурно-деформационных схем наведения ЭПФ при варьировании исходного структурного и фазового состояния [7–14].

Знание этих закономерностей служит основой достижения рекордных или заданных значений характеристик формовосстановления никелида титана.

В сплавах Ti–Ni с содержанием никеля выше эквиатомного при отжиге в интервале температур 250 – 500 °C протекает процесс старения с выделением фазы Ti_3Ni_4 , который сопровождается обеднением B2-матрицы никелем. На размер и характер распределения частиц оказывают влияние разные факторы, которые были изучены в работах [15–25]: концентрация никеля в твердом растворе, исходное состояние материала, температура и время старения, наличие дефектов кристаллической решетки, атмосфера, в которой проводится термообработка.

Влияние температуры и времени изотермического отжига на размер, морфологию и распределение частиц фазы Ti_3Ni_4 и последующие мартенситные превращения изучено в ряде работ [16,22,24,26–33], однако результаты,

полученные разными исследовательскими группами, часто не согласуются между собой. Причиной этого является изучение микроструктуры выделений фазы Ti_3Ni_4 при одном размере зерна в разных сплавах разного состава, либо исследование влияния размера зерна на калориметрические эффекты без изучения микроструктуры [16,23,29,34,35]. Следует особо отметить, что в опубликованных работах использовали широкий диапазон температур 250–500 °С при варьировании времени выдержки. Вместе с тем известно, что наиболее интенсивно старение происходит в интервале температур от 400 до 450 °С. Таким образом, результаты, полученные разными авторами, с трудом поддаются обобщению, и на их основе проследить закономерности влияния размера зерна В2–аустенита на микроструктуру, формирующуюся в результате старения и стадийность мартенситных превращений не представляется возможным.

Анализ этих публикаций позволяет также заключить, что такой важный фактор как размер рекристаллизованного зерна В2–аустенита, до настоящего времени оставался за рамками интересов исследований. Между тем, на основании анализа результатов калориметрических исследований сплавов [24,34,35] было высказано предположение, что размер зерна может влиять на микроструктуру, формирующуюся в процессе старения. Авторы указанных работ полагают, что это влияние должно заключаться в уменьшении объемной доли внутренней области центра зерна с более крупными частицами и низкой плотностью распределения и одновременном увеличении доли приграничных областей с мелкодисперсными частицами и высокой плотностью распределения. Концентрация же частиц в приграничных объемах и в центре зерна не зависит от размера зерна. Однако эти предположения не подкреплены исследованиями микроструктуры.

В то же время в обзоре [15], подчеркивалось, что проведение исследований влияния размера зерна на характер распределения частиц фазы Ti_3Ni_4 и эволюцию мартенситных превращений актуально и необходимо. Очевидно, что проведение таких исследований принципиально важно. Следует отметить, что ко времени этой публикации настоящее исследование было практически завершено.

Таким образом, стала очевидной принципиальная важность и актуальность проведения исследования, позволяющего установить связь размера

рекристаллизованного зерна с микроструктурой, выделяющейся при старении фазы, калориметрическими эффектами мартенситных превращений и функциональным откликом материала.

А для того, чтобы получить полное представление о влиянии размера зерна на микроструктуру, выделяющейся фазы, стадийность мартенситных превращений и характеристики формовосстановления необходимо было провести соответствующее систематическое исследование на одном сплаве с содержанием никеля выше эквивалентного в широком диапазоне размера зерна В2-аустенита от нано- до микрометрового, в условиях старения различной продолжительности.

Изложенные предпосылки позволили сформулировать цель работы: изучить особенности влияния величины структурных элементов (зерен/субзерен) термически и термомеханически обработанного стареющего сплава Ti–Ni на характер распределения, размер и морфологию частиц фазы Ti_3Ni_4 , выделяющейся при старении, стадийность мартенситных превращений и эффекты памяти формы.

Для реализации поставленной цели работы были определены следующие задачи:

1. Провести термомеханическую обработку сплава Ti–50,7 ат. %Ni, включающую истинную деформацию $\epsilon=0,6$ и последеформационный отжиг для получения разных структурных состояний, по режимам:
 - 430 °С, 1, 3, 10 ч для получения смешанной структуры В2-аустенита, состоящей из зерен и субзерен с размерами в нанометровом диапазоне;
 - рекристаллизационный отжиг в интервале температуры 600–800 °С для получения структуры с разным размером зерна;
 - последующее изотермическое старение при 430 °С, 1, 3 и 10 ч для получения микроструктуры с разным размером и морфологией частиц фазы Ti_3Ni_4 .
2. Методом дифференциальной сканирующей калориметрии определить характеристические температуры превращений после различных режимов обработки и на основании полученных результатов выбрать термомеханические условия наведения эффектов памяти формы.
3. Методом электронномикроскопического анализа провести сравнительное исследование:

- микроструктуры, формирующейся в результате ТМО с последеформационным изотермическим отжигом;
 - микроструктуры в сплаве с разным размером рекристаллизованного зерна В2–аустенита после изотермического старения.
4. Методом энергодисперсионного анализа оценить распределение титана и никеля в сечении зерна.
 5. Методом дифференциальной сканирующей калориметрии исследовать стадийность мартенситных превращений в сплаве с разным размером рекристаллизованного зерна В2–аустенита и разной структурой выделений.
 6. Провести сравнительное исследование функционального отклика сплава Ti–50,7 ат.%Ni с разным размером рекристаллизованного зерна В2–аустенита и разной структурой выделений.
 7. Использовать полученные результаты при разработке технологии термомеханической обработки и наведения эффектов памяти формы в оригинальном устройстве – якорной клипсе для фиксации кишечного стента при эндоскопическом доступе с целью придания изделию требуемых функциональных свойств.

Научная новизна работы заключается в следующем:

1. Установлены закономерности влияния размера рекристаллизованного зерна В2–аустенита стареющего сплава Ti–Ni на морфологию, размеры и распределение частиц фазы Ti_3Ni_4 , формирующейся в процессе изотермического старения.
2. Установлены закономерности влияния структуры выделений, формирующихся в процессе изотермического старения в рекристаллизованном зерне В2–аустенита разного размера, на стадийность мартенситных превращений. Определены условия изменения стадийности мартенситных превращений, связанные с эволюцией структуры и увеличением продолжительности старения.
3. Выявлены особенности функциональных характеристик стареющего сплава Ti–Ni с разными размером рекристаллизованного зерна, размером, морфологией и характером распределения частиц фазы Ti_3Ni_4 .

4. Выявлены особенности влияния размера структурных элементов смешанной нанозеренной/наносубзеренной структуры, а также размера зерна В2–аустенита в рекристаллизованной структуре на функциональные характеристики формовосстановления сплава Ti–Ni.

Теоретическая и практическая значимость работы заключается в следующем:

1. Установленные закономерности структурообразования при термомеханической обработке и изотермическом старении заэквиатомных сплавов Ti–Ni, а также варьирование величины наводимой деформации позволяют осуществлять прецизионное регулирование функциональных характеристик заготовок и интеллектуальных устройств конкретных элементов с эффектом памяти формы в широком диапазоне в соответствии с поставленной задачей.
2. Показано, что в случае мелкозернистой рекристаллизованной структуры проводить дополнительное старение для улучшения комплекса функциональных характеристик не требуется; в случае крупнозернистой структуры дополнительное старение для этой цели необходимо.
3. Результаты работы использованы при разработке технологии термомеханической обработки якорной клипсы с эффектом памяти формы для фиксации кишечного стента с помощью эндоскопического доступа.
4. Предложенные оптимальные режимы ТМО СПФ Ti–Ni использованы при изготовлении проволоки для медицинских изделий в ООО «Промышленный центр МАТЭК СПФ» (Акт о применении результатов представлен в Приложении А).

Методология и методы исследования

Для исследования применяли комплекс современных методов анализа структуры и фазовых превращений, включающий просвечивающую электронную микроскопию, растровую электронную микроскопию, энергодисперсионный анализ, дифференциальную сканирующую калориметрию; проводили

функциональные термомеханические испытания в диапазоне высоких значений полной наводимой деформации. При обработке экспериментальных данных использовали статистические методы.

Положения, выносимые на защиту:

1. Закономерности формирования структурного состояния сплава Ti–50,7 ат.%Ni в результате термомеханической обработки и последующего старения при изотермическом отжиге, формирующей структурные элементы В2–аустенита с размером в диапазоне от 30 нм до 15 мкм.
2. Результаты статистического анализа размеров структурных элементов В2–аустенита и размерно–морфологических характеристик частиц фазы Ti_3Ni_4 , выделяющейся при старении сплава Ti–Ni после разных обработок.
3. Особенности изменения стадийности мартенситных превращений в сплаве Ti–Ni после рекристаллизационного и дополнительного изотермического старения. Закономерности влияния микроструктуры, формирующейся в структуре с разным размером рекристаллизованного зерна В2–аустенита, на стадийность мартенситных превращений.
4. Экспериментальные данные, характеризующие функциональные свойства сплава Ti–50,7 ат.%Ni с разной микроструктурой.
5. Функциональные характеристики разработанной якорной клипсы с эффектом памяти формы для фиксации кишечного стента при эндоскопическом доступе.

Степень достоверности полученных результатов обеспечена комплексным подходом к решению поставленных задач, основанным на применении современных взаимодополняющих методов исследований, оборудования и статистической обработкой экспериментальных данных. Достоверность теоретических положений подтверждена сравнением их с результатами экспериментальных исследований, а также с данными из отечественных и зарубежных научных источников.

Апробация работы

Основные результаты работы были представлены и обсуждены на следующих научных конференциях: Европейский конгресс и выставка по перспективным материалам и технологиям EUROMAT 2017 (Греция, 2017); Международная конференция «Фазовые превращения и прочность кристаллов» (Черноголовка, 2014, 2016); Научно–технический семинар «Бернштейновские чтения по термомеханической обработке металлических материалов» (Москва, 2014, 2016); Вторая международная конференция «Сплавы с эффектом памяти формы» к 85–летию со дня рождения В.А. Лихачева (Санкт–Петербург, 2016); XXII Петербургские чтения по проблемам прочности к 110–летию со дня рождения академика С.Н. Журкова и 85–летию со дня рождения профессора В.А. Лихачева. (Санкт–Петербург, 2016); Евразийская научно–практическая конференция «Прочность неоднородных структур» ПРОСТ (Москва, 2014, 2016); V Международная конференция с элементами научной школы для молодежи «Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества (Суздаль, 2014); Международный научно–технический конгресс ОМД–2014, «Фундаментальные проблемы. Инновационные материалы и технологии» (Москва, 2014).

Работа выполнялась в соответствии с тематическими планами НИОКР университета по ряду проектов, в том числе:

–Федеральная целевая программа «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014–2020 годы» № 14.575.21.0094 «Разработка методов получения адаптивных композиционных наноматериалов на основе обладающего свойствами памяти формы нитинола медицинского и общетехнического назначения» (2014–2016 гг.)

– Государственное задание Минобрнауки РФ №11.1495.2017/ПЧ «Разработка технологических основ получения объемных наноструктурных полуфабрикатов сплавов Ti-Ni с повышенными свойствами памяти формы методами квазинепрерывной интенсивной деформации» (2017–2019 гг.)

Глава 1 Аналитический обзор литературы

1.1 Особенности структурообразования и фазовых превращений в стареющих сплавах с памятью формы на основе никелида титана

Особенности структурообразования при старении сплавов на основе Ti–Ni изучены достаточно полно [13,24,28,29,31,34–45].

При нагреве сплавов с ЭПФ на основе никелида титана с содержанием никеля выше эквиатомного в интервале температур 250–500 °С происходит выделение избыточной фазы Ti_3Ni_4 [46–53]; в сплаве Ti – 50,7 ат. %Ni этот процесс наиболее интенсивно протекает в интервале температур 400–450 °С, [54,55], который был определен при использовании различных методик.

Старение в указанном температурном интервале, которое определяется также и временем выдержки, оказывает дестабилизирующее воздействие на аустенит, что проявляется в радикальном обеднении матрицы никелем и приближением ее состава к стехиометрическому [26,27,56,57].

Наличие выделений фазы Ti_3Ni_4 сопровождается проявлением двух эффектов: (1) обеднение матрицы никелем, что способствует образованию R-фазы и B19' мартенсита; (2) искажение решетки вокруг частиц, что способствует образованию R-фазы и подавлению B19' мартенситного превращения.

Конкуренция между вышеупомянутыми эффектами, на которые существенно влияют размер и распределение частиц Ti_3Ni_4 , определяет температуру превращения.

Так, образования крупных частиц фазы Ti_3Ni_4 вызывают бóльшее интенсивное истощение матрицы и меньшее искажение решетки (и даже потерю когерентности с матрицей) и, следовательно, повышение температуры мартенситного превращения. Но присутствие мелких частиц фазы, как правило, подавляет B19' мартенситное превращение [32,33].

Размер и характер распределения частиц фазы Ti_3Ni_4 , и как следствие, стадийность мартенситного превращения определяются различными факторами, такими как:

- (1) Концентрация Ni в сплаве. При высоком содержании Ni происходит выделение мелкодисперсных частиц фазы Ti_3Ni_4 , наиболее интенсивнее в приграничных зонах зерна, но при этом с явной тенденцией к гомогенному распределению по всему объему.
- (2) Температура старения. Термодинамика выделения частиц сильно зависит от температуры старения [58]: чем выше температура старения, тем больше скорость роста частиц. Фазовое равновесие между B2-фазой и фазой Ti_3Ni_4 определяется температурой старения. Объемная доля Ti_3Ni_4 уменьшается с увеличением температуры старения. Поэтому температура старения может существенно влиять на микроструктуру; и при разных температурах старения наблюдаются различные последовательности мартенситных превращений [18–20].
- (3) Время старения. Время старения при неизменной температуре в основном влияет на размер частиц. Много исследований было проведено для определения зависимости многоступенчатых мартенситных превращений от времени старения [16,22–24].
- (4) Величина деформации и дефекты кристаллической решетки. Наличие дефектов решетки также способствует образованию фазы Ti_3Ni_4 . Высокая плотность дислокаций после деформации приводит к гомогенному распределению частиц после старения и, как следствие, исчезновению многоступенчатого мартенситного превращения. Двухступенчатое мартенситное превращение часто наблюдается в деформированных обогащенных никелем сплавах Ti-Ni после отжига при различных температурах [59–60].
- (5) Чистота сплавов. При наличии примесей в одинаковых по основному составу сплавах могут наблюдаться различные мартенситные превращения.
- (6) Атмосфера термообработки. Атмосфера, в которой проводится термообработка, может влиять на структуру границы зерна и соответственно на выделения частиц в приграничной зоне [41]. Наличие многоступенчатых

мартенситных превращений может быть следствием окисления при термообработке [41,61].

(7) Размер зерна. Наличие границ зерен благоприятно влияет на процесс выделения частиц, в результате чего высокая плотность частиц по границе зерна больше, чем в теле зерна.

Многоступенчатые мартенситные превращения наблюдаются в материале с крупным размером зерна (несколько десятков микрон), и отсутствуют в образцах с мелким зерном около 2 мкм [32,34,35]. Причиной этого явления может быть более высокая плотность частиц в приграничных зонах.

В зависимости от разных факторов характер выделения частиц фазы Ti_3Ni_4 , может быть как гомогенным, так и гетерогенным. Гомогенное распределение наблюдали японские авторы начиная с 1982 года [62– 68].

В монографиях [38, 39] было показано, что гомогенный характер распределения частиц в сплаве $Ti-51 \text{ ат.}\% Ni$ сохраняется при непродолжительном отжиге 425 °С, 2 ч и 500 °С в течение 0,5–2 ч и сменяется на гетерогенный при увеличении времени отжига до 5 ч: при этом частицы фазы Ti_3Ni_4 выделяются преимущественно у границ и субграниц зерен, дислокациях, включениях оксидов.

Несколько позже в работе [40] аналогичный результат был получен при отжиге 400 и 600 °С горячедеформированного сплава $Ti-50,5 \text{ ат.}\%Ni$. Авторы полагают, что характер распределения частиц определяется плотностью распределения дефектов. В отожженном и состаренном материале частицы фазы Ti_3Ni_4 выделяются преимущественно у границ зерен, и вокруг частиц Ti_2Ni , когда пересыщенная матрица свободна от дефектов.

Гетерогенный характер выделений фазы Ti_3Ni_4 в сплаве $Ti_{49}Ni_{51}$ впервые был описан в статье В.И. Зельдовича и В.Г. Пушина [36] с соавторами в 1994 г. и затем несколько позже в работе Треппмана и Хорнбогена [37].

В работе [69] было показано, что размер частиц и, как следствие, наличие или отсутствие их когерентной связи с B2–матрицей оказывают влияние на характер мартенситных превращений. Так при размере частиц Ti_3Ni_4 в сплаве $Ti-51 \text{ ат.}\%Ni$ (после старения при 500 °С) от 100 нм до 2 мкм мартенситные превращения проходят по схеме $B2 \rightarrow R \rightarrow B19'$. При дальнейшем их росте и

связанной с этим обеднением матрицы никелем при потере когерентной связи с B2-матрицей, поверхность крупных частиц Ti_3Ni_4 становится местом зарождения B19'-мартенсита [70] (рисунок 1) и мартенситное превращение в этом случае идет по схеме $B2 \rightarrow B19'$.

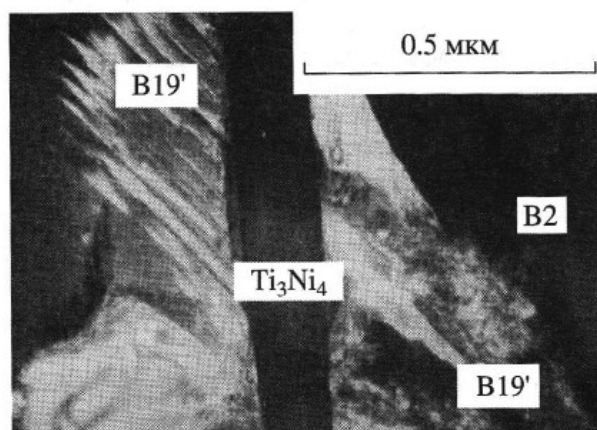


Рисунок 1 – Образование B19' мартенсита на крупных частицах Ti_3Ni_4 на сплаве Ti – 51 ат.% Ni [69]

Эти результаты не соответствуют, однако данным, полученным в работе [37] на сплаве Ti–50,8 ат.Ni %, где было показано, что частицы фазы Ti_3Ni_4 в рекристаллизованном зерне сохраняют частичную когерентность до размера 100 нм и теряют когерентность при размере 300 нм, а переход к схеме превращений $B2 \rightarrow B19'$ происходит при размере частиц 300 нм.

Такой же характер выделений наблюдали в работах [28,31] в сплаве Ti–50,7 ат.%Ni. Этот процесс является доминирующим после рекристаллизационного отжига и последующего старения при 500 °С в течение 1 ч в зерне размером 35 мкм.

Более продолжительная выдержка в течение 10 ч приводит к появлению выделений в теле зерна: при этом остаются довольно протяженные области свободные от частиц (рисунок 2). Эту особенность авторы объясняют повышенной концентрацией Ni у границ зерен в заэквивалентных сплавах, а также тем, что границы зерен являются энергетически выгодными зонами для выделения частиц с точки зрения уменьшения энергии на границе раздела фазы

Ti_3Ni_4 и матрицы. Многостадийность мартенситных превращений авторы объясняли только с точки зрения обеднения матрицы Ni. Вместе с тем они высказали предположение, что микроструктурная неоднородность в распределении частиц может быть ответственна за многостадийность мартенситных превращений (рисунок 3). Это подтверждается в работах [16, 23, 28, 29]. В зависимости от режимов старения могут наблюдаться трехступенчатые, в том числе два превращения B19' – мартенсита или два R – мартенсита, которые были широко исследованы в богатых Ni сплавах после высоких температур старения 400 – 550 °C [16,22,26,28,30] или более низких температур старения 200 – 350 °C [18,23,71] и четырехстадийные мартенситные превращения [17–19, 29 42, 72].

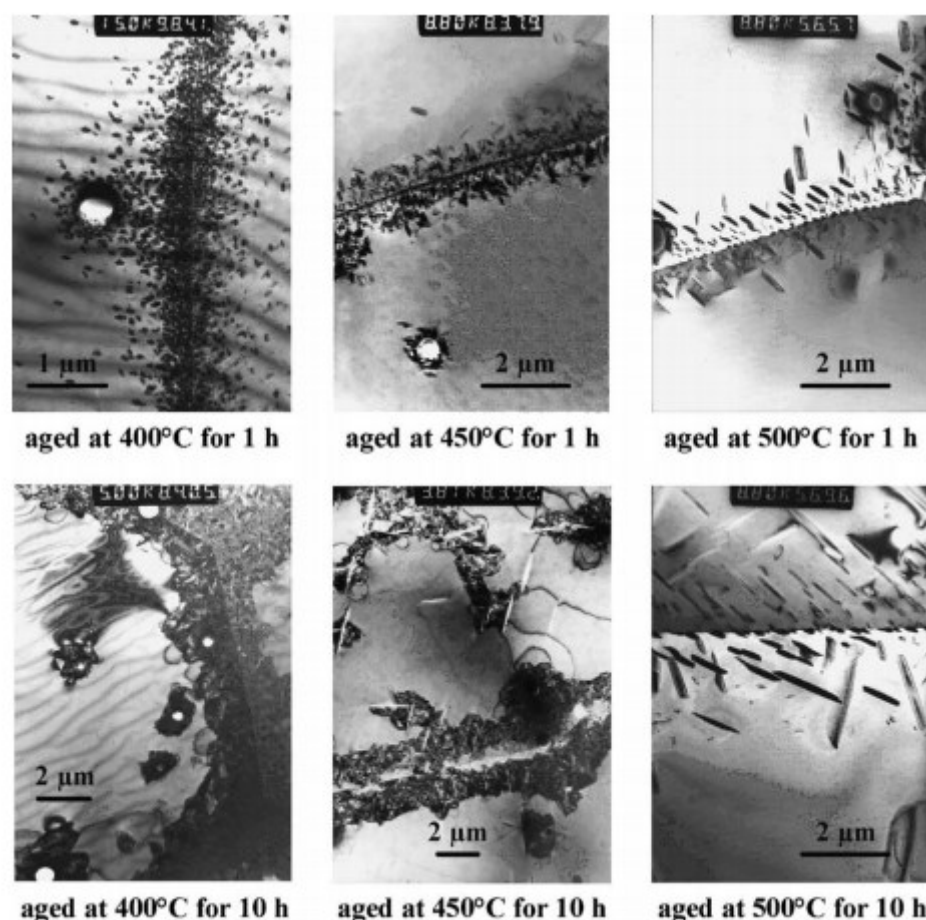


Рисунок 2 – Просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ) после старения при 400 °C, 450 °C и 500 °C, 1 – 10 ч [31]

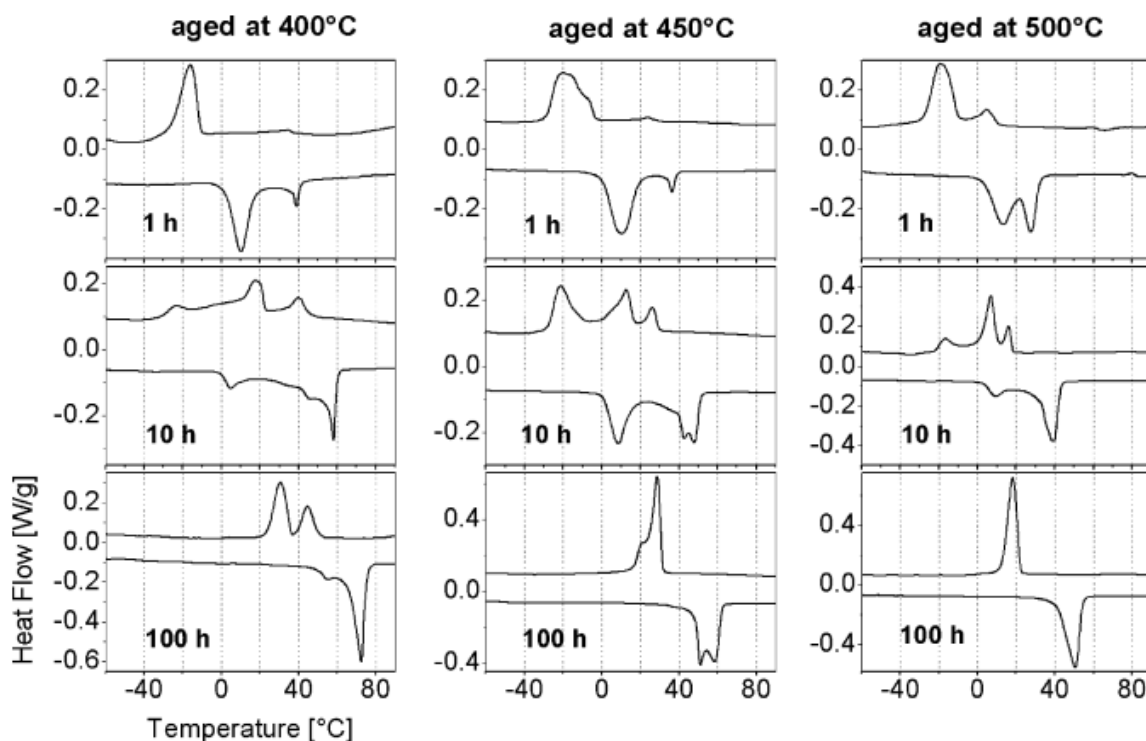


Рисунок 3 – Кривые ДСК после старения при 400 °С (слева), 450 °С (в центре), 500 °С (справа), в течение 1 ч (вверху), 10 ч (средний) и 100 ч (внизу) [31]

В 2006 г. в статье Нишиды с соавт. [41] при исследовании сплавов Ti–Ni с содержанием Ni в диапазоне 50,6–51,4% после рекристаллизационного отжига 1000 °С, 1 ч и последующего старения при 500 °С, 1 ч было установлено, что длина (диаметр) частиц фазы Ti_3Ni_4 в центре зерна в 2 раза больше, чем в приграничных областях, но это различие сводится к нулю в сплаве с максимальным содержанием никеля.

Эти исследования получили дальнейшее развитие в работе [42], в которой изучали 3D- размер, морфологию и распределение частиц в теле зерна в сплаве Ti–50,8 ат.%Ni с применением методики “slice-and-view”. На рисунке 4 а приведено 3D-изображение выделений фазы Ti_3Ni_4 в монокристалле; на рисунке 4 б – в поликристаллическом сплаве Ti–50,8 ат.%Ni после отжига при 1000 °С, в течение 1 часа и последующего старения при 500 °С в течение 1 ч.

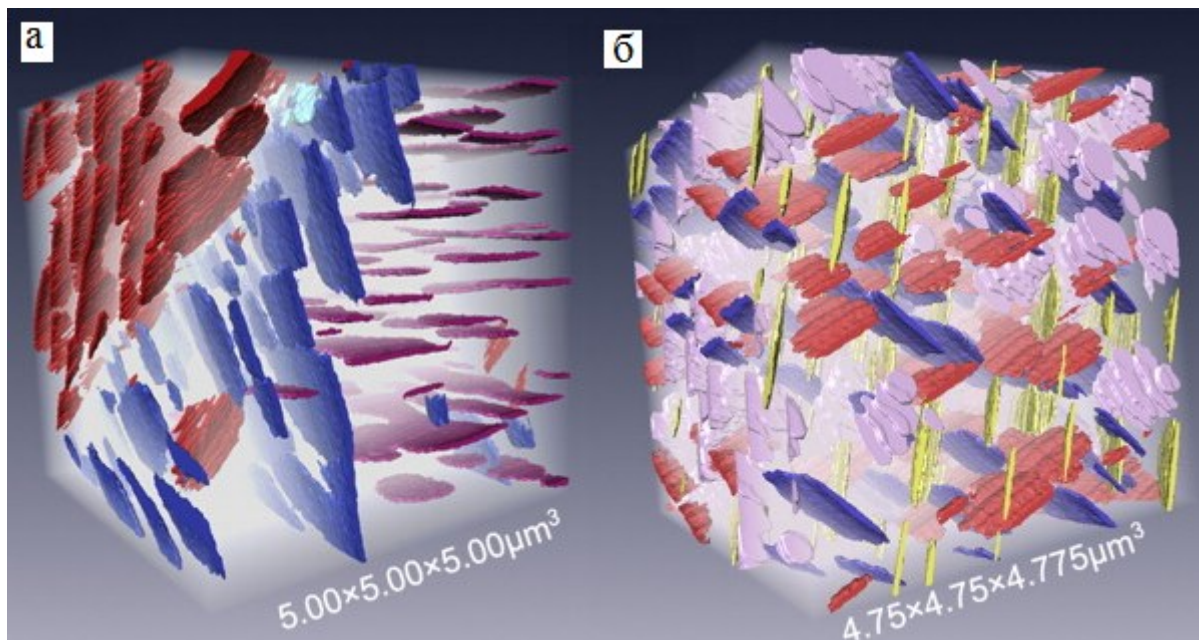


Рисунок 4 – 3D-изображение а) монокристалла Ti–51,0 ат.%Ni и б) внутренний объем в поликристалле сплава Ti–50,8 ат.%Ni [42]

В отличие от результатов, полученных в работах [28,31,57] после старения при температуре 500 °С, 1 ч, авторы [42] наблюдали гетерогенный характер распределения частиц, которые при этом занимают весь объем зерна: в приграничных областях они более мелкие и частота их распределения выше, чем в теле зерна, причем в середине зерна области, свободные от выделений отсутствуют, что не совпадает с результатами работ [28,31,57]. Многостадийные мартенситные превращения авторы трактуют исходя из наличия в зерне разных зон с разным размером и характером распределения частиц. Полученные результаты подтверждают закономерности, полученные в работе [23].

В 2005 г. в заэквипотенциальных сплавах с содержанием никеля 50,6 и 51,0 ат.% Ni было обнаружено аномальное двухстадийное R-превращение [16,23] за которым следует одностадийное мартенситное превращение $R \rightarrow B19'$, в структуре с размером зерна от 6 до 22 мкм. Сплав подвергали отжигу при 1000 °С, 1 ч с последующим старением при 250 °С, от 1 до 110 ч.

На рисунке 5 проиллюстрирован механизм происхождения двухстадийного R превращения и его связь с эволюцией микроструктуры в зависимости от времени старения в сплавах с разным содержанием никеля.

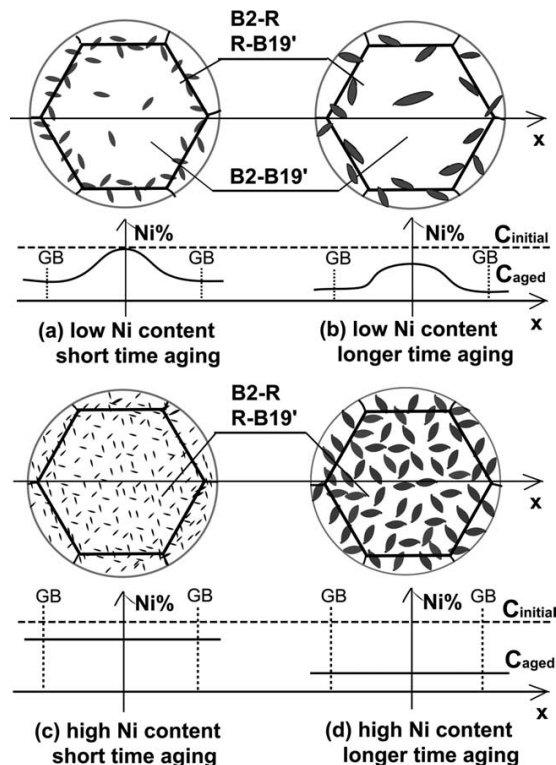


Рисунок 5 – Схематическое изображение эволюции микроструктуры сплава с низким содержанием никеля (a,b) и высоким содержанием никеля (c,d).

$C_{initial}$ и C_{aged} концентрация никеля после закалки и после старения соответственно.

R_s и M_s температура начала R- и B19'– превращения и соответственно.

GB – граница зерна [16]

Аномальный эффект двухстадийного R превращения, был исследован позже в работах [34,35] в сплаве Ti–50,8 ат.%Ni с разным размером рекристаллизационного зерна аустенита, подвергнутом рекристаллизационному отжигу и старению при 250 °C, 24 ч. В этих работах изучали влияние размера зерна на эволюцию структуры через стадийность мартенситных превращений. Морфологию и характер распределения частиц фазы Ti_3Ni_4 изучали только в структуре с размером зерна 1,7 мкм с гомогенным распределением частиц. С измельчением зерна доля первого B2→R1 превращения увеличивается, в то же время объемная доля второго B2→R2 превращения уменьшается.

В структуре с зерном 5,6 мкм идет нормальное одностадийное B2→R-превращение, а мартенситное превращение R→B19' подавляется (рисунок 6). Авторы высказывают предположение, что размер зерна может влиять на микроструктуру, формирующуюся в процессе старения, и это влияние должно

заключаться в уменьшении объемной доли центра зерна с более крупными частицами и низкой плотностью распределения и одновременном увеличении доли приграничных областей с мелкодисперсными частицами и высокой плотностью распределения (рисунок 7). При этом авторы полагают, что плотность (концентрация) частиц в приграничных объемах и в центре зерна не зависит от размера зерна. Однако эти предположения не подкреплены исследованиями микроструктуры.

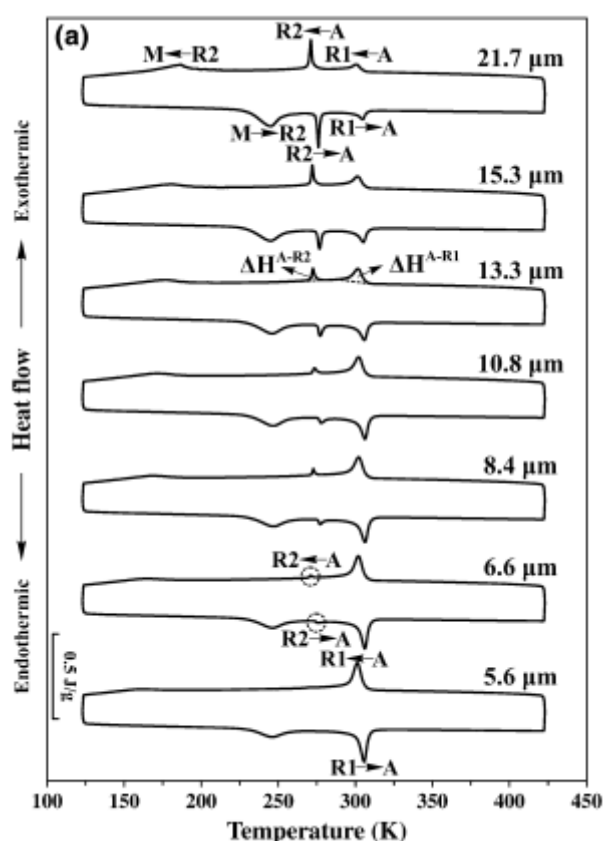


Рисунок 6 – Кривые ДСК сплава Ti–50,8 ат.% Ni после рекристаллизационного отжига с различным размером рекристаллизованного зерна [35]

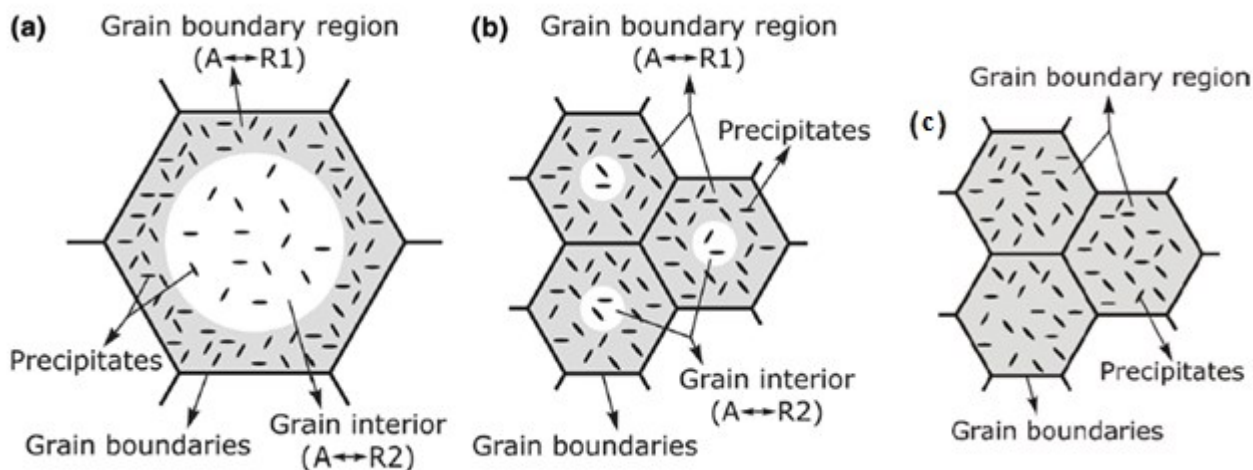


Рисунок 7 – Схематическое изображение распределения частиц в зернах разного размера а) 21,7 мкм; б) 5,6 мкм и в) 1,7 мкм [35]

Отдельного внимания заслуживают результаты работы [43], опубликованной в 2010 г., в которой авторы сообщают, что в нанокристаллической структуре сплава Ti–50,7 ат. %Ni с размером зерна аустенита меньше 200 нм выделений фазы Ti_3Ni_4 обнаружить не удалось. Однако эти данные были опровергнуты результатами, полученными на этом же сплаве авторами [13,45] при рентгеноструктурных исследованиях с использованием специальных условий съемки, а также в работе [45] при электронномикроскопических исследованиях.

В работе [29] при исследовании сплавов Ti–Ni с разным содержанием никеля выявлено, что в сплаве Ti–50,6 ат. %Ni частицы фазы выделяются по границам зерна и приграничных зонах, а в центре зерна визуализируются редкие единичные выделения (рисунок 8). В то же время в сплавах с бóльшим содержанием Ni (Ti–50,8 ат. %Ni и Ti–51,0 ат. %Ni) наблюдается гетерогенное распределение фазы по всему зерну, причем характер распределения в этих сплавах различается (рисунок 8). Статистические расчеты показали, что в сплаве Ti – 50,8 ат. % Ni размер частиц фазы Ti_3Ni_4 по границам, в промежуточных областях и в центре зерна составил около 100, 300 и 700 нм, соответственно.

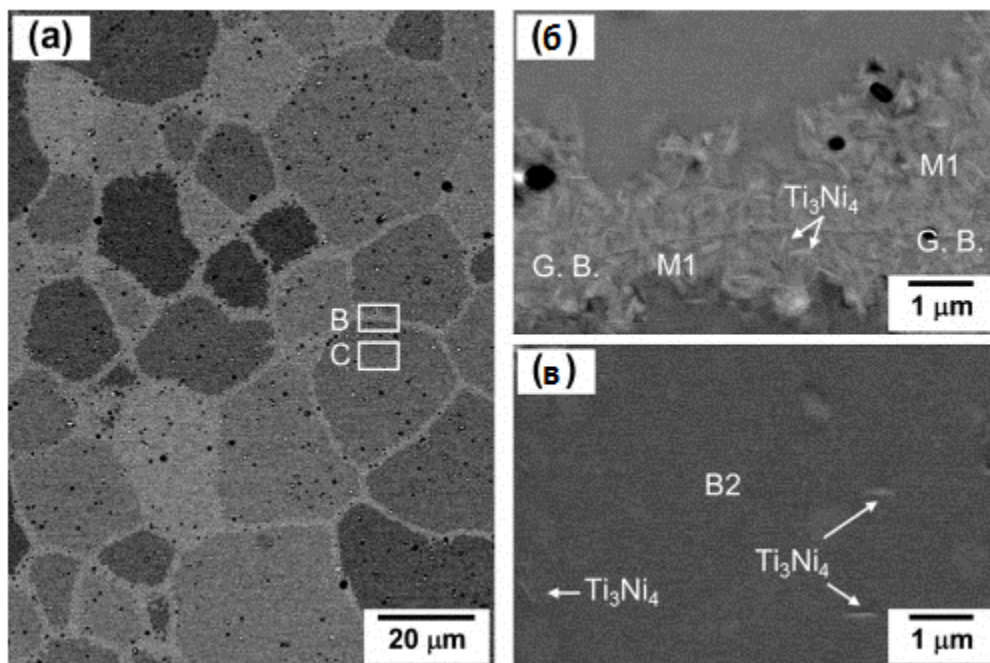


Рисунок 8 – (а) микроструктура сплава Ti–50,6 ат. % Ni после закалки при 950 °С, 1 ч и старения при 500 °С, 1 ч; (б и в) структура сплава, полученная из области В (граница зерна) и С (центр зерна) [29]

В сплаве Ti – 50,8 ат. % Ni размер частиц фазы Ti_3Ni_4 по границам, в промежуточных областях и в центре зерна составил около 100, 300 и 700 нм, соответственно (рисунок 9).

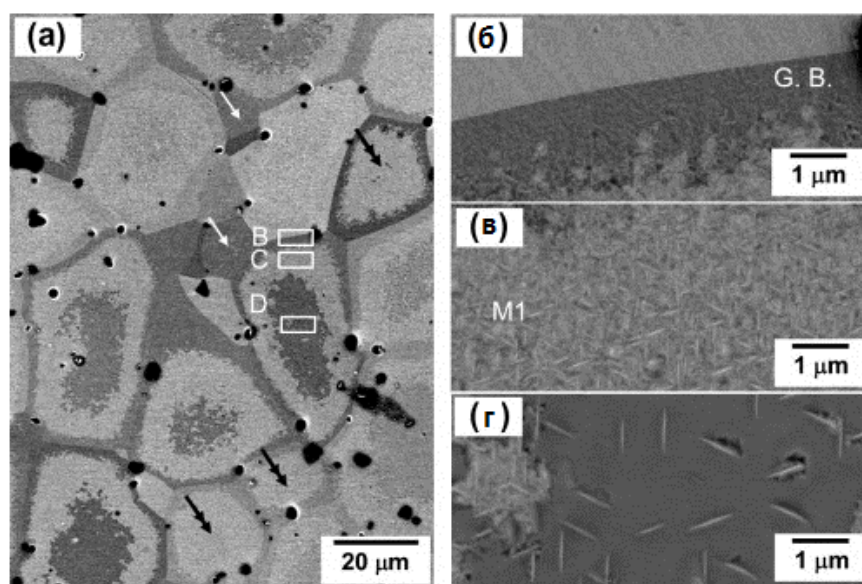


Рисунок 9 – Микроструктура сплава Ti-50,8 ат. % Ni после закалки при 950 °С, 1 ч и старения при 500 °С, 1 ч (а); (б-г) граница зерна, промежуточная область и центр зерна, соответственно [29]

Анализ полученных результатов позволил авторам представить схематическое изображение микроструктуры, получаемой в результате старения, а также последовательности прямого и обратного мартенситных превращений в исследуемых сплавах разного состава. Во всех трех исследуемых сплавах реализуется прямое трехступенчатое превращение, но последовательность этих превращений различна и определяется составом сплава (рисунок 10).

В сплаве Ti – 50,6 ат. % Ni промежуточное R-превращение идет в приграничных объемах, в сплаве Ti – 50,8 ат. % Ni в промежуточной области и в приграничных объемах, а в сплаве Ti – 51,0 ат. % Ni во всем объеме зерна.

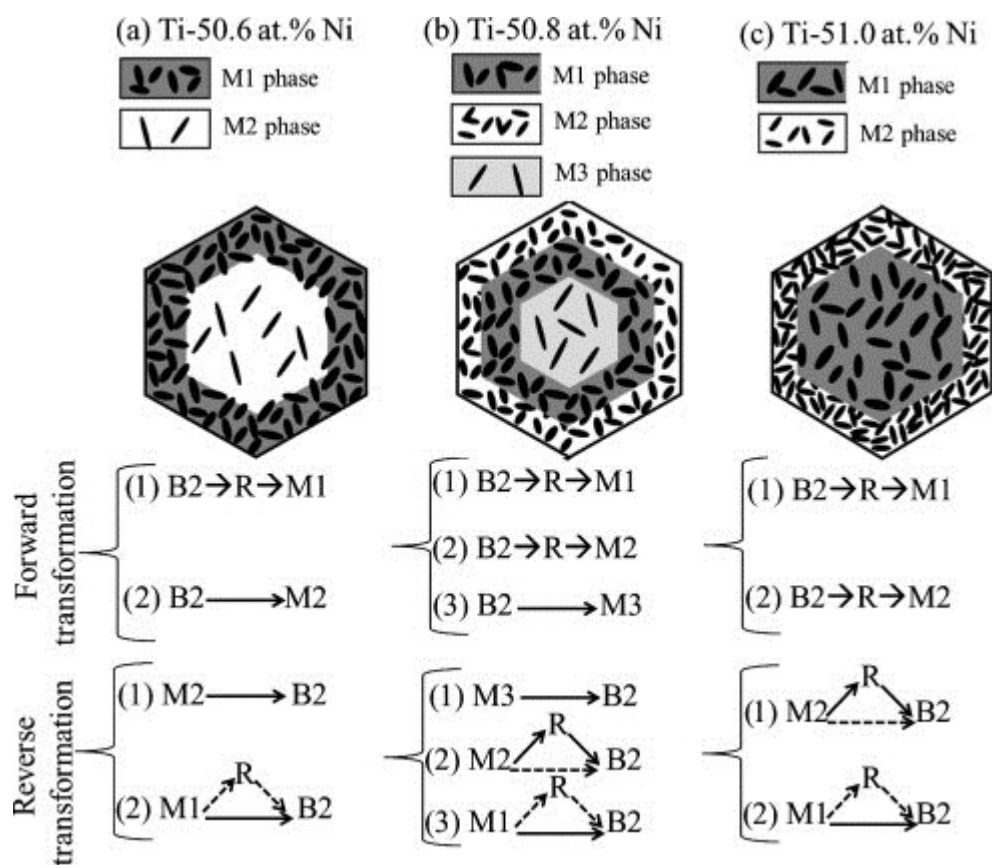


Рисунок 10 – Схематическое изображение микроструктуры и последовательность превращений в сплавах после закалки при 950 °С, 1 ч и старения при 500 °С, 1 ч: а) трехступенчатое превращение в Ti – 50,6 ат. % Ni;

б) четырехступенчатое превращение в Ti – 50,8 ат.% Ni; в) трехступенчатое превращение в Ti – 51,0 ат.% Ni [29]

Схематическая диаграмма, иллюстрирующая влияние концентрации никеля и температуры старения на микроструктуру и последовательность мартенситных

превращений приведена на рисунке 11. Диаграмма иллюстрирует, что различие в распределении частиц фазы Ti_3Ni_4 и их размеров обусловлено различием в степени пересыщения Ni в процессе старения.

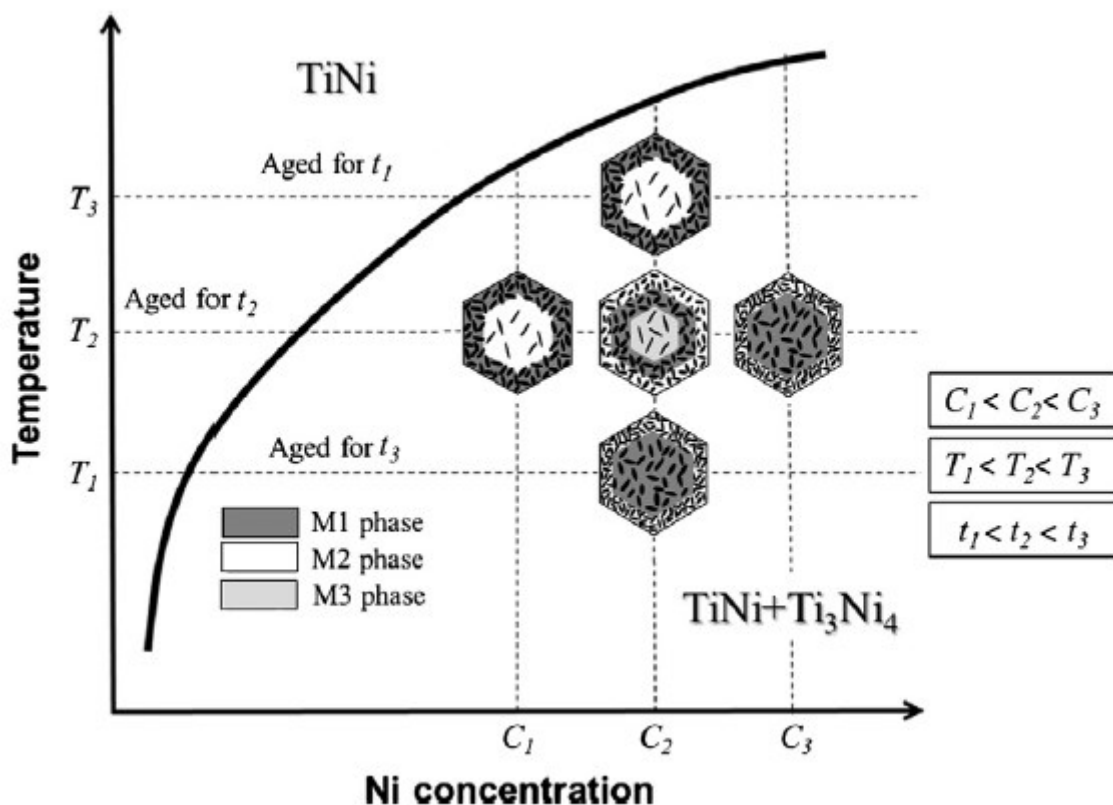


Рисунок 11 – Схематическое изображение влияния концентрации никеля и температуры старения на микроструктуру и последовательность протекания мартенситных превращений [29] C_1 – 50,6 ат.% Ni; C_2 – 50,8 ат.% Ni; C_3 – 51,0 ат.% Ni; T_1 – 475 °C; T_2 – 500 °C; T_3 – 525 °C; t_1 – 30 мин; t_2 – 1 час; t_3 – 4 часа;

В исследуемых сплавах с различной концентрацией Ni – C_1 , C_2 , C_3 , после старения при промежуточной температуре T_2 и времени старения t_2 наблюдаются три типа структуры с присущими им последовательностями превращений.

Изменения в микроструктуре зависят от степени пересыщения твердого раствора никелем. Когда температура старения увеличивается до T_3 степень пересыщения Ni уменьшается. Таким образом, структура, полученная в сплаве с составом C_1 , при температуре T_2 и выдержки t_2 идентична структуре сплава с составом C_2 при температуре старения T_3 и времени выдержки t_1 , где $C_1 < C_2$, $t_1 < t_2$.

Аналогично, микроструктура в сплаве с составом C_3 при температуре старения T_2 и времени выдержки t_2 идентична структуре сплава с составом C_2 при температуре T_1 и времени выдержки t_3 , где $C_3 > C_2$, $t_3 < t_2$.

Из анализа результатов опубликованных работ следует, что разные группы исследователей предлагают разную трактовку пиков мартенситных превращений [16,17,22,26,27,30,73], а также различное объяснение этих превращений.

Так, Morawiec и соавт. [73] объясняют наличие многоступенчатых мартенситных превращений неоднородным распределением дислокаций накопленных в процессе холодной деформации и старения; Bataillard и соавт. [30] предлагают объяснение многоступенчатых мартенситных превращений неоднородным распределением напряжений в B2-матрице вокруг когерентных частиц Ti_3Ni_4 ; Khalil-Allafi [26] и соавт. считают, что многоступенчатые мартенситные превращения могут быть следствием расслоения твердого раствора и наличие зон с разным содержанием никеля.

Наиболее убедительная версия была предложена в работе [29] Нишиды с соавторами, в которой на основании проведенных исследований «*in situ*» в сканирующем электронном микроскопе на заэквипотенциальных сплавах Ti–Ni с разным содержанием никеля было показано, что многостадийность мартенситных превращений является следствием наличия в зерне разных зон с разным размером и плотностью распределения частиц. Причем последовательность мартенситного превращения зависит от содержания никеля в B2-матрице.

Таким образом, можно констатировать, что хотя взаимосвязь микроструктуры, формирующейся в процессе старения и последовательности мартенситных превращений изучена и не вызывает сомнений, в то же время результаты, полученные разными группами авторов, не всегда согласуются между собой, и на их основании не представляется возможным судить о закономерности влияния размера зерна и микроструктуры, формирующейся в процессе изотермического старения, на стадийность мартенситных превращений.

Вместе с тем анализ этих результатов позволяет предположить, что размер рекристаллизованного зерна B2-аустенита действительно может оказывать влияние на характер выделений избыточной фазы в процессе старения, но этот вопрос

остается невыясненным и требует проведения исследований на одном сплаве заэквиатомного состава с разным размером рекристаллизованного зерна В2-аустенита, подвергнутого изотермическому старению разной продолжительности.

1.2 Влияние структуры и температурно-деформационных параметров при наведении ЭПФ на реализацию функциональных характеристик

При эксплуатации изделий из СПФ на основе никелида титана особо жёсткие требования предъявляются к характеристикам формовосстановления: температурному интервалу восстановления формы, величине обратимой деформации при проявлении одностороннего ЭПФ и обратимого ЭПФ (ОЭПФ), остаточной деформации. Эти функциональные свойства определяются рядом факторов: составом сплава, концентрацией твердого раствора и полями внутренних напряжений, генерируемых необратимыми дефектами кристаллической решетки, например, дислокационной субструктурой, создаваемой в ходе термомеханической обработки. Выделяющиеся при старении частицы избыточной фазы также являются источником полей внутренних напряжений. Эффективно управлять структурным состоянием СПФ позволяет термомеханическая обработка (ТМО). При варьировании величины накопленной деформации и температуры последеформационного отжига можно получить полный спектр структурных состояний исходной В2-фазы – В2-аустенита, и следует признать, что возможности управления структурой достаточно полно изучены [5, 7, 11 – 14, 39, 70, 74 – 84].

На следующем этапе при наведении ЭПФ и ОЭПФ на термомеханическую историю обработки материала накладываются разные условия и параметры деформации (ЭПФ и ОЭПФ возникает и реализуется после как минимум однократного деформирования материала). Используют разнообразные способы деформации: растяжение, сжатие, равноканальное угловое прессование, прокатку, волочение, кручение под давлением, изгиб. При этом акцентируют внимание на режимах термической обработки, а получаемую в результате ее структуру обычно

не учитывают. Влиянию морфологии фазы, выделяющейся при старении, на ЭПФ и ОЭПФ посвящены лишь отдельные публикации [32, 83, 85–89].

Для наведения ОЭПФ применяют различные способы, основанные на различных комбинациях температурно-механических воздействий.

Одним, из традиционно применяемых методов является растяжение массивных образцов [74, 81, 90, 91] и пружин [92 – 94]. Полученные разными авторами закономерности не согласуются между собой как по характеру эволюции параметров ЭПФ и ОЭПФ в зависимости от величины полной наводимой деформации, так и по их значениям. Максимальные величины обратимой деформации ЭПФ 7,2% и ОЭПФ 4,1% при температуре – 196 °С получены в работе [91] на сплаве Ti – 50,0 ат. % Ni, подвергнутом холодной прокатке с последующим отжигом при 665 °С, 30 мин, при полной наводимой деформации 15% и 13,3% соответственно. После деформации прокаткой [70,74,81] величина обратимой деформации и степень восстановления формы в 2 раза меньше, а величина ОЭПФ в 3 раза меньше, чем после растяжения на ту же степень. Авторы отмечают при этом, что если повышение степени деформации при растяжении с 7% до 16% сопровождается трехкратным увеличением значения ОЭПФ, достигая 1,6%, то при прокатке оно остается на уровне 0,6%. При растяжении пружин в работе [92] авторы сообщают о реализации величины ОЭПФ 27% в пружине из сплава Ti – 50,6 ат. % Ni. При этом для расчета деформации пружины авторы применили формулу для расчета деформации монолитного образца (прутка, проволоки и т.п.). При расчете деформации пружины примененная формула характеризует не свойства материала, а свойства собственно пружины как конструкции. При пересчете по формуле, применяемой для расчета деформации пружин, величина ОЭПФ составит всего 0,55%.

Термоциклирование через температурный интервал мартенситных превращений (ТИМП) под напряжением рассматривают как частный случай наведения ОЭПФ: кручение [95], растяжение [96–97], сжатие пружины [92] и др. Температурно-деформационные воздействия на материал приносят в исходную структуру (субструктуру) определенные изменения. Поля внутренних напряжений, которые управляют ЭПФ и ОЭПФ, аккумулируются в структуре,

подвергаемой внешним воздействиям; характер и «мощность» этих полей во многом определяется исходным типом структуры. Несмотря на то, что изделия технического и медицинского назначения из сплавов Ti – Ni с памятью формы во многих случаях работают на изгиб, работ, посвященных изучению влияния параметров внешних воздействий при изгибе на параметры ЭПФ, опубликовано мало [98–99].

Таким образом, в современных знаниях о возможностях управления функциональными СПФ, остаются существенные пробелы, не позволяющие в полной мере оценить и использовать их истинные возможности для практического применения. Анализ публикаций, посвященных исследованию влияния деформационных параметров на функциональные свойства СПФ, свидетельствует о неоднозначности, а иногда и противоречивости результатов, полученных разными группами исследователей. Причины этой неоднозначности проанализированы в работе [100] они заключаются в следующем:

1. В использовании разных объектов исследований (проволока, прутки, лента, пружина), способов деформации и диапазонов величины наводимой деформации.
2. Авторами не учитываются следующие принципиально важные факторы: практически во всех опубликованных работах отсутствует информация об исходной (перед наведением ЭПФ) структуре сплава, используемого при исследовании; о ней можно опосредованно судить по приводимым режимам термообработки. В то же время, как показывает анализ работ, посвященных исследованию влияния структурного состояния на функциональные свойства, именно исходное структурное состояние сплава определяет получаемый комплекс функциональных свойств СПФ.
3. Упускаются из виду важность исходного фазового состояния и возможность реализации разных механизмов (последовательностей) превращений при наведении ЭПФ и ОЭПФ. Традиционно наведение ЭПФ и ОЭПФ осуществляют при комнатной температуре в состоянии В2-аустенита или В19'-мартенсита охлаждения (исходное фазовое состояние определяется химическим составом сплава); при этом можно констатировать, что реализуемые предельные

величины обратимой деформации ЭПФ и ОЭПФ не превышают 7,5% и 4% соответственно.

Таким образом, возможности управления свойствами СПФ не использованы в полной мере: дополнительные резервы повышения функциональных свойств заключаются в совместном варьировании исходного фазового состояния, структуры аустенита (в том числе после длительного старения) и температурно-деформационных параметров при наведении ЭПФ в диапазоне высоких степеней деформации. Дополнительный вклад в формировании комплекса функциональных свойств вносят частицы избыточной фазы Ti_3Ni_4 , выделяющиеся при старении, тем более, в результате длительного старения в сплавах с содержанием Ni более 50%. Эти частицы вносят вклад в создание полей внутренних напряжений, отвечающих за реализацию ЭПФ и ОЭПФ.

Авторами [7, 8, 101] были проведены исследования, учитывающие вышеизложенные соображения. Для наведения ЭПФ была выбрана схема изгиба, как схема деформации, наиболее приближенная к практическому применению СПФ (большинство изделий, таких как активаторы, датчики, элементы медицинских устройств и пр., работают на изгиб).

В статье [7] было исследовано совокупное влияние различных факторов при наведении изгибом на функциональные свойства сплава Ti – 50,7 ат. % Ni в различных структурных состояниях, полученных в результате низкотемпературной ТМО (НТМО) волочением либо интенсивной пластической деформации (ИПД) прокаткой.

Проволока диаметром 0,3 мм, полученная холодным волочением с накопленной деформации $\varepsilon = 45\%$. ИПД осуществляли прокаткой проволоки диаметром 0,9 мм при комнатной температуре за 6 проходов на лабораторном стане с диаметром валков 150 мм. Истинная накопленная при ИПД деформация составила $\varepsilon = 1,55$ (или по обжатию $\varepsilon = 80\%$). ПДО проводили в диапазонах температур 350 °C – 600 °C в течение 20 мин – 10 ч для получения разных структурных состояний В2-аустенита. В качестве контрольной обработки служила закалка от 700 °C (рекристаллизованное состояние аустенита со средним размером зерна около 10 мкм).

Наведение ЭПФ и ОЭПФ осуществляли изгибом по схеме, предусматривающей деформирование в исходном состоянии В2 – фазы с последующим постепенным охлаждением через весь интервал мартенситных превращений $B2 \rightarrow R \rightarrow B19'$ до температуры минус 196 °С.

При этом величина полной наводимой деформации составляла 11–20%. Схема наведения эффектов и формулы для расчета параметров ЭПФ и ОЭПФ приведены в работе [7]. Закономерности эволюции сплава Ti – 50,7 ат. % Ni в разных структурных состояниях позволяют проследить кривые, приведенные на рисунке 12.

Результаты определения параметров ЭПФ и ОЭПФ сплава Ti – 50,7 ат. % Ni (рисунок 12), показывают следующие их изменения в зависимости от режимов ПДО и получаемого структурного состояния.

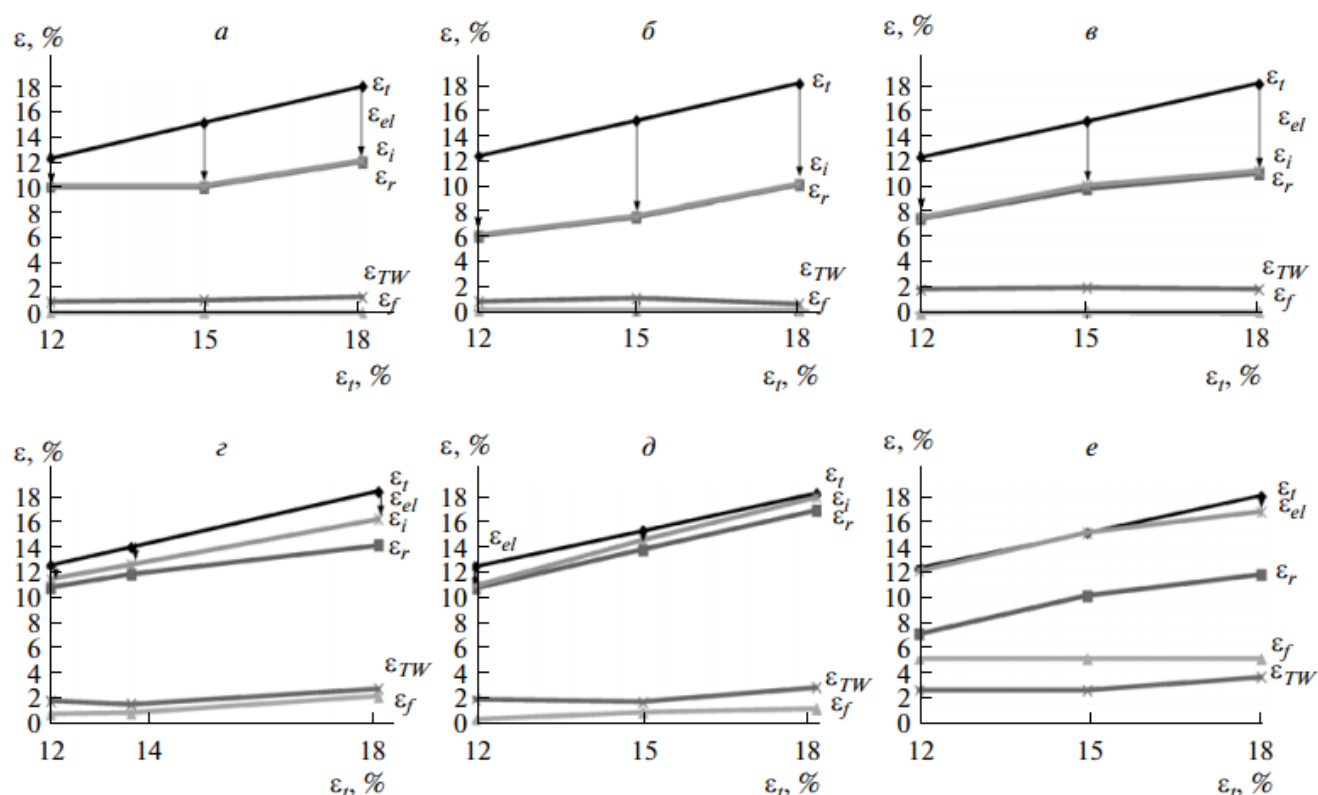


Рисунок 12 – Параметры ЭПФ и ОЭПФ сплава Ti – 50,7 ат. % Ni в зависимости от степени наводимой деформации: а – 350 °С, 20 мин, б – 430 °С, 20 мин; в – 500 °С, 20 мин; г – 600 °С, 20 мин, д – 600 °С, 1 ч; е – 700 °С, 20 мин [7]

Величина обратимой деформации ЭПФ ε_r во всех случаях увеличивается. В рекристаллизованном структурном состоянии (отжиг 600 °С) достигнуты аномально высокие значения обратимой деформации $\varepsilon_r = 13,5\%$ и $16,6\%$ соответственно при $\varepsilon_t = 15\%$ и 18% (рисунок 12 д). Минимальное значение ε_r при всех значениях ε_t соответствует полигонизованной субструктуре (ПДО при 430 °С) с размером субзерен менее 70 нм (рисунок 12 б) и смешанной структуре (ПДО 500 °С, рисунок 12 в).

Максимальные значения ε_{tw} реализуются в развитой полигонизованной структуре с размером субзерен ≤ 200 нм (ПДО при 500 °С) $\varepsilon_{tw} = 1,9\%$ и $2,5\%$ соответственно, и в рекристаллизованной структуре с размером зерна ≤ 10 мкм (ПДО при 700 °С) $\varepsilon_{tw} = 2,5\%$. В обоих случаях уменьшение ОЭПФ связано с началом и развитием процессов рекристаллизации в интервале температур 500 °С – 600 °С, т.е. с появлением мелких рекристаллизованных зерен аустенита и их накоплением в объеме. Максимальное значение ОЭПФ достигнуто в рекристаллизованной структуре (ПДО при 700 °С). Авторы полагают, что уменьшение ОЭПФ при переходе от полигонизованной субструктуры к мелкозернистой рекристаллизованной структуре связано с повышением дислокационного предела текучести, что согласуется с данными работы [76].

Проведенные исследования показывают, что характер эволюции и уровень значений параметров ЭПФ и ОЭПФ сплава Ti – 50,7 ат. % Ni зависит от структурного состояния сплава, при этом существенный вклад в управление параметрами ЭПФ и ОЭПФ вносит фаза Ti_3Ni_4 . Влияние фазы старения на эволюцию параметров может носить неоднозначный характер. Выделившиеся частицы оказывают ориентирующее влияние, создавая дополнительные мощные поля внутренних напряжений. Декорируя при этом субграницы в полигонизованной субструктуре, частицы, препятствуют укрупнению субзерен, размер которых остается в нанометрическом диапазоне, что, приводит к подавлению мартенситных превращений и снижению параметров ЭПФ и ОЭПФ. Этот вклад в большей степени проявляется в диапазоне температур 350 °С – 500 °С, когда процессы старения протекают наиболее интенсивно.

Авторы полагают, что в целом вклад процессов старения проявляется в повышении уровня значений обратимой деформации ЭПФ и ОЭПФ и обеспечивает достижение аномально высоких значений обратимой деформации до 14,6%. Авторы высказывают предположение, что существует некоторый критический размер зерна В2-аустенита при котором реализуется максимальная обратимая деформация.

Проведенные исследования получили дальнейшее развитие в работах в [8–10, 101], в которых было проведено систематическое изучение влияния исходного фазового состояния на функциональные свойства и возможность реализации разных механизмов (последовательностей) превращений при наведении ЭПФ и ОЭПФ.

Исследование проводили на сплаве Ti – 50,7 ат. % Ni, но другой плавки (выполненной в ООО «Промышленный центр МАТЭК-СПФ»). Исследования проводили на проволоке диаметром 0,3 мм, полученной НТМО холодным волочением с деформацией $\epsilon = 0,6$. ПДО осуществляли при температуре 430 °С в течение 10 ч (полигонизованная субструктура аустенита). Контрольную обработку (КО), обеспечивающую рекристаллизованное состояние аустенита, проводили при нагреве до 700 °С, 20 мин с последующей закалкой в воде.

Для наведения ЭПФ и ОЭПФ применяли различные схемы наведения ЭПФ (рисунок 13), которые охватывают все фазовые состояния, присущие исследуемому сплаву, и их комбинации. Наведение ЭПФ и обратимого ОЭПФ осуществляли изгибом, используя разные схемы нагружения: в области существования фаз В2, R и В19' (изотермическое нагружение), а также в процессе охлаждения в заневоленном состоянии, «захватывая» переход в другие фазовые области (неизотермическое нагружение).

По результатам исследований, авторы заключают, что исходное фазовое состояние и структура сплава оказывают выраженное влияние на параметры ЭПФ и ОЭПФ. Максимальную величину обратимой деформации ЭПФ после НТМО в сплаве Ti – 50,7 ат.% Ni ($\epsilon_r = 14,7\%$) обеспечивает полигонизованная субструктура, полученная в результате отжига при 430 °С, 10 ч после НТМО по схеме наведения

через R → B19' – превращение при полной наводимой деформации $\varepsilon_t = 15,2\%$ (рисунок 14).

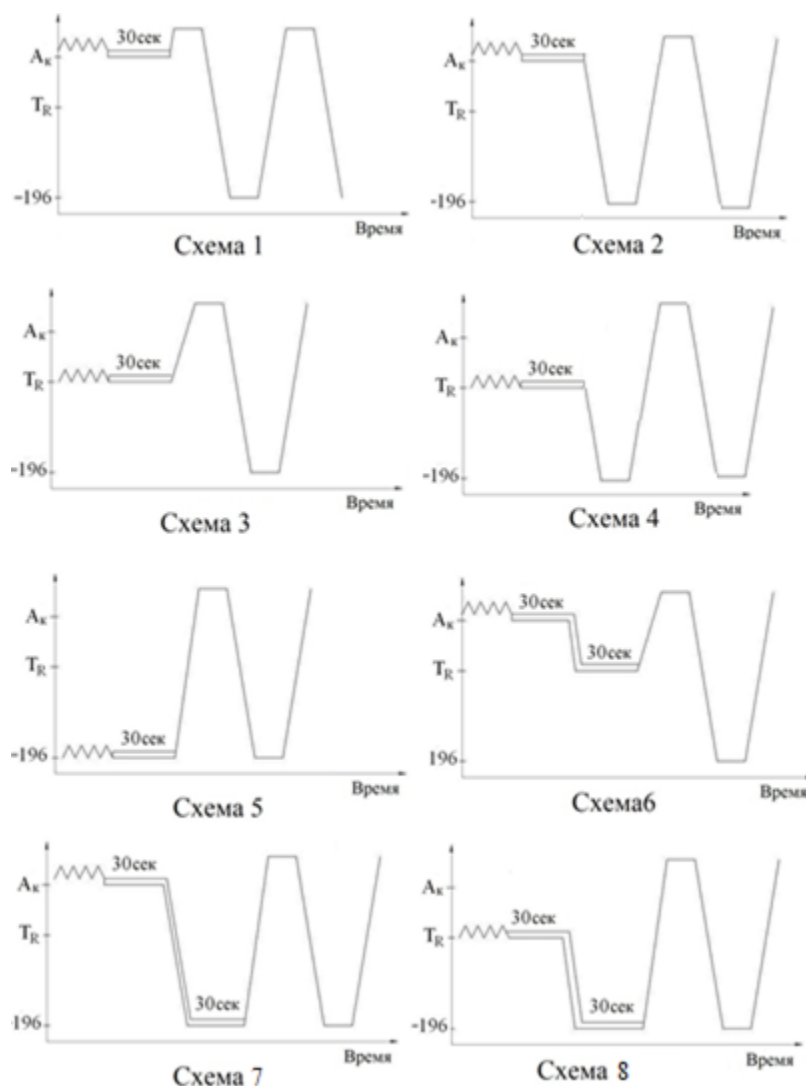


Рисунок 13 – Схемы наведения: изотермические (1 -5); неизоермические (6-8) [8,101]

При этом следует заметить, что в этом эксперименте величину деформации ε_r (и прочие параметры ЭПФ/ОЭПФ) оценивали по формуле $\varepsilon_r = d/(d + D)$, где d и D – диаметры проволоки и дуги соответственно, в то время как в работах [7, 11–14] использовали другую формулу: $\varepsilon_r = d/D$. То есть все результаты, полученные в данной работе являются заниженными по сравнению с результатами, полученными в работах [7, 11–14]. Так, значение $\varepsilon_r = 14,7\%$, пересчитанное по формуле $\varepsilon_r = d/D$ дало бы результат $\varepsilon_r = 17\%$.

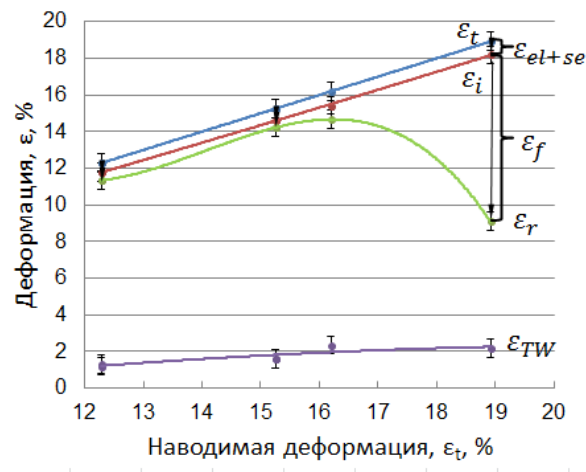
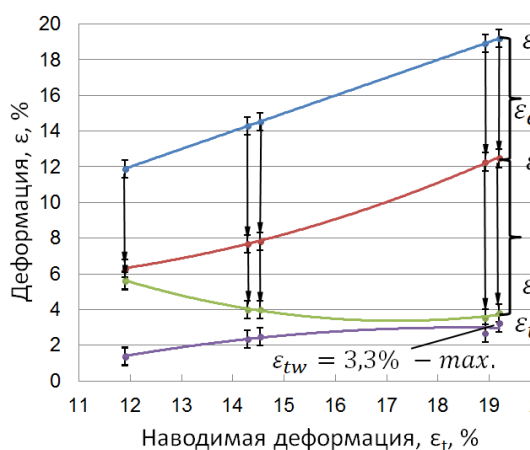
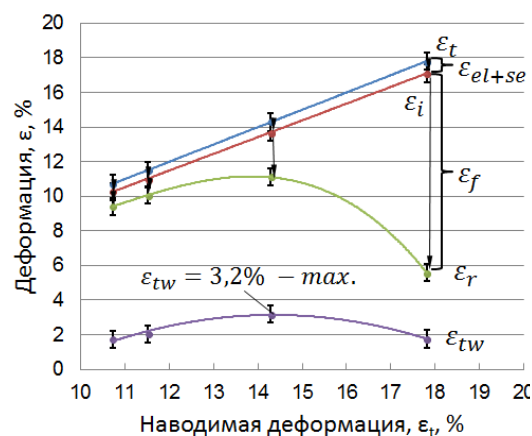


Рисунок 14 – Эволюция параметров ЭПФ и ОЭПФ после НТМО и ПДО 430°С, 10 ч в зависимости от степени полной наводимой деформации при наведении через R → B19' – превращение [8–10]

Наибольшее значение ОЭПФ $\varepsilon_{TW} = 3,3\%$ обеспечивает рекристаллизованная структура, полученная в результате КО при 700 °С, 20 мин + 430 °С в течение 10 ч, с использованием двух различных схем наведения: (1) при изотермическом деформировании в области R – фазы при $\varepsilon_t = 19,2\%$ (рисунок 14) и (2) деформировании в области B2-аустенита и охлаждении в заневоленном состоянии через область B2 → R → B19' – превращения при $\varepsilon_t = 15\%$ (рисунок 15 а и б).



а



б

Рисунок 15 – Эволюция параметров ЭПФ и ОЭПФ после КО 700 °С, 20 мин + 430 °С в течение 10 ч зависимости от степени полной наводимой деформации при наведении (а) в области R – фазы и (б) через область B2 → R → B19' – превращения [8–10]

Применение нетрадиционных схем наведения через $R \rightarrow B19'$ и $B2 \rightarrow R \rightarrow B19'$ – превращение приводит к более, чем двукратному росту величины обратимой деформации в диапазоне величин полной обратимой деформации 15% – 17,5% (упругая отдача при этом практически отсутствует) по сравнению с результатами, полученными при традиционно применяемой схеме – деформированию в области существования мартенсита охлаждения (рисунок 15). При этом максимальные значения величины ϵ_r после холодной деформации – 14,7% для полигонизованной субструктуры и 16,6% для мелкозернистой рекристаллизованной структуры значительно превышают кристаллографический (теоретический) ресурс деформации решетки мартенсита – 10,5%. Авторы [7, 11–14, 101, 102] полагают, что наиболее вероятная причина этого явления лежит в дополнительном мартенситном превращении – образование из $B19'$ – мартенсита другого мартенсита с отличной от $B19'$ решеткой, подобно превращению, проходящему в медных сплавах.

Вместе с тем в 2015 году появилась публикация [102] в которой, показано, что наблюдаемая аномалия обусловлена дополнительным двойникованием мартенсита по системе плоскостей $\{113\}_{B19'}$ и $\{201\}_{B19'}$. Полученные эффекты могут быть также объяснены с привлечением симметричной модели крестообразного сочленения мартенситных кристаллов, развитой в [103].

Проведенный анализ научной литературы посвященной особенностям структурообразования, фазовым превращениям и влиянию структуры на функциональные свойства СПФ Ti–Ni позволяет заключить, что эти вопросы изучены достаточно полно. Остаются, однако, неизученными вопросы, решение которых позволило бы составить более полную картину для прецизионного управления функциональными свойствами СПФ.

Анализ результатов опубликованных работ позволяет предположить, что размер, характер распределения и морфология частиц фазы Ti_3Ni_4 , выделяющейся при старении, будет оказывать влияние не только на стадийность и положение температур мартенситных превращений, но и на функциональные свойства памяти формы, причем это влияние будет разным в рекристаллизованном зерне разной величины. Изложенные предпосылки позволили сформулировать цель

работы: изучить особенности влияния величины структурных элементов (зерен/субзерен) термически и термомеханически обработанного стареющего сплава Ti–Ni на характер распределения, размер и морфологию частиц фазы Ti_3Ni_4 , выделяющейся при старении, стадийность мартенситных превращений и эффекты памяти формы.

Глава 2 Материалы и методы исследования

2.1 Исследованный сплав и его обработка

В качестве исходного материала для проведения исследований был выбран сплав Ti – 50,7 ат. % Ni, химический состав которого приведен в таблице 1. Этот сплав относится к классу стареющих. Его используют в качестве материала элементов медицинских устройств, действующих на основе ЭПФ.

Таблица 1 – Химический состав сплава Ti – 50,7 ат. % Ni

	Элементы, массовая доля, %					
Сплав	Ni	Ti	O	C	H	N
Ti–50,7 ат.% Ni	55,60	остальное	0,043	0,041	0,001	0,003

Сплав Ti–50,7 ат.%Ni был выплавлен в ООО «Промышленный центр МАТЭК-СПФ» в вакуумно-индукционной печи УППФ-3М. В качестве шихтовых материалов использовали титановую губку марки ТГ90 и никель марки Н-1у и Н0.

Критические температуры превращений, материала в состоянии поставки и в соответствии с сертификатом определённые методом дифференциальной сканирующей калориметрией после КО 700 °С, 20 мин приведены в таблице 2.

Таблица 2 – Критические температуры мартенситных превращений сплава Ti – 50.7 ат. % Ni после КО 700 °С, 20 мин

Критические температуры МП	M _н , °С	M _к , °С	A _н , °С	A _к , °С
	–26	–34	–11	–1

M_н, M_к – температуры начала и окончания мартенситного превращения при охлаждении; A_н, A_к – начала и окончания обратного мартенситного превращения при нагреве.

Обточенный и обрезанный слиток (массой 22 кг при диаметре (90 мм –100 мм) подвергали поперечно-винтовой прокатке до диаметра 20 мм

(температура прокатки 700– 900 °С, деформация за проход не более 8–15%). Полученный пруток подвергали обточке и ротационной ковке до 2,7 мм (при температуре 700 °С), затем тепловому волочению до 1,9 мм (при температуре 450 – 500 °С). Дальнейший передел включал следующие операции:

1) Проволоку диаметром 0,9 мм подвергали тепловому волочению при температуре 450 – 500 °С до диаметра 0,4 мм, после чего проводили рекристаллизационный отжиг при 700 °С, 20 мин и затем холодное волочение с диаметра 0,4 мм до 0,3 мм для получения истинной накопленной деформации $\epsilon = 0,6$.

2) Поскольку образцы (фольги) для ПЭМ изготовить из проволоки диаметром 0,3 мм не представляется возможным, температурно-деформационные параметры, использованные при волочении, были применены при моделировании прокаткой для получения плющенки с той же накопленной деформацией $\epsilon=0,6$. Проволоку диаметром 0,9 мм деформировали холодной прокаткой на лабораторном стане ДУО–100 в несколько проходов до толщины 0,3 мм затем проводили рекристаллизационный отжиг при 700 °С, 20 мин и проводили холодную прокатку до получения плющенки толщиной 0,17 мм; истинная накопленная деформация при этом составила $\epsilon = 0,6$.

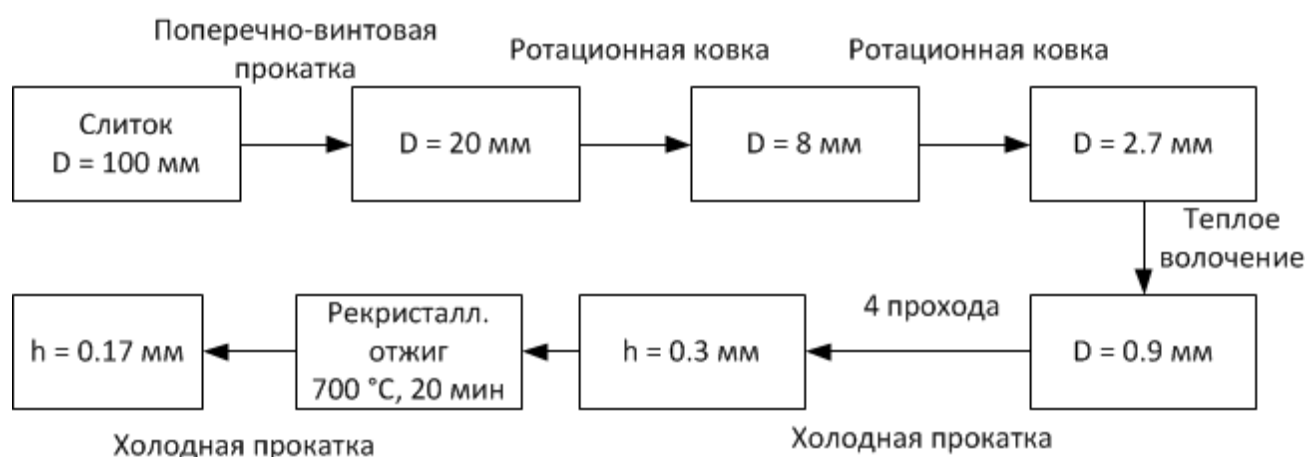


Рисунок 16 – Схема прокатки плющенки

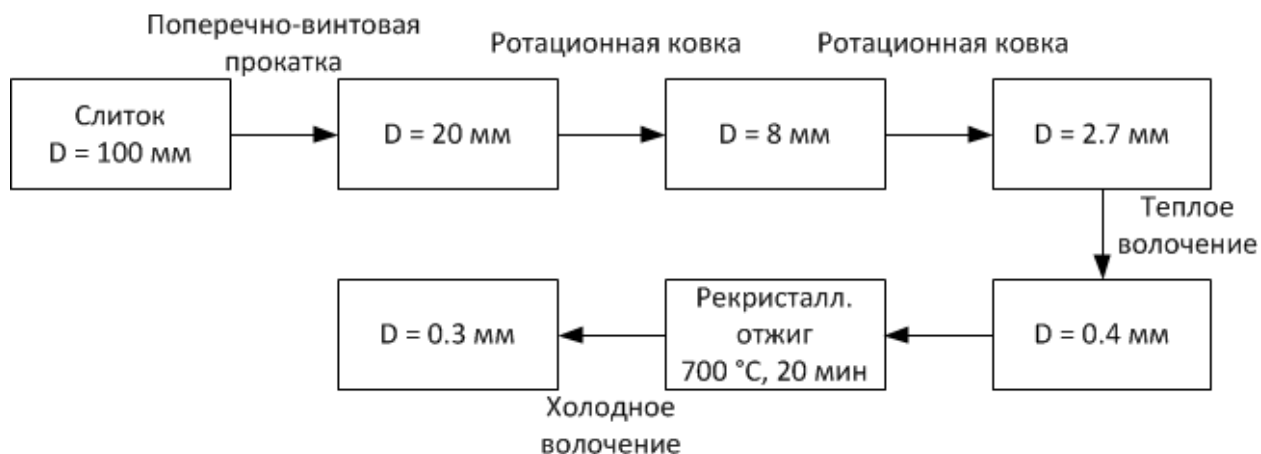


Рисунок 17 – Схема получения проволоки

Из полученной проволоки были изготовлены образцы для сканирующей электронной микроскопии, калориметрии и функциональных испытаний. Из плющенко толщиной 0,17 мм были изготовлены фольги для просвечивающей электронной микроскопии.

Последеформационный отжиг проводили в муфельной печи СНОЛ-2 по различным режимам с последующей закалкой в воду.

1. Отжиг 430 °С (1, 3 и 10 ч).
2. Отжиг при 600 °С (1 ч); 700 °С (20 мин) и 800 °С (1 ч).
3. Отжиг при 600 °С (1 ч); 700 °С (20 мин) и 800 °С (1 ч) + старение при 430 °С, (1,3 и 10 ч).

Температура старения 430 °С, была выбрана на основании результатов работ [54,55], где с использованием разных методик было показано, что при данной температуре процесс выделения частиц фазы Ti_3Ni_4 протекает наиболее интенсивно.

2.2 Методики исследований и испытаний

2.2.1 Просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ)

Структурные исследования проводили в Центре коллективного пользования (ЦКП) НИТУ «МИСиС» «Металловедение и металлургия» на просвечивающем электронном микроскопе (ПЭМ) JEM-2100 при ускоряющем напряжении 200 кВ.

Плющенко толщиной 0,17 мкм разрезали на заготовки длиной 3 мм, проводили термообработку по режимам, указанным в п.2.1 и утонение шлифовкой до толщины 0,1 мм. Дальнейшее утонение фольг проводили на приборе ионного утонения *PIPS II Gatan* в ЦКП НИТУ «МИСиС».

2.2.2 Растровая электронная микроскопия (РЭМ)

Подготовку образцов проводили на оборудовании металлографического центра фирмы «Струерс». Образцы запрессовывали на установке «Laborpress-3» в токопроводящую обойму. Для приготовления микрошлифов использовали шлифовально-полировальный станок «RotoPol-21». Электронномикроскопический анализ проводили с помощью сканирующего (растрового) электронного микроскопа JSM-6460LV (JEOL, Япония).

2.2.3 Энергодисперсионный анализ (ЭДА)

Энергодисперсионный анализ осуществляли с помощью энергодисперсионного спектрометра на основе беззотного детектора X-Max компании «Oxford instruments», смонтированного на просвечивающем электронном микроскопе JEM-2100. Диаметр пятна, освещаемого электронным пучком, в наших экспериментах составлял 5-10 нм. Съемку проводили через каждые 150 нм в приграничной зоне, а в центре зерна с шагом 500–700 нм по всему сечению зерна.

2.2.4 Дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК)

Методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) с использованием калориметра марки «Mettler Toledo» записывали калориметрические кривые (без эталона) при скоростях нагрева и охлаждения 10 °С/мин.

По калориметрическим кривым определяли температуры эндотермических и экзотермических пиков по стандарту [104] (рисунок 18), а также температуры начала и окончания прямых и обратных мартенситных превращений.

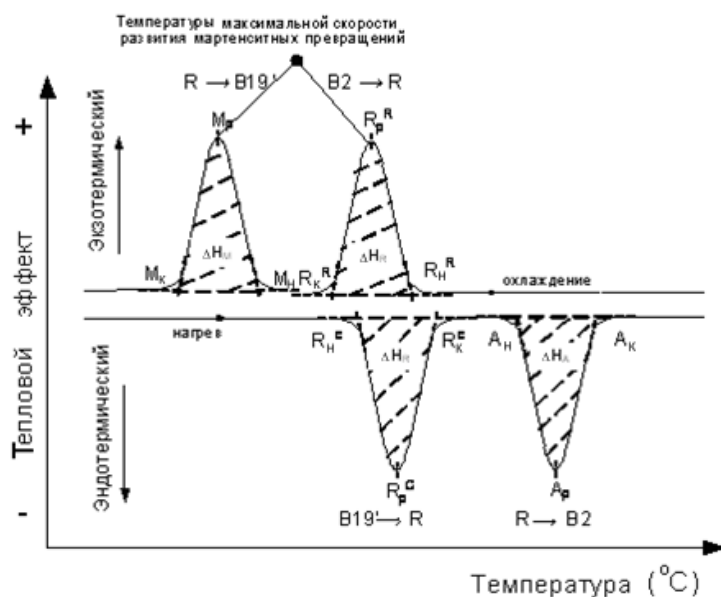


Рисунок 18 – Превращения при нагреве и при охлаждении; характеристические температуры превращений; температурный гистерезис ΔT ; энергии прямого и обратного превращения ΔH

2.2.5 Количественный структурно-фазовый анализ

Статистический расчет параметров частиц фазы Ti_3Ni_4 , выделяющейся при старении, позволяет оценить степень неоднородности их распределения в объеме зерна. В работе [42] было установлено, что распределение объема зерна подчиняется нормальному Гауссовскому распределению. Поэтому для статистической оценки параметров частиц были выбраны 3 зоны: непосредственно вдоль границ, приграничная зона шириной 0,5 мкм и центральная (рисунок 19).

Средний размер структурных элементов (зерен/субзерен), B2–аустенита, а также длину («диаметр»), толщину и линейную частоту частиц фазы Ti_3Ni_4 (отдельно в приграничной зоне шириной 0,5 мкм и центральной зоне зерна, рисунок 19) определяли методом случайных секущих [105].

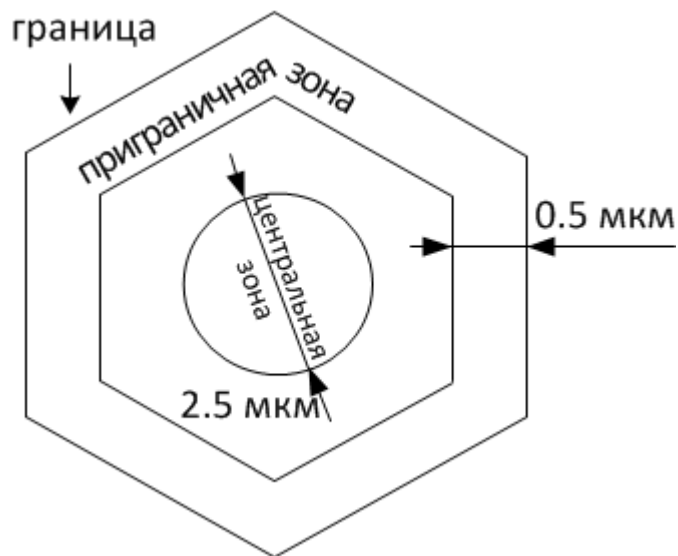


Рисунок 19 – Деление зерна на зоны для измерения параметров частиц фазы Ti_3Ni_4

Диаметр (длину) L и толщину h частиц Ti_3Ni_4 определяли путем измерений их сечения в продольном и поперечном направлении (рисунок 20).

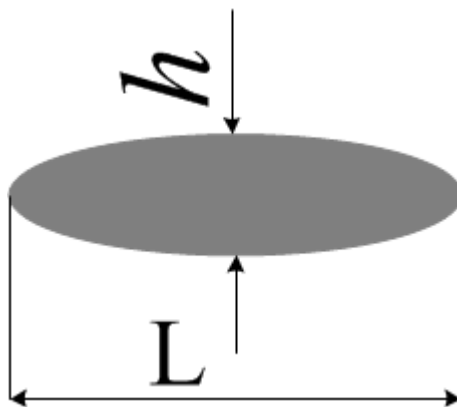


Рисунок 20 – Выбор направлений измерения размеров частиц

Вычисляли среднее арифметическое \bar{x} из n измерений.

$$\bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i \quad (1)$$

Затем находили абсолютные погрешности отдельных измерений $\Delta x_i = |x_i - \bar{x}|$. Вычисляли квадраты абсолютных погрешностей отдельных измерений $(\Delta x_i)^2$. Определяли среднюю квадратичную ошибку среднего арифметического:

$$S_{\bar{x}} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n(n-1)}} \quad (2)$$

Значение доверительной вероятности α принимали равной 0,95. Из справочных материалов находили коэффициент Стьюдента $t_{\alpha,(n-1)}$ для заданной доверительной вероятности α и числа произведенных измерений.

Определяли случайные погрешности:

$$\Delta x = t_{\alpha,(n-1)} \cdot S_{\bar{x}} \quad (3)$$

Для расчета линейной частоты распределения N определяли количество частиц, приходящихся на 1 мкм случайной секущей (рисунок 21).

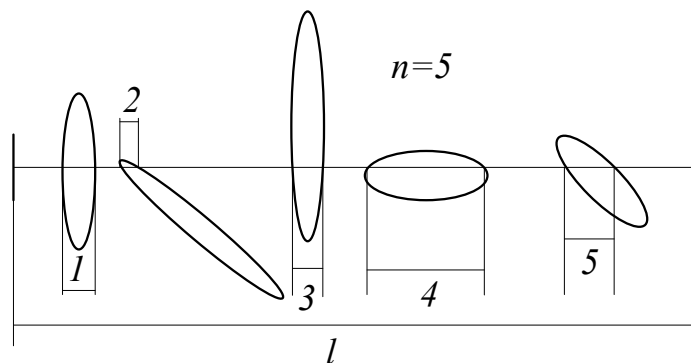


Рисунок 21 – К методике расчета линейной частоты

Линейную частоту N определяли по формуле:

$$N = \frac{\sum n}{\sum L} \quad (4)$$

где n – количество частиц на секущей, шт;

L – длина секущей, мкм.

Случайную погрешность определяли по формуле:

$$\Delta N = t_{\alpha,n} \cdot S_N \quad (5)$$

Объемную долю частиц фазы Ti_3Ni_4 определяли по методике [106] с учетом толщины фольги (рисунок 22).

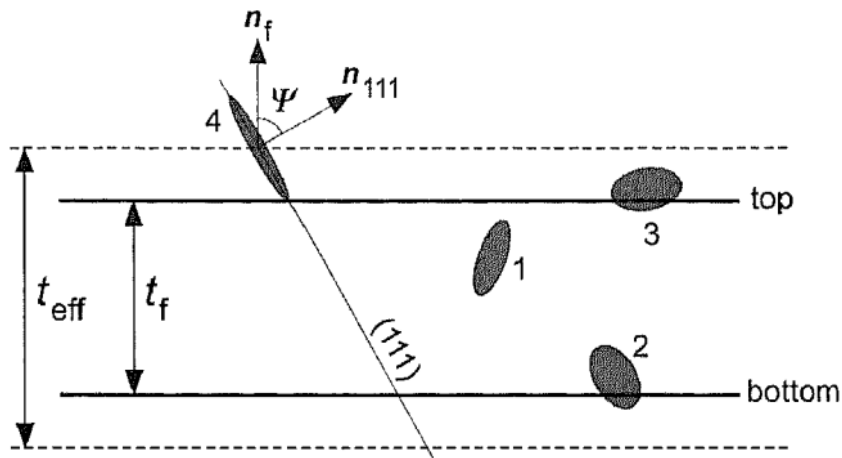


Рисунок 22 – Схематическая иллюстрация для определения эффективной толщины фольги [106]

Эффективную толщину фольги рассчитывали с использованием формулы [106]:

$$t_{eff} = t_f + \bar{D} \cdot \sin \psi, \quad (6)$$

где t_f – толщина фольги, нм; \bar{D} – средняя длина (диаметр) частицы, нм; $\sin \psi$ – постоянная величина равная 0.79.

Далее рассчитывали средний объем всех частиц \bar{V} по среднему диаметру \bar{D} и толщине \bar{h} .

$$\bar{V} = \frac{4\pi}{3} \cdot \left(\frac{\bar{D}}{2}\right)^2 \cdot \left(\frac{\bar{h}}{2}\right) \quad (7)$$

Объемную долю вычисляли путем подсчета всех частиц N , которые видны на снимке:

$$V_f = \frac{N}{A \cdot t_{eff}} \cdot \bar{V}, \quad (8)$$

где A – площадь снимка, мм

2.2.6 Статические испытания для определения функциональных свойств

Изготовление образцов для наведения ЭПФ и ОЭПФ включало следующие операции:

- 1) проволоку диаметром 0,3 мм зачищали от окалины, протирали спиртом и разрезали на заготовки длиной 50 мм;
- 2) из заготовок формировали петельные образцы, которые заневоливали в специальных оправках для задания им рабочей формы (рисунок 23);
- 3) проводили термическую обработку заневоленных образцов в муфельной печи с последующей закалкой в воде;
- 4) после термической обработки образцы травили в растворе, содержащем $1\text{HF} + 3\text{HNO}_3 + 6\text{H}_2\text{O}_2$, для удаления окисной пленки.

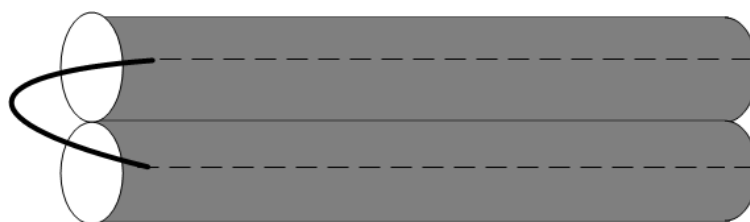


Рисунок 23 – Оправка для задания образцам петельной рабочей формы

Фото образцов после термической обработки представлены на рисунке 24.

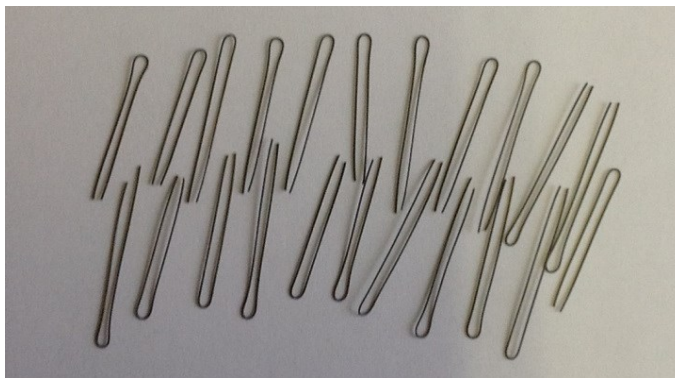
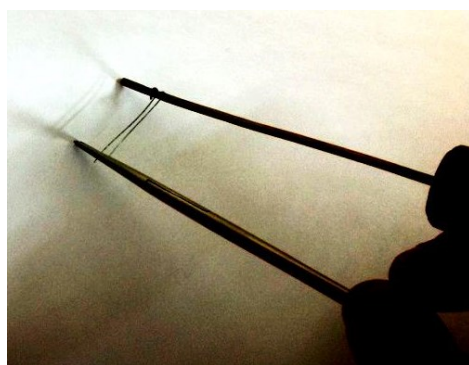
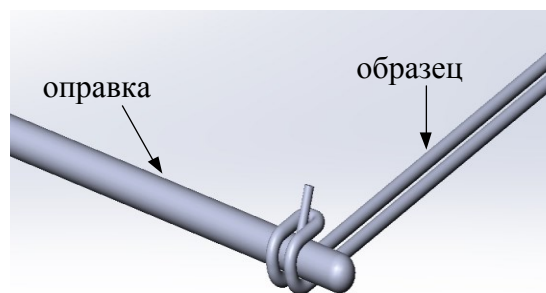


Рисунок 24 – Рабочие образцы для наведения ЭПФ и ОЭПФ изгибом

Наведение ЭПФ и ОЭПФ проводили по схеме изгиба с использованием цилиндрических оправок разного диаметра, снабжённых специальным фиксатором для захвата петли образцов. Проксимальные концы образцов фиксировали в медицинском хирургическом зажиме (рисунок 25 а) и поворачивали на оправке на один полный оборот.



а



б

Рисунок 25 – Наведение ЭПФ: а – образец, зафиксированный в хирургическом зажиме и на оправке; б – процесс деформации

Для наведения ЭПФ использовали температурно-деформационную схему, представленную на рисунке 26. В соответствии с данными [8,10] эта схема позволяет получить предельно высокий комплекс функциональных характеристик.

Образец помещали в ванночку с температурой выше A_k и охлаждали до температуры T_R (температуры определяли по результатам ДСК), фиксировали на оправке и делали один полный оборот образца вокруг оправки, выдерживали

заневоленный образец в течение 30 с, после чего медленно охлаждали до температуры минус 196 °С и выдерживали при этой температуре 30 с. Затем, образец освобождали от оправки; при этом происходило частичное восстановление формы вследствие нормальной упругой отдачи. Не вынимая образец из ванночки, замеряли диаметр дуги, образованной образцом после снятия с оправки (упругой отдачи), и определяли величину наведенной деформации.

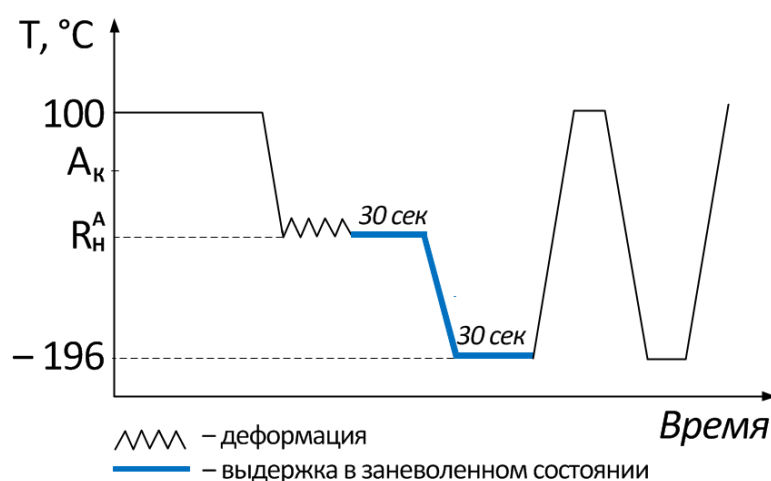


Рисунок 26 – Схема наведения ЭПФ и ОЭПФ через $R \rightarrow B19'$ – превращение

Характеристические температуры восстановления формы A_H и A_K , а также параметры ЭПФ и ОЭПФ определяли термомеханическим методом. Параметры формоизменения при реализации ЭПФ проиллюстрированы на рисунке 27.

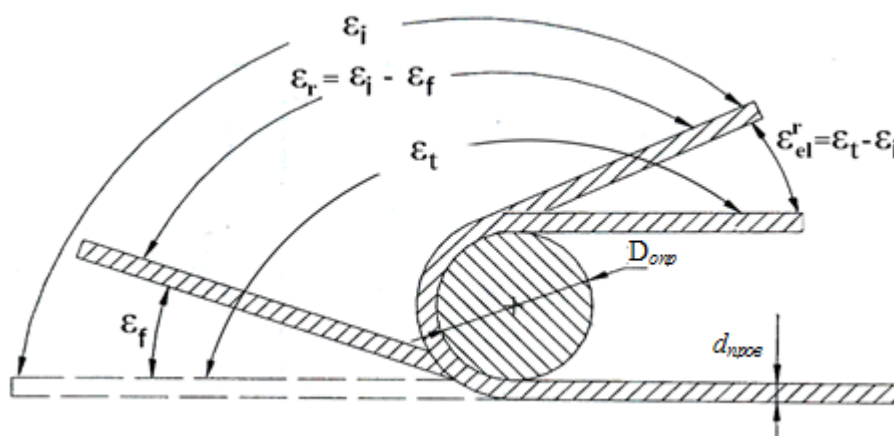


Рисунок 27 – К определению деформации при восстановлении формы

Полную наводимую деформацию ε_t определяли по формуле:

$$\varepsilon_t = \frac{d_{пров}}{D_{опр} + d_{пров}} \quad (9)$$

где $d_{пров}$ – диаметр (проволоки) образца, мм;

$D_{опр}$ – диаметр оправки, применявшейся для заневоливания образца, мм.

Параметры формоизменения, наведённую деформацию ε_i остаточную деформацию ε_f (рисунок 27) определяли по формуле:

$$\varepsilon = \frac{d_{пров}}{D_{дуги} + d_{пров}} \quad (10)$$

где $d_{пров}$ – диаметр (проволоки) образца, мм;

$D_{дуги}$ – диаметр дуги, образуемой рабочей частью образца при определённой температуре на разных стадиях эксперимента, мм.

Величину обратимой деформации ЭПФ определяли по формуле:

$$\varepsilon_r = \varepsilon_i - \varepsilon_f \quad (11)$$

Величину упругой отдачи ε_{el} определяли по формуле

$$\varepsilon_{el} = \varepsilon_t - \varepsilon_i \quad (12)$$

где ε_t – величина полной деформации, определяемой по формуле (9) в соответствии с рисунком 27.

Полную обратимую деформацию определяли по формуле:

$$\varepsilon_r^{tot} = \varepsilon_r + \varepsilon_{el} = \varepsilon_t - \varepsilon_f \quad (13)$$

Величину ОЭПФ определяли по формуле:

$$\varepsilon_{TW} = \varepsilon_{TW}^* - \varepsilon_f \quad (14)$$

где ε_{TW} – обратимая деформация обратимого эффекта, %;

ε_{TW}^* – обратимая деформация без вычета остаточной деформации, %

Величину обратимой деформации ОЭПФ измеряли при температуре минус 196 °С.

Коэффициент эффективности ОЭПФ определяли по формуле:

$$\eta = \frac{\varepsilon_{TW}}{\varepsilon_r} \cdot 100[\%] \quad (15)$$

Степень восстановления формы определяли по формуле:

$$R = \frac{\varepsilon_r}{\varepsilon_i} \cdot 100[\%] \quad (16)$$

Степень полного восстановления формы определяли по формуле:

$$R = \frac{\varepsilon_r^{tot}}{\varepsilon_i} \quad (17)$$

Для определения диаметра дуги, образуемой образцом, были изготовлены ламинированные шаблоны с набором дуг разного диаметра (рисунок 28).

При наведении ЭПФ и ОЭПФ в жидком азоте ламинированный шаблон помещали на дно емкости, а в жидкости под прозрачное дно емкости и совмещали образец с дугой шаблона.

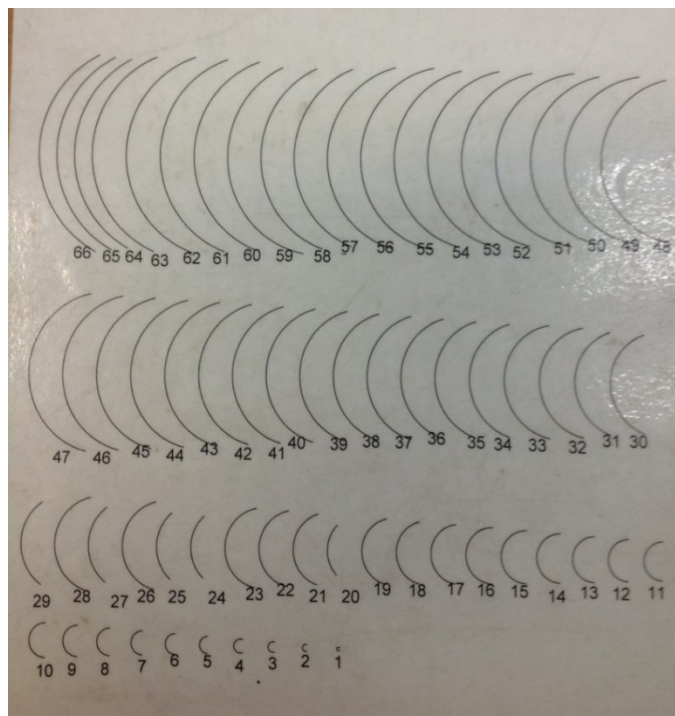


Рисунок 28 – Шаблоны дуг для измерения степени деформации образцов. Цифры возле дуг соответствуют диаметру окружности в миллиметрах

Глава 3 Структурообразование и мартенситные превращения в сплаве Ti–50,7 ат.%Ni в результате последеформационного отжига и старения

3.1 Электронномикроскопическое исследование структуры сплава Ti–50,7 ат.%Ni, подвергнутого ТМО по разным режимам

Электронномикроскопическое исследование сплава Ti–50,7 ат.% Ni, подвергнутого деформации прокаткой со степенью $\epsilon = 0,6$, позволяет проследить формирование структуры в условиях последеформационного изотермического отжига при температуре 430 °С в течение 1, 3 и 10 ч.

При анализе результатов электронномикроскопического исследования необходимо иметь в виду следующее [107,108]:

- По светлопольным изображениям различить рекристаллизованные зерна и субзерна полигонизованной субструктуры, тем более наноразмерные, во многих случаях практически невозможно – надо использовать совместно светлопольные, темнопольные изображения и микродифракцию. Если на темнопольном изображении, полученном от фрагментированного рефлекса, высвечиваются граничащие друг с другом области с близкой ориентировкой; то можно с уверенностью утверждать, что это субзерна.
- В случае нанозеренной структуры микродифракция кольцевая, точечная. В темном поле от небольшого участка интенсивность рефлексов микродифракционного кольца светятся приблизительно одинаково: это рефлексы от зерен, окруженных высокоугловыми границами.
- В случае смешанной структуры (нанозеренная (НЗС) + наносубзеренная структура (НСС)) на выбранной площадке соответствующие им микродифракции накладываются. В этом случае картина микродифракции представляет собой наложение дуговых рефлексов от НСС и распределенных по кольцу точечных рефлексов от наноразмерных зерен НЗС.

Учитывая изложенное, можно с достаточной уверенностью выявить следующие закономерности эволюции структуры в процессе изотермического отжига при температуре 430 °С.

Холодная деформация, $\epsilon=0,6$ + ПДО 430 °С, 1 ч. После этой обработки наблюдается смесь наноразмерных субзерен полигонизованной (“наносубзеренной”) субструктуры (НСС) и зерен нанозеренной структуры (НЗС) В2-аустенита, причем их доли сравнимы (рисунок 29). Такая смешанная структура характерна для ПДО сплавов Ti–Ni после холодной деформации в интервале $\epsilon=0,5–1,0$ [76, 78, 107].

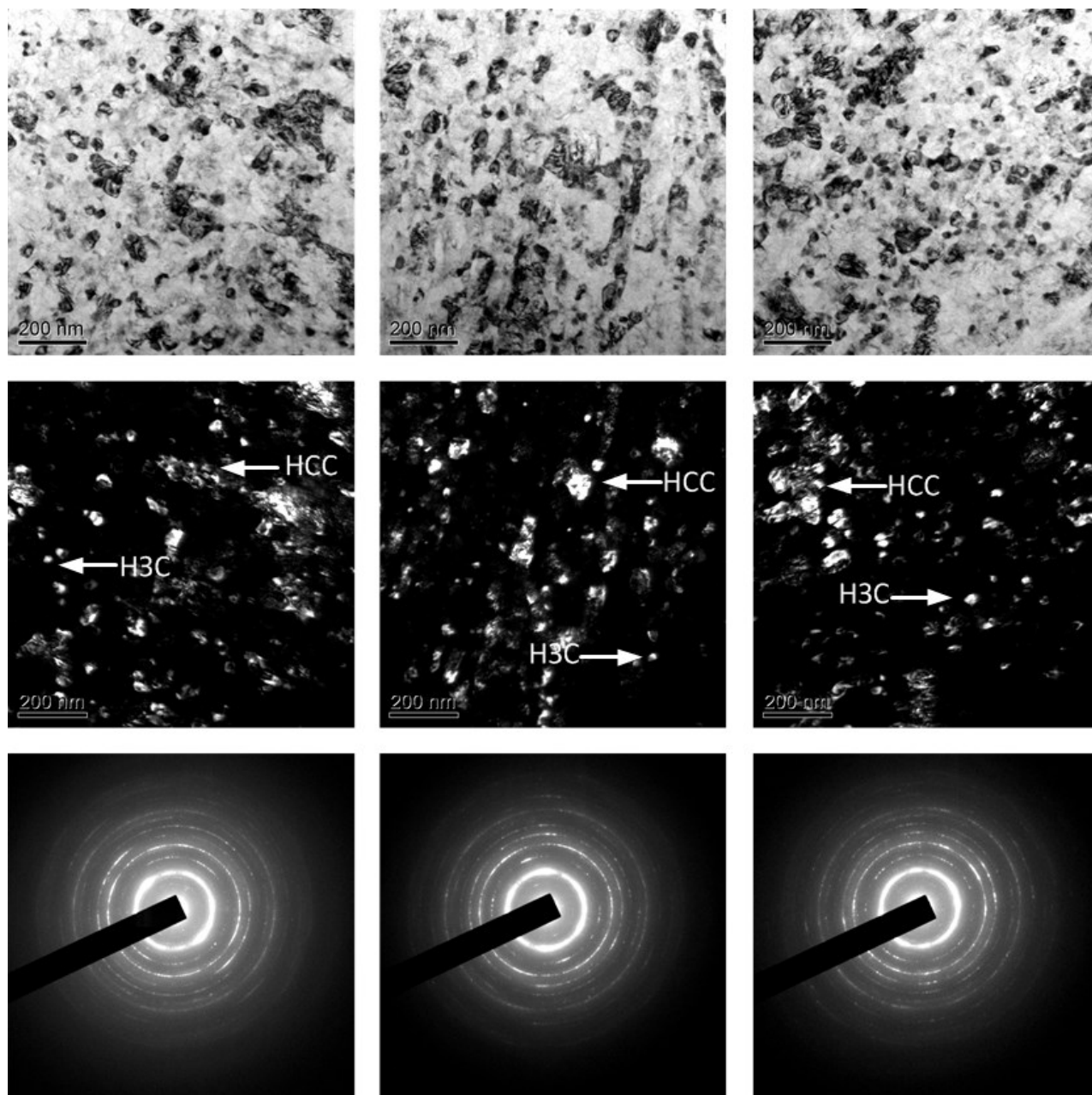


Рисунок 29 – Структура сплава Ti–50,7 ат.% Ni после холодной деформации + 430 °С, 1 час

В темнопольном изображении можно уверенно различить наноразмерные

островки нанокристаллических зерен и протяженные вытянутые области полигонизованной субструктуры, подавляющее большинство которых не граничит друг с другом. Т.е. фактически присутствует смесь наноразмерных зерен и субзерен полигонизованной субструктуры. На микродифракции регистрируются дуги со значительным азимутальным размытием и точечные рефлексy от наноразмерных зерен.

Поскольку видимые на светлопольных изображениях элементы структуры не могут быть достоверно отнесены к зернам или субзернам, определяли средний размер элементов структуры d .

Гистограмма распределения структурных элементов представлена на рисунке 30, их средний размер составил $d = 30 \pm 2$ нм, а максимальный не превышает 70 нм.

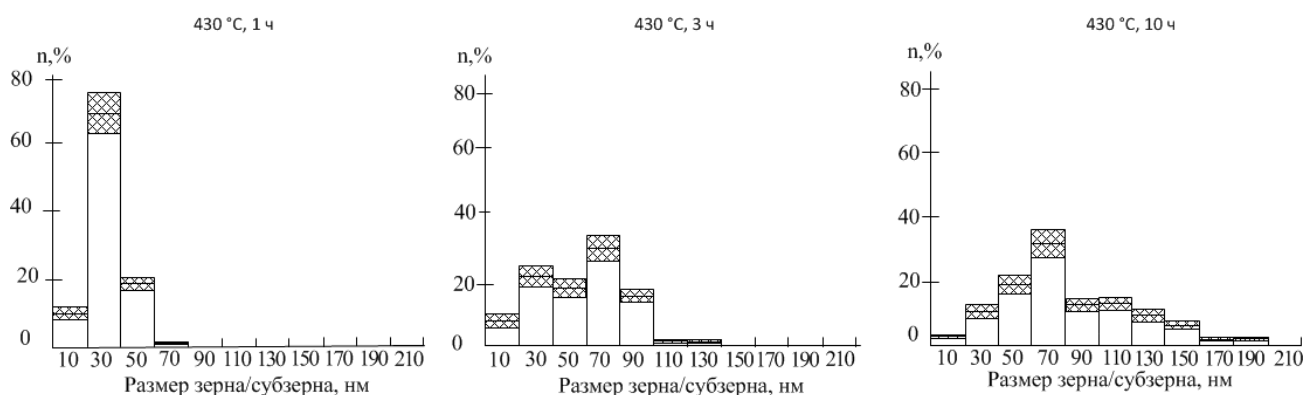


Рисунок 30 – Гистограммы распределения размера структурных элементов после холодной деформации + 430 °C, 1–10 час

На темнопольных изображениях можно различить отдельные наноразмерные зерна НЗС и протяженные области НСС. Картина микродифракции представляет собой наложение дуговых рефлексy от НСС и распределенных по кольцу точечных рефлексy от наноразмерных зерен НЗС.

Холодная деформация, $\epsilon=0,6$ + ПДО 430 °C, 3 ч. Увеличение времени выдержки до 3 ч сопровождается укрупнением элементов структуры и уменьшением “размытости” рефлексy НСС и НЗС (рисунок 31). Это согласуется с повышением четкости светлопольных изображений зерен и субзерен в связи с уменьшением плотности свободных дислокаций. Гистограмма распределения

приобретает бимодальный характер: наблюдаются скопления структурных элементов размером 30 и 80 нм (рисунок 30 б). Средний размер структурных элементов возрастает до 60 ± 4 нм.

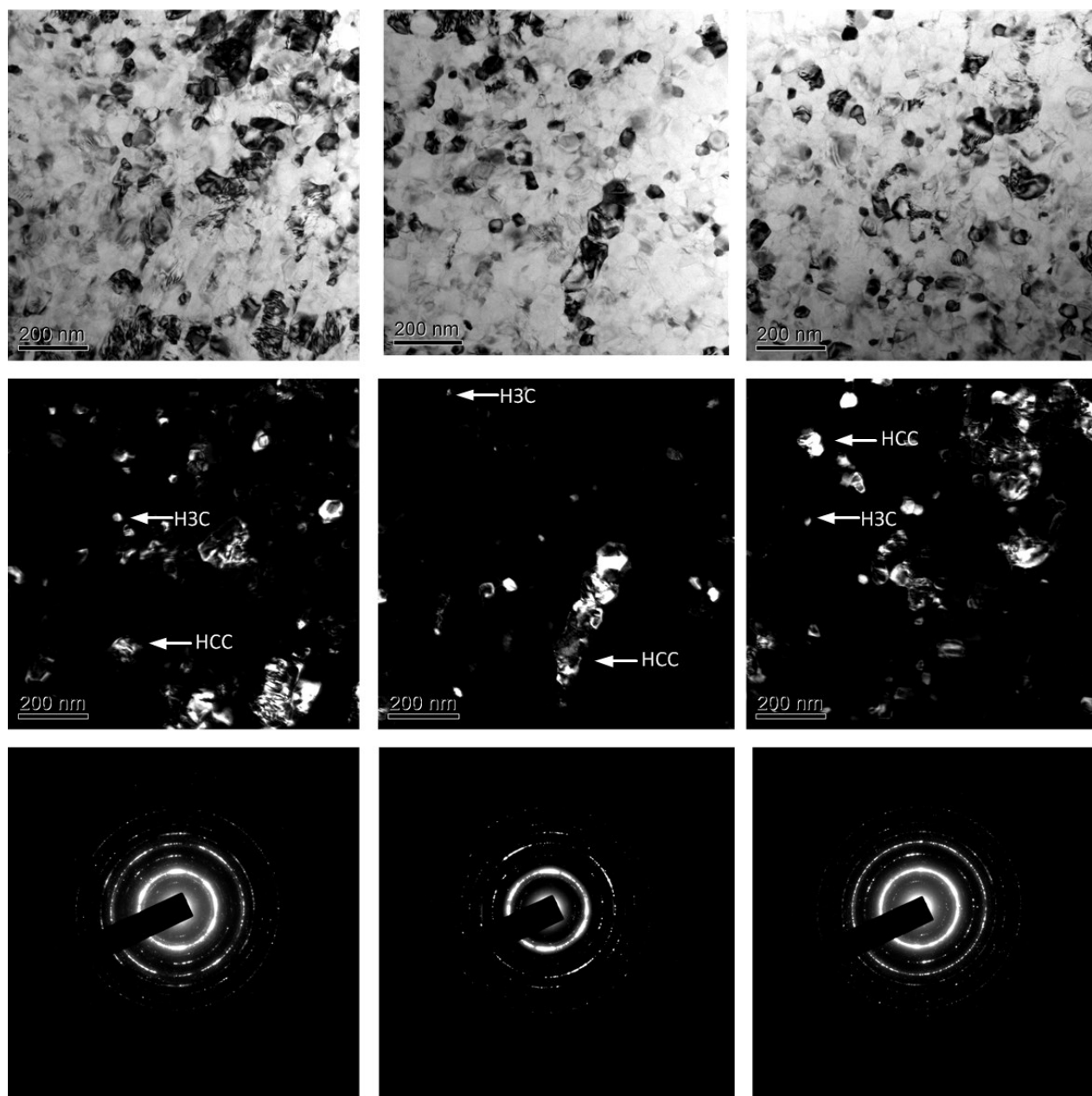


Рисунок 31 – Структура сплава Ti–50.7 ат.% Ni после холодной деформации
+430 °C, 3 час

Холодная деформация, $\epsilon=0,6$ + ПДО 430 °C, 10 ч. При увеличении времени выдержки до 10 ч укрупнение и повышение четкости изображения элементов структуры продолжают (рисунок 32).

Характер микродифракционной картины не изменяется, но она становится

более четкой и “разреженной” в связи с ростом размера элементов структуры до 90 ± 5 нм, их область на гистограмме расширяется до 190 нм (рисунок 30).

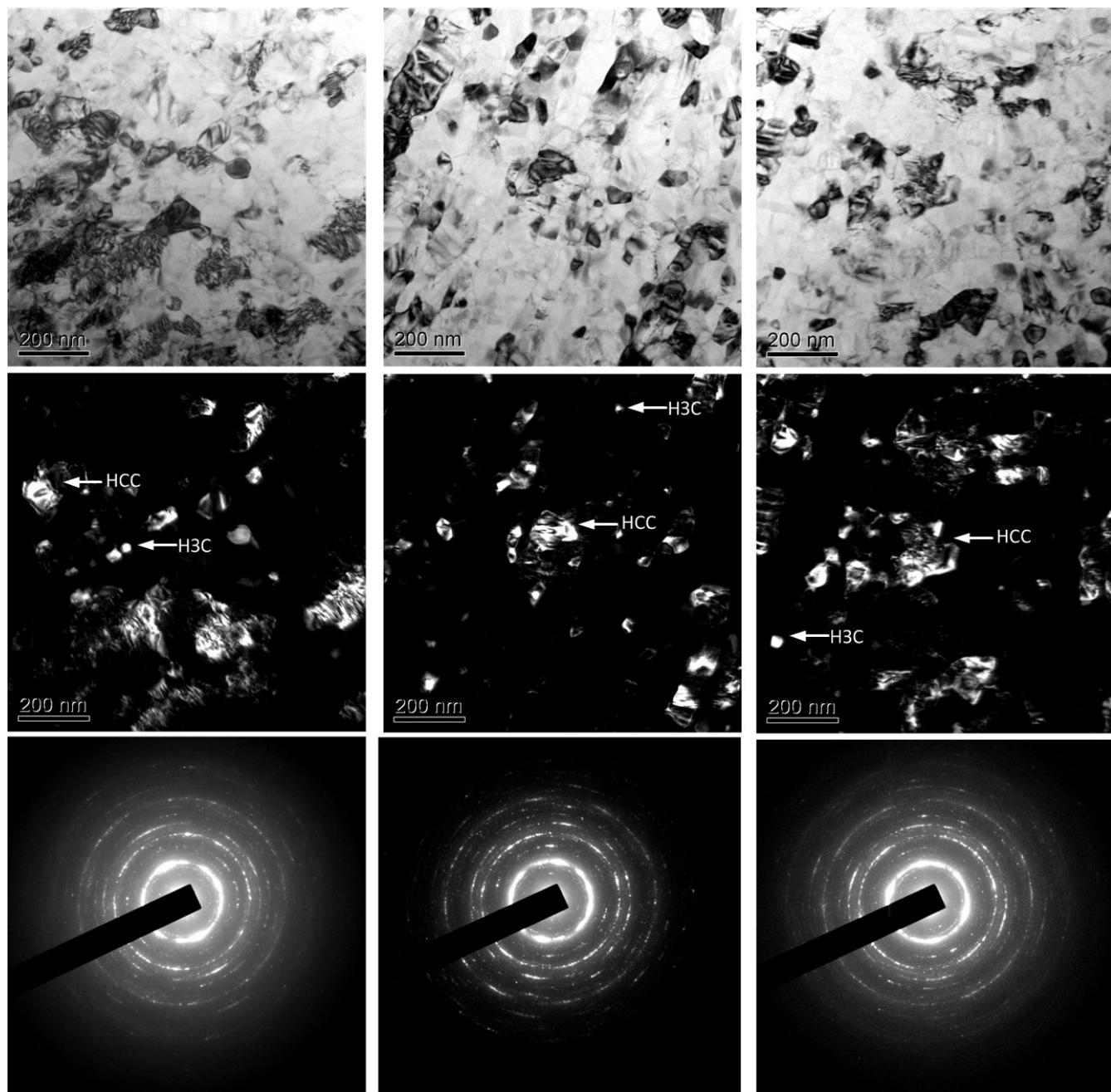


Рисунок 32 – Структура сплава Ti–50,7 ат.% Ni после холодной деформации
+430 °C, 10 ч

По полученным результатам была построена гистограмма зависимости размера зерна/субзерна и дисперсии от режимов ПДО, представленная на рисунке 33.

С увеличением размера зерна/субзерна при повышении температуры ПДО дисперсия распределения монотонно увеличивается.

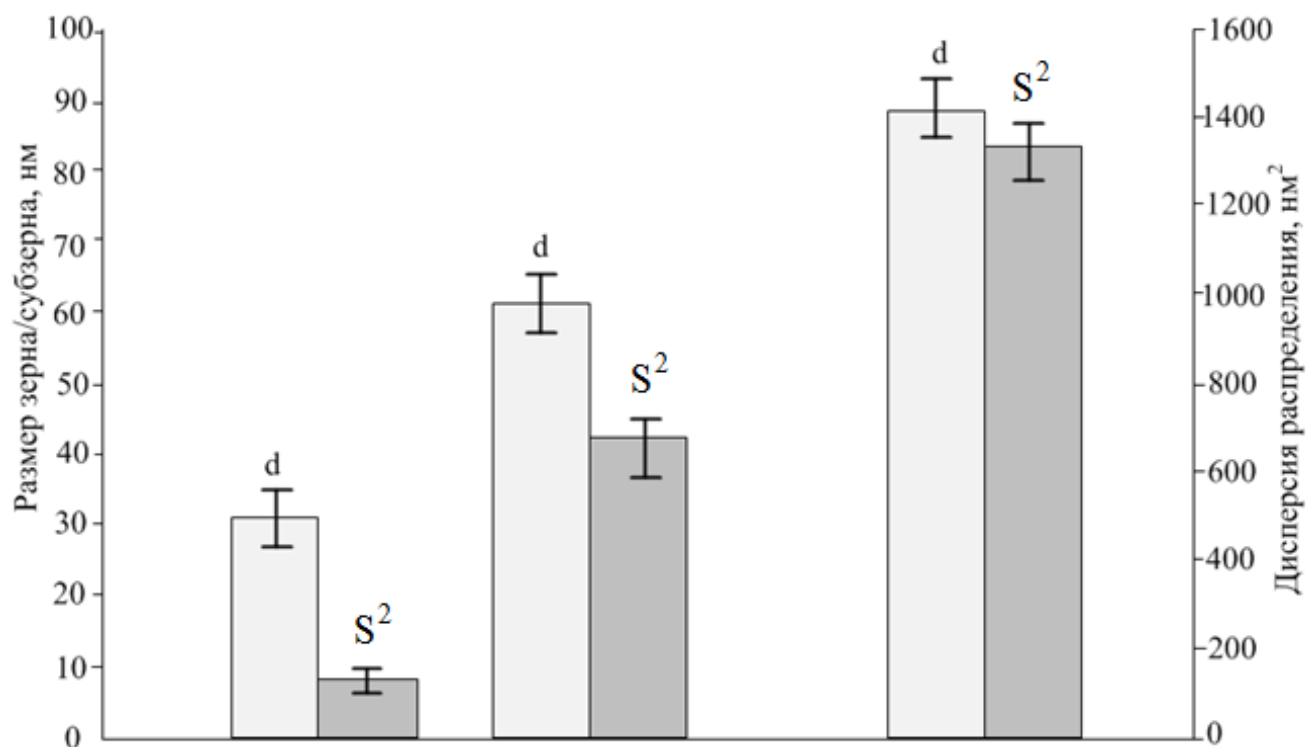


Рисунок 33 – Зависимость среднего размера зерна/субзерна и дисперсии распределения от времени выдержки при изотермическом отжиге: d – размер структурных элементов; S^2 – эмпирическая дисперсия.

Полученные закономерности позволяют заключить, что время выдержки при изотермическом отжиге (430 °С) после холодной прокатки с накопленной деформацией $\epsilon = 0,6$ оказывает выраженное влияние на размер структурных элементов и характер их распределения в сплаве Ti–50,7 ат.% Ni со смешанной структурой аустенита, состоящей из НСС и НЗС. При увеличении времени выдержки от 1 до 10 ч средний размер структурных элементов увеличивается от 30 до 90 нм, оставаясь в наноразмерном диапазоне, увеличивается и дисперсия их распределения. Зерна НЗС претерпевают нормальный рост, а рекристаллизация в полигонизованной субструктуре еще не развивается.

Анализ микроэлектроннограмм показал, что кроме линий матричной фазы В2 определяются рефлексы (111) и (101) фазы Ti_3Ni_4 : как после отжига 1 ч, так и более уверенно после отжига 3 и 10 ч (рисунок 34). При идентификации

рефлексов были использованы результаты работы [109]. Наблюдение присутствия фазы Ti_3Ni_4 в нанокристаллическом аустените принципиально важно, поскольку оно в совокупности с данными работы [109] опровергает заключение работы [43] об отсутствии выделения фазы Ti_3Ni_4 при размере зерна аустенита меньше 200 нм. Вывод о выделении фазы Ti_3Ni_4 в нанокристаллической структуре подтверждает также рентгенографическое исследование, проведенное в работе [13]. Хотя определить размер выделений Ti_3Ni_4 невозможно вследствие их малой величины и неразличимости на границах, субграницах и дислокациях, следует иметь ввиду, что соответствующий последеформационный отжиг сопровождается не только зернограницным и субграницным, но и дисперсионным («нанофазным») упрочнением.

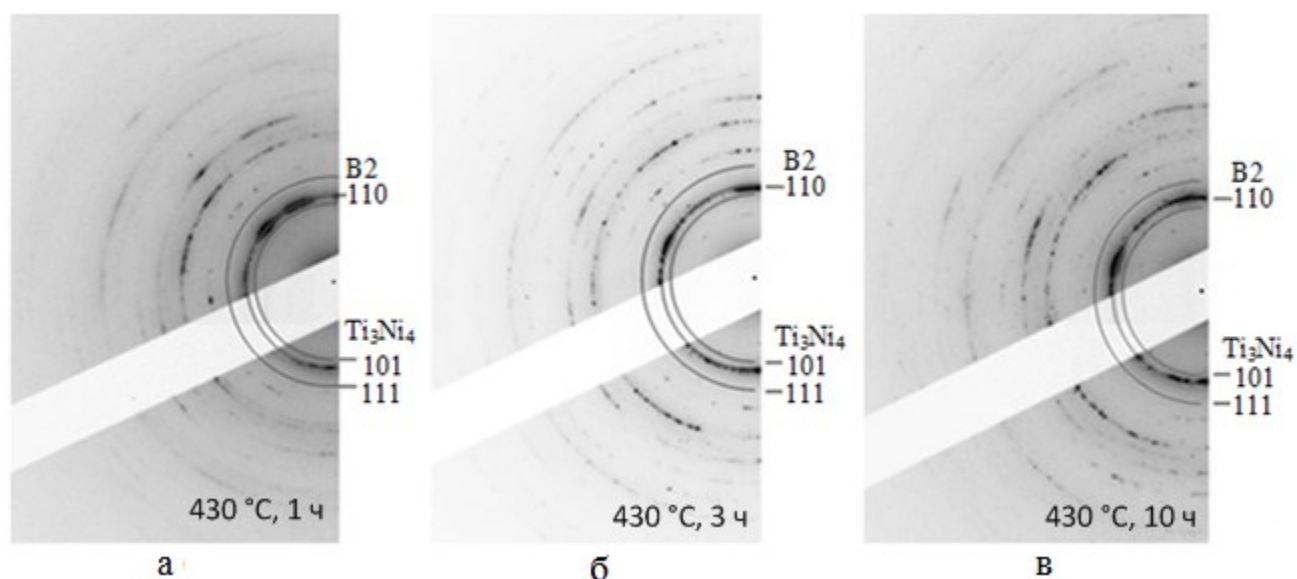


Рисунок 34 – Идентифицирование фазы Ti_3Ni_4 по дифрактограммам: а – 430 °C, 1 ч; б – 430 °C, 3 ч; в – 430 °C, 10 ч

В условиях ПДО в интервале температур 600–800 °C после холодной деформации с накопленной степенью деформации $\epsilon=0,6$ сплава Ti–50,7 ат.% Ni формируется рекристаллизованная структура В2-аустенита с размером зерна 5; 11 и 15 мкм, соответственно (рисунок 35) вследствие роста зерен нанокристаллической структуры и рекристаллизации.

По результатам измерения величины зерна построена гистограмма распределения размера зерна, представленная на рисунке 36.

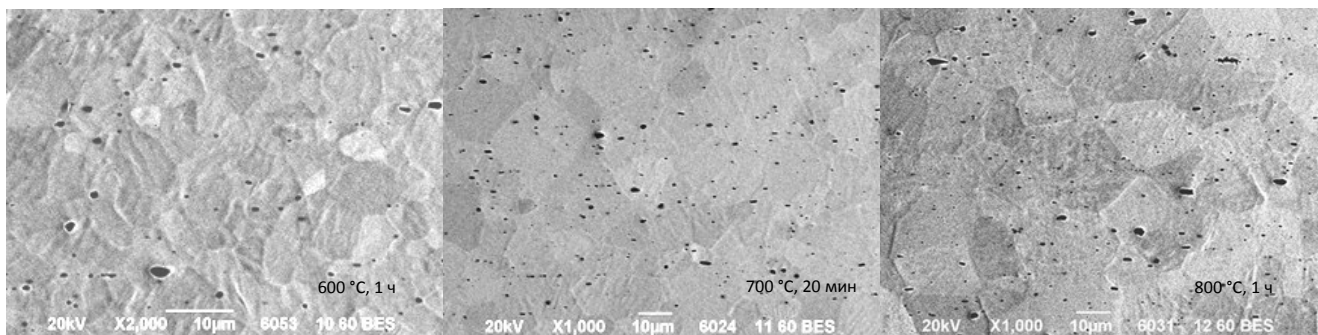


Рисунок 35 – Структура (РЭМ) сплава Ti–50,7 ат.% Ni после рекристаллизационного отжига

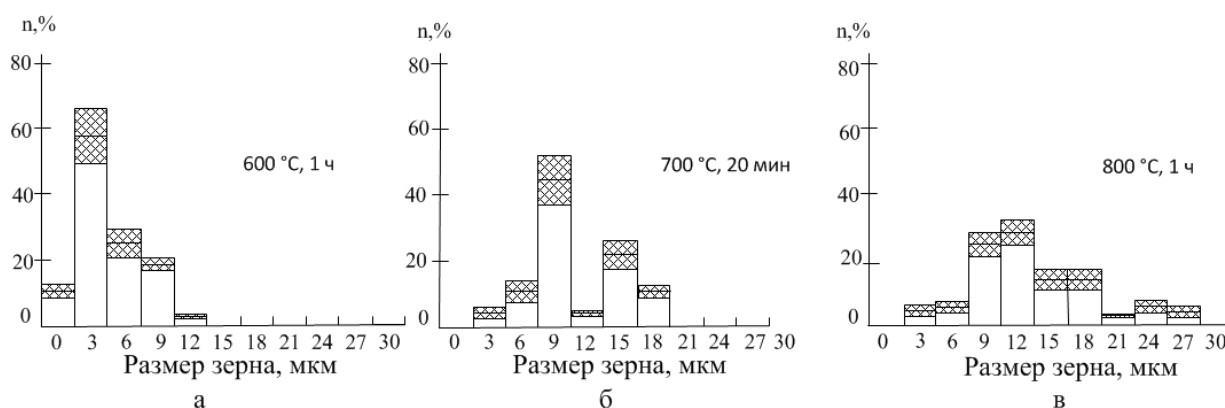


Рисунок 36 – Гистограммы распределения размера зерна после рекристаллизационного отжига в зависимости от температуры отжига

а) 600 °C, 1 ч; б) 700 °C, 20 мин; в) 800 °C, 1 ч

После ПДО при 600 °C, 1 ч гистограмма распределения имеет один выраженный максимум, средний размер зерна составляет 5 ± 0.5 мкм, максимальный – 15 мкм (рисунок 36).

При увеличении температуры до 700 °C, 20 мин гистограмма распределения приобретает бимодальный характер: наблюдаются скопления зерен размером 12 ± 3 мкм и области с зернами размером 18 ± 3 мкм (рисунок 36 б). Средний размер зерен увеличивается до 11 ± 0.8 мкм, максимальный – до 21 мкм.

При увеличении температуры до 800 °C, 1 ч бимодальный характер распределения размеров зерен сохраняется, наблюдаются скопления зерен размером 12–15 мкм; второй максимум при размере зерна 27 мкм выражен слабо (рисунок 36 в). Средний размер зерна увеличивается до 15 ± 1 мкм, максимальный – до 33 мкм. Бимодальное распределение зерен по размерам согласуется с

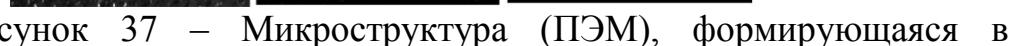
существованием двух разновидностей зерен: 1 – образовавшихся в результате роста зерен НЗС и 2 – образовавшихся в результате рекристаллизации НСС, и может указывать на различную кинетику их роста.

В процессе изотермического старения при 430 °С происходит выделение фазы Ti_3Ni_4 ; эволюцию формирующейся микроструктуры позволяют проследить результаты ПЭМ в зерне В2-аустенита среднего размера (11 мкм), представленные на рисунке 37. Структура состоит из В2, R и фазы Ti_3Ni_4 , выделяющейся при старении. Приведенная на рисунке 37 ж схема расшифровки электронограмм заимствована из монографии [38], и позволяет уверенно проиндентифицировать определяющиеся рефлексы фаз.

Характер распределения фазы, размер и ее морфология зависит от времени выдержки. Распределение частиц фазы Ti_3Ni_4 в приграничных зонах зерна (рисунок 37 а) после отжига в течение 1 ч визуально можно определить, как гомогенное. Неравномерность распределения становится выраженной после выдержки 3 ч (рисунок 37 б) и в большей степени после 10 ч (рисунок 37 в). Размер частиц минимален в приграничных зонах зерна, увеличивается при удалении от границ, а их форма становится более вытянутой. В центральных зонах зерна в пределах области, видимой на снимке, гомогенный характер распределения отмечается независимо от времени выдержки при старении (рисунок 37 г–е). В крупных частицах фазы Ti_3Ni_4 после старения 3 и 10 ч наблюдается фрагментация частиц за счет субграниц (рисунок 37 д, е) [36], что косвенно свидетельствует о потере их когерентности с В2-матрицей. В соответствии с данными [36] частицы состоят из трех слоев: средний слой – собственно фаза Ti_3Ni_4 , а периферийные слои В19'–мартенсит, который имеет двойникованную структуру.

Дефектность структуры после выдержки 1 ч невысока (рисунок 37 а, г): об этом свидетельствует четкость рефлексов на дифрактограммах, имеется лишь незначительное размытие рефлексов; плотность дислокаций не превышает $\rho \cong 10^{10} \text{ см}^{-2}$, но при этом она несколько выше, чем в рекристаллизованной структуре, полученной непосредственно закалкой после рекристаллизационного отжига, поскольку зарождение и рост частиц фазы Ti_3Ni_4 в процессе старения

1 μ 3 μ 10 μ



С увеличением времени выдержки до 3 и далее до 10 ч дефектность структуры значительно выше: отмечается бóльшее размытие рефлексов на дифрактограммах (см. рисунок 37 б, в, д, е), что может быть обусловлено ростом уровня микронапряжений в матрице, связанного с ростом размера частиц фазы Ti_3Ni_4 , и соответствующего искажения кристаллической решетки матрицы; а также вследствие частичной потери когерентности между частицами и матрицей. При этом рефлексy частиц фазы Ti_3Ni_4 становятся более яркими.

Эволюцию микроструктуры, выделений фазы Ti_3Ni_4 формирующейся при изотермическом старении в зависимости от размера зерна и времени выдержки позволяют проследить снимки, приведенные на рисунках 38–40. Характер выделений по границам зерен строчечный; размер частиц увеличивается с увеличением времени выдержки и ростом зерна (рисунок 38). Полученные закономерности укладываются в известные закономерности роста карбидов по границам зерна в сталях [110]. Их размер остается в нанометрическом диапазоне по границам зерен размером до 11 мкм даже после отжига 10 ч (рисунок 38 д), но превышает 100 нм по границам зерен размером 15 мкм после отжига 10 ч (рисунок 38 е). Морфология частиц и характер их распределения также зависят от размера зерна и времени старения: по границам более крупных зерен частицы имеют более вытянутую форму, а расстояние между ними больше, чем по границам более мелких. Аналогичная закономерность справедлива и для времени выдержки: бóльшая ее продолжительность сопровождается увеличением диаметра при сохранении толщины частиц и увеличением расстояния между ними. На рисунке 39 представлена микроструктура, формирующаяся после отжига 430 °С, 1 ч в В2-аустените с разным исходным размером зерна в приграничных зонах (рисунок 39 а–в) и в центре зерна (рисунок 39 г–е). Во всех случаях частицы мелкодисперсны и распределены достаточно равномерно. Визуальная оценка позволяет судить о наличии тенденции к укрупнению частиц при удалении от границы зерна, но при этом не позволяет уверенно говорить о влиянии размера зерна на размер, морфологию и характер распределения частиц как в приграничных зонах, так и центре зерна.

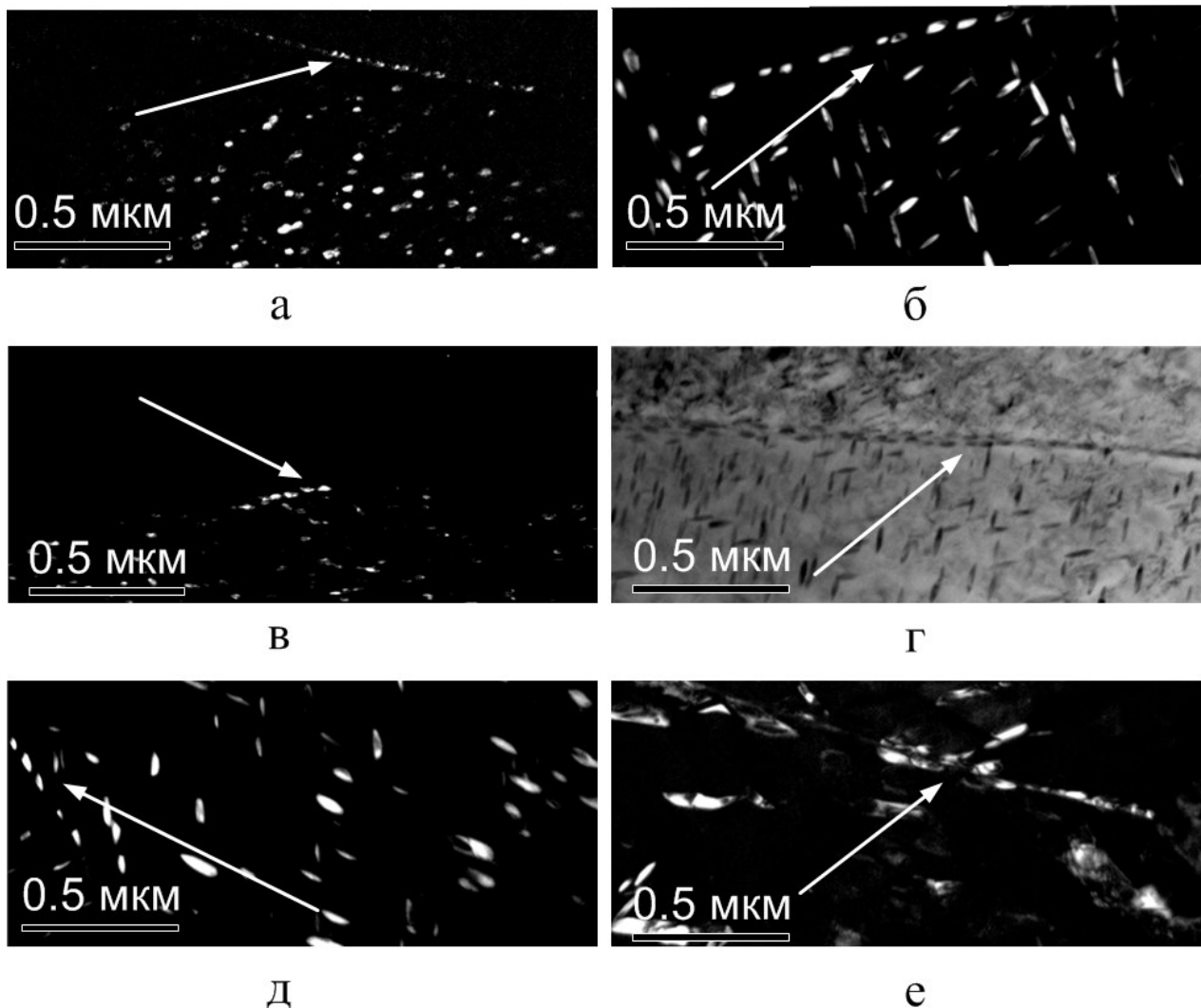


Рисунок 38 – Выделения фазы Ti_3Ni_4 по границам зерен с разным размером зерна после старения при 430 °С: 5 мкм – 1 ч (а) и 10 ч (б); 11 мкм – 1 ч (в), 3 ч (г) и 10 ч (д); 15 мкм – 1 ч (е)

Увеличение времени старения до 10 ч приводит к качественно иному результату: распределение частиц фазы Ti_3Ni_4 становится выражено неравномерным (рисунок 40). Размер частиц заметно изменяется от сравнительно мелких в приграничных зонах зерна до крупных при приближении к центру, причем эта разница в наименьшей степени выражена в структуре с мелким зерном 5 мкм, и в наибольшей степени – в структуре с зерном 11 и 15 мкм; в крупных частицах отмечаются признаки фрагментации.

Дефектность структуры после отжига 10 ч значительно выше по сравнению с меньшим временем выдержки 1 и 3 ч: об этом свидетельствует еще большее размытие рефлексов на дифрактограммах в следствии роста уровня

микронапряжений в матрице, обусловленного увеличением размера частиц фазы Ti_3Ni_4 , и соответствующего искажения кристаллической решетки матрицы, что также влияет на общую дефектность структуры и вносит вклад в дополнительное размытие рефлексов на дифрактограммах. При этом рефлексы фазы Ti_3Ni_4 становятся более яркими.

Более определенное представление об изменении размера, характере распределения и морфологии частиц фазы Ti_3Ni_4 в зависимости от величины исходного зерна В2-аустенита и времени выдержки при старении позволяют получить результаты количественного фазового анализа (таблица 3, рисунок 41). Коэффициент формы K_ϕ , определяемый как отношение диаметра l к толщине частиц h , позволяет проследить изменение степени вытянутости частиц в разных зонах зерна (см. табл. 3).

Более определенное представление об изменении размера, характере распределения и морфологии частиц фазы Ti_3Ni_4 в зависимости от величины исходного зерна В2-аустенита и времени выдержки при старении позволяют получить результаты количественного фазового анализа (таблица 3, рисунок 41). Коэффициент формы K_ϕ , определяемый как отношение диаметра l к толщине частиц h , позволяет проследить изменение степени вытянутости частиц в разных зонах зерна (см. табл. 3).

Следует отметить при этом, что параметры l и h , определяемые вдоль границы зерна, а следовательно, и K_ϕ , носят лишь оценочный характер из-за отсутствия достаточного количества полей зрения. По этой же причине линейную частоту и объемную долю частиц в границе зерна определить достоверно не представляется возможным.

После отжига в течение 1 ч в зерне размером 5 мкм размер частиц минимален по границе: $h = 10$ нм и $l = 25$ нм и приграничной зоне шириной 0.5 мкм: $h = 14$ нм и $l = 36$ нм. При удалении от приграничной зоны толщина частиц практически не изменяется (15 нм), а диаметр частиц увеличивается в 1,7 раза, достигая в центре зерна 60 нм.

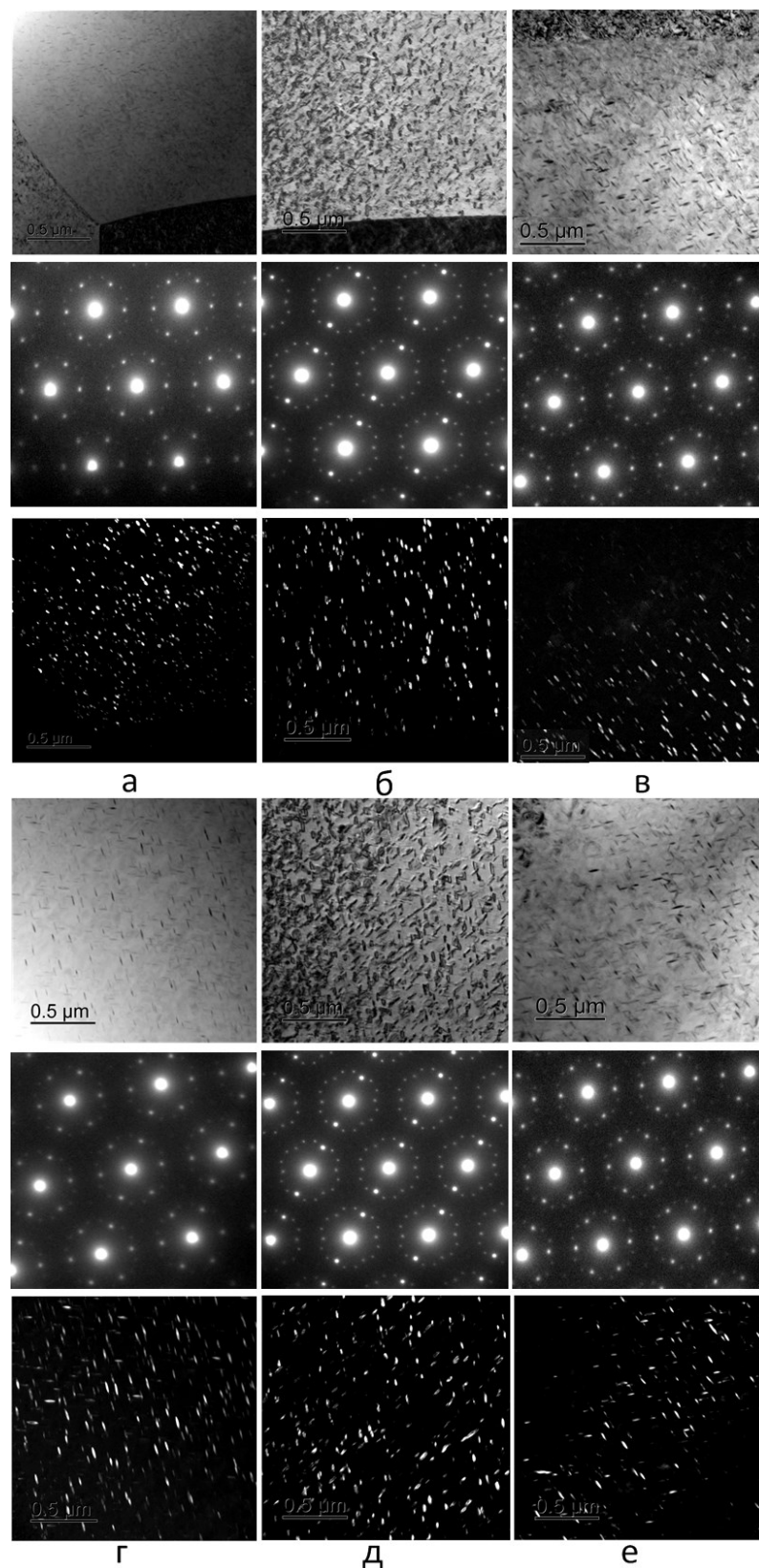


Рисунок 39 – Светлопольные и темнопольные ПЭМ-изображения структуры сплава Ti–50,7 ат.% Ni после изотермического старения 430 °С, 1 ч с разным исходным размером зерна B2-аустенита в приграничных зонах и в центре зерна 5 мкм (1 столбец), 11 мкм (2 столбец), 15 мкм (3 столбец); а –в – приграничные зоны; г –е – центральные зоны

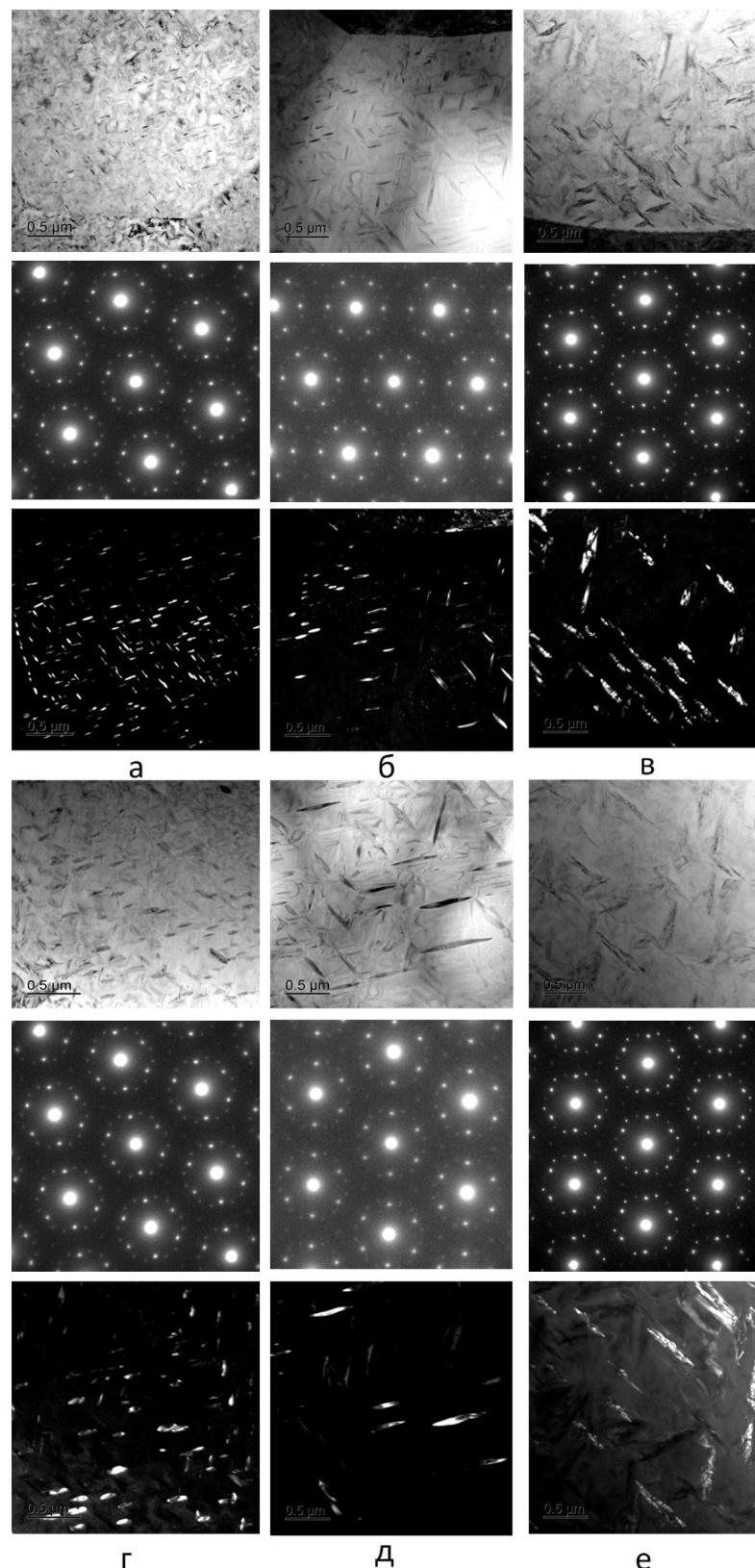


Рисунок 40 – Светлопольные и темнопольные ПЭМ-изображения структуры сплава Ti–50,7 ат.% Ni после изотермического старения 430 °С, 10 ч с разным исходным размером зерна B2-аустенита в приграничных зонах и в центре зерна 5 мкм (1 столбец), 11 мкм (2 столбец), 15 мкм (3 столбец); а – в – приграничные зоны; г – е – центральные зоны

Таблица 3 – Результаты статистического расчета параметров частиц фазы Ti_3Ni_4 после отжига при температуре 430 °С течение 1 и 10 ч

Параметр	Зона зерна	Средний размер зерна, мкм		
		5	11	15
Отжиг 430°C, 1 ч				
l , нм	граница	25	28	40
h , нм		10	12	12
$K_\phi=l/h$		2.5	2.3	3.3
N , ч/мкм		—	—	—
V ,%		—	—	—
l , нм	0,5 мкм	36	36	53
h , нм		14	14	18
$K_\phi=l/h$		2.5	2.5	2.7
N , ч/мкм		8	8	5
V ,%		3.3	2.4	2.4
l , нм	центр	60	70	72
h , нм		15	18	18
$K_\phi=l/h$		4.0	3.9	4.0
N , ч/мкм		6	6	4
V ,%		2.2	2.3	2.3
Отжиг 430°C, 10 ч				
l , нм	граница	35	40	180
h , нм		12	18	30
$K_\phi=l/h$		2.9	2.2	6
N , ч/мкм		—	—	—
V ,%		—	—	—
l , нм	0,5 мкм	100	100	200
h , нм		25	25	40
$K_\phi=l/h$		4.0	4.0	5.0
N , ч/мкм		6	5	4
V ,%		4.05	4.05	—
l , нм	центр	120	230	350
h , нм		35	35	45
$K_\phi=l/h$		3.4	6.6	8.0
N , ч/мкм		5	2	1
V ,%		2.4	2.4	—

Параметры частиц: l – длина (диаметр); h – толщина; K_ϕ – коэффициент формы; N – линейная частота распределения; V – объемная доля

Увеличение при этом K_ϕ с 2,5 до 4% свидетельствует об увеличении степени вытянутости частиц при удалении от приграничной зоны. Линейная частота уменьшается при этом с 8 до 6 ч/мкм, а объемная доля – с 3,3 до 2,2%.

В структуре с зерном 11 мкм вдоль границы и в приграничной зоне эти параметры меняются незначительно, оставаясь в пределах погрешности измерений, а в центре зерна диаметр частиц составляет уже 70 нм. Линейная частота и объемная доля остаются такими же, как в зерне 5 мкм.

При увеличении размера зерна до 15 мкм диаметр частиц вдоль границы достигает уже 40 нм и в приграничной зоне 53 нм при толщине 18 нм, а в центре – 72 нм. Линейная частота при переходе от приграничной зоны к центру уменьшается с 5 до 4 ч/мкм, а объемная доля не изменяется.

Как показывают расчеты, при увеличении размера зерна с 5 до 15 мкм после отжига при 430 °С, 1 ч размер частиц минимален в границах и приграничных зонах и увеличивается к центру зерна, расстояние между ними растет, линейная частота их распределения снижается, а объемная практически не изменяется (максимальное ее значение 3.3% отмечается в приграничной зоне мелкозернистой структуры ($D_3 = 5$ мкм)); во всех остальных случаях оно составляет 2,2 – 2,4%. Влияние размера зерна проявляется в увеличении размера частиц по всему объему зерна и в уменьшении линейной частоты в самом крупном зерне (15 мкм).

Закономерность изменения K_ϕ одинакова в структуре с разным размером зерна: форма частиц становится более вытянутой при удалении от границы, при этом размер зерна на величину K_ϕ влияет мало.

Увеличение времени старения до 10 ч приводит к выраженному влиянию размера зерна на все определенные параметры частиц. В наибольшей степени это влияние выражено в изменении диаметра и линейной частоты частиц. Так, вдоль границы значение l растет с 35 нм (в зерне размером 5 мкм) до 180 нм (в зерне размером 15 мкм); толщина частиц h при этом изменяется с 12 до 30 нм, а коэффициент формы K_ϕ с 3 до 6.

В приграничной зоне шириной 0,5 мкм в зерне 5 и 11 мкм диаметр и толщина частиц одинаковы (100 и 25 нм соответственно; $K_\phi = 4$), а в зерне 15 мкм достигает 200 и 40 нм соответственно ($K_\phi = 5$). В центре зерна диаметр частиц растет со 120 нм ($D_3 = 5$ мкм) до 350 нм ($D_3 = 15$ мкм), а толщина меняется в меньшей степени с 35 нм в зерне 5 и 11 мкм до 45 нм в зерне 15 мкм; K_ϕ растет соответственно с 3,4 до 8,0.

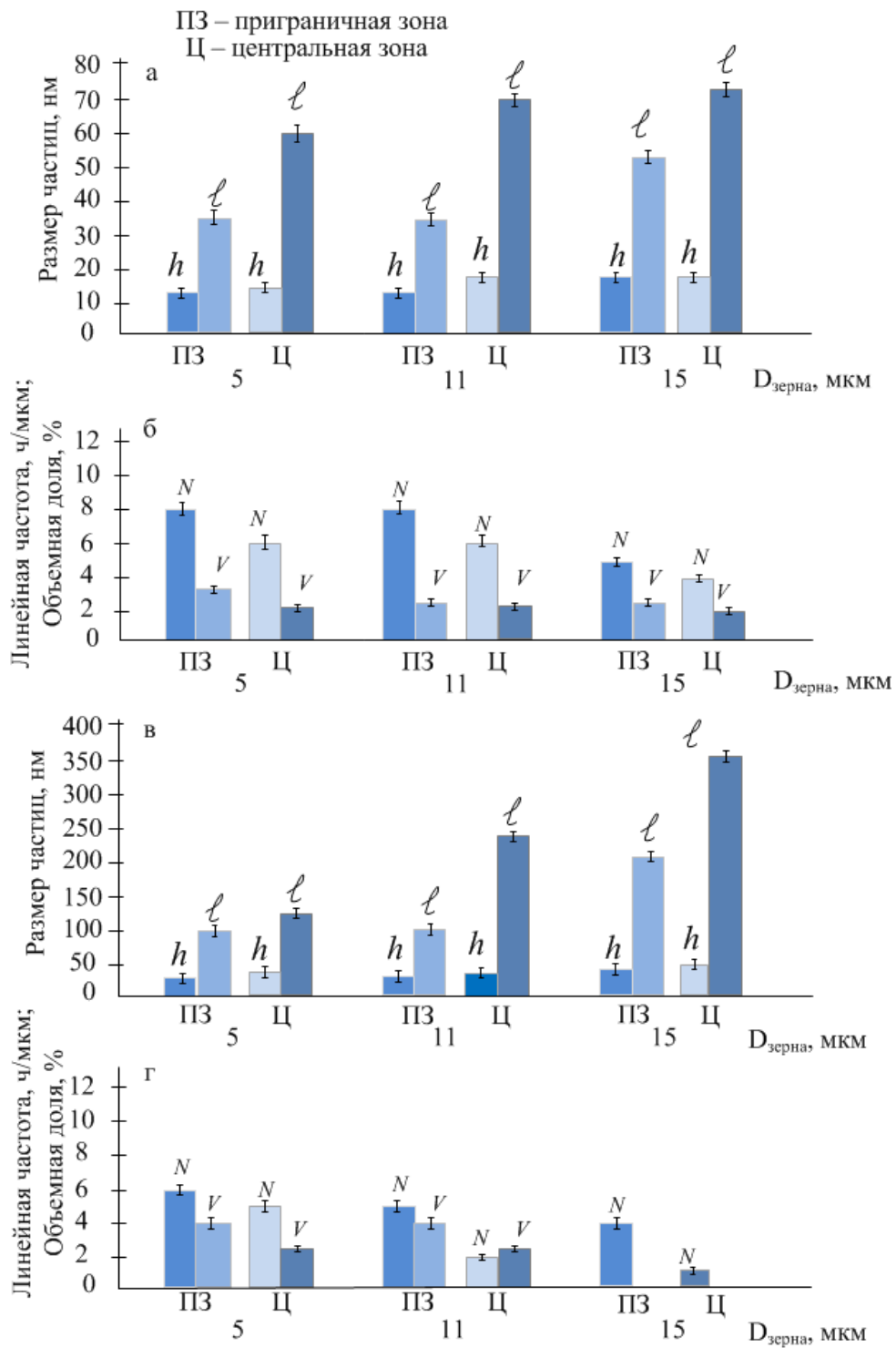


Рисунок 41 – Результаты количественного структурного анализа частиц фазы Ti_3Ni_4 , выделившихся в процессе изотермического старения при 430 °С, 1 ч (а,б); 430 °С, 10 ч (в,г)

Линейная частота частиц в приграничной зоне при этом уменьшается с 6 до 4 ч/мкм), а в центре зерна в 5 раз (с 5 до 1 ч/мкм).

Полученные результаты позволяют заключить следующее. Распределение частиц фазы Ti_3Ni_4 в структуре с размером зерна 5 – 15 мкм носит гетерогенный характер, степень которого зависит от времени выдержки при старении: она слабо выражена после старения в течение 1 ч и ярко выражена при увеличении длительности старения до 3 и 10 ч. Размер частиц минимален вдоль границ и приграничных зонах и увеличивается к центру зерна, расстояние между ними растет, а линейная частота их распределения и объемная доля уменьшаются. Описанная эволюция слабо выражена в структуре с мелким зерном, и в наибольшей степени в крупном.

Характерно, что трехкратное увеличение размера зерна (с 5 до 15 мкм) сопровождается синхронным ростом диаметра частиц в 2 раза в приграничных зонах и в 3 раза в центре зерна. При этом по мере приближения к центру зерна, а также при увеличении размера зерна форма частиц изменяется с эллиптической на выраженно линзовидную, причем сильно уплощенную. Наиболее вытянутые частицы, диаметр которых в 8 раз превосходит их толщину, обнаружены в центре зерна размером 15 мкм. Полученные результаты позволяют представить схему зерна разного размера с микроструктурой, сформированной в процессе изотермического старения (рисунок 42).

Результаты ЭДА позволяют оценить разницу в распределении Ni и Ti в зернах разного размера. На рисунке 43 а показано содержание этих элементов в частности в зерне 3 мкм (600 °С, 1 ч) и 9 мкм (800 °С, 1 ч). С учетом точности метода ($\pm 5\%$ от заданного значения), распределение элементов в зерне размером 3 мкм можно оценить как равномерное по поперечному сечению зерна (рисунок 43 а). В более крупном зерне сегрегация элементов в приграничной зоне становится выраженной: содержание Ni достигает 54%, а содержание Ti уменьшается до 46% (рисунок 43 б). На расстоянии около 1 мкм от границы их соотношение выравнивается.

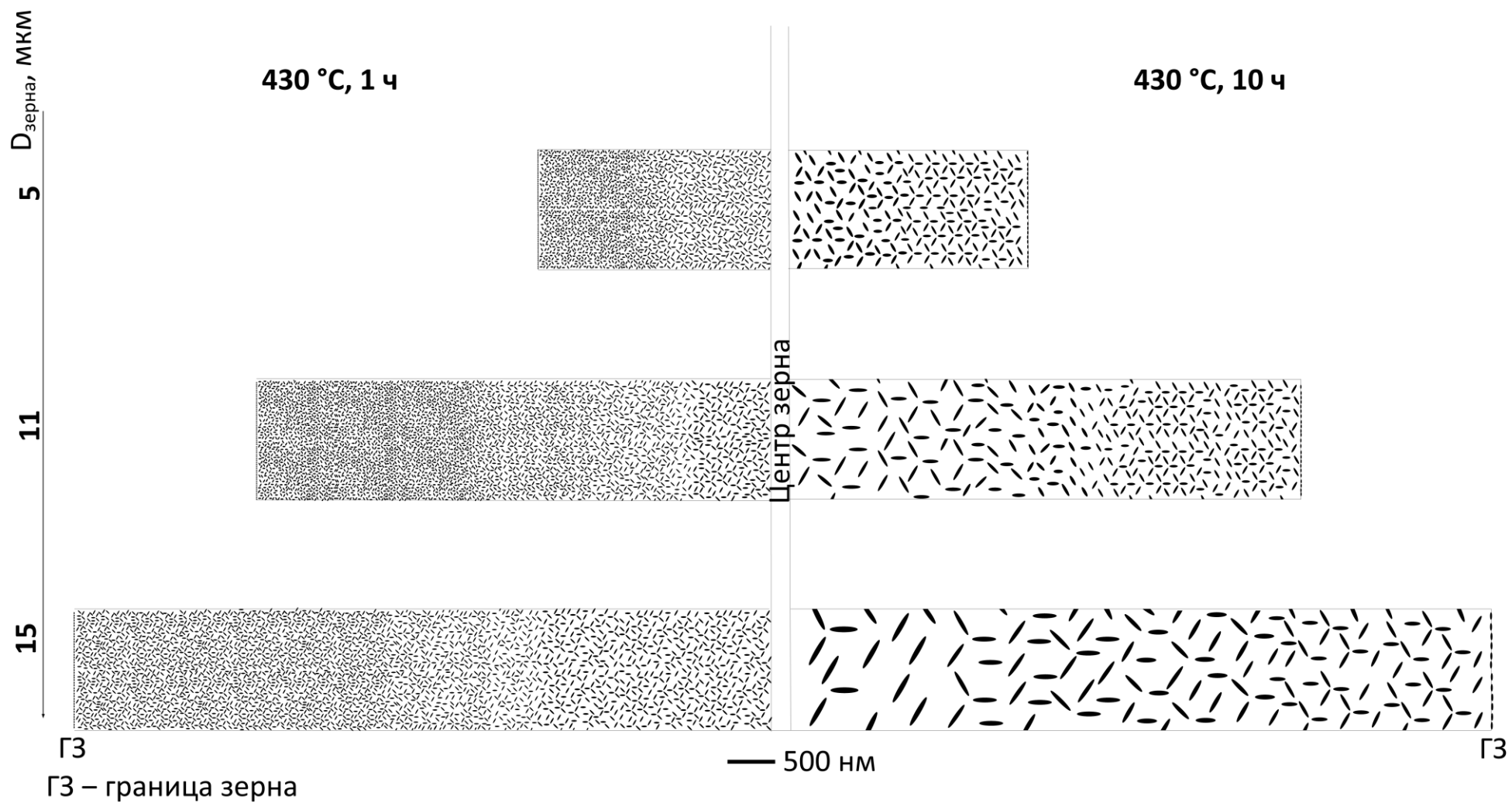


Рисунок 42 – Схематическое изображение микроструктуры, формирующейся в результате старения в структуре с разным размером зерна В2-аустенита

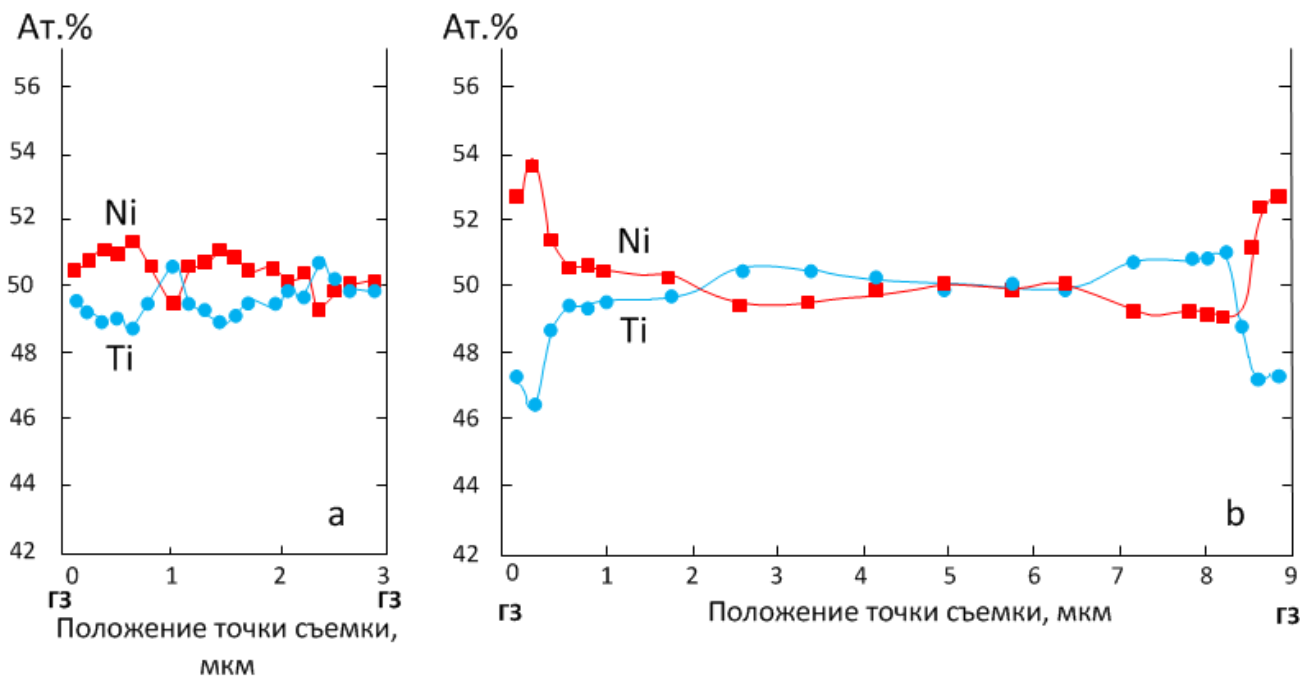


Рисунок 43 – Содержание Ni и Ti в рекристаллизованном зерне в результате изучения ЭДА: а – размер зерна 3 мкм (600 °С, 1 ч); б – размер зерна 9 мкм (800 °С, 1 ч)

Полученные закономерности могут быть объяснены с привлечением следующих данных и гипотез. Как следует из полученных в настоящем исследовании результатов, влияние размера зерна на характер распределения частиц после старения (1 ч) является незначительным, т. е. частицы мелкодисперсны и их распределение достаточно однородно. Эти результаты хорошо коррелируют с данными [35], где представлено аналогичное распределение частиц, в мелкозернистой структуре (размер зерна 1,8–5,6 мкм) сплава Ti–50,8 ат.% Ni при старении при 250 °С, 24 ч. Однако следует отметить, что была предложена только схема микроструктуры, основанная на гипотезе о влиянии на нее размера зерна, в то время как реальные исследования не проводились.

При увеличении времени выдержки до 10 ч влияние размера зерна на микроструктуру становится выраженным: размер частиц увеличивается от границы к центру зерна, а их распределение частиц становится неоднородным (рисунок 41). Этот результат хорошо согласуется с данными, представленными в [42] для сплавов с содержанием Ni 50,6 – 51 ат. % и размером зерна от 30 мкм в

широком диапазоне температурно-временных режимов. В работе [42] авторы высказывают предположение, что гетерогенный характер распределения частиц фазы Ti_3Ni_4 объясняется неравномерным распределением содержания никеля по сечению зерна: в приграничных зонах оно выше, чем в центре и вызвано градиентом концентрации в объеме гомогенизированного зерна. В монографии [111] было показано, что сплавах, обогащенных никелем, концентрация никеля у границы зерна выше, чем в центре. Проведенное в настоящей работе исследование распределения Ni и Ti в гомогенизированных зернах показывает ту же тенденцию с ростом размера зерна (см. рисунок 43).

При анализе полученных результатов следует отметить, что в литературе отсутствует информация о сегрегации в приграничной зоне интерметаллидов. Все, что известно, относится к сегрегации в приграничной зоне твердых растворов. Можно предположить, что то, что действительно для твердых растворов, будет также справедливо и для интерметаллических соединений. Сегрегация в приграничной области происходит потому, что приводит к уменьшению энергии Гиббса системы [112]. Для качественной оценки энергии в приграничной зоне эмпирическим правилом является то, что энергия в приграничной зоне (или свободной поверхности) пропорциональна температуре плавления [113–115]. Поэтому можно считать, что примесный атом будет сегрегировать, если примесный элемент понижает температуру плавления. Из диаграммы Ti-Ni следует, что как никель, так и титан снижают температуру плавления TiNi с отклонением от стехиометрии 1:1.

Вместе с тем, границы зерен являются предпочтительными зонами с точки зрения уменьшения поверхностной энергии между частицами и матрицей [116]. Поэтому частицы, зародившиеся в приграничных зонах, остаются мелкими вследствие конкурирующего роста. Их дисперсность может быть также следствием уменьшения концентрации вакансий из-за стока в границы зерен в процессе отжига [117,118], что влечет за собой замедление диффузионных процессов, отвечающих за рост частиц. При этом известно [117], что частота перескоков вакансий значительно больше, чем атомов, диффундирующих по вакансиям. Поэтому можно предположить, что уменьшение концентрации

вакансий происходит с большей скоростью, чем рост частиц. Наряду с повышенной концентрацией никеля в приграничных зонах появляются условия для более заметного роста частиц в приграничных зонах зерна. Это подтверждает гораздо больший размер частиц в приграничной области и центре 11 и 15 мкм с увеличением времени отжига от 1 до 10 ч. Известно также, что общая дефектность структуры уменьшается с ростом рекристаллизованного зерна [37].

3.2 Исследование стадийности мартенситных превращений

Исследование фазовых превращений методом ДСК после деформации $\epsilon=0,6$ и ПДО при 430 °С в течение 1, 3 и 10 ч выявило следующие закономерности (рисунок 44, табл. 4). В исходном образце после холодной деформации ($\epsilon = 0,6$) экзотермические и эндотермические пики прямого и обратного мартенситного превращения (МП) отсутствуют. Подобное подавление МП характерно для сильно наклепанного материала с частично аморфизированной структурой [109].

После ПДО при 430 °С, 1 ч при охлаждении определяется один (экзотермический) калориметрический пик при температуре 35 °С, соответствующий МП B2→R. При нагреве также регистрируется один пик (эндотермический) при температуре 37 °С, соответствующий обратному МП R→B2. Такие же ДСК пики регистрируются при увеличении длительности ПДО, сохраняясь вплоть до 3 ч.

Увеличение времени ПДО до 10 ч приводит к небольшому повышению температуры пика превращения B2→R (до 38 °С), при этом температурный интервал МП резко сужается (рис. 44, табл. 3). Регистрируется «размазанный» в широком интервале температур пик МП R→B19', однако его положение и температуры начала и окончания МП уверенно не определяются. В ходе нагрева регистрируется пик при 23 °С от сильно растянутого по температуре обратного МП B19'→R. Температура резко суженного пика МП R→B2 повышается до 43 °С.

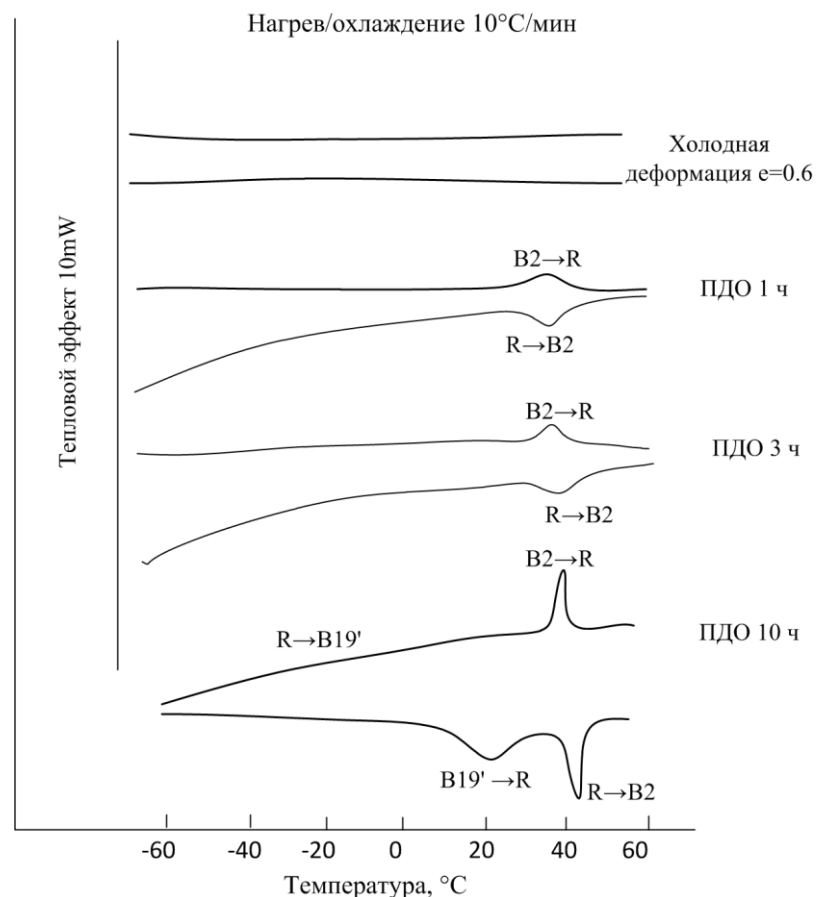


Рисунок 44 – Калориметрические кривые нагрева-охлаждения сплава Ti–50,7 ат.% Ni после холодной деформации $e = 0,6$ и ПДО при 430 °C, 1, 3 и 10 ч

Таблица 4 – Результаты калориметрического исследования сплава Ti–50,7 ат.% Ni после холодной деформации $e = 0,6$ и ПДО 430 °C с разным временем выдержки

Время ПДО, ч	Охлаждение, °C			Нагрев, °C					
	МП $B2 \rightarrow R$			МП $B19' \rightarrow R$			МП $R \rightarrow B2$		
	$T_{B2 \rightarrow R}$	R_H^A	R_K^A	$T_{B19' \rightarrow R}$	A_H	A_K	$T_{R \rightarrow B2}$	R_H^M	R_K^M
0	Фазовые превращения отсутствуют								
1	35	43	26	–	–	–	37	28	44
3	36	43	30	–	–	–	39	32	45
10	38	41	35	23	10	40	43	40	45

Примечание. $T_{B2 \rightarrow R}$ – пиковая температура МП $B2 \rightarrow R$ при охлаждении; R_H^A – температура начала МП $B2 \rightarrow R$ при охлаждении; R_K^A – температура окончания МП $B2 \rightarrow R$ при охлаждении; $T_{B19' \rightarrow R}$ – пиковая температура МП $B19' \rightarrow R$ при нагреве; A_H – температура начала МП $B19' \rightarrow R$ при нагреве; A_K – температура окончания МП $B19' \rightarrow R$ при нагреве; $T_{R \rightarrow B2}$ – пиковая температура МП $R \rightarrow B2$ при нагреве; R_H^M – температура начала МП $R \rightarrow B2$ при нагреве; R_K^M – температура окончания МП $R \rightarrow B2$ при нагреве.

При увеличении размера зерна до 11 мкм (700 °С, 20 мин) определяются практически сливающиеся пики МП $B2 \rightarrow B19'$ и $R \rightarrow B19'$ (температура последнего не изменяется по сравнению с предыдущим случаем). При нагреве регистрируется один узкий пик МП $B19' \rightarrow B2$ (минус 4°С, рис. 45 б). В структуре с зерном 15 мкм (800°С, 1 ч) при охлаждении присутствует один пик МП $B2 \rightarrow B19'$, а при нагреве – один узкий обратного МП $B19' \rightarrow B2$ (рисунок 45 в).

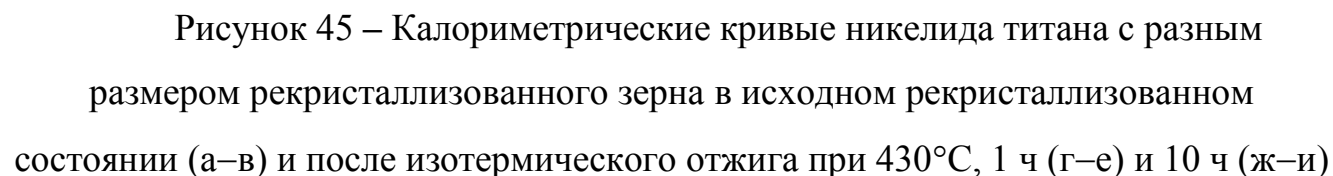


Таблица 5 – Результаты калориметрического исследования сплава Ti–50.7 ат.% Ni после холодной деформации, $e = 0.6$ и различных режимов РО и дополнительного старения (в скобках даны порядковые номера одноименных прямых и соответствующих обратных МП)

Т-па РО, °C	Охлаждение, °C									Нагрев, °C					
	МП B2 → R			МП R→B19'			МП B2→B19' (B2→R→B19')			МП B19'→ B2 (B2→R→B19')			МП R → B2		
	$T_{B2 \rightarrow R}$	R_H^A	R_K^A	$T_{R \rightarrow B19'}$	M_H	M_K	$T_{B2 \rightarrow B19'}$ $T_{B2 \rightarrow R \rightarrow B19'}$	M_H	M_K	$T_{B19' \rightarrow B2}$	A_H	A_K	$T_{R \rightarrow B2}$	A_H	A_K
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
Исходное состояние после РО															
							B2→B19'								
600	–33	–30	*	–37	*	–42	–	–	–	–9	–15	–5	–	–	–
700	–26	–25	*	–29	*	–34				–4	–11	–1	–	–	–
800	–	–	–	–	–	–	–32	–28	–36	–7	–9	–2	–	–	–
РО + старение 430°C, 1 ч															
							B2→R→B19' (2)								
600	–6	7	–24	–	–	–	–	–	–	–	–	–	20	3	38
700	39	43	32	(1) –7*	(1) – 6	(1) – 9	–41	–32	–46	(2)–5 (1) 41	(2)–15 (1) 39	2) 4 (1) 43	–	–	–
800	40	50	35	–7	–4	–15	–45	–34	–53	(2)–8 (1) 42	(2)–18 (1) 40	(2)–4 (1) 43	–	–	–
РО + старение 430°C, 10 ч															
600	(1) 43 (2) 21	(1) 47 (2) 24	(1) 39 (2)–10	–	–	–	–	–	–	–	–	–	(2) 30 (1) 58	20 *	* 63
							B2→R→B19'(2)			B19'→ B2					
700	40	50	37	–6	7	–	–13	–	–18	(2) 42 (1) 45	(2) 40 (1) *	(2) * (1) 45	–	–	–
800	43	50	38	(1) 16	(1) 21	(1) 5	(2) 5 (3)–13	(2) 13 (3) *	(2)–6 (3)–34	(1) 55 (2) 51 (3) 45	(1) * (2) 43 (3) 20	(1) 58 (2) 55 (3) *	–	–	–

Примечания к таблице 5:

* – значения достоверно не определяются

$T_{B2 \rightarrow R}$ – пиковая температура МП $B2 \rightarrow R$ при охлаждении;

R_H^A – температура начала МП $B2 \rightarrow R$ при охлаждении;

R_K^A – температура окончания МП $B2 \rightarrow R$ при охлаждении;

$T_{R \rightarrow B19'}$ – пиковая температура МП $R \rightarrow B19'$ при охлаждении;

M_H^R – температура начала МП $R \rightarrow B19'$ при охлаждении;

M_K^R – температура окончания МП $R \rightarrow B19'$ при охлаждении;

$T_{B19' \rightarrow R \rightarrow B2}$ – пиковая температура МП $B19' \rightarrow R \rightarrow B2$ при нагреве;

A_H – температура начала МП $B19' \rightarrow R \rightarrow B2$ при нагреве;

A_K – температура окончания МП $B19' \rightarrow R \rightarrow B2$ при нагреве;

$T_{B19' \rightarrow R}$ – пиковая температура МП $B19' \rightarrow R$ при нагреве;

R_H^M – температура начала МП $B19' \rightarrow R$ при нагреве;

R_K^M – температура окончания МП $B19' \rightarrow R$ при нагреве;

$T_{R \rightarrow B2}$ – пиковая температура МП $R \rightarrow B2$ при нагреве;

M_H – температура начала МП $R \rightarrow B2$ при нагреве;

M_K – температура окончания МП $R \rightarrow B2$ при нагреве;

Полученные результаты в целом отвечают известным закономерностям влияния дефектности структуры на кинетику термоупругих мартенситных превращений. Уменьшение концентрации дефектов структуры при повышении температуры рекристаллизационного отжига способствует “вырождению” $B2 \rightarrow R$ -превращения, переходу к одностадийному МП, сужению интервалов превращений вследствие повышения структурной однородности аустенита и их смещению в область более высоких температур.

После старения при 430 °С, 1 ч в структуре с зерном менее 5 мкм при охлаждении определяется один «размазанный» калориметрический пик при температуре минус 5 °С, соответствующий $B2 \rightarrow R$ -превращению (рисунок 45 г) и один – $R \rightarrow B2$ – при нагреве при температуре 20 °С.

Рост размера зерна до 11 мкм приводит к повышению температуры $B2 \rightarrow R$ превращения до 39 °С и появлению еще двух МП: первое из них – $R \rightarrow B19'(1)$ – определяется при температуре минус 7 °С, второе – $B2 \rightarrow R \rightarrow B19'(2)$ – при температуре минус 41 °С (рисунок 45 д). При нагреве регистрируются два МП

$B19' \rightarrow B2$ при минус 5 °C и 41 °C. В структуре с зерном 15 мкм описанная последовательность превращений и их температуры практически не изменяются (рисунок 45 е).

Если теперь вернуться к структуре с зерном 5 мкм в исходном состоянии и после отжига 1 ч (рисунки 45 а, г соответственно) и проследить влияние времени старения, то можно обнаружить, что после выдержки в течение 10 ч (при охлаждении до минус 100 °C) определяются два последовательных $B2 \rightarrow R$ превращения: при температуре 43 °C и 21 °C (рисунок 45 ж). Соответствующие им обратные $R \rightarrow B2$ превращения регистрируются при 30 °C и 58 °C.

В структуре с зерном 11 мкм увеличение времени выдержки при старении до 10 ч (рисунок 45 з) приводит к заострению «размазанного» (после 1 ч выдержки) пика $B2 \rightarrow R$ превращения (рисунок 45 д) и слиянию разделенных пиков превращений $R \rightarrow B19'$ и $B2 \rightarrow R \rightarrow B19'$ и (минус 7 °C и минус 41 °C соответственно, см. рисунок 45 д). При нагреве регистрируются два практически неразделяющихся пика $B19' \rightarrow R \rightarrow B2$ превращений и $B19' \rightarrow B2$ (см. рис. 45 з).

При дальнейшем росте зерна до 15 мкм в результате выдержки при старении до 10 ч происходит размножение МП: первое $B2 \rightarrow R$ – регистрируется при 43 °C, за ним следуют $R \rightarrow B19'$ (1) (16 °C), затем $B2 \rightarrow R \rightarrow B19'$ (2) (5 °C) и $B2 \rightarrow B19'$ (3) (–13 °C, см. рисунок 45 и); при этом их пики обособлены, но основания сливаются. При нагреве регистрируются сливающихся в основании пики трех превращений $B19' \rightarrow B2$ при 45, 51 и 55 °C.

Наблюдаемые закономерности эволюции калориметрических эффектов превращений позволяют заключить следующее. В мелкозернистой структуре с размером зерна менее 5 мкм (600 °C, 1 ч) после старения при 430 °C, 1 ч и 10 ч регистрируется одно (после выдержки 1 ч, см. рис. 45 г) и затем два превращения (после выдержки 10 ч, см. рис. 45 ж). В работах [24,34,35] эти превращения определены как аномальное двухстадийное R-превращение ($B2 \rightarrow R$), и относительно высокая их температура не оставляет в этом сомнений. При охлаждении до минус 100 °C образование $B19'$ -мартенсита не определяется. Этот

феномен авторы связывают с выделением наноразмерных частиц фазы Ti_3Ni_4 с высокой плотностью распределения, причем первое $B2 \rightarrow R$ превращение протекает в приграничных областях зерна с наиболее дисперсными частицами фазы Ti_3Ni_4 с максимально высокой плотностью распределения, а второе $B2 \rightarrow R$ превращение начинается при более низких температурах в остальном объеме зерна, где частицы несколько крупнее, и частота их распределения меньше. Размытость $B2 \rightarrow R$ превращения (см. рисунок 45 г) может быть обусловлена размерным диапазоном частиц и разницей в линейной частоте их распределения (6–8 ч/мкм) между приграничной зоной и центром зерна и может рассматриваться как сливающееся аномальное двухстадийное R-превращение. Увеличение размера рекристаллизованного зерна до 11 мкм сопровождается появлением МП и дальнейшему их размножению в структуре с размером зерна 15 мкм.

В аналитическом обзоре литературы (Глава 1) было отмечено, что разные группы исследователей предлагают разную трактовку пиков МП на калориметрических кривых. Наиболее убедительной из них представляется версия, предложенная в работе [29], в которой авторы наблюдали МП при нагреве и охлаждении «*in situ*» в сплавах Ti–Ni с содержанием никеля 50,6–50,8–51,0 ат.% и структурой с размером РЗ 25–30 мкм в условиях изотермического старения при 475 и 525°C. При этом они акцентируют внимание на том, что температурой МП управляют два конкурирующих процесса: внутренние напряжения и изменение концентрации никеля в матрице, обусловленное образованием частиц фазы Ti_3Ni_4 . Наблюдения показывают, что первое МП $R \rightarrow B19'(M1)$ во всех трех сплавах протекает в зонах с наивысшей плотностью частиц диаметром около 300 нм; авторы полагают, что оба фактора в этих зонах сбалансированы. Второе МП $R \rightarrow B19'(M2)$ идет при более низких температурах в зонах с более мелкими частицами – диаметром менее 100 нм. Как было установлено в работах [24, 34, 37–72], внутренние напряжения вокруг более дисперсных частиц подавляют МП. Авторы полагают, что первые два МП контролируются внутренними напряжениями вокруг частиц. Третье МП $B2 \rightarrow B19'(M3)$ появляется

в зонах с частицами диаметром >500 нм и меньшей плотностью их распределения. Увеличение степени гетерогенности распределения частиц, связанное с ростом зерна и увеличением времени выдержки при старении [29] сопровождается появлением второго МП $B2 \rightarrow R \rightarrow B19'$ и третьего МП $B2 \rightarrow B19'$. Трактовка третьего МП без промежуточного R-превращения обоснована в более ранней публикации В.И. Зельдовича [70] с соавторами. Обратные МП при нагреве могут идти как по схеме $B2 \rightarrow R \rightarrow B19'$, так и по схеме $B2 \rightarrow B19'$, однако авторы [29] не предлагают однозначной трактовки.

Анализ полученных результатов позволяет заключить, что размер рекристаллизованного зерна B2-аустенита и время выдержки при старении оказывают выраженное влияние на стадийность мартенситных превращений, при этом особенности их эволюции различны в структуре с разным размером зерна и определяются размером, характером распределения и степенью гетерогенности частиц фазы Ti_3Ni_4 . Полученные закономерности позволяют определить условия изменения стадийности МП, связанные с эволюцией структуры и увеличением продолжительности старения (рисунок 46). Можно утверждать, что в исследованном диапазоне размера зерна длительность отжига практически не влияет на температуру $B2 \rightarrow R$ превращения, пик которого остается в пределах $39-43$ °С (исключение составляет случай, когда в зерне 5 мкм выражено только второе $B2 \rightarrow R$ превращение при более низкой температуре).

В мелкозернистой структуре ($D_3=5$ мкм) образование $B19'$ подавлено, что подтверждается отсутствием соответствующего пика, и это не зависит от времени выдержки при старении. Образование $B19'$ мартенсита становится возможным при увеличении размера зерна более 11 мкм и увеличением степени гетерогенности микроструктуры, когда в центральной зоне зерна проявляются частицы фазы Ti_3Ni_4 с диаметром более 70 нм. Об этом свидетельствует наличие последовательных трехстадийных превращений $B2 \rightarrow R$, $R \rightarrow B19'$ и $B2 \rightarrow R \rightarrow B19'$.

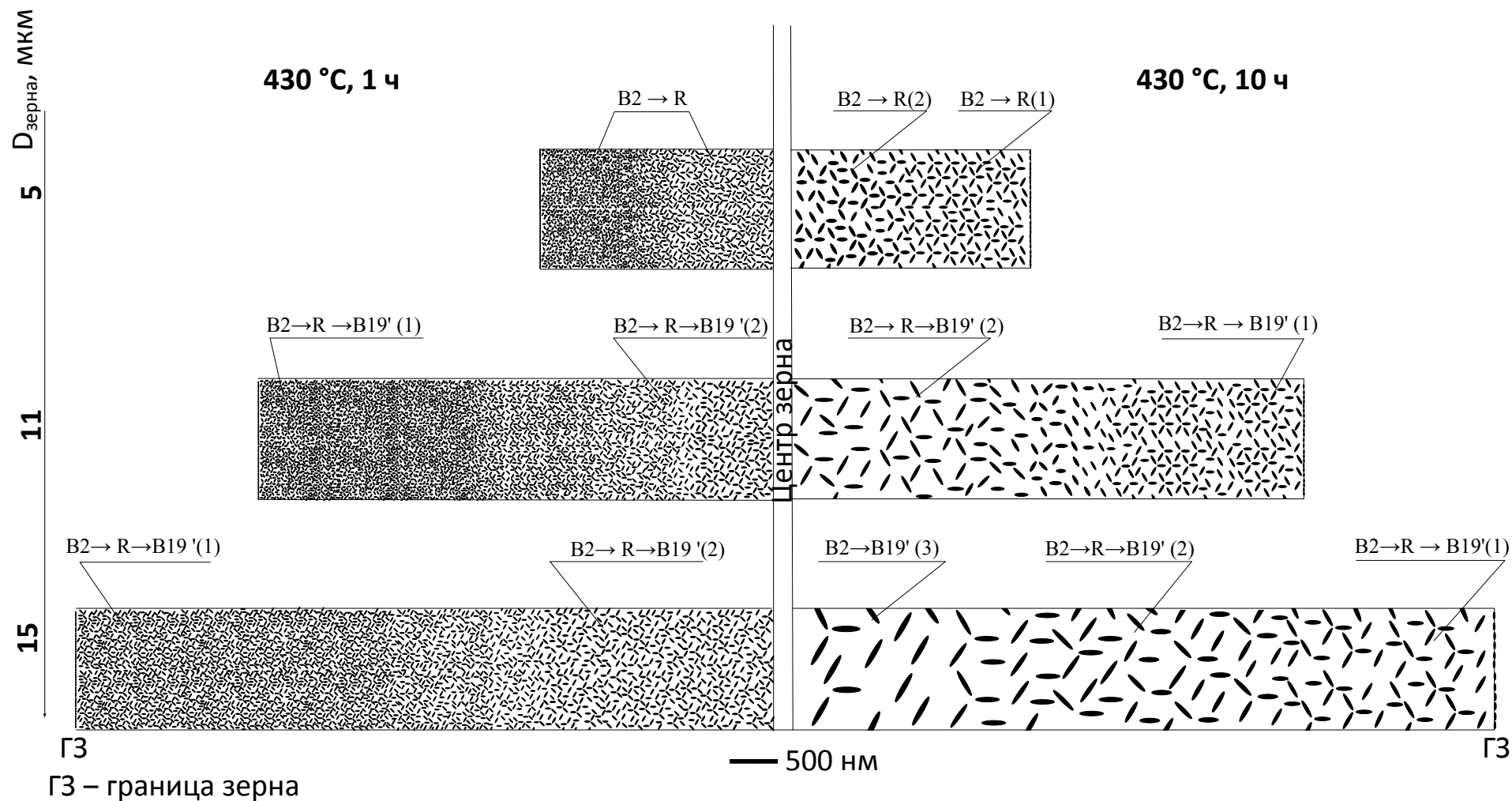


Рисунок 46 – Схематическое изображение микроструктуры, формирующейся в результате старения в структуре с разным размером зерна B2-аустенита с указанием мартенситных превращений в соответствующих зонах

Появление $B2 \rightarrow B19'$ превращения (без образования промежуточной R фазы) регистрируется в структуре с самым крупным зерном 15 мкм при максимальном времени выдержки (рисунок 45 и) и связано с разрывом когерентной связи при образовании большого количества крупных частиц (~ 350 нм).

Таким образом, было обнаружено влияние размера рекристаллизованного зерна B2-аустенита на размеры, морфологию и распределение частиц фазы Ti_3Ni_4 и на стадийность мартенситных превращений. Увеличение размера зерна до 15 мкм и времени старения при 430 °С до 10 ч приводит к развитию четырехстадийного мартенситного превращения при охлаждении.

Глава 4 Влияние режимов ТМО и структуры на функциональные свойства Ti–50,7 ат.%Ni

Изучение функциональных свойств сплава Ti–50,7 ат.%Ni с разным структурным состоянием, формирующимся в результате ТМО с накопленной деформацией $\epsilon = 0,6$ и ПДО изучали с использованием схемы изгиба (см. рисунок 27) при в диапазоне значений полной наводимой 12 – 20% наведении через R→B19'- превращение (см. рисунок 26). Температуры наведения определяли для каждого структурного состояния в соответствии с результатами ДСК, приведенными в Главу 3.

В результате холодной деформации и ПДО при 430 °С, в течение 1–10 ч формируется смешанная структура B2-аустенита, состоящая из смеси субзерен полигонизованной субструктуры и наноразмерных зерен.

Размеры структурных элементов в зависимости от времени выдержки при ПДО приведены в таблице 6.

Таблица 6 – Размеры структурных элементов в зависимости от времени ПДО при температуре 430 °С

Время выдержки при ПДО, ч	1	3	10
Размер структурных элементов, нм	30±1,5	60±4	90±5

Параметры ϵ_i , ϵ_T и ϵ_{TW} представлены в виде кривых, а ϵ_{el} – как разница между кривыми ϵ_t и ϵ_i ; ϵ_f – между кривыми ϵ_i и ϵ_T соответственно, полную обратимую деформацию ϵ_r^{tot} определяли как сумму ϵ_{el} и ϵ_r .

После ПДО в течение 1 ч (размер зерен/субзерен $d=30$ нм) при увеличении ϵ_t от 12 до 19% наблюдается рост ϵ_i от 8,5 до 12,3% (рисунок 47 а, таблица 7). Величина ϵ_{el} практически не изменяется в диапазоне $\epsilon_t = 12–15\%$, не превышая

4%, а при $\varepsilon_t = 19\%$ увеличивается до 7%. Величина ε_r растет от 8 до 12%, ε_{TW} при этом изменяется слабо и остается в пределах 1,5 – 2%. Остаточная деформация (полностью необратимая) ε_f во всем исследуемом интервале стабильно невелика и составляет 0,4%.

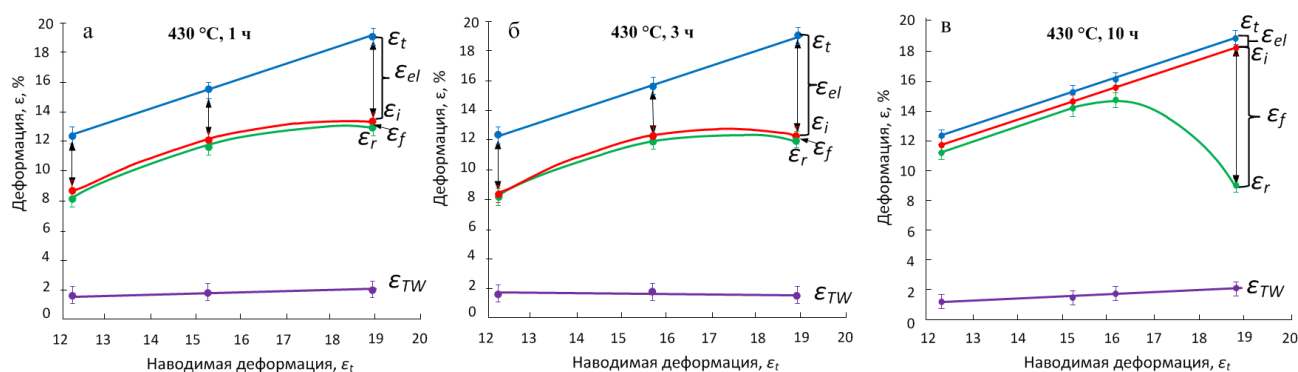


Рисунок 47 – Изменение параметров ЭПФ и ОЭПФ после ПДО при 430 °С:

а) 1 ч; б) 3 ч; в) 10 ч в зависимости от степени полной наводимой деформации

Таблица 7 – Функциональные свойства сплава Ti–50,7 ат.%Ni после холодной деформации и ПДО 430 °С, 1 ч (наведение по схеме R→B19' в диапазоне температур 40 °С → минус 196 °С)

Параметры наведения ЭПФ			Функциональные свойства, %									
$d_{\text{опр}}, \text{мм}$	$d_{\text{обр}}, \text{мм}$	$\varepsilon_t, \%$	ε_i	ε_{el}	ε_r	ε_f	ε_{TW}	$\varepsilon_r^{tot} = \varepsilon_r + \varepsilon_{el}$	$\eta = \varepsilon_{TW} / \varepsilon_r \times 100$	$R = \varepsilon_r / \varepsilon_i \times 100$	$R^{tot} = \varepsilon_r^{tot} / \varepsilon_i$	$A_K, ^\circ\text{C}$
2,0	0,28	12,3	8,5	3,8	8,1	0,4	1,5	11,9	18,5	95,3	1,4	40
	0,28	12,3	8,5	3,8	8,1	0,4	1,5	11,9	18,5	95,3	1,4	40
1,5	0,27	15,3	11,9	3,4	11,5	0,4	1,8	14,9	15,6	96,6	1,25	40
	0,27	15,3	11,9	3,4	11,5	0,4	1,8	14,9	15,6	96,6	1,25	40
1,2	0,28	18,9	12,3	6,6	11,9	0,4	2,0	18,5	16,8	96,7	2,8	40
	0,28	18,9	12,3	6,6	11,9	0,4	2,0	18,5	16,8	96,7	2,8	40

При увеличении времени ПДО до 3 ч двукратный рост размера зерен/субзерен до 60 нм практически не приводит к изменению ФС и характера их зависимости от наводимой деформации (рисунок 47 б, таблица 8).

Таблица 8 – Функциональные свойства сплава Ti–50,7 ат.%Ni после холодной деформации и ПДО 430 °С, 3 ч (наведение в диапазоне температур 35 °С → минус 196 °С)

Параметры наведения ЭПФ			Функциональные свойства, %									
$d_{\text{опр,М}}$ М	$d_{\text{обр,ММ}}$	$\varepsilon_t, \%$	ε_i	ε_{el}	ε_r	ε_f	ε_{TW}	$\varepsilon_r^{tot} =$ $\varepsilon_r + \varepsilon_{el}$	$\eta =$ $\varepsilon_{TW}/\varepsilon_r$ x 100	$R = \varepsilon_r/\varepsilon_i$ x100	$R^{tot} =$ $\varepsilon_r^{tot}/\varepsilon_i$	$A_k,$ °С
2,0	0,28	12,3	8,5	3,8	8,4	0,1	1,8	12,2	21,4	98,8	1,4	40
	0,28	12,3	8,5	3,8	8,4	0,1	1,8	12,2	21,4	98,8	1,4	40
1,5	0,28	15,7	12,3	3,4	11,9	0,4	1,9	15,3	16,0	96,7	1,2	40
	0,28	15,7	12,3	3,4	11,9	0,4	1,9	15,3	16,0	96,7	1,2	40
1,2	0,28	18,9	12,3	6,6	12,0	0,3	1,6	18,6	13,3	97,5	1,5	40
	0,28	18,9	12,3	6,6	12,0	0,3	1,6	18,6	13,3	97,5	1,5	40

При увеличении времени ПДО до 10 ч (размер зерен/субзерен составляет 90 нм) характер поведения ФС изменяется (рисунок 47 в, таблица 9). Величина ε_{el} уменьшается во всем диапазоне ε_t и находится на уровне 0,5–0,7%. Изменение обратимой деформации ЭПФ ε_r приобретает экстремальный характер, достигая максимального значения $\varepsilon_r=14,7\%$ при $\varepsilon_t = 16\%$. Остаточная деформация ε_f резко увеличивается до 9% при $\varepsilon_t = 19\%$; а величина ε_{TW} ОЭПФ при этом достигает максимального значения 2,2%.

Таблица 9 – Функциональные свойства сплава Ti–50,7 ат.%Ni после холодной деформации и ПДО 430 °С, 10 ч (наведение по схеме R→B19' в диапазоне температур 40 °С → минус 196 °С)

Параметры наведения ЭПФ			Функциональные свойства, %									
$d_{\text{опр,ММ}}$	$d_{\text{обр,ММ}}$	$\varepsilon_t, \%$	ε_i	ε_{el}	ε_r	ε_f	ε_{TW}	$\varepsilon_r^{tot} =$ $\varepsilon_r + \varepsilon_{el}$	$\eta =$ $\varepsilon_{TW}/\varepsilon_r$ x 100	$R = \varepsilon_r/\varepsilon_i$ x100	$R^{tot} =$ $\varepsilon_r^{tot}/\varepsilon_i$	$A_k,$ °С
2,0	0,28	12,3	11,8	0,5	11,3	0,5	1,3	11,8	11,5	96,4	1,0	40
	0,28	12,3	11,8	0,5	11,3	0,5	1,3	11,8	11,5	96,4	1,0	40
1,5	0,27	15,3	14,6	0,7	14,2	0,4	1,6	14,9	11,3	97,2	1,0	40
	0,27	15,3	14,6	0,7	14,2	0,4	1,6	14,9	11,3	97,2	1,0	40
	0,29	16,2	15,4	0,8	14,7	0,7	1,9	15,5	12,9	95,5	0,97	40
	0,29	16,2	15,4	0,8	14,7	0,7	1,9	15,5	12,9	95,5	0,97	40
1,2	0,28	18,9	18,2	0,7	9,1	9,1	2,2	9,8	24,2	50,0	0,54	40
	0,28	18,9	18,2	0,7	9,1	9,1	2,2	9,8	24,2	50,0	0,54	40

Полученные результаты представляются в целом закономерными. При достаточно малом размере элементов структуры с 30 – 60 нм величина обратимой деформации остается на уровне 12–13% и увеличивается до 15% при росте структурных элементов до 90 нм. Необходимо при этом учитывать, что при температуре 430 °С наряду с процессами разупрочнения и рекристаллизации в сплаве с содержанием никеля более 50% протекают процессы старения. Следует при этом иметь в виду, что наносубзеренная полигонизованная субструктура и рекристаллизованные наноразмерные зерна, создают большое количество мест преимущественного зарождения фазы Ti_3Ni_4 , которая вносит вклад в формирование комплекса функциональных свойств, но этот вклад носит выраженный неоднозначный характер. С одной стороны, выделившиеся частицы оказывают ориентирующее влияние, создавая дополнительные мощные поля внутренних напряжений, которые «работают» на увеличение значений характеристик, связанных с протеканием мартенситных превращений; с другой стороны, предположительно, декорируя субграницы в субструктуре, препятствуют, тем самым, укрупнению субзерен, размер которых остается в нанометрическом диапазоне, что, в конечном счете, приводит к подавлению мартенситных превращений и снижению параметров ЭПФ и ОЭПФ. Этот вклад в большей степени проявляется при температуре 430 °С, когда процессы старения протекают наиболее интенсивно. При выдержках в течение 1 и 3 ч этот вклад, по-видимому, недостаточно велик и становится особенно весомым после длительного отжига в течение 10 ч, что приводит к резкому изменению величины обратимой деформации, которая носит экстремальный характер и достигает максимального значения ~15 %. Здесь можно говорить о том, что доминирующим фактором является дополнительные ориентированные поля напряжений в матрице. По-видимому, характер остаточных напряжений, генерируемых при наведении по этой схеме, оказывается наиболее благоприятным для реализации максимальных значений ЭПФ и ОЭПФ в исследуемом сплаве.

Вклад структуры, занятой наноразмерными зернами части объема при размерах зерен 30 – 60 нм, состоит в подавлении мартенситного превращения и всех связанных с ним функциональных характеристик. При увеличении размера зерна до 90 нм мартенситное превращение протекает более полно во всем объеме матрицы. Резкое падение величины обратимой деформации при $\varepsilon_t = 19\%$ может быть связано с превышением дислокационного предела текучести, и, как следствие, увеличением остаточной деформации.

Проведенные эксперименты позволяют заключить следующее:

1. Размер структурных элементов в смешанной структуре, состоящей из наноразмерных зерен и наносубзерен, оказывает выраженное влияние на характер эволюции и реализуемые значения функциональных характеристик сплава Ti–50,7 ат.% Ni.
2. Максимальное значение обратимой деформации 14,7% реализуется при увеличении размера структурных элементов до 90 нм, после ПДО при 430 °С в течение 10 ч и полной наводимой деформации 16%.
3. Максимальное значение ОЭПФ 2,2% реализуется в сплаве с размером структурных элементов 90 нм (ПДО 430 °С, 10 ч) и полной наводимой деформации 19%.

В результате отжига в интервале температур 600 – 800 °С формируется рекристаллизованная структура В2-аустенита; размеры зерна приведены в таблице 10.

Таблица 10 – Зависимость размера рекристаллизованного зерна от режима отжига

Режим отжига	600 °С, 1 ч	700 °С, 20 мин	800 °С, 1 ч
Размер зерна, мкм	$5,1 \pm 0,3$	$11,3 \pm 0,8$	$15,2 \pm 0,8$

После отжига при температуре 600 °С, 1 ч (размер зерна 5 мкм) наблюдаются следующие закономерности (рисунок 48, таблица 11). При увеличении ε_t упругая отдача ε_{el} растет от очень малой величины до 3%, а

наведенная деформация ε_i от 12 до 16%. Причем значения ε_i практически совпадают со значениями обратимой деформации ЭПФ ε_r , что обусловлено малой величиной деформацией ε_f , составляющей 0,2–0,6% во всем диапазоне ε_t . Обратимая деформация ОЭПФ ε_{TW} увеличивается от 0,2 до 2,2% (рис. 47 а). Степень восстановления формы $R=\varepsilon_r/\varepsilon_i$ практически не изменяется, оставаясь очень высокой (85–100%).

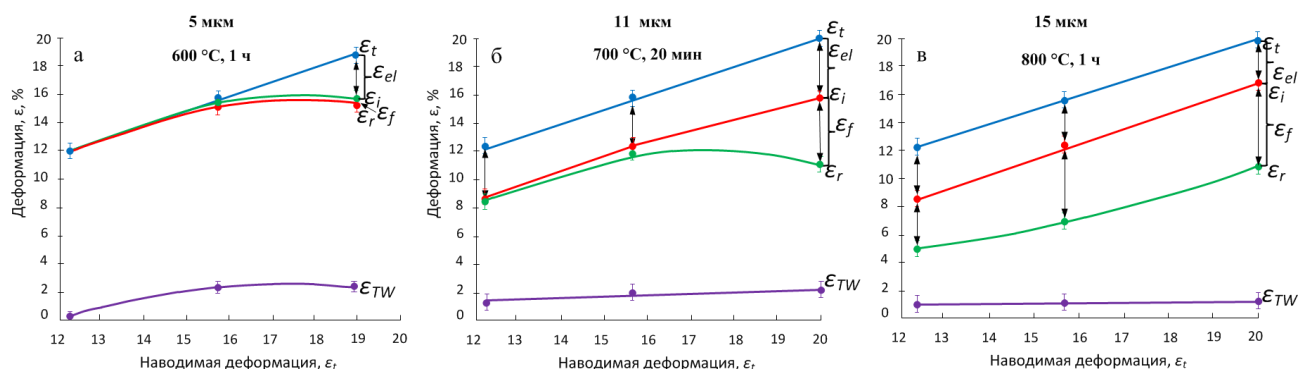


Рисунок 48 – Изменение параметров ЭПФ и ОЭПФ в зависимости от степени полной наводимой деформации после рекристаллизационного отжига

а) 600 °С, 1 ч; б) 700 °С, 20 мин; в) 800 °С, 1 ч

Таблица 11 – Функциональные свойства сплава Ti–50,7 ат.% Ni после отжига при температуре 600 °С, 1 ч (наведение по схеме R→B19' в диапазоне температур минус 30 °С → минус 196 °С)

Параметры наведения ЭПФ			Функциональные свойства, %									
$d_{\text{опр}}, \text{мм}$	$d_{\text{обр}}, \text{мм}$	$\varepsilon_t, \%$	ε_i	ε_{el}	ε_r	ε_f	ε_{TW}	$\varepsilon_r^{tot} = \varepsilon_r + \varepsilon_{el}$	$\eta = \varepsilon_{TW}/\varepsilon_r \times 100$	$R = \varepsilon_r/\varepsilon_i \times 100$	$R^{tot} = \varepsilon_r^{tot}/\varepsilon_i$	$A_K, ^\circ\text{C}$
2,0	0,28	12,3	12,3	0	12,3	0	0,2	12,3	1,6	100	1,0	50
	0,28	12,3	12,3	0	12,3	0	0,2	12,3	1,6	100	1,0	50
1,5	0,28	15,7	15,6	0,1	15,0	0,6	2,2	15,1	14,6	96,1	1,03	60
	0,28	15,7	15,6	0,1	15,0	0,6	2,2	15,1	14,6	96,1	1,03	60
1,2	0,28	18,9	15,7	3,2	15,5	0,2	2,2	18,7	14,2	98,7	1,03	60
	0,28	18,9	15,7	3,2	15,5	0,2	2,2	18,7	14,2	98,7	1,03	60

Рост зерна аустенита до 11 мкм с повышением температуры отжига до 700 °С сопровождается изменением характера зависимости всех определяемых параметров от ε_t , которые становятся линейными, а также заметным изменением исследуемых функциональных характеристик (рисунок 48 б, таблица 12). Увеличивается упругая отдача, которая во всем диапазоне ε_t сохраняется на уровне $\varepsilon_{el} = 3,8\text{--}3,2\%$. Уровень значений наведенной и обратимой деформации заметно снижается в диапазоне $\varepsilon_t = 12\text{--}16\%$, но достигает таких же значений при $\varepsilon_t = 19\%$: $\varepsilon_i = 16\%$ и $\varepsilon_r = 15\%$. Как и в предыдущем случае, близость значений ε_i и ε_r обусловлена малой величиной остаточной деформации ε_f , которая составляет 0,2–0,6%. Обратимая деформация ОЭПФ ε_{TW} увеличивается от 1,2 до 2,2%. Степень восстановления формы R изменяется мало в пределах 95–98%.

Таблица 12 – Функциональные свойства сплава Ti–50,7 ат.% Ni после отжига при температуре 700 °С, 20 мин (наведение по схеме R→B19' в диапазоне температур минус 25 °С → минус 196 °С)

Параметры наведения ЭПФ			Функциональные свойства, %									
$d_{опр}, \text{мм}$	$d_{обр}, \text{мм}$	$\varepsilon_t, \%$	ε_i	ε_{el}	ε_r	ε_f	ε_{TW}	$\varepsilon_r^{tot} = \varepsilon_r + \varepsilon_{el}$	$\eta = \varepsilon_{TW}/\varepsilon_r \times 100$	$R = \varepsilon_r/\varepsilon_i \times 100$	$R^{tot} = \varepsilon_r^{tot}/\varepsilon_i$	$A_k, ^\circ\text{C}$
2,0	0,28	12,3	8,5	3,8	8,3	0,2	1,2	12,1	14,4	97,6	1,4	60
	0,28	12,3	8,5	3,8	8,3	0,2	1,2	12,1	14,4	97,6	1,4	60
1,5	0,28	15,7	12,3	3,4	11,7	0,6	1,9	15,1	16,2	95,1	1,2	70
	0,28	15,7	12,3	3,4	11,7	0,6	1,9	15,1	16,2	95,1	1,2	70
1,2	0,30	20,0	16,7	3,3	11,0	5,7	2,2	14,3	20,0	65,9	0,86	70
	0,30	20,0	16,7	3,3	11,0	5,7	2,2	14,3	20,0	65,9	0,86	70

Дальнейший рост зерна аустенита до 15 мкм (отжиг 800 °С, 1 ч) приводит к еще большей деградации функциональных свойств (рисунок 48 в, таблица 12). Обратимая деформация ЭПФ ε_r значительно уменьшается и изменяется от 5 до 11% при увеличении ε_t от 12 до 20%. Величина ε_{TW} также уменьшается и во всем интервале ε_t поддерживается на уровне 1,1–1,3%. Остаточная деформация

значительно возрастает и составляет $\varepsilon_f = 3,3-5,7\%$. Степень восстановления формы R уменьшается и составляет около 60% во всем интервале ε_t .

Таблица 13 – Функциональные свойства сплава Ti–50,7 ат.% Ni после отжига при температуре 800 °C, 1 час (наведение по схеме R→B19' в диапазоне температур минус 30 °C → минус 196 °C)

Параметры наведения ЭПФ			Функциональные свойства, %									
$d_{\text{опр}}, \text{мм}$	$d_{\text{обр}}, \text{мм}$	$\varepsilon_t, \%$	ε_i	ε_{el}	ε_r	ε_f	ε_{TW}	$\varepsilon_r^{tot} = \varepsilon_r + \varepsilon_{el}$	$\eta = \varepsilon_{TW}/\varepsilon_r \times 100$	$R = \varepsilon_r/\varepsilon_i \times 100$	$R^{tot} = \varepsilon_r^{tot}/\varepsilon_i$	$A_k, ^\circ\text{C}$
2,0	0,28	12,3	8,5	3,8	5,2	3,3	1,1	9,0	21,1	61,1	1,06	70
	0,28	12,3	8,5	3,8	5,2	3,3	1,1	9,0	21,1	61,1	1,06	70
1,5	0,28	15,7	12,3	3,4	7,0	5,3	1,2	10,4	17,1	56,9	0,85	70
	0,28	15,7	12,3	3,4	7,0	5,3	1,2	10,4	17,1	56,9	0,85	70
1,2	0,30	20,0	16,7	3,3	11,0	5,7	1,3	14,7	11,8	66,0	0,86	70
	0,30	20,0	16,7	3,3	11,0	5,7	1,3	14,7	11,8	66,0	0,86	70

Полученные результаты позволяют заключить, что размер рекристаллизованного зерна аустенита оказывает влияние на величину и поведение функциональных характеристик ЭПФ и ОЭПФ сплава Ti–50,7 ат.% Ni с изменением наведенной деформации. Сочетание наибольших значений обратимой деформации ЭПФ $\varepsilon_r = 15\%$ и ОЭПФ $\varepsilon_{TW} = 2,2\%$ реализуются при размере зерна аустенита 5 мкм; рост зерна до 11–15 мкм сопровождается деградацией этих параметров при одновременном увеличении остаточной деформации ε_f до 5%.

Последующее старение при 430 °C, 1 час приводит к изменению описанных закономерностей (рисунок 49, таблица 14). При увеличении $\varepsilon_t =$ с 12% до 20% упругая отдача ε_{el} растет с 0,6 до 3,5%, а наведенная деформация ε_i с 12 до 16%. Причем значения ε_i практически совпадают со значениями обратимой деформации ЭПФ ε_r при изменении ε_t с 12% до 16%, что обусловлено отсутствием остаточной деформации ε_f , далее при увеличении ε_t до 19% остаточная деформация увеличивается до 4,6%. Обратимая деформация ОЭПФ ε_{TW}

увеличивается с 2 до 2,1% (рисунок 49 а). Степень восстановления формы $R = \varepsilon_r / \varepsilon_i$ снижается с 100 до 70%.

Таблица 14 – Функциональные свойства сплава Ti–50,7 ат.% Ni после холодной деформации и ПДО при 600 °С, 1 ч+ 430 °С, 1 ч наведение по схеме R→B19' в диапазоне температур 10 °С → минус 196 °С)

Параметры наведения ЭПФ			Функциональные свойства, %									
$d_{опр}, мм$	$d_{обр}, мм$	$\varepsilon_t, \%$	ε_i	ε_{el}	ε_r	ε_f	ε_{TW}	$\varepsilon_r^{tot} = \varepsilon_r + \varepsilon_{el}$	$\eta = \varepsilon_{TW} / \varepsilon_r \times 100$	$R = \varepsilon_r / \varepsilon_i \times 100$	$R^{tot} = \varepsilon_r^{tot} / \varepsilon_i$	$A_k, ^\circ C$
2,0	0,29	12,7	12,1	0,6	12,1	0	2,0	12,7	16,5	100	1,05	60
	0,29	12,7	12,1	0,6	12,1	0	2,0	12,7	16,5	100	1,05	60
1,5	0,29	16,2	12,7	3,5	12,6	0,1	2,0	16,1	15,9	99	1,27	70
	0,29	16,2	12,7	3,5	12,6	0,1	2,0	16,1	15,9	99	1,27	70
1,2	0,29	19,5	16,2	3,3	11,6	4,6	2,1	14,9	18,1	71,6	0,92	80
	0,29	19,5	16,2	3,3	11,6	4,6	2,1	14,9	18,1	71,6	0,92	80

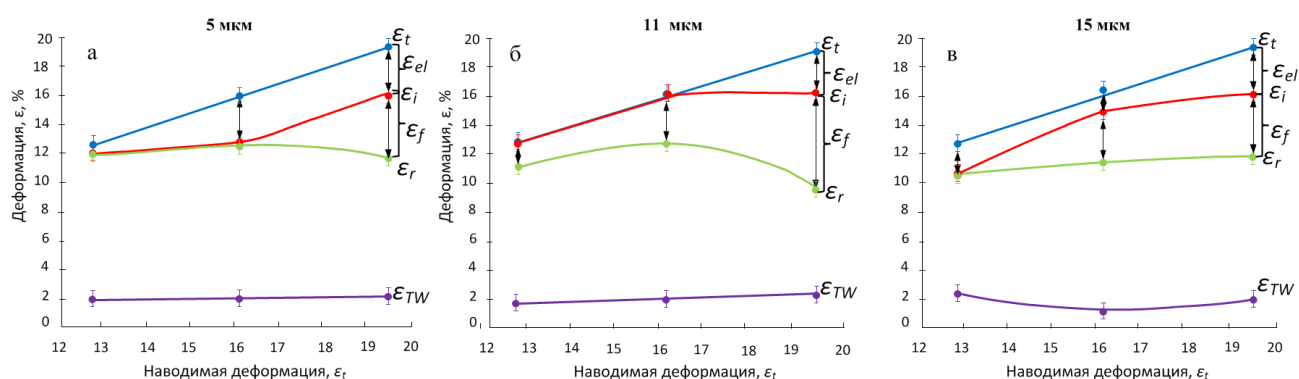


Рисунок 49 – Изменение параметров ЭПФ и ОЭПФ в сплаве с разным размером зерна а – 5 мкм; б – 11 мкм; в – 15 мкм (РО + старение 430 °С, 1 ч) в зависимости от степени полной наводимой деформации

Рост зерна аустенита до 11 мкм сопровождается изменением характера зависимости всех определяемых параметров от ε_t (рисунок 49 б, таблица 15). Значения ε_{el} во всем диапазоне ε_t имеет меньшие значения, чем при размере зерна 5 мкм. Наведенная деформация ε_i увеличивается, достигая 16% при $\varepsilon_t = 19.5\%$. При этом обратимая деформация ε_r изменяется мало по сравнению со

значениями, полученными в материале с мелкозернистой структуре за счет увеличения остаточной деформации, достигая минимума 8% при $\varepsilon_t = 19,5\%$. Обратимая деформация ОЭПФ ε_{TW} увеличивается незначительно с 1,4 до 2,0%. Степень восстановления формы R снижается с 90 до 60%.

Таблица 15 – Функциональные свойства сплава Ti–50,7 ат.% Ni после холодной деформации и ПДО при 700 °С, 20 мин + 430 °С, 1 ч (наведение по схеме R→B19' в диапазоне температур 45 °С → минус 196 °С)

Параметры наведения ЭПФ			Функциональные свойства, %									
$d_{опр}, мм$	$d_{обр}, мм$	$\varepsilon_t, \%$	ε_i	ε_{el}	ε_r	ε_f	ε_{TW}	$\varepsilon_r^{tot} = \varepsilon_r + \varepsilon_{el}$	$\eta = \varepsilon_{TW}/\varepsilon_r \times 100$	$R = \varepsilon_r/\varepsilon_i \times 100$	$R^{tot} = \varepsilon_r^{tot}/\varepsilon_i$	$A_k, ^\circ C$
2,0	0,29	12,7	12,7	0	11,0	1,7	1,4	11,0	12,7	86,6	0,87	50
	0,29	12,7	12,7	0	11,0	1,7	1,4	11,0	12,7	86,6	0,87	50
1,5	0,29	16,2	16,2	0	12,7	3,5	2,0	12,7	15,7	78,3	0,78	60
	0,29	16,2	16,2	0	12,7	3,5	2,0	12,7	15,7	78,3	0,78	60
1,2	0,29	19,5	16,2	3,3	9,4	6,8	2,1	12,7	22,3	58,0	0,78	70
	0,29	19,5	16,2	3,3	9,4	6,8	2,1	12,7	22,3	58,0	0,78	70

При росте зерна аустенита до 15 мкм (отжиг 800 °С, 1 ч) отмечается стабильность упругой отдачи ε_{el} , которая во всем диапазоне наводимой деформации составляет 2–3% (рисунок 49 в, таблица 16), снижением значений ε_i в диапазоне значений $\varepsilon_t = 12–17\%$ и стабилизацией значений ε_r на уровне 10,4 – 11,6%. Изменение обратимой деформация ЭПФ ε_{TW} имеет экстремальный характер с минимумом при $\varepsilon_t = 16\%$ и составляет 2,5–1,1–2,1 %. Степень восстановления формы R составляет 70–100% в интервале $\varepsilon_t = 12 – 19\%$.

При увеличении времени старения до 10 час характер закономерностей изменения функциональных свойств сильно меняется (рисунок 50 а, таблица 17). В материале с размером зерна 5 мкм упругая отдача ε_{el} монотонно увеличивается от 2 до 3%, наведенная деформация увеличивается с 10 до 16%, при этом обратимая деформация ε_r стабильна на уровне 8% вследствие роста остаточной

деформации с 2 до 6%, а значения ε_{TW} практически не изменяются (2–2,2%). Степень восстановления формы $R=\varepsilon_r/\varepsilon_i$ снижается с 70 до 50%.

Таблица 16 – Функциональные свойства сплава Ti–50,7 ат.% Ni после холодной деформации и ПДО при 800 °С, 1 ч+ 430 °С, 1 ч (наведение по схеме R→B19' в диапазоне температур 45 °С → минус 196 °С)

Параметры наведения ЭПФ			Функциональные свойства, %									
$d_{опр}, \text{мм}$	$d_{обр}, \text{мм}$	$\varepsilon_t, \%$	ε_i	ε_{el}	ε_r	ε_f	ε_{TW}	$\varepsilon_r^{tot} = \varepsilon_r + \varepsilon_{el}$	$\eta = \varepsilon_{TW}/\varepsilon_r \times 100$	$R = \varepsilon_r/\varepsilon_i \times 100$	$R^{tot} = \varepsilon_r^{tot}/\varepsilon_i$	$A_k, ^\circ\text{C}$
2,0	0,29	12,7	10,4	2,3	10,4	0	2,5	12,7	24,0	100	1,22	45
	0,29	12,7	10,4	2,3	10,4	0	2,5	12,7	24,0	100	1,22	45
1,5	0,29	16,2	15,0	1,7	11,4	3,6	1,1	13,1	9,6	76,0	0,87	90
	0,29	16,2	15,0	1,7	11,4	3,6	1,1	13,1	9,6	76,0	0,87	90
1,2	0,29	19,5	16,2	3,3	11,6	4,6	2,1	14,9	18,1	71,6	0,92	60
	0,29	19,5	16,2	3,3	11,6	4,6	2,1	14,9	18,1	71,6	0,92	60

При росте зерна аустенита до 11 мкм упругая отдача ε_{el} и наведенная деформация ε_i практически не меняются, вместе с тем обратимая деформация увеличивается до 11% за счет уменьшения остаточной деформации до 4% (рисунок 50 б, таблица 18). Обратимая деформация ОЭПФ ε_{TW} имеет экстремальный характер с максимумом при $\varepsilon_t = 16\%$ и составляет 3.1%. Степень восстановления формы R снижается с 85 до 66 %.

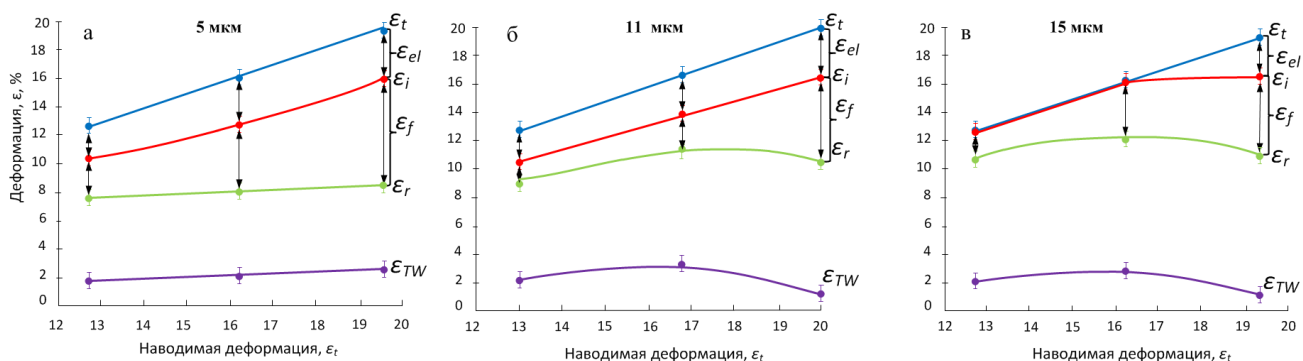


Рисунок 50 – Изменение параметров ЭПФ и ОЭПФ в сплаве с разным размером зерна (рекристаллизационный отжиг + старение 430 °С, 10 ч) в зависимости от степени полной наводимой деформации

Таблица 17 – Функциональные свойства сплава Ti–50,7 ат.% Ni после холодной деформации и ПДО при 600 °С, 1 ч+ 430 °С, 10 ч. Схема R→B19' (наведение по схеме R→B19' в диапазоне температур 45 °С → минус 196 °С)

Параметры наведения ЭПФ			Функциональные свойства, %									
$d_{опр}, мм$	$d_{обр}, мм$	$\varepsilon_t, \%$	ε_i	ε_{el}	ε_r	ε_f	ε_{TW}	$\varepsilon_r^{tot} = \varepsilon_r + \varepsilon_{el}$	$\eta = \varepsilon_{TW}/\varepsilon_r \times 100$	$R = \varepsilon_r/\varepsilon_i \times 100$	$R^{tot} = \varepsilon_r^{tot}/\varepsilon_i$	$A_K, ^\circ C$
2,0	0,29	12,7	10,4	2,3	7,6	2,8	1,8	9,9	23,7	73,0	0,95	90
	0,29	12,7	10,4	2,3	7,6	2,8	1,8	9,9	23,7	73,0	0,95	90
1,5	0,29	16,2	12,7	3,5	8,1	4,6	2,1	11,6	26,0	63,7	0,64	80
	0,29	16,2	12,7	3,5	8,1	4,6	2,1	11,6	26,0	63,7	0,64	80
1,2	0,29	19,5	16,2	3,3	8,5	7,7	2,7	11,8	31,7	52,5	0,52	90
	0,29	19,5	16,2	3,3	8,5	7,7	2,7	11,8	31,7	52,5	0,52	90

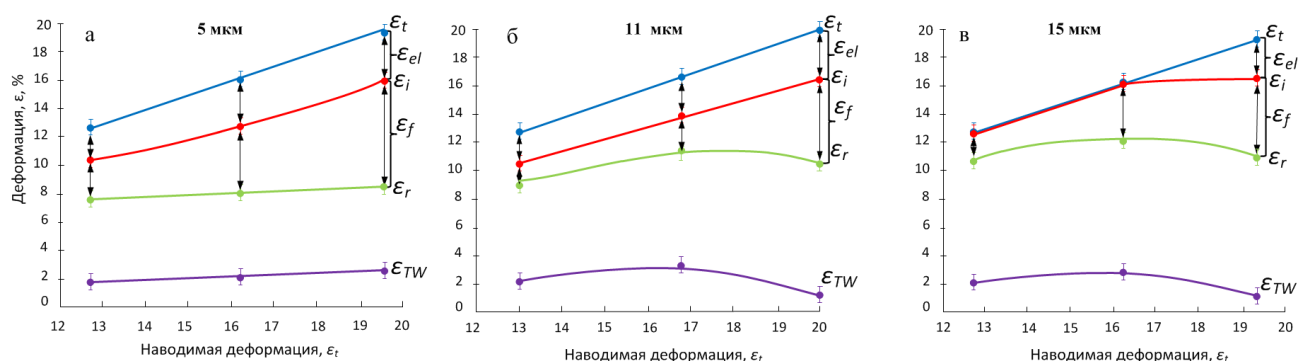


Рисунок 50 – Изменение параметров ЭПФ и ОЭПФ в сплаве с разным размером зерна (рекристаллизационный отжиг + старение 430 °С, 10 ч) в зависимости от степени полной наводимой деформации

Дальнейший рост зерна аустенита до 15 мкм приводит к снижению упругой отдачи, которая минимальна при $\varepsilon_t = 12\%$ и увеличивается до 3% при степени наводимой деформации $\varepsilon_t = 19\%$, как следствие, общий уровень наведенной деформации ε_i повышается во всем диапазоне (рисунок 50 в, таблица 19). В то же время значения ε_r и ε_{TW} остаются на таком же уровне, как и в случае отжига при 700 °С. Остаточная деформация возрастает и составляет $\varepsilon_f = 2 - 5\%$. Степень восстановления формы R не изменяется по сравнению со значениями, полученными для структуры с зерном 11 мкм.

Таблица 18– Функциональные свойства сплава Ti–50,7 ат.% Ni после холодной деформации и ПДО при 700 °С, 20 мин+ 430 °С, 10 ч (наведение по схеме R→B19' в диапазоне температур 42 °С → минус 196 °С)

Параметры наведения ЭПФ			Функциональные свойства, %									
d _{опр} ,мм	d _{обр} ,мм	ε _t , %	ε _i	ε _{el}	ε _r	ε _f	ε _{TW}	ε _r ^{tot} = ε _r + ε _{el}	η = ε _{TW} /ε _r x 100	R=ε _r /ε _i x100	R ^{tot} = ε _r ^{tot} /ε _i	A _к , °С
2,0	0,30	13,0	10,7	2,3	9,2	1,5	2,1	11,5	22,8	86,0	1,07	80
	0,30	13,0	10,7	2,3	9,2	1,5	2,1	11,5	22,8	86,0	1,07	80
1,5	0,30	16,7	14,0	2,7	11,4	2,6	3,3	14,1	27,2	81,4	1,15	100
	0,30	16,7	14,0	2,7	11,4	2,6	3,3	14,1	27,2	81,4	1,15	100
1,2	0,30	20,0	16,7	3,3	10,4	5,7	1,3	13,7	12,0	66,0	0,88	70
	0,30	20,0	16,7	3,3	10,4	5,7	1,3	13,7	12,0	66,0	0,88	70

Таблица 19 – Функциональные свойства сплава Ti – 50,7 ат. % Ni после холодной деформации и ПДО при 800 °С, 1 ч + 430 °С, 10 ч (наведение по схеме R → B19' в диапазоне температур 40 °С → минус 196 °С)

Параметры наведения ЭПФ			Функциональные свойства, %									
d _{опр} ,мм	d _{обр} ,мм	ε _t , %	ε _i	ε _{el}	ε _r	ε _f	ε _{TW}	ε _r ^{tot} = ε _r + ε _{el}	η = ε _{TW} /ε _r x 100	R=ε _r /ε _i x100	R ^{tot} = ε _r ^{tot} /ε _i	A _к , °С
2,0	0,29	12,7	12,7	0	10,8	1,9	2,1	10,8	19,3	100	1,0	80
	0,29	12,7	12,7	0	10,8	1,9	2,1	10,8	19,3	100	1,0	80
1,5	0,29	16,2	16,2	0	12,2	4,0	2,8	12,2	22,8	93,8	0,94	90
	0,29	16,2	16,2	0	12,2	4,0	2,8	12,2	22,8	93,8	0,94	90
1,2	0,29	19,4	16,7	3,3	11,0	5,5	1,3	14,3	11,9	65,9	0,86	90
	0,29	19,4	16,7	3,3	11,0	5,5	1,3	14,3	11,9	65,9	0,86	90

Для сравнительного анализа полученных результатов построены диаграммы зависимости функциональных свойств от времени выдержки при старении при значении полной наводимой деформации ε_t =16% (рисунок 51). При анализе результатов следует принимать во внимание следующее: общую способность к формовосстановлению по механизмам памяти формы правильнее оценивать по суммарной обратимой деформации за счет реализации ЭПФ и сверхупругости, т.е. по величине ε_r + ε_r^{se}. Однако условия проводимого эксперимента не позволяют

выделить возможную сверхупругую деформацию ε_r^{se} из регистрируемой экспериментальной “кажущейся” упругой ε_{el} . Поэтому оценивать способность к формовосстановлению следует по величине полной обратимой деформации.

При этом данные по ε_r и ε_i не теряют своей важности, т.к. описывают формовосстановление именно за счет ЭПФ, а ε_{TW} косвенно указывает на развитие наклепа и/или старения.

Из приведенных на рисунке 51 следует, что максимальные значения ε_r^{tot} = 15.5–16% соответствуют рекристаллизованной структуре с размером зерна 5 мкм в исходном состоянии и после старения 1 ч. В то же время такое старение приводит к снижению обратимой деформации ε_r до 13% по сравнению с исходным значением 15% (рисунок 51 а). Еще большая продолжительность старения 10 ч приводит к деградации обеих характеристик до 12 и 8% соответственно и появлению значительной остаточной деформации 5%, которая не определялась в исходном материале и при старении 1 ч.

Интересно, что в материале с зерном 11 мкм влияние времени выдержки при старении выражено в меньшей степени: ε_r^{tot} монотонно снижается с 15% в исходном состоянии до 12.5% после старения 10 ч; ε_r при этом практически не изменяется после старения 1 ч (13%) по сравнению с исходным состоянием (12%) и снижается до 11% после выдержки 10 ч, а остаточная деформация увеличивается от 1 в исходном состоянии до 6% после 10 ч выдержки (рисунок 51 б).

В материале с размером зерна 15 мкм величина ε_r^{tot} в исходном материале составляет 10%, после выдержки 1 ч она вырастает до 13%, а после 10 ч выдержки снижается до 12%. Величина ε_r при этом монотонно растет с 7 до 12% и после выдержки 10 ч выравнивается со значением ε_r^{tot} . Остаточная деформация изменяется с максимального значения 5% в исходном состоянии до ~ 4% в результате старения (рисунок 51 в).

Итак, наилучший комплекс функциональных свойств, который можно получить в материале с рекристаллизованной структурой В2-аустенита

реализуется при размере зерна 5–11 мкм в исходном состоянии, т.е. после рекристаллизационного отжига без последующего старения; причем наилучшее сочетание характеристик достигнуто в самом мелком зерне 5 мкм. Максимальные значения обратимой деформации ОЭПФ (3,3 %) реализуются при размере зерна 11 мкм после отжига при 430 °С, 10 ч. Материал с более крупным зерном 15 мкм, обладающий наихудшим сочетанием функциональных свойств в исходном состоянии, напротив, целесообразно подвергать старению, при это время выдержки определяется исходя из получения желаемого результата (см. рис. 51 в).

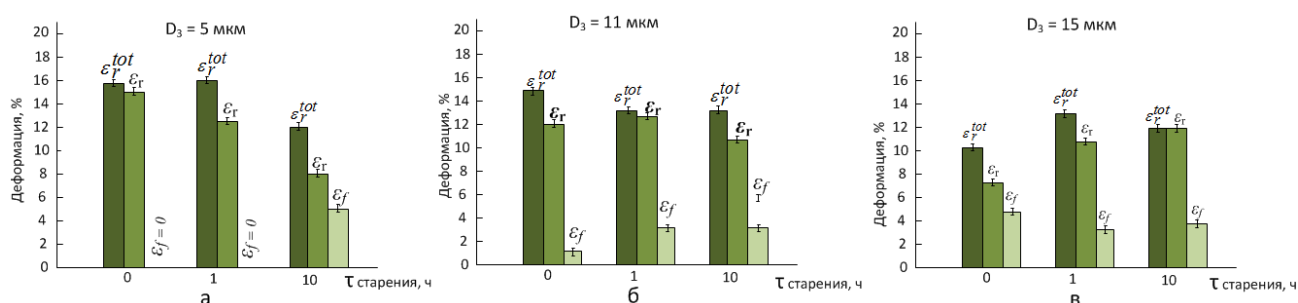


Рисунок 51 – Влияние времени старения на функциональные свойства (при $\epsilon_t = 16\%$) сплава с разным размером рекристаллизованного зерна

Для представления полной картины влияния размера элементов зеренной и зеренно/субзеренной структур на функциональные свойства были привлечены результаты работ [7,13]. В этих работах изучали параметры ЭПФ и ОЭПФ сплава Ti–50.7 ат.% Ni с нанокристаллической и субмикрорекристаллической структурой аустенита, полученной в результате ПДО после интенсивной пластической деформации (ИПД) холодной прокаткой. Величина обратимой деформации в сплаве с нано- и субмикрорекристаллической структурой не превышала 9% при полной наводимой деформации 14,3% (ее бóльшие значения не были достигнуты из-за разрушения материала).

На рисунке 52 объединены данные, иллюстрирующие зависимость функциональных свойств от размера зерна/субзерна полигонизованной субструктуры и зерна нанокристаллической, субмикрорекристаллической и

рекристаллизованной структур аустенита, с рекристаллизированной структурой с выделениями фазы Ti_3Ni_4 (в логарифмических координатах по оси абсцисс), при полной наводимой деформации 16%.

Из приведенных на рисунке 52 кривых изменения величины полной обратимой деформации с изменением размера зерна/субзерна видно, что максимальные значения $\varepsilon_r^{tot} = 15,0\text{--}15,5\%$ соответствуют смешанной структуре НСС+НЗС с размером структурных элементов 30–90 нм и рекристаллизованной структуре с размером зерна 5,5–11,5 мкм.

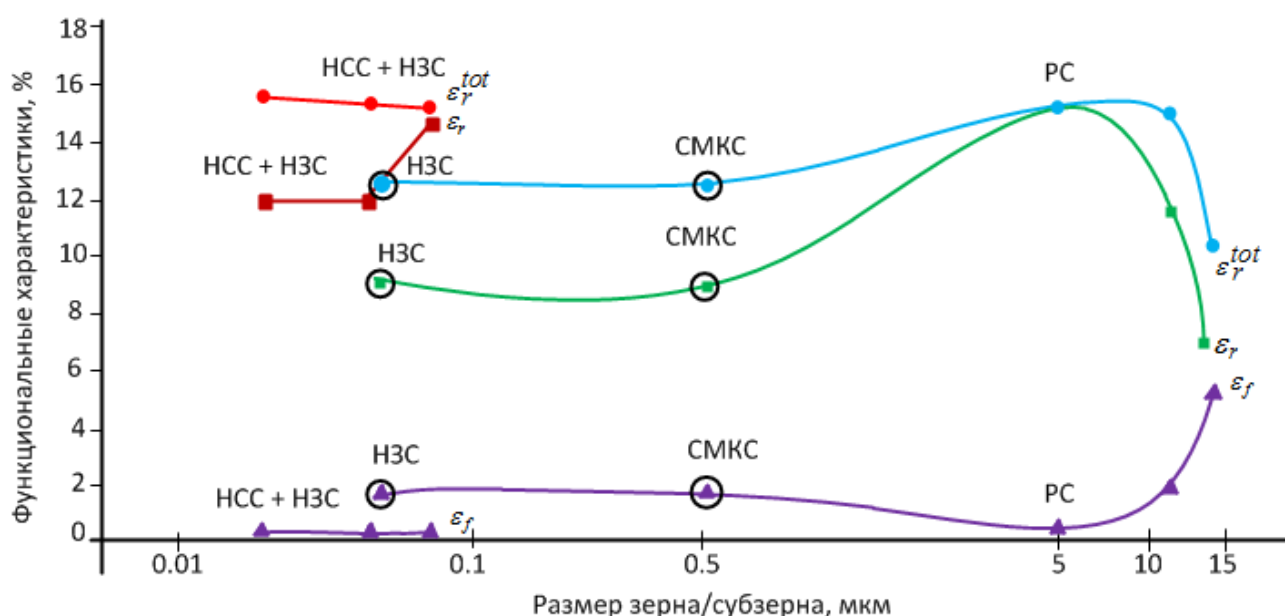


Рисунок 52 – Закономерности изменения функциональных свойств с ростом размера зерна/субзерна при $\varepsilon_t=16\%$. Точки из работ [7,13] выделены

дополнительным символом О: \bullet – ε_r^{tot} , \blacksquare – ε_r , \blacktriangle – ε_f

(НСС – наносубзеренная структура, НЗС – нанозеренная структура, РС – рекристаллизованная структура, СМКК – субмикроструктурная структура)

Полученные значения полной обратимой деформации ε_r^{tot} являются аномально высокими, поскольку они почти в 1.5 раза превосходят теоретический (кристаллографический) ресурс деформации решетки при мартенситном

превращении в сплаве Ti–50,7 ат.% Ni 10,5% [119, 120]. Наблюдаемая аномалия, согласно [102,121], обусловлена дополнительным двойникованием мартенсита по системе плоскостей $\{113\}_{B19'}$ и $\{201\}_{B19'}$. Полученные эффекты могут быть также объяснены с привлечением симметричной модели крестообразного сочленения мартенситных кристаллов, развитой в [103]. При этом аномально высокая обратимая деформация может реализоваться в виде суммарного вклада эффекта памяти формы и сверхупругости. Не исключено, что ее причиной может быть дополнительное мартенситное превращение – образование из B19'-мартенсита другого мартенсита с отличной от B19'-решеткой (подобно тому, как это наблюдается в медных сплавах с памятью формы [121], однако соответствующие эксперименты не проведены).

В сплаве с преимущественно нано– и субмикроструктурной структурой (СМКС) (с размером зерна 65 и 550 нм соответственно) при $\varepsilon_r^{tot} = 12,5\%$ обратимая деформация ЭПФ ε_r не превышает 9%, т.е. не выходит за пределы кристаллографического ресурса обратимой деформации. В сплаве со смешанной структурой и размером зерна/субзерна 60 нм обратимая деформация составляет 12%, что несколько превышает ее кристаллографический ресурс. При размере же зерна/субзерна 90 нм ε_r достигает 15%, превышая ресурс в 1,4 раза.

Рост рекристаллизованного зерна аустенита до 15 мкм (ПДО 800 °С, 1 ч) приводит к снижению полной обратимой деформации ЭПФ до 10% и росту остаточной деформации до 5%, что является следствием снижения предела текучести и развитием пластической деформации при наведении ЭПФ и ОЭПФ.

Заметим, что при практически одинаковом среднем размере зерна нанокристаллической структуры (65 нм) и зерна/субзерна смешанной наносубзеренной и нанокристаллической структуры (60 нм) величины полной обратимой деформации ε_r^{tot} и обратимой деформации ε_r больше в материале со смешанной структурой. Это может быть следствием того, что в нанокристаллической структуре с таким же размером зерна (65 нм) и

непроницаемыми высокоугловыми границами прямое мартенситное превращение при охлаждении подавляется в большей мере [78].

Полученные закономерности позволяют заключить, что влияние величины рекристаллизованного зерна и микроструктуры, формирующейся в процессе старения, на ФС после старения можно определить как неоднозначное. Влияние структурного состояния на функциональные свойства СПФ является установленным фактом [8, 11–14, 32, 76, 85]. Объяснить полученные закономерности только с точки зрения изменения структурного состояния не представляется возможным вследствие одновременного конкурирующего влияния ряда других факторов, включая соотношение фазового и дислокационного пределов текучести и положение температуры деформации относительно точки M_n . Их анализ позволяет объяснить полученные закономерности.

1. Реализация обратимой деформации определяется разностью между дислокационным (обычным) и фазовым пределами текучести [5]. Чем больше эта разность, тем позже в процесс деформации при наведении ЭПФ включается необратимое пластическое течение по дислокационному механизму (рисунок 53).

2. В исходном состоянии непосредственно после рекристаллизационного отжига в отсутствии старения, определяющим фактором снижения комплекса функциональных свойств с ростом зерна является уменьшение дислокационного предела текучести, его сближение с фазовым пределом текучести и как следствие – раннее включение пластической деформации при наведении ЭПФ.

3. Старение приводит к повышению дислокационного предела текучести для всех исследуемых режимов обработки, вследствие дисперсионного упрочнения.

4. Анализ изменения характеристических напряжений в зависимости от температуры деформации (диаграммы деформационного поведения) сплавов с памятью формы позволяет полагать, что в результате старения дислокационный и фазовый предел текучести сближаются для структур с зерном 5 и 11 мкм, что приводит к деградации ФС, а для структуры с зерном 15 мкм фазовый предел

текучести максимально уменьшается вследствие максимального сближения точки M_n ($M_n = 19\text{ }^{\circ}\text{C}$) с температурой деформации результате старения по сравнению с исходным состоянием (таблица 20).

5. После старения обособляется R-превращение, что согласно [8, 10, 100] приводит к значительному повышению обратимой деформации ЭПФ и полной обратимой деформации, что также справедливо для всех исследуемых режимов.

6. После старения разность между температурой деформации при наведении ЭПФ и температурой M_n (которая является температурой легкой деформации) [5] для структуры с размером зерна 5 мкм и 11 мкм составляет $35\text{ }^{\circ}\text{C}$ и $39\text{ }^{\circ}\text{C}$ соответственно, и минимальна ($21\text{ }^{\circ}\text{C}$) для структуры с размером зерна 15 мкм (см. табл. 20), что также должно вносить вклад в дополнительное повышение ЭПФ в эту структуру.

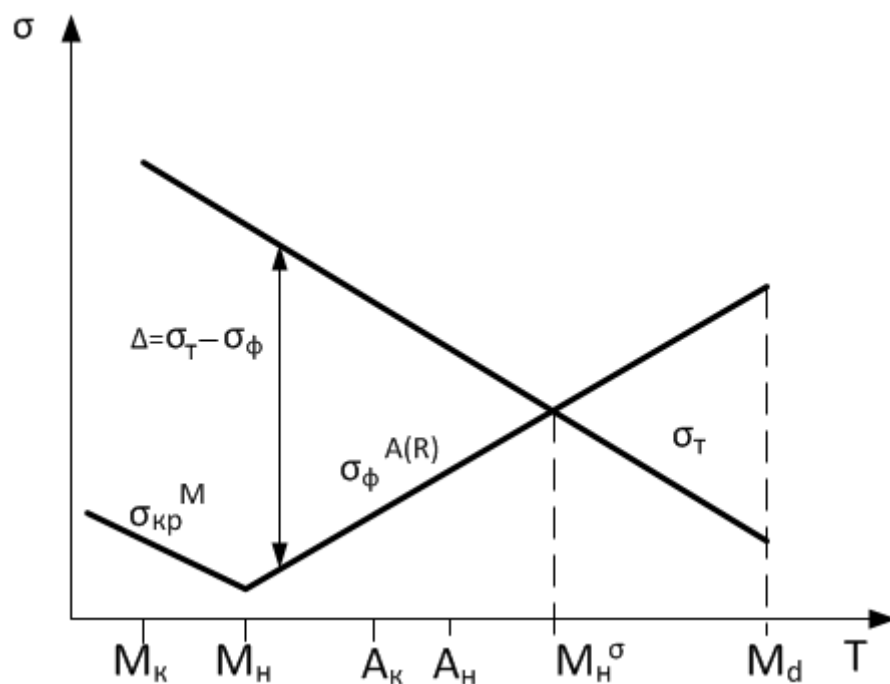


Рисунок 53 – Схема для определения деформационного поведения сплавов с термоупругими мартенситными превращениями (адаптирована из [5])

Таблица 20 – Температуры наведения ЭПФ и M_n (для анализа результатов ФС)

Режим рекристаллизационного отжига	Рекристаллизационный отжиг			Рекристаллизационный отжиг + старение при 430 °С, 10 ч			
	$T_{\text{нав}}, ^\circ\text{C}$	$M_n, ^\circ\text{C}$	Δ	$T_{\text{нав}}, ^\circ\text{C}$	$M_n, ^\circ\text{C}$	Δ	ΔM_n в результате старения
600 °С, 1 ч	-30	-33	3	39	4	35	37
700 °С, 20 мин	-25	-26	1	42	3	39	29
800 °С, 1 ч	-30	-28	3	40	19	21	47

Таким образом, были определены характеристические размеры рекристаллизованного зерна 5 ± 1 мкм (рекристаллизационный отжиг 600 °С, 1 ч и зерна/субзерна 90 ± 10 нм (отжиг 430 °С, 10 ч), при которых реализуется максимальная обратимая деформация $\varepsilon_r = (15,5\pm 0,5\%)$. При уменьшении размера элементов наноструктуры обратимая деформация уменьшается вследствие подавления мартенситного превращения, а при большем размере рекристаллизованного зерна – из-за снижения дислокационного предела текучести. Дополнительное старение при 430 °С после рекристаллизационного отжига неоднозначно влияет на функциональные свойства и зависит от времени выдержки и величины рекристаллизованного зерна. В сплаве с мелким зерном (5 мкм) старение приводит к ухудшению функциональных свойств, а в сплаве с крупным зерном, напротив, к улучшению. Полученные результаты имеют непротиворечивые объяснения; они могут быть использованы для прецизионного регулирования функциональных свойств СПФ Ti–Ni.

Глава 5 Разработка технологии термомеханической обработки медицинского устройства – якорной клипсы с эффектом памяти формы для фиксации кишечного стента

Результаты работы были использованы при разработке якорной клипсы с эффектом памяти формы из СПФ Ti–50,7 ат. %Ni для фиксации кишечного стента при эндоскопическом доступе. Работу проводили по инициативе и совместно с компанией «ENDOGENE» (г. Мельбурн, Австралия).

В соответствии с медико-техническими требованиями клипса должна надежно доставляться через канал эндоскопа, надежно проживать ткань желудка с наложенным на нее полиэтиленовым стентом и восстанавливать исходно заданную форму при температуре 38–42 °С. После выполнения своей функции клипса должна быть извлечена затягиванием в канал эндоскопа при охлаждении до 20 °С.

Базовый дизайн клипсы представлен на рисунке 54 [122].

Форма, приведенная на рисунке 54 является исходной, которая задается при вырезке и одновременно рабочей, которую клипса должна в восстанавливать после деформации и последующего нагрева. Замкнутая петля клипсы служит для захвата манипулятором и затягивания в канал эндоскопа и не подвергается деформации. Деформация устройства сосредоточена в браншах клипсы, которые выпрямляются при затягивании в канал эндоскопа (рисунок 54).

Схема работы клипсы представлена на рисунке 55.

Исследования проводили на клипсах трех типоразмеров по толщине: 0,8, 0,65 и 0,55 мм.

Для проведения испытаний разработан специальный манипулятор с внутренним диаметром 2,2 мм, имитирующий канал эндоскопа. Манипулятор выполнен в виде трубки, внутри которой размещен стержень с крючком для захвата петли клипсы при затягивании в канал и последующем ее выдвигении.

Этапы работы якорной клипсы

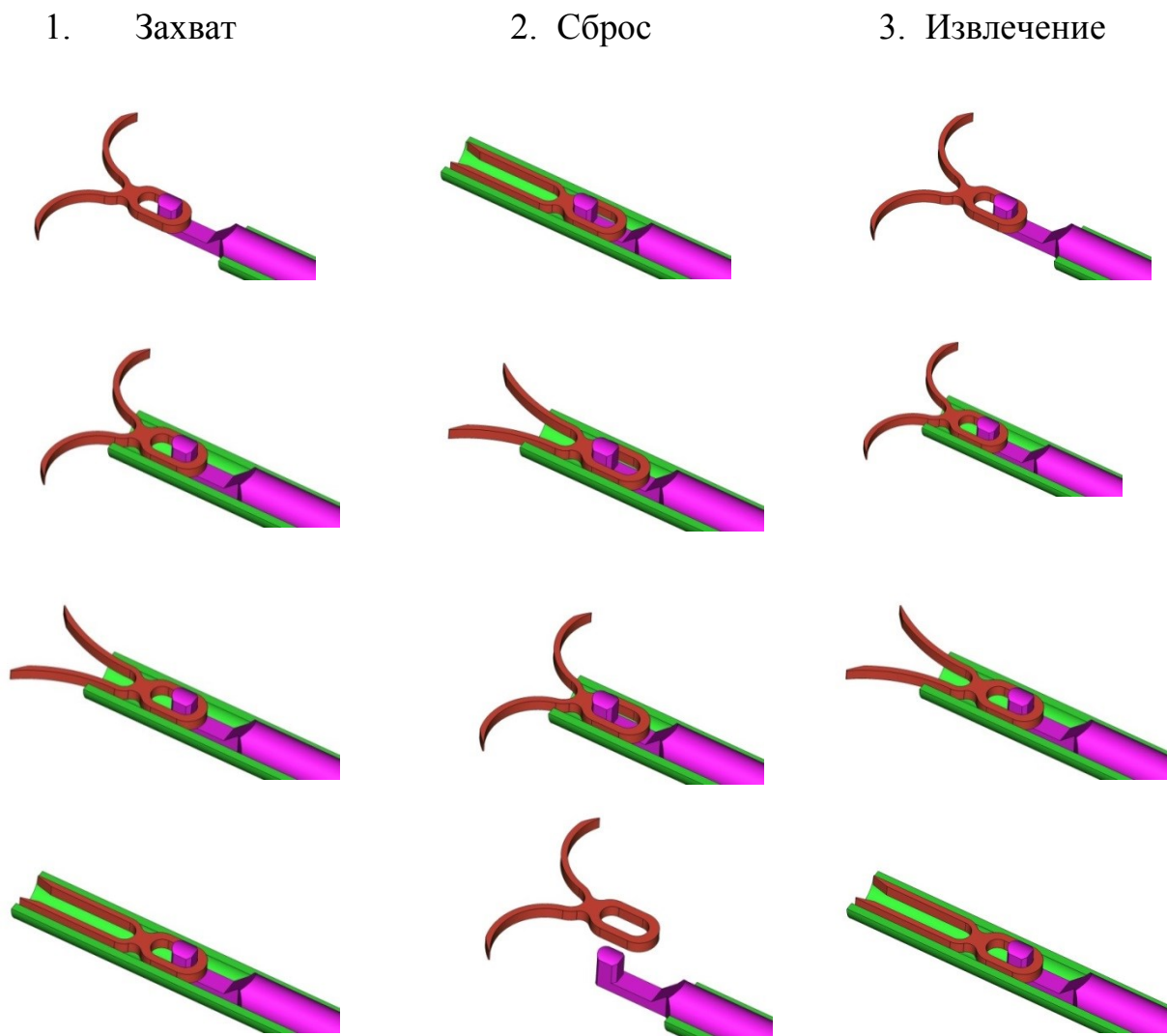


Рисунок 55 – Схема работы якорной клипсы

На рисунке 56 а представлены 2 клипсы: слева контрольная исходная и справа – клипса, подвергнутая деформации в трубке не посредственно после извлечения. Деформированную клипсу затем нагревали до 37 °С и накладывали на контрольную исходную (рисунок 56 б) При наложении двух клипс достоверно определяется наличие остаточной деформации (т.е. неполное восстановление исходной формы).



а



б

Рисунок 56 – Результаты испытаний якорной клипсы толщиной $h_3 = 0.8$ мм после обработки на сверхупругость: исходная форма (слева) и после испытаний (справа) при комнатной температуре; общий вид манипулятора (а); наложение двух клипс: после деформации – сверху и нагрева до $37\text{ }^{\circ}\text{C}$; исходная – снизу

Клипсы, обработанные по режиму 2 на эффект памяти формы, испытывали по следующей методике. Клипсу, зафиксированную в манипуляторе, помещали в ледяную ванну вместе с манипулятором, выдерживали 30 сек и не вынимая из ледяной ванны, затягивали в манипулятор и выдерживали в этой же среде 30 сек. После отогрева при комнатной температуре клипсу выводили из манипулятора и фотографировали (рисунок 57). При комнатной температуре клипсы сохраняют значительную остаточную деформацию. При нагреве до $37\text{ }^{\circ}\text{C}$ в воде клипсы полностью восстанавливают свою исходную форму (рисунок 58).

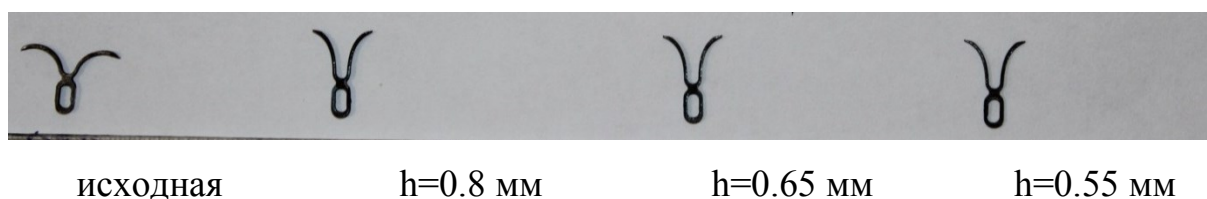


Рисунок 57 – Результаты испытаний якорной клипсы после обработки на ЭПФ: исходная форма и после испытаний при комнатной температуре

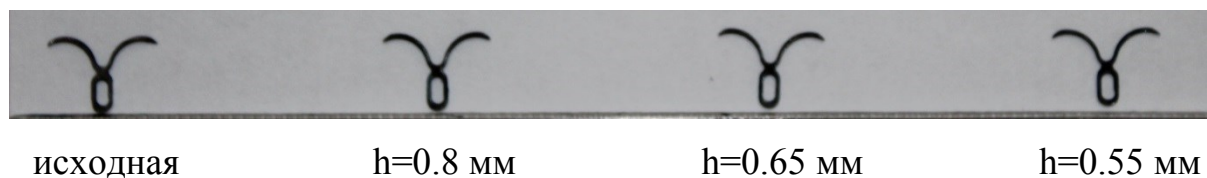


Рисунок 58 – Восстановление формы клипс после деформации и нагрева до 37 °С

Наложение клипс исходной и деформированной показали (рисунок не приводится), что клипсы всех исследуемых типоразмеров полностью восстанавливают исходную форму, остаточная деформация отсутствует.

Итоги сравнительных испытаний клипс, позволяют заключить, что наиболее полное восстановление формы после деформации в манипуляторе обеспечивает термообработка по режиму 2 на ЭПФ. Важно отметить, что эта обработка является предпочтительной, поскольку при выталкивании из манипулятора кончики клипсы направлены вперед, а не в стороны, как после обработки по режиму 1.

На основании анализа результатов проведенных испытаний для проведения стендовых испытаний была выбрана клипса толщиной 0,65 мм, подвергнутой обработке на ЭПФ по режиму 2.

Стендовые испытания клипс проводили на свином желудке и реальном кишечном стенте из полиэтилена. На рисунке 59–60 представлены этапы выведения клипсы из манипулятора приведены фото клипсы, подвергнутой испытаниям, и исходной. При комнатной температуре клипсы сохраняют значительную остаточную деформацию (рисунок 60 а). После нагрева в воде до 37 °С, остаточная деформация уменьшается, но полностью не исчезает (рисунок 60 б). Клипса полностью восстанавливает свою исходную форму уже при 38 °С.

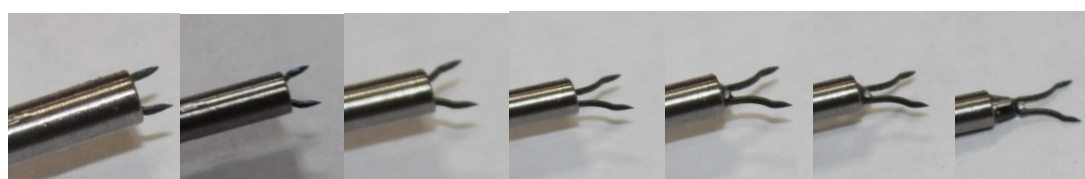
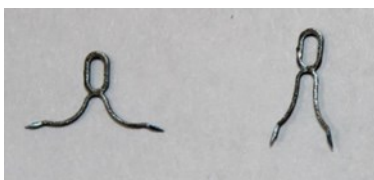
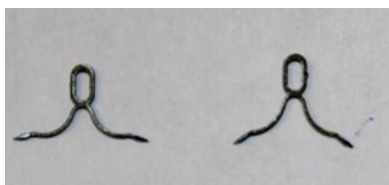


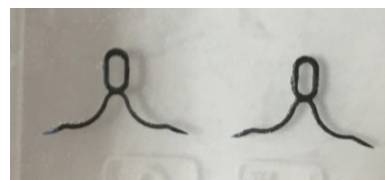
Рисунок 59 – Этапы выхода клипсы из манипулятора при комнатной температуре



а



б



в

Рисунок 60 – Форма клипсы слева исходная, справа после выхода из манипулятора; а – при комнатной температуре; б – после нагрева до 37 °С; в – после нагрева до 38 °С

Клипсы деформировали в ледяной ванне в манипуляторе (рисунок 61 а) – затем подводили к желудку, покрытому фрагментом полиэтилена, вырезанного из стента, и выводили из манипулятора (рисунок 61 б).

После прошивания ткани клипсу потягивали за петлю, чтобы убедиться, что она надежно удерживается в ткани.

Усилие отрыва клипсы измеряли обычным динамометром при комнатной температуре (рисунок 62). В момент извлечения клипсы усилие составляет около 200 г.



а



б

Рисунок 61 – Этапы стендовых испытаний клипсы толщиной 0.8 мм: затягивание клипсы в манипулятор (а); попытка прошивания стента и ткани желудка (б)



Рисунок 62 – Измерение усилия при извлечении якорной клипсы

После извлечения из ткани желудка клипса имеет форму, показанную на рисунке 60 а.

Для оценки полноты восстановления формы клипсой непосредственно в ткани желудка после прошивания ткань срезали в непосредственной близости от клипсы.

В следующем эксперименте желудок помещали на дно емкости в воду с температурой 38 °С и прошивали клипсой (рисунок 63). Измеряли усилие на отрыв. Оно также составило 200 г.

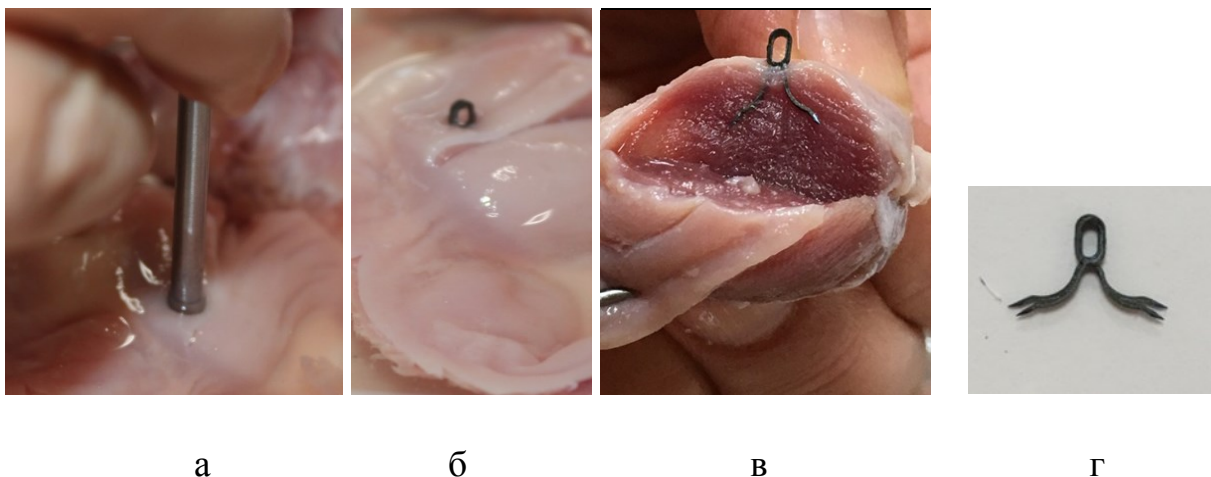


Рисунок 63 – Прошивание клипсой желудка при 37 °С с усилием: а – прошивание желудка; б – результат прошивания; в – вид клипсы в разрезе; г – наложение клипсы, извлеченной после прошивания, на исходную.

Извлечение клипсы после всех испытаний осуществляли в ледяной ванне. Клипса при этом размягчается вследствие протекания в материале фазовых превращений и затягивается в манипулятор достаточно легко. В ходе испытаний было, отмечено, что усилия, которые приходится прилагать для затягивании клипсы – минимальны.

Для оценки полноты восстановления формы клипсой непосредственно в ткани желудка после прошивания и нагрева желудка ткань срезали в непосредственной близости от клипсы.

После повторного прошивания в тех же условиях делали срез ткани вдоль клипсы (рисунок 63 в). Хорошо видно, что ножка клипсы вне ткани частично восстановила форму в отличие от ножки, находящейся в ткани. После извлечения из ткани и нагрева до 37 °С клипса имеет форму, показанную на рисунке 63 г (снизу – исходная, сверху – после испытаний). После нагрева до 42 °С клипса полностью восстанавливает исходную форму (рисунок 64).

В следующем эксперименте желудок помещали в емкость с температурой воды 42 °С и прошивали клипсой, затем делали срез по ткани желудка. На рисунке 65 видно, что свободная ножка клипсы и ножка в ткани желудка имеют

практически одинаковую форму. То есть при прошивании желудка клипса полностью восстанавливает форму в ткани.



Рисунок 64 – Клипса после нагрева до 42 °С; слева – исходная, справа – деформированная. Наложение: снизу исходная, сверху деформированная клипса.

В охлажденной до 18–20 °С воде клипса легко затягивается в манипулятор.



Рисунок 65 – Полное восстановление формы после прошивания внутри желудка клипсы при 42 °С

По результатам проведенных исследований и стендовых испытаний разработанная технология термомеханической обработки якорной клипсы и наведения с эффектов может быть рекомендована для практического использования. Выбранные режимы обеспечивают прошивание клипсой тканей желудка и температуру восстановления формы 42 °С. Для этого достаточно ввести в желудок через эндоскоп воду, подогретую до требуемой температуры. Прошивающая способность клипсы обеспечивается особенностью дизайна ее кончиков, которые при выведении из манипулятора направлены практически перпендикулярно поверхности ткани, чем обеспечивается лучшая пенетрирующая способность и бóльшая глубина проникновения клипсы в ткань. Температура ткани желудка при прошивании или сразу после этого должна быть не менее 42 °С; это обеспечивает полное восстановление формы клипсы в ткани желудка. После выполнения своей функции пациенту достаточно ввести в желудок через канал эндоскопа охлажденной воды 18–20 °С. При этом клипса размягчается за счет протекания фазового превращения и может быть затянута в канал эндоскопа.

Выводы

1. В результате варьирования режимов последеформационного отжига сплава Ti–50,7 ат.% Ni получен спектр структур B2–аустенита с размером структурных элементов в нано- и микрометровом диапазонах. ПДО при температуре 430 °C после холодного волочения с деформацией $\epsilon=0,6$ формирует смешанную (наносубзеренную/нанозеренную) структуру, размер структурных элементов которой увеличивается от 30 до 90 нм при увеличении времени отжига от 1 до 10 часов. Во всех случаях структура сплава при комнатной температуре состоит из трех фаз – B2, R и Ti_3Ni_4 . Увеличение температуры отжига от 600 до 800 °C (1 ч) приводит к рекристаллизации и увеличению размера зерна аустенита от 5 до 15 мкм.
2. После изотермического старения сплава Ti–50,7 ат.% Ni при 430 °C наблюдается гетерогенное распределение выделившихся частиц фазы Ti_3Ni_4 в пределах зерна B2-аустенита. Размер частиц минимален по границам и в приграничных зонах и увеличивается к центру зерна, при этом форма частиц становится более вытянутой, линейная частота их распределения уменьшается, а объемная доля практически не изменяется. Гетерогенность микроструктуры становится более выраженной при увеличении длительности старения от 1 до 10 ч.
3. Обнаружено влияние размера рекристаллизованного зерна B2-аустенита на размеры, морфологию и распределение частиц фазы Ti_3Ni_4 . Увеличение размера зерна с 5 до 15 мкм вызывает увеличение диаметра частиц: в 2 раза в приграничных зонах и в 3 раза в центре зерна. При увеличении размера зерна форма частиц изменяется, переходя от эллиптической к линзовидной. При времени выдержки 10 ч сплава с размером зерна 11 мкм наблюдается слабо выраженная, а с размером зерна 15 мкм вполне отчетливая фрагментация отдельных частиц.
4. Определены условия изменения стадийности мартенситных превращений, связанные с эволюцией микроструктуры при увеличении продолжительности

старения. В мелкозернистой структуре образование $B19'$ подавлено, что подтверждается отсутствием соответствующего калориметрического пика, и это не зависит от времени выдержки при старении. Образование $B19'$ мартенсита становится возможным при увеличении размера зерна более 11 мкм и увеличением степени гетерогенности микроструктуры, когда в центральной зоне зерна проявляются частицы фазы Ti_3Ni_4 диаметром более 70 нм. Об этом свидетельствует наличие трех последовательных стадий превращений $B2 \rightarrow R$, $R \rightarrow B19'$ и $B2 \rightarrow R \rightarrow B19'$. Появление прямого $B2 \rightarrow B19'$ превращения (четвертой стадии превращения) регистрируется в структуре с самым крупным зерном (15 мкм) при максимальном времени выдержки и связано с нарушением когерентной связи при образовании большого количества крупных частиц (~350 нм). Предложена схема, поясняющая привязку разных типов мартенситных превращений к определенным зонам зерна.

5. Определены характеристические размеры зерна $B2$ -аустенита в микрометровом диапазоне (5 ± 1 мкм) и зерна/субзерна в нанометровом диапазоне (90 ± 10 нм), при которых реализуется максимальная обратимая деформация ЭПФ ($15.5 \pm 0.5\%$). При большем размере рекристаллизованного зерна обратимая деформация ЭПФ и полная обратимая деформация уменьшаются из-за снижения дислокационного предела текучести, а при меньшем из-за подавления мартенситного превращения. При уменьшении размера элементов смешанной наноструктуры обратимая деформация ЭПФ уменьшается вследствие понижения температуры начала образования $B19'$ -мартенсита и соответствующего увеличения вклада сверхупругой деформации в полную обратимую, величина которой не изменяется.

6. Влияние старения при 430 °С после рекристаллизационного отжига на функциональные свойства неоднозначно и зависит от времени выдержки и величины рекристаллизованного зерна. В сплаве с мелким зерном (5 мкм) старение при 430 °С, 1 ч приводит к уменьшению обратимой деформации ЭПФ, а в сплаве с размером зерна 11 мкм – полной обратимой деформации, и росту

остаточной деформации. Увеличение времени старения до 10 ч сопровождается дальнейшим уменьшением обратимой деформации и полной обратимой деформации и реализацией максимальной обратимой деформации ОЭПФ (3,3%). Старение сплава с более крупным зерном (15 мкм), обладающего наихудшим сочетанием функциональных свойств в исходном состоянии, приводит к повышению всего комплекса функциональных свойств.

7. Полученные результаты были использованы при разработке технологии термомеханической обработки и изготовления якорной клипсы с эффектом памяти формы для фиксации кишечного стента при эндоскопическом доступе с целью придания заготовке и изделию требуемых функциональных свойств.

Список использованных источников

1. Материалы с эффектом памяти формы / Под. ред. Лихачева В.А.: в 4-х т. – Т.1. – СПб: НИИХ СПбГУ. 1997 – 424 с.
2. S. Miyazaki / Engineering Aspects of Shape Memory Alloys, edited by T.W. Duerig, et al., Butterworth-Heinemann, 1990. –394 p.
3. K. Otsuka and C.M. Wayman, Shape Memory Materials. – Cambridge University. Press, 1998. –284 p.
4. H. Funakubo, Editor. Shape Memory Alloys. New York: Gordon and Breach Science Publishers S.A. 1987. – 275 p.
5. V. Brailovski, S. D. Prokoshkin, P. Terriault et al./ Shape memory alloy: Fundamentals, modeling and applications, École de technologie supérieure, 2003. –197 p.
6. Resnina N., Rubanik V. (Eds). Shape memory alloys: properties, technologies, opportunities. – Zurich: TransTech Publications, 2015. – 640 p.
7. Е. П. Рыклина, С. Д. Прокошкин, А. Ю. Крейцберг. Возможности достижения аномально высоких параметров ЭПФ сплава Ti–50.7 ат. % Ni в различных структурных состояниях аустенита // Известия РАН. Серия физическая. –2013. – Т.77, № 11. – с. 1653–1663.
8. E.P. Ryklina, A.V. Shirokov., K.A.Vachiyan. Conditions of realization of abnormally high recovery strain in nanostructured titanium nickelide // International virtual journal "Machines, technologies, materials". – 2012.– p.26–28.
9. Рыклина Е.П., Широков А.В., Вачиян К.А. Изыскание нетрадиционных возможностей регулирования функциональных свойств никелида титана для достижения предельно высоких эффектов памяти формы // VII Международная конференция "Фазовые превращения и прочность кристаллов". – Черноголовка, 2012.
10. Рыклина Е.П., Широков А.В., Вачиян К.А. Исследование влияния исходного фазового состояния при наведении эффектов памяти формы на их реализацию в сплаве Ti–50,7 ат.%Ni // Труды 10-й Международной научно-

технической конференции «Современные металлические материалы и технологии (СММТ'13) Санкт-Петербург.– 2013. – с. 635–640.

11. Е.П. Рыклина, С.Д. Прокошкин, А.А. Чернавина, Н.Н. Перовощикова. Исследование параметров Э.П.Ф. и О.Э.П.Ф., наведенных термомеханической тренировкой в сплаве Ti-Ni // Журнал функциональных материалов.– 2008 .– Т. 2, № 2, с. 60–66.

12. E.P. Ryklina, S.D. Prokoshkin, A.A. Chernavina. Shape memory behavior of nano structured Ti-Ni alloy // Proc. 8th European Symposium on Martensitic Transformations, ESOMAT. – 2009 .– p. 1–6.

13. Е.П. Рыклина, С.Д. Прокошкин, А.А. Чернавина. Особенности реализации аномально высоких эффектов памяти формы в термомеханически обработанных сплавах Ti –Ni // Материаловедение. – 2012 . – № 11.– с. 23–30.

14. E.P. Ryklina, S.D. Prokoshkin, A.Y. Kreysberg. Abnormally high recovery strain in TiNi-based shape memory alloys // J. of All. Comp. – 2013. – V. 577 (Suppl.1) . – p. 255–258.

15. X. Wang, B. Verlinden, S.B. Kustov. Multi-stage martensitic transformation in Ni-rich NiTi shape memory alloys // Functional Materials Letters. –2017. – V.10. –№. 1. – p. 1740004.

16. G Fan, W Chen, S Yang, J Zhu, X Ren, K Otsuka/ Origin of abnormal multi-stage martensitic transformation behavior in aged Ni-rich Ti–Ni shape memory alloys // Acta Materialia. – 2004 .–V. 52 .–Issue 14.– p. 4351–4362.

17. Otsuka K, Ren X. Physical metallurgy of Ti–Ni-based shape memory alloys // Prog Mater Sci. – 2005. – V.50. – p. 511–678.

18. Kim Ji, Liu Y, Miyazaki S. Ageing-induced two-stage R-phase transformation in Ti – 50.9at.%Ni //Acta Mater . –2004. – V.52. – №2. p. 487–499.

19. Karbakhsh Ravari B, Nishida M. In situ SEM studies of the transformation sequence of multistage martensitic transformations in aged Ti-50.8 at.% Ni alloys // J. Philos Mag. – 2013. – V. 93. – №18.– p.2279–2296.

20. Y.Zheng, F.Jiang, L.Li, H.Yang,Y.Liu Effect of ageing treatment on the transformation behaviour of Ti–50.9 at.% Ni alloy // Acta Materialia .– 2008 .– V.56 .– Issue 4.– p. 736–745.

21. C. Kuang, C. Chien, S. Wu Multistage martensitic transformation in high temperature aged $\text{Ti}_{48}\text{Ni}_{52}$ shape memory alloy // *Intermetallics*. – 2015 . – V.67. – p. 12–18.
22. J. Michutta, Ch. Somsen, A. Yawny, A. Dlouhy, G. Eggeler Elementary martensitic transformation processes in Ni-rich NiTi single crystals with Ni_4Ti_3 precipitates, // *Acta Materialia*. –2006 . – V. 54. – Issue 13. – p. 3525–3542.
23. Y. Zhou, J. Zhang, G. Fan, X. Ding, J. Sun, X. Ren, K. Otsuka Origin of 2-stage R-phase transformation in low-temperature aged Ni-rich Ti–Ni alloys // *Acta Materialia* . – 2005. –V. 53. – Issue 20 . – p. 5365–5377.
24. X. Wang, B. Verlinden, J. Van Humbeeck Effect of Aging Temperature and time on the Transformation Behavior of a Ti-50.8 at.% Ni Alloy with Small Grains // *Materials Today: Proceedings*. – 2015. – V. 2. – Supplement 3. – p. S565–S568.
25. M. Nishida, T. Hara, M. Matsuda, S. Ii Crystallography and morphology of various interfaces in Ti–Ni, Ti–Pd and Ni–Mn–Ga shape memory alloys // *Mater. Sci. Eng. A*. – 2008. – 481–482. – p. 18.
26. J. Khalil Allafi, X. Ren, G. Eggeler The mechanism of multistage martensitic transformations in aged Ni-rich NiTi shape memory alloys // *Acta Materialia*. –2002. – V.50. – p. 793–803.
27. A. Dlouhy, J. Khalil-Allafi, G. Eggeler. Multiple-step martensitic transformations in Ni-rich NiTi alloys--an in-situ transmission electron microscopy investigation // *Philosophical magazine*. –2003. –V. 83. –№ 3. – p. 339–363.
28. J. Khalil-Allafi, A. Dlouhy, G. Eggeler Ni_4Ti_3 -precipitation during aging of NiTi shape memory alloys and its influence on martensitic phase transformations // *Acta Materialia*. – 2002. –V.50. –№17. – p. 4255–4274.
29. B. Karbakhsh Ravari, S. Farjami, M. Nishida Effects of Ni concentration and aging conditions on multistage martensitic transformation in aged Ni-rich Ti–Ni alloys // *Acta Materialia*. – 2014. – V. 69. – p. 17–29.
30. L. Bataillard, J.-E. Bidaux, R. Gotthardt Interaction between microstructure and multiple-step transformation in binary NiTi alloys using in-situ transmission electron microscopy observations // *Philosophical Magazine A*. – 1998. –V. 78. – Issue 2. – p. 327–344.

31. J. Khalil-Allafi, G. Eggeler, A. Dlouhy, W. Schmahl, Ch. Somsen On the influence of heterogeneous precipitation on martensitic transformations in a Ni-rich NiTi shape memory alloy // *Materials Science and Engineering: A*. – 2004. – V. 378. – Issues 1–2. – p. 148–151.
32. X. Wang, S.Kustov, K.Li, D.Schryvers, B.Verlinden, V. Humbeeck Effect of nanoprecipitates on the transformation behavior and functional properties of a Ti–50.8 at.% Ni alloy with micron-sized grains // *Acta Materialia*. – 2015. – V. 82. – p.224–233.
33. X. Wang, K.Li, D.Schryvers, B.Verlinden, V. Humbeeck R-phase transition and related mechanical properties controlled by low-temperature aging treatment in a Ti–50.8 at.% Ni thin wire // *Scripta Materialia*. – 2014. – V. 72–73. – p. 21–24.
34. B. Verlinden and J. V.Humbeeck. Effect of grain size on aging microstructure as reflected in the transformation behavior of a low-temperature aged Ti–50.8 at.% Ni alloy // *Scripta Materialia*. – 2013. – V. 69. – №7. – p. 545–548.
35. X. Wang, S. Kustov, B. Verlinden, J. V. Humbeeck Fundamental Development on Utilizing the R-phase Transformation in NiTi Shape Memory Alloys // *Shap. Mem. Superelasticity*. – 2015. – V.1. – № 2. – p. 231–239.
36. Зельдович В.И., Собянина Г.А., Пушин В.Г., Хачин В.Н. Фазовые превращения в сплавах никелила титана. II Процесс старения при непрерывном охлаждении // *ФММ*. – 1994. – Т.77. – №1. – с. 114–120.
37. Treppmann D., Hornbogen E. and Wurzel D. The effect of combined recrystallization and precipitation process on functional and structural properties in NiTi Alloys // *Journal de physique IV. ICOMAT 95, Part II*. – 1995.–p. S8569 –S8574.
38. Журавлев В.Н., Пушин В.Г. Сплавы с термомеханической памятью и их применение в медицине. Екатеринбург: Изд. РАН, 2000 г.– 152 с.
39. Пушин В.Г., Кондратьев В.В., Хачин В.Н. Предпереходные явления и мартенситные превращения. Екатеринбург: Изд. РАН, 1998. – 368 с.
40. P. Filip and K. Mazanec On precipitation kinetics in TiNi shape memory alloys // *Scripta Mater*. –2001. – v. 45. –p. 701–707.
41. Fujishima K., Nishida M., Morizono Y., Yamaguchi K., Ishiuchi K., Yamamuro T. Effect of heat treatment atmosphere on the multistage martensitic transformation in

- aged Ni-rich Ti–Ni alloys // *Materials Science and Engineering: A*. – 2006. – V. 438–440. – p. 489–494.
42. Cao S., Nishida M., Schryvers D. Quantitative three-dimensional analysis of Ni_4Ti_3 precipitate morphology and distribution in polycrystalline Ni–Ti // *Acta Materialia*. – 2011. – V. 59. – p. 1780–1789.
43. Prokofiev E., Burow J., Payton E., Zarnetta R., Frenzel J., Gunderov D., Valiev R., Eggeler G. Suppression of Ti_3Ni_4 Precipitation by grain size Refinement in Ni-Rich NiTi Shape Memory Alloys // *Adv. Eng. Mater.* – 2010. – V. 12. – № 8. – p. 747–753.
44. Ryklina E. P., Prokoshkin S. D., and Chernavina A. A. Peculiarities of Implementation of Abnormally High Shape Memory. Effects in Thermomechanically Treated Ti–Ni Alloys // *Inorganic Materials: Applied Research*. – 2013. – V.4. – №.4. – pp. 348–355.
45. Полякова К.А., Рыклина Е.П., Прокошкин С.Д., Дубинский С.М. Зависимость функциональных характеристик термомеханически обработанного никелида титана от размера структурных элементов аустенита // *ФММ*. – 2016. – т. 117. – №8. – с. 845–855.
46. T. Tadaki, Y. Nkata, K. Shimizu, K. Otsuka Crystal Structure, Composition and Morphology of a Precipitate in an Aged Ti-51 at%Ni Shape Memory Alloy // *Transactions of the Japan Institute of Metals*. – 1986. – V. 27. – Issue 10. – p. 731–740.
47. W. Tirry, D. Schryvers. Quantitative determination of strain fields around Ni_4Ti_3 precipitates in NiTi // *Acta Materialia*. – 2005. – V. 53. – Issue 4. – p. 1041–1049.
48. W. Tirry, D. Schryvers Linking a completely three-dimensional nanostrain to a structural transformation eigenstrain // *Nature Materials*. – 2009. – V.8. – p. 752–757.
49. N. Zhou, C. Shen, M.F.-X. Wagner, G. Eggeler, M.J. Mills, Y. Wang Effect of Ni_4Ti_3 precipitation on martensitic transformation in Ti–Ni // *Acta Materialia*. – 2010. – V. 58. – Issue 20. – p. 6685–6694.
50. J. Zhang, W. Cai, X. Ren, K. Otsuka, M. Asai The Nature of Reversible Change in M_s Temperatures of Ti–Ni Alloys with Alternating Aging // *Materials Transactions JIM*. – 1999. – V. 40. – №12. – p. 1367–1375.

51. D. Schryvers, W. Tirry, Z.Q. Yang Measuring strain fields and concentration gradients around Ni_4Ti_3 precipitates // *Materials Science and Engineering: A*. – 2006. – V. 438–440. – p. 485–488.
52. Z. Yang, D. Schryvers. Study of changes in composition and EELS ionization edges upon Ni_4Ti_3 precipitation in a NiTi alloy // *Micron*. – 2006. – v. 37. – Issue 5. – p. 503–507.
53. Z. Yang, W. Tirry, D. Schryvers Analytical TEM investigations on concentration gradients surrounding Ni_4Ti_3 precipitates in Ni–Ti shape memory material // *Scripta Materialia*. – 2005. – V. 52. – Issue 11. – p. 1129–1134.
54. Олейникова С.В., Прокошкин С.Д., Капуткина Л.М., Хмелевская И.Ю., Кадников А.А., Зайцева Л.М. // Научно-технический сборник «Технология легких сплавов». – 1990. – № 4. – С. 28–34.
55. Рыклина Е.П., Прокошкин С.Д., Чернавина А.А., Перевощикова Н.Н. Исследование влияния термомеханических условий наведения и структуры на эффекты памяти формы в сплаве Ti–Ni // *Материаловедение*. – 2010. – №1. – с. 2 – 9.
56. Зельдович В.И., Пушин В.Г., Фролова Н.Ю., Хачин В.Н., Юрченко Л.И. Фазовые превращения в сплавах никелида титана. I. Дилатометрические аномалии. // *ФММ*. – 1990. – №8. – с. 90–96.
57. .Da Silva E.P. Calorimetric analysis of the two-way memory effect in a NiTi alloy – experiments and calculations // *Scripta Materialia*. – 1999. – V.40. – №10. – p. 1123–1129.
58. M. Nishida, C. M. Wayman and T. Honma Precipitation processes in near-equiatomic TiNi shape memory alloys // *Metall. Trans. 17A*. – 1986. V.17. Issue 9. – p. 1505–1515.
59. X.Wang, B.Verlinden, V. Humbeeck Effect of post-deformation annealing on the R-phase transformation temperatures in NiTi shape memory alloys // *Intermetallics* . – 2015. – V. 62. – p. 43–49.
60. X.Huang, Y. Liu Effect of annealing on the transformation behavior and superelasticity of NiTi shape memory alloy // *Scripta Materialia*. – 2001. – V.45. – Issue 2. – p. 153–160.
61. M. Nishida, T. Hara, T. Ohba, K. Yamaguchi, K. Tanaka, K. Yamauchi Experimental Consideration of Multistage Martensitic Transformation and Precipitation

- Behavior in Aged Ni-Rich Ti-Ni Shape Memory Alloys // Materials Transactions. – 2003. – V. 44. – №.12. – p. 2631 – 2636.
62. T. Saburi, T. Tatsumi and S. Nenno Effects of heat treatment on mechanical behavior of Ti-Ni alloys // J. Phys. – 1982. – V. 43. – p. 261–266.
63. M. Nishida and T. Honma All-round shape memory effect in Ni-rich TiNi alloys generated by constrained aging // Scr. Metall. – 1984. – V.18. – p. 1293–1298.
64. M. Nishida, C. M. Wayman and T. Honma Electron microscopy studies of the all-around shape memory effect in a Ti-51.0 at.%Ni alloy// Scr. Metall. – 1984. – V.18. – p. 1389–1394.
65. T. Tadaki, Y. Nakata, K. Shimizu and K. Otsuka Crystal structure, composition and morphology of a precipitate in an aged Ti-51 at% Ni shape memory alloy // Trans. JIM. – 1986. – V. 27. – p. 731–740.
66. T. Saburi, S. Nenno and T. Fukuda: Crystal structure and morphology of the metastable X phase in shape memory Ti-Ni alloys // J. Less-Common Met. – 1986. – V.12. – p. 157–166.
67. M. Nishida, C. M. Wayman Electron microscopy studies of precipitation processes in near-equiatomic TiNi shape memory alloys Mater // Sci. Eng. –1987. – V. 93. – p. 191–203.
68. T. Tadaki, Y. Nakata and K. Shimizu Thermal cycling effects in an aged Ni-rich Ti–Ni shape memory alloy // Trans. JIM.– 1987. –28. –p. 883–890.
69. Г.А. Собянина В.И. Зельдович Фазовые превращения в сплавах никелила титана. III Закономерности процесса старения IV. Мартенситные превращения в состаренных сплавах // ФММ.– 1998.– т.86.– №1.– с. 134–153.
70. Зельдович В.И., Хомская И.В., Фролова Н.Ю. и др. О зарождении R-мартенсита в никелиде титана. // ФММ.– 2001.– Т. 92.– №5.– с.71–76.
71. Y. Zhou, G. Fan, J. Zhang, X. Ding, X. Ren, J. Sun, et al., Understanding of multi-stage R-phase transformation in aged Ni-rich Ti–Ni shape memory alloys // Mater. Sci. Eng. A. – 2006.– V. 438–440.– p. 602–607.

72. Karbakhsh Ravari B, Kizakibaru N, Nishida MJ. Quantitative microstructure analyses upon multistage martensitic transformation in an aged Ti–50.8 at.% Ni alloy // *J. Alloys Comp.* – 2013. – V. 577 (Suppl. 1) . – p. S268–S273.
73. Morawiec H, Stroz D, Goryczka T, Chrobak D Two-stage martensitic transformation in a deformed and annealed NiTi alloy // *Scripta Materialia.* – 1996. – V. 35. – Issue 4. – p. 485–490.
74. В.И. Зельдович, И.Г. Комарова. Обратимый эффект памяти формы и наследование упрочнения при полиморфных превращениях в железо-никелевом сплаве. // *Фазовые превращения и структуры металлов и сплавов.* 1982. – с. 113–119.
75. Brailovski V., Khmelevskaya I.Yu., Prokoshkin S.D., Pushin V.G., Ryklina E.P. and Valiev R.Z. Foundations of Heat and Thermomechanical Treatments and Their Effect on the Structure and Properties of Titanium Nickelide–Based Alloys // *The Physics of Metals and Metallurgy.* – 2004. – V. 97. – Supple.1. – p. 3–55.
76. Prokoshkin S.D., Brailovski V., Khmelevskaya I.Yu., Inaekyan K.E., Demers V., Dobatkin S.V., Tatyannin E.V.. Structure and Properties of severely cold-rolled and annealed Ti-Ni shape memory alloys // *Mater. Sci. Eng.* – 2008. – V. 481–482. – p. 114–118.
77. Прокошкин С.Д., Браиловский В., Хмелевская И.Ю., Добаткин С.В., Инаекян Л.Э., Демерс В., Бастараш Е., Татьянанин Е.В. Формирование нанокристаллической структуры при интенсивной пластической деформации прокаткой и отжиге и повышение комплекса функциональных свойств сплавов Ti–Ni // *Известия РАН, Серия физическая.* – Т. 10. – № 49. – с. 1344–1348.
78. Brailovski V., Prokoshkin S.D., Inaekyan K.E., Demers V., Khmelevskaya I.Yu., Dobatkin S.V., Tatyannin E.V. Structure and Properties of the Ti – 50.0 at.%Ni alloy after Strain Hardening and Nanocrystallizing Thermomechanical Processing // *Mater. Trans. JIM.* – 2006. – Vol. 47. – №.3 – P. 795–804.
79. Sergueeva A.V., Song C., Valiev R.Z., Mukherjee A.K. Structure and Properties of Amorphous and nanocrystalline NiTi prepared by Severe Plastic Deformation and Annealing // *Materials Science and Engeneering.* – 2003. –A 339. – p. 159–165.
80. Прокошкин С.Д., Браиловский В., Хмелевская И.Ю., Добаткин С.В., Инаекян Л.Э., Турилина В.Ю., Демерс В., Татьянанин Е.В. Создание субструктуры

и наноструктуры при термомеханической обработке и управление функциональными свойствами Ti–Ni –с эффектом запоминания формы //МиТОМ. –2005. – № 5. – с. 24–29.

81. В.И. Зельдович, Г.А. Собянина, О.С. Ринкевич. Влияние степени деформации на эффект памяти формы и структуру мартенсита в никелиде титана. Дилатометрические эффекты мартенситных превращений // ФММ. –1996. – т. 81. – № 3. – с.107–116.

82. Miyazaki S., Ohmi Y., Otsuka K., Suzuki Y. Characteristics of deformation and transformation pseudoelasticity in Ti-Ni alloys. // Journ. de Phisique. –1982. – V. 43. – №12. – p. 42–55.

83. Miyazaki S., Imai T., Igo Y. Effect of cyclic deformation on the pseudoe-lasticity characteristics of TiNi alloys // Met. Trans. A. –1986. – V.17. – №1. – p. 115–120.

84. Miyazaki S., Igo Y, Otsuka K. Effect of thermal cycling on the transformation temperatures of Ti - Ni alloys // Acta met. –1986. – V. 34. – №10. – p. 2045–2051.

85. J.I. Kim, S. Miyazaki. Effect of nano-scaled precipitates on shape memory behavior of Ti-50.9at.%Ni alloy //Acta Materialia. – 2005. – V. 53. – Issue 17. – p. 4545–4554.

86. H.E. Karaca, S.M. Saghaian, G. Ded, H. Tobe, B. Basaran, H.J. Maier, R.D. Noebe, Y.I. Chumlyakov, Effects of nanoprecipitation on the shape memory and material properties of an Ni-rich NiTiHf high temperature shape memory alloy // Acta Mater. – 2013. – V. 61. – p.7422–7431.

87. H. Sehitoglu, I. Karaman, R. Anderson, X. Zhang, K. Gall, H. Maier and Y. Chumlyakov Compressive response of NiTi single crystals // Acta Mater. – 2000. – V. 48. Issue 13.– p. 3311–3326.

88. P.Sedmák, P.Šittner, J.Pilch, C.Curfs, Instability of cyclic superelastic deformation of NiTi investigated by synchrotron X-ray diffraction // Acta Mater.– 2015.– V. 94.– p. 257–270.

89. K. Gall, H.J. Maier Cyclic Deformation Mechanisms in Precipitated NiTi Shape Memory Alloys // Acta Mater. – 2002. – V. 50. – p. 4643–4657.

90. Ковнеристый Ю.К., Федотов С.Г., Матлахова Л.А., Олейникова С.В. Эффекты запоминания формы и формообратимости сплава Ti - Ni в зависимости от деформации // Физика металлов и металловедение. – 1986. – Т. 62. – №2. – с. 344–349.
91. Y. Liu, Y. Lui and J. V. humbeeck. Two-way shape memory effect developed by martensite deformation in NiTi // Acta mater. – 1999. – V. 47. – №1. – p.199–209.
92. Z.G. Wang, X.T.Zu, P. Fu, J.Y. Dai, S. Zhu, L.M.Wang. Two-way shape memory effect of TiNi alloy coil extension springs // Materials and Engineering. – 2003. Vol.360, Iss. 1–2. – p. 126–131.
93. Z.G. Wang, X.T. Zu, X.D. Feng, S. Zhu, J.W. Bao, L.M. Wang Characteristics of two-way shape memory TiNi springs driven by electrical current // Materials and Design. – 2004. – V. 25. – p. 699–703.
94. Z.G. Wang, X.T. Zu, J.Y. Dai, P. Fu, X.D. Feng Effect of thermomechanical training temperature on the two-way shape memory effect of TiNi and TiNiCu shape memory alloys springs // Mater. Lett. – 2003. – V. 57. – p. 1501–1507.
95. С.П. Беляев, С.Л. Кузьмин, В.А. Лихачев. Обратимый эффект памяти формы как результат термоциклической тренировки под нагрузкой// Журнал: Проблемы прочности. –1988. –№7. – с.50–54.
96. R. Lahoz, J.A. Puertolas. Training and two-way memory in NiTi alloys: influence on thermal parameters // Journal of Alloys and Compounds. –2004. – V. 381. – p. 130–136.
97. Scherngell H., Kneissl A.C. Training and stability of the intrinsic two-way shape memory effect in Ni-Ti alloys // Scripta Materialia.– 1998. Vol. 39, Iss. 2. – p. 205–212.
98. Peter Filip and Karel Mazanec. The two-way memory effect in NiTi alloys // Acta Materialia. – 1996. –V. 35. – №3. –p. 349–354.
99. Ching-Yig Chang, David Vokoun, and Chen-Ti Hu. Two-way shape memory effect of NiTi alloy induced by constraint aging treatment at room temperature // Metallurgical and Materials Transactions A. –2001. – V. 32A. – p. 1629–1634.
100. Е.П. Рыклина. Влияние температурно-деформационных параметров наведения эффектов памяти формы на их реализацию (обзор). Сборник

материалов Международной научной конференции «Актуальные проблемы прочности», 2 - 5 октября 2012 Витебск, Беларусь. – 2012. – с. 174 – 176.

101. E. Rykлина, S. Prokoshkin, and K. Vachiyan, Nanostructured titanium nickelide: Realization of abnormally high recovery strain // IOP Conf. Series: Mater. Sci. Eng. – 2014. – V. 63. – p.012110.

102. Chumlyakov Yu. I., Kireeva I.V., Panchenko E. Y., Timofeeva E.E., Kretinina I.V., Kuts O.A. Physics of thermoelastic martensitic in transformation in high-strength single crystals in shape memory alloys // Shape Memory Alloys: Properties, Technologies, Opportunities / N.Resnina, V.Rubanik, Eds. Trans Tech Publication, Pfaffikon, Switzerland. – 2015– p. 107–173.

103. Kashchenko M.P., Chashchina V.G. Dynamic model of supersonic martensitic crystal growth // Physics – Uspekhi. –2011. – V. 54. – №4. – p. 331–349.

104. ASTM F2004-17, Standard Test Method for Transformation Temperature of Nickel-Titanium Alloys by Thermal Analysis, ASTM International, West Conshohocken, PA – 2017.

105. Строение и свойства металлов и сплавов: Лабораторный практикум /. В.А. Займовский., Е.И. Поляк, С.А. Фалдин // – 1988 – с.11.

106. A.Dlouhy, J.Kahalil-Allafi, G.Eggeler, On the Determination of the Volume Fraction of Ni₄Ti₃ Precipitates in Binary Ni-Rich NiTi Shape Memory Alloys // Z. Metallkd. –2004. –V. 95(6) –p. 518–524.

107. С.Д. Прокошкин, В. Браиловский, А.В. Коротицкий, К.Э. Инаекян, А.М. Глезер. Особенности формирования структуры никелида титана при термомеханической обработке, включающей холодную пластическую деформацию от умеренной до интенсивной. Физика металлов и металловедение. – 2010. – т.110. – № 3. – с. 305–320.

108. S.Prokoshkin, V.Brailovski, S.Dubinskiy, K.Inaekyan, A.Kreitchberg. Gradation of nanostructures in cold-rolled and annealed Ti–Ni shape memory alloys //Shape Memory and Superelasticity. – 2016. – V.2. – №.1. – p. 12–17.

109. Куранова Н.Н., Гундеров Д.В., Уксусников А.Н., Лукьянов А.В., Юрченко Л.И., Прокофьев Е.А., Пушин В.Г., Валиев Р.З. Влияние термообработки на

- структурные и фазовые превращения и механические свойства сплава TiNi, подвергнутого интенсивной пластической деформации кручением // ФММ. – 2009. – т. 108. – №6. – с. 589–601.
110. Бернштейн М.Л., Капуткина Л.М., Прокошкин С.Д. Отпуск стали. Москва, МИСиС, 1997 г., 337 с.
111. Porter DA, Easterling KE. Phase transformations in metals and alloys. London: Chapman and Hall, 1997 reprinted 2nd ed. 514 p.
112. G. Gottstein, L.S. Shvindlerman, Grain boundary migration in metals: thermodynamics, kinetics, applications, Boca Raton, FL: CRC Press, 2009. 674 p.
113. J.J. Burton and E.S. Machlin, Prediction of Segregation to Alloy Surfaces from Bulk Phase Diagrams // Phys. Rev. Lett. – 1976. – V. 37 (21). – p.1433–1436.
114. S.N. Zhevnenko, Interfacial free energy of Cu – Co solid solutions // Metall and Mat Trans A. – 2013. – V.44. – p. 2533–2538.
115. S. Zhevnenko, Surface Free Energy of Copper-Based Solid Solutions // J. Phys. Chem. C. – 2015. – V. 119 (5). – p. 2566–2571.
116. Горелик С.С., Добаткин С.В., Капуткина Л.М. Рекристаллизация металлов и сплавов. М., МИСиС, 2005, 432 с.
117. R.W Cahn, Physical metallurgy, University of Sussex, England. – 1965. – 323 p.
118. Штремель М.А. Прочность сплавов. Часть 1. Дефекты решетки. Москва: МИСИС, 1999. – 384 с.
119. Прокошкин С.Д., Коротицкий А.В., Браиловский А., Инаекян К.Э., Дубинский С.М. Кристаллическая решетка мартенсита и ресурс обратимой деформации термически и термомеханически обработанных сплавов Ti-Ni с памятью формы // ФММ. – 2011. – Т.112. – № 2. – с. 180–198.
120. Крейцберг А.Ю., Прокошкин С.Д., Браиловский В., Коротицкий А.В. Роль структуры и текстуры в реализации ресурса обратимой деформации наноструктурного сплава Ti-50.26 ат.% Ni // ФММ. – 2014. – Т.115. – № 9. – С. 986–1008.
121. Miyazaki S., Otsuka K. Development of shape memory alloys // ISIJ International. – 1989. – V.29. – № 5. – p. 353–377.

122. H. Frydenberg Gastrointestinal barrier implant and method of use, surgical anchor, and delivery tool for surgical anchors. Patent № WO2017201586A1, 2016.

Приложение А



117449, г. Москва, ул. Карьер, д. 2А, стр. 1, офис 137

тел./факс: (495) 545-42-98

Сайт: <http://matek-sma.ru>

E-mail: matek-sma@matek-sma.ru

Для представления
в диссертационный совет
Д 212.132.08
при НИТУ «МИСиС»

«Утверждаю»

Генеральный директор

ООО «Промышленный центр МАТЭК-СПФ»

В.А. Андреев

« 1 » *марта* 2018 года

А К Т

об использовании результатов кандидатской диссертации Поляковой Кристины Александровны
«Формирование фазы Ti_3Ni_4 , стадийность мартенситных превращений и эффекты памяти формы
в сплаве Ti-Ni с широким диапазоном размеров зерна»

Настоящий акт подтверждает использование результатов диссертационной работы Поляковой Кристины Александровны на тему: «Формирование фазы Ti_3Ni_4 , стадийность мартенситных превращений и эффекты памяти формы в сплаве Ti-Ni с широким диапазоном размеров зерна», представленной на соискание ученой степени кандидата технических наук.

По результатам работы были предложены оптимальные режимы термомеханической обработки, позволяющие получить проволоку для медицинских изделий с повышенными функциональными свойствами

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

В.А. Андреев
В.А. Андреев

Начальник производственного участка
ООО «Промышленный центр МАТЭК-СПФ»

Н.В. Якушевич
Н.В. Якушевич