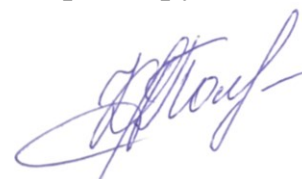


На правах рукописи



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»

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Москва – 2018

Работа выполнена на кафедре Обработки металлов давлением Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС».

Научный
руководитель:

Кандидат технических наук, доцент
Рыклина Елена Прокопьевна

Научный
консультант

Доктор физ.-мат. наук, профессор
Прокошкин Сергей Дмитриевич

Официальные
оппоненты:

Столяров Владимир Владимирович, доктор
технических наук, профессор, ИМАШ РАН, главный
научный сотрудник

Шеляков Александр Васильевич, кандидат физико–
математических наук, доцент, НИЯУ «МИФИ», доцент

Ведущая организация: ИМЕТ им. А.А. Байкова РАН

Защита состоится «28» июня 2018 года в 15:30 на заседании диссертационного совета Д 212.132.08 при Федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС» по адресу: 119049, г.Москва, Ленинский проспект, д. 6, ауд. А–305

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке НИТУ «МИСиС» и на сайте <http://www.misis.ru>.

Автореферат разослан « » апреля 2018 года

Учёный секретарь
диссертационного совета,
доктор физико-математических наук,
профессор



С.И. Мухин

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы

Сплавы с памятью формы (СПФ) на основе никелида титана получили широкое распространение благодаря уникальному сочетанию 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, максимальная обратимая деформация, максимальная полностью обратимая деформация, степень восстановления формы, аналогичные характеристики обратимого эффекта памяти формы и сверхупругости (псевдоупругости).

Применение термической и термомеханической обработки (ТМО) с заключительным последеформационным отжигом (ПДО) или старением позволяет воздействовать на структуру и фазовые превращения и тем самым прецизионно регулировать функциональные свойства (ФС) никелида титана в широких пределах. Дополнительным мощным инструментом управления ФС служит использование различных температурно-деформационных схем наведения эффекта памяти формы (ЭПФ) при варьировании исходного структурного и фазового состояния. 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: концентрация никеля в твердом растворе, исходное структурное состояние материала, дефектность кристаллической решетки, температура и время старения, атмосфера, в которой проводится термообработка. Влияние температуры и времени изотермического отжига на размер, морфологию и распределение частиц фазы Ti_3Ni_4 , и влияние микроструктуры выделений на стадийность мартенситных превращений (МП) изучено в ряде работ, однако, результаты, полученные разными исследовательскими группами, не всегда согласуются между собой. Причиной этого является изучение микроструктуры выделений фазы Ti_3Ni_4 в разных сплавах с одним размером зерна, либо исследование влияния размера зерна на калориметрические эффекты без изучения микроструктуры. Следует особо отметить, что в разных исследованиях использовали широкий диапазон температур (250–500 °C) и разное время старения. Вместе с тем известно, что наиболее интенсивное старение происходит в интервале температур от 400 до 450 °C. Таким образом, результаты, полученные разными авторами, не поддаются обобщению, и на их основе проследить закономерности влияния размера зерна B2–аустенита на микроструктуру, формирующуюся в результате старения и стадийность мартенситных превращений, не представляется возможным. Между тем, на основании анализа результатов калориметрических исследований сплавов

Ti–Ni с разным размером рекристаллизованного зерна в ряде работ было высказано предположение, что размер зерна может влиять на микроструктуру, формирующуюся в процессе старения. Однако эти предположения не подкреплены исследованиями микроструктуры. Отсутствуют также публикации, посвященные систематическому исследованию влияния старения на ФС сплавов с разным размером зерна.

В этой связи проведение таких исследований принципиально важно и актуально, поскольку они позволят установить связь размера рекристаллизованного зерна с микроструктурой и особенностями мартенситных превращений. Если эта связь будет установлена, то функциональный отклик материала также необходимо исследовать.

Поэтому для того, чтобы получить полное представление о влиянии размера зерна на микроструктуру и стадийность мартенситных превращений, необходимо провести соответствующее систематическое исследование на одном стареющем сплаве с содержанием никеля выше эквивалентного с разным размером зерна B2–аустенита в широком диапазоне в условиях старения различной продолжительности.

Изложенные предпосылки позволяют 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 °C, 1, 3 и 10 ч для получения смешанной структуры B2–аустенита, состоящей из зерен и субзерен с размерами в нанометровом диапазоне;
 - рекристаллизационный отжиг в интервале температур 600–800 °C для получения структуры с разным размером зерна;
 - последующее изотермическое старение при 430 °C, 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; на основании полученных результатов выбрать термомеханические условия наведения эффектов памяти формы.
3. Проанализировать изменение стадийности мартенситных превращений в сплаве с разным размером рекристаллизованного зерна/субзерна B2–аустенита и разной микроструктурой выделений.
4. 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.

5. Методом энергодисперсионного анализа оценить распределение титана и никеля в сечении зерна.

6. Провести сравнительное исследование функционального отклика сплава Ti–50,7 ат. %Ni с разным размером рекристаллизованного зерна/субзерна В2–аустенита и разной микроструктурой выделений.

7. Использовать полученные результаты при разработке технологии термомеханической обработки, наведения ЭПФ и придания требуемых ФС оригинальному устройству – якорной клипсе для фиксации кишечного стента при эндоскопическом доступе.

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 микроструктуры 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 размерами 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».

Методология и методы исследования

При проведении исследований 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 отжига 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.

Личный вклад автора

Основные результаты, изложенные в диссертации, получены лично автором. Автор принимал непосредственное участие в постановке задач, проведении экспериментальных исследований, интерпретации полученных результатов, формулировке основных положений, выводов, написании статей.

Степень достоверности полученных результатов обеспечена комплексным подходом к решению поставленных задач, основанным на применении современных взаимодополняющих методов исследований, оборудования и статистической обработке 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» (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.).

Получены следующие награды:

1. За лучший доклад, представленный на VIII–й Евразийской научно–практической конференции «Прочность неоднородных структур» (ПРОСТ) 2016, Москва.
2. Лауреат конкурса «Молодые ученые» XXI Международной промышленной выставки Металл–Экспо 2015, Москва.
3. Победитель в номинации «Нанотехнологии» IV Молодежной премии в области науки и инноваций НИТУ «МИСиС» 2015, Москва.
4. Победитель конкурса «Участник молодежного научно–инновационного конкурса (У.М.Н.И.К.)» 2015, Москва.
5. За лучший доклад среди молодых ученых на научно–техническом семинаре «Бернштейновские чтения по термомеханической обработке металлических материалов» 2014, Москва.
6. Диплом III степени за победу в открытом конкурсе научных работ в рамках

Всероссийской молодежной научной конференции с международным участием «Инновации в материаловедении» 2013, Москва.

7. Стипендия Программы поддержки технического образования Фонда Алкоа в 2013/2014 учебном году, Москва.

Публикации

Основное содержание работы отражено в 17 печатных работах, из них 5 статей в изданиях, рекомендованных ВАК, из них 4 – индексируемых в базах “Web of Science” и “Scopus”, 2 патента РФ.

Структура и объем работы. Диссертационная работа состоит из введения, пяти глав, основных выводов, изложенных на 127 страницах машинописного текста, включающего 65 рисунков, 20 таблиц, список использованных источников из 122 наименований отечественных и зарубежных авторов, 1 приложение.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

ГЛАВА 1 содержит аналитический обзор литературы, посвященный анализу результатов исследований влияния микроструктуры, полученной после рекристаллизационного отжига и старения при использовании разных режимов термообработки, на размер, морфологию, характер распределения частиц фазы Ti_3Ni_4 и стадийность мартенситных превращений в сплавах с памятью формы на основе никелида титана. Проанализировано влияние различных факторов – режимов термомеханической обработки, старения, исходного фазового состава, схемы деформации, термомеханических параметров наведения на функциональные характеристики СПФ $Ti-Ni$. Установлено, что влияние размера рекристаллизованного зерна В2–аустенита на величину, характер распределения и морфологию частиц фазы Ti_3Ni_4 , а также стадийность мартенситных превращений и эффекты памяти формы СПФ $Ti-Ni$ к моменту составления литобзора не было систематически исследовано. На основании анализа опубликованной литературы сформулированы цели и задачи работы.

В **ГЛАВЕ 2** представлены химический состав исследуемого сплава, режимы термической обработки, обоснован выбор температуры старения, а также схемы термомеханического наведения эффектов памяти формы, описаны методики экспериментальных исследований.

В качестве объекта исследования была выбрана проволока диаметром 0,3 мм сплава $Ti-50,7$ ат. % Ni (ООО «Промышленный центр МАТЭК–СПФ»), полученная холодным волочением с промежуточными отжигами и суммарной накопленной деформацией $\varepsilon = 44\%$ (истинной логарифмической деформацией $e = 0,6$) в последних проходах. Полученные образцы были разделены на 3 группы и подвергнуты термообработке по следующим режимам:

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

Из полученной проволоки были изготовлены образцы для сканирующей

электронной микроскопии, калориметрии и функциональных испытаний.

Фольги для просвечивающей электронной микроскопии вырезали из плющенки толщиной 0,17 мм, полученной холодной прокаткой с накопленной деформацией $\epsilon = 0,6$ с последующим отжигом по тем же режимам.

Исследование микроструктуры проводили при комнатной температуре на просвечивающем электронном микроскопе JEM-2100 и растровом электронном микроскопе JSM-6460LV.

Средний размер структурных элементов (зерен/субзерен) B2-аустенита, а также длину («диаметр»), толщину и линейную частоту частиц фазы Ti_3Ni_4 определяли методом случайных секущих (отдельно в приграничной зоне шириной 0,5 мкм и центральной зоне зерна, рис. 1); рассчитывали коэффициент формы частиц. Объемную долю частиц фазы Ti_3Ni_4 определяли по методике A. Dlouhy и др. с учетом толщины фольги.

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

Методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК)¹ на установке «Mettler Toledo» при скоростях нагрева и охлаждения 10 °C/мин определяли стадийность мартенситных превращений и их характеристические температуры сплава Ti-50,7 ат.%Ni после обработки по разным режимам.

Наведение ЭПФ и обратимого ЭПФ (ОЭПФ) осуществляли изгибом при деформировании по схеме, включающей нагрев выше температуры A_k , охлаждение до температуры начала B2→R превращения (R_H^A), деформирование при этой температуре, выдержку в течение 30 с, охлаждение в заневоленном состоянии до температуры окончания мартенситного превращения с образованием B19'-мартенсита, выдержку при этой температуре в течение 30 с и разгрузку (рис. 2). Эта схема была выбрана на основании результатов, полученных ранее, поскольку

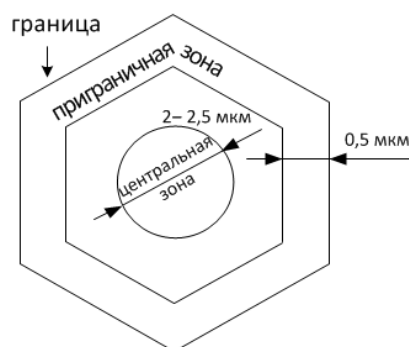


Рисунок 1 – К методике статистического расчета параметров частиц фазы Ti_3Ni_4 в рекристаллизованном зерне

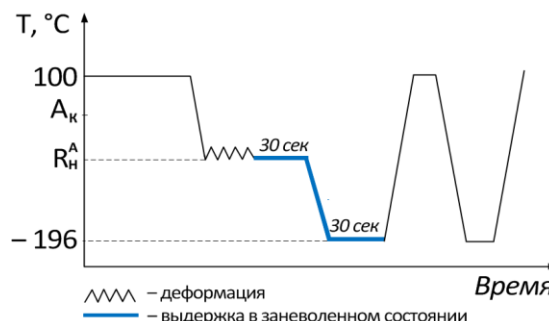


Рисунок 2 – Схема наведения ЭПФ и ОЭПФ через R→B19 – превращение

¹ Автор выражает благодарность проф. Н.Н. Ресниной (СПбГУ) за помощь в проведении калориметрических исследований

ее использование обеспечивает наиболее высокий комплекс ФС. Температуры деформирования при наведении ЭПФ выбирали по результатам калориметрии. Деформацию, наводящую ЭПФ и ОЭПФ, проводили с использованием оправок разного диаметра, варьируя величину полной наводимой деформации ε_t в интервале 12–20%. После снятия нагрузки определяли величину упругой отдачи ε_{el} , наведенную деформацию ε_i , а после нагрева – обратимую деформацию ЭПФ ε_r и остаточную деформацию ε_f . Полную обратимую деформацию ε_r^{tot} определяли как сумму ε_{el} и ε_r . При повторном охлаждении определяли величину ОЭПФ (ε_{TW}). Температуру окончания восстановления формы A_k определяли термомеханическим методом.

В ГЛАВЕ 3 рассмотрены закономерности структурообразования и эволюции мартенситных превращений в сплаве Ti–50,7 ат.%Ni.

В первом разделе представлены результаты исследования формирования микроструктуры в условиях ПДО при 430 °С после холодной деформации $e=0,6$, а также после рекристаллизационного отжига в интервале температур 600–800 °С с последующим старением (430 °С, 1–10 ч).

В результате одновременного протекания процессов разупрочнения и выделения частиц фазы Ti_3Ni_4 при 430 °С в течение 1–10 ч формируется смешанная структура В2–аустенита, состоящая из смеси наноразмерных зерен полигонизованной (“наносубзеренной”) субструктуры (НСС) и зерен нанозеренной структуры (НЗС) В2–аустенита, причем их доли сравнимы (рис. 3). При увеличении времени выдержки от 1 до 10 ч средний размер структурных элементов (зерен/субзерен) изменяется от 30 до 90 нм, оставаясь в наноразмерном диапазоне, дисперсия их распределения также увеличивается. Зерна НЗС претерпевают нормальный рост, а рекристаллизация в полигонизованной субструктуре еще не развивается.

Наличие выделений фазы Ti_3Ni_4 на светлопольных и темнопольных изображениях не определяется вследствие их малой величины и неразличимости на границах, субграницах и дислокациях. В то же время на микроэлектроннограммах определяются рефлексy (111) и (101) фазы Ti_3Ni_4 как после отжига 1 ч, так и более уверенно после отжига 3 и 10 ч (рис. 3). Это наблюдение присутствия фазы Ti_3Ni_4 в нанокристаллическом аустените принципиально важно, поскольку оно подтверждает данные Н.Н. Курановой и др. и Е.П. Рыклиной и др. и опровергает данные J. Wigow и др. об отсутствии выделения фазы Ti_3Ni_4 при размере зерна аустенита меньше 200 нм.

Рекристаллизационный отжиг в интервале температур 600–800 °С после холодной деформации ($e = 0,6$) приводит к формированию зеренной структуры В2–аустенита с размером зерна соответственно 5; 11 и 15 мкм в результате роста зерен нанозеренной структуры и рекристаллизации. В процессе последующего изотермического старения при 430 °С в течение 1–10 ч происходит выделение частиц фазы Ti_3Ni_4 .

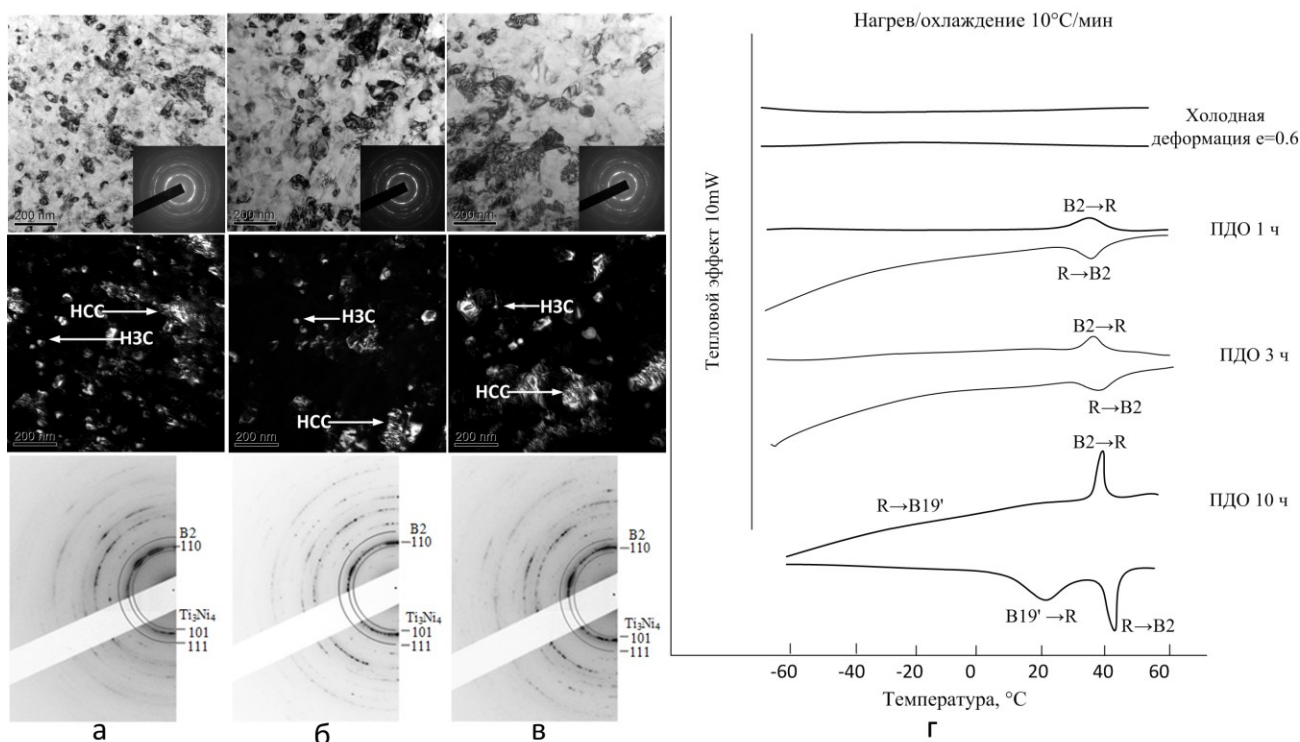


Рисунок 3 – Светлопольные и темнопольные изображения структуры и идентифицирование фазы Ti_3Ni_4 на микроэлектронограммах (по данным [Н.Н.Куранова и др., ФММ, 2009, т.108, №6, с. 589–601]) (а–в) и калориметрические кривые нагрева-охлаждения (г) сплава Ti–50,7 ат.% Ni после ПДО при 430 °C: 1, 3 и 10 ч. Стрелками указаны элементы наносубзеренной структуры (HCC) и нанозеренной структуры (H3C)

Эволюция микроструктуры, формирующейся в зерне разного размера в результате ПДО при 430 °C, показана на рис. 4, 5. После выдержки в течение 1 ч (рис. 4), во всех случаях частицы мелкодисперсны и распределены достаточно равномерно; отмечается тенденция к укрупнению частиц при удалении от границы зерна к центру. Увеличение времени старения до 10 ч приводит к качественно иному результату: распределение частиц фазы Ti_3Ni_4 становится выражено неравномерным (рис. 5). Размер частиц заметно увеличивается при удалении от приграничной зоны к центру зерна, причем это различие наименее выражено в структуре с мелким зерном (5 мкм), и более – в структуре с крупным зерном (15 мкм); в крупных частицах отмечаются признаки фрагментации (рис. 5 в, е).

Статистический анализ показывает, что после старения 430 °C, 1 ч влияние размера зерна на микроструктуру выделений фазы Ti_3Ni_4 выражено относительно слабо: при увеличении размера зерна с 5 до 15 мкм диаметр частиц вдоль границы изменяется с 25 до 40 нм, в приграничной зоне – с 36 до 53 нм и в центре зерна с 60 до 72 нм; линейная частота уменьшается, а объемная доля и коэффициент формы практически не изменяются (табл. 1).

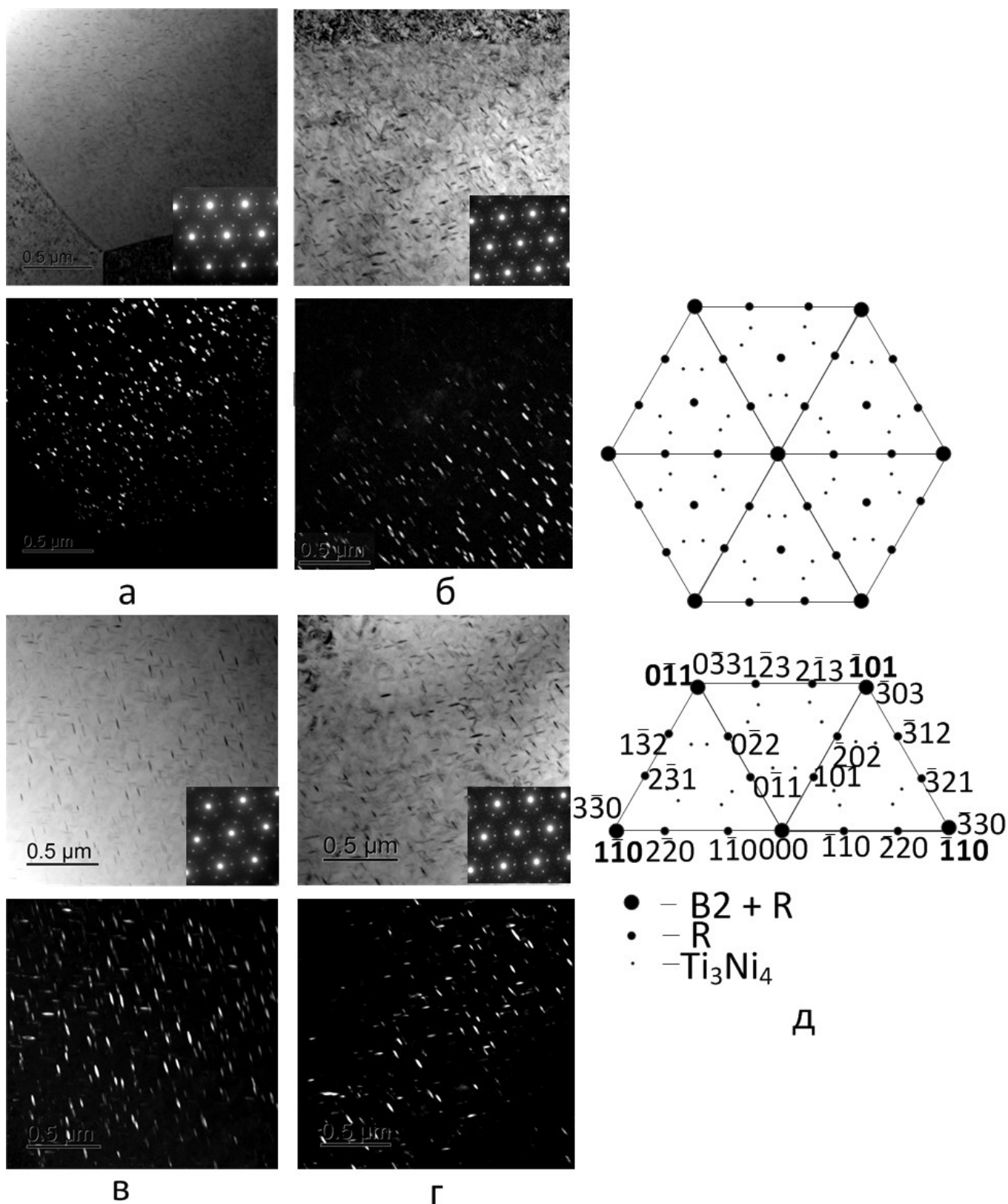


Рисунок 4 – Светлопольные и темнопольные изображения структуры после изотермического старения 430 °С, 1 ч в приграничных зонах и в центре зерна сплава Ti–50,7 ат.% Ni с разным размером зерна B2–аустенита: 5 мкм (1 столбец), 15 мкм (2 столбец); а, б – приграничная зона; в, г – центральная зона; д – схема расшифровки электронограмм по данным [В.Н. Журавлев, В.Г. Пушин. Сплавы с термомеханической памятью и их применение в медицине. Изд. РАН, Екатеринбург, 2000 г., 152 с.]

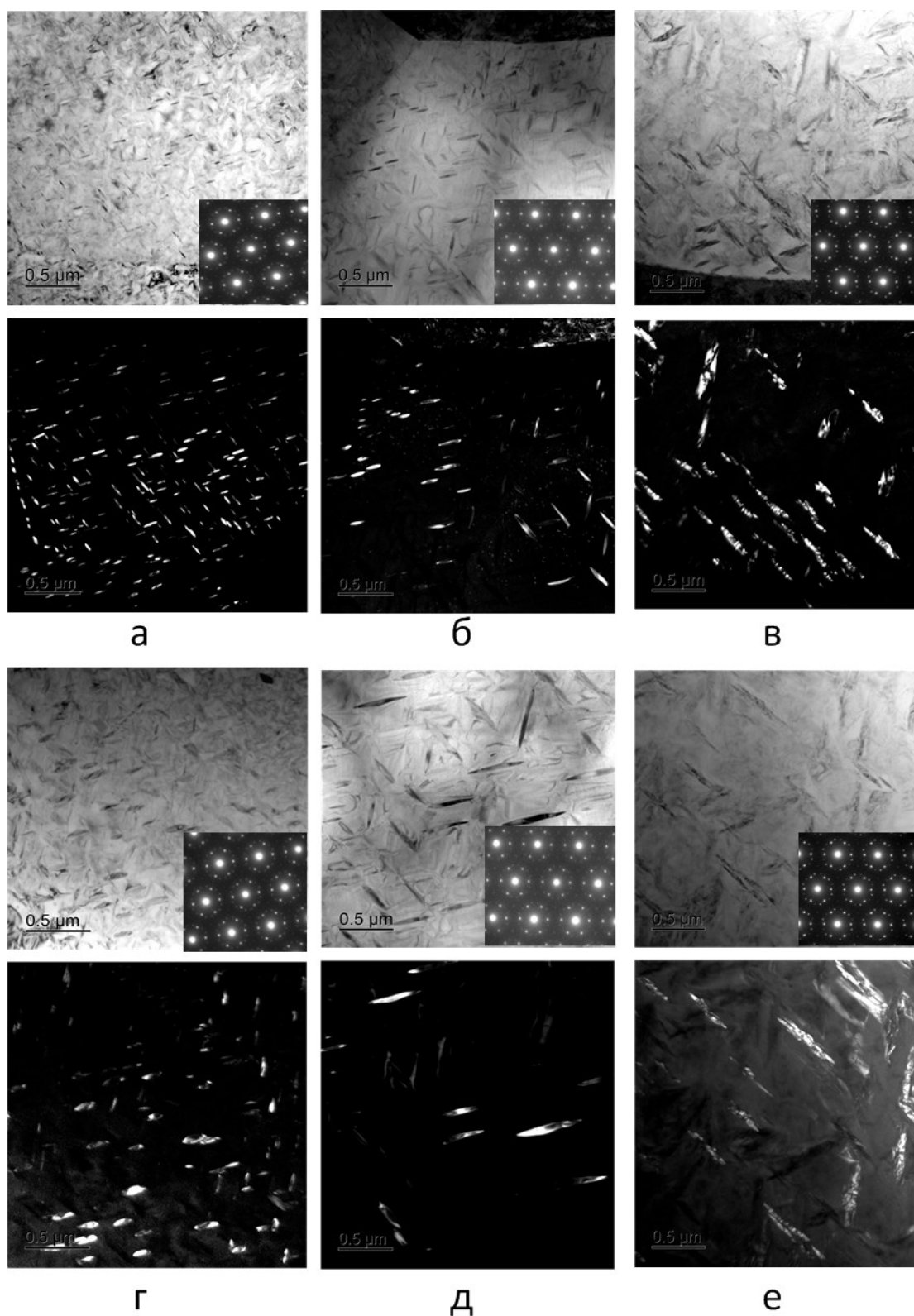


Рисунок 5 – Светлопольные и темнопольные изображения структуры после изотермического старения 430 °С, 10 ч в приграничных зонах и в центре зерна сплава Ti–50,7 ат.% Ni с разным исходным размером зерна B2–аустенита: 5 мкм (1 столбец), 11 мкм (2 столбец), 15 мкм (3 столбец); а–в – приграничная зона; г–е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

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

Параметр частиц	Средний размер зерна, мкм		
	5	11	15
	А/Б/В*	А/Б/В	А/Б/В
Отжиг 430 °С, 1 ч			
l , нм	25/36/60	28/36/70	40/53/72
h , нм	10/14/15	12/14/18	12/18/18
$K_\phi=l/h$	2,5/2,5/4,0	2,3/2,0/3,9	3,3/2,7/4,0
N , ч/мкм	–/8,0/6,0	–/8,0/6,0	–/5,0/4,0
V , %	–/3,3/2,2	–/2,4/2,3	–/2,4/2,3
Отжиг 430 °С, 10 ч			
l , нм	35/100/120	40/100/230	180/200/350
h , нм	12/25/35	18/25/35	30/40/45
$K_\phi=l/h$	2,9/4,0/3,4	2,2/4,0/6,6	6,0/5,0/8,0
N , ч/мкм	–/6,0/5,0	–/5,0/2,0	–/4,0/1,0
V , %	–/4,05/2,4	–/4,05/2,4	–

* А – граница зерна
Б – приграничная зона
(0,5 мкм)
В – центральная зона

Параметры частиц:

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

После выдержки 10 ч влияние размера зерна на микроструктуру выделений становится значительно более выраженным: при росте зерна от 5 до 15 мкм диаметр частиц вдоль границы увеличивается с 35 до 180 нм, в приграничной зоне – от 100 до 200 нм и в центре – от 120 до 350 нм. Толщина частиц при этом увеличивается, линейная частота уменьшается, а объемная доля не изменяется. Коэффициент формы увеличивается с 3,4 до 8 в центре зерна. Характерно, что трехкратное увеличение размера зерна с 5 до 15 мкм (после старения 10 ч) сопровождается синхронным ростом диаметра частиц в 2 раза в приграничных зонах и в 3 раза в центре зерна, тогда как толщина частиц увеличивается только на 25%. Таким образом, при приближении к центру зерна форма частиц изменятся от эллиптической до сильно уплощенной линзовидной.

Результаты энергодисперсионного анализа позволяют оценить разницу в распределении Ni и Ti в структуре с разным размером зерна. В зерне 3 мкм распределение элементов по сечению зерна равномерное; в более крупном зерне 9 мкм сегрегация Ni в приграничной зоне становится выраженной и достигает 54%, а содержание Ti уменьшается до 46%. На расстоянии около 1 мкм от границы их соотношение выравнивается.

Полученные результаты позволяют схематически представить микроструктуру выделений частиц фазы Ti_3Ni_4 , формирующуюся в зерне В2–аустенита разного размера в процессе изотермического старения при 430 °С в течение 1 и 10 ч (рис. 6).

Во *втором разделе* представлены результаты исследования калориметрических эффектов фазовых превращений методом ДСК в сплаве Ti–50,7 ат. %Ni с разным структурным состоянием (рис. 3 г, 6).

Исследование фазовых превращений методом ДСК выявило следующие

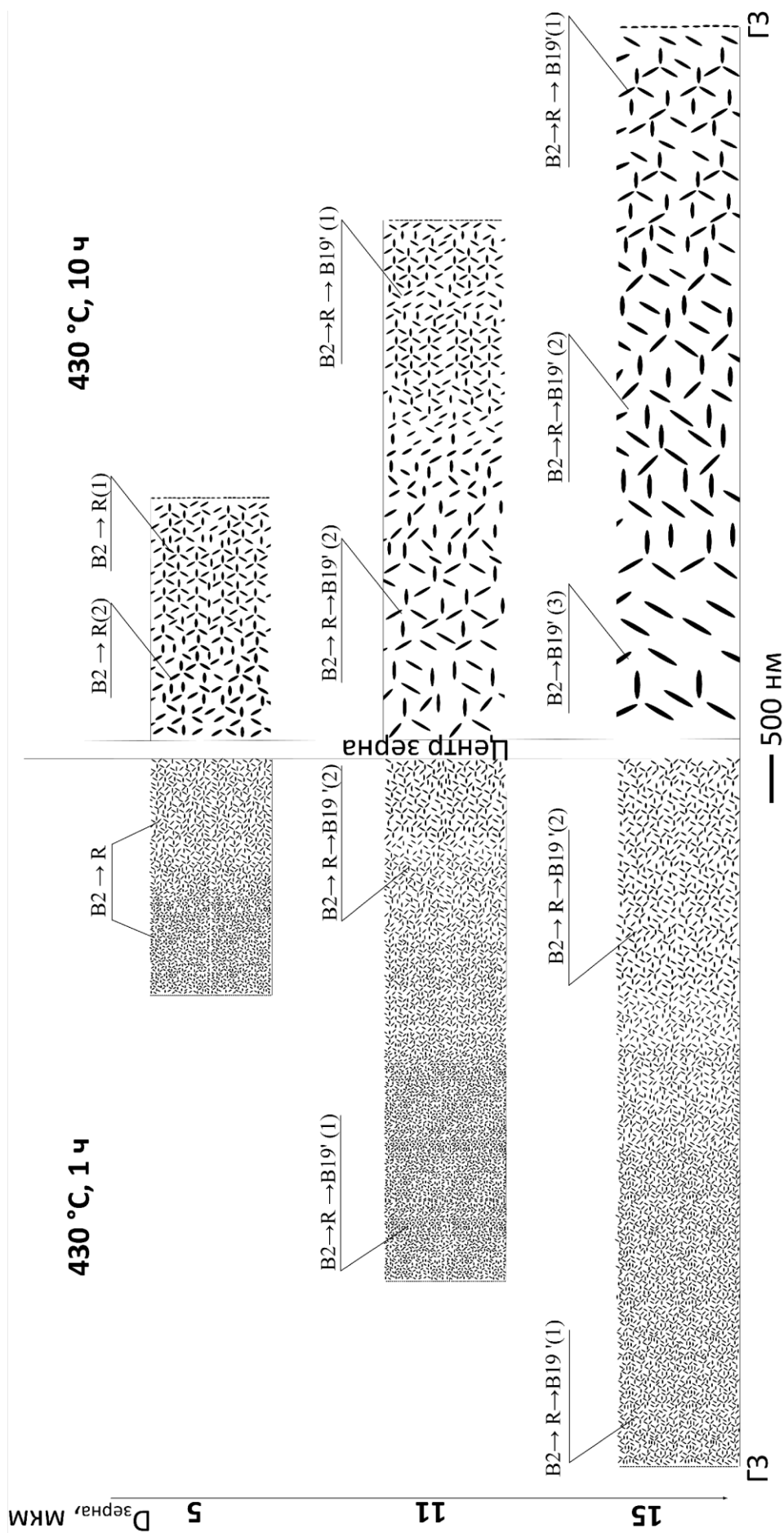


Рисунок 6 – Схема микроструктуры выделений фазы Ti_3Ni_4 в зерне разного размера и соответствующие прямые МП при охлаждении. ГЗ – граница зерна

закономерности. В исходном образце после холодной деформации ($\epsilon = 0,6$) экзотермические и эндотермические пики прямого и обратного МП отсутствуют (рис. 3 г). Подобное подавление МП характерно для сильно наклепанного материала с частично аморфизированной структурой. После ПДО при 430 °С, 1 ч при охлаждении определяется один экзотермический 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 калориметрические пики регистрируются при увеличении длительности ПДО до 3 ч.

Увеличение времени ПДО до 10 ч приводит к небольшому повышению температуры пика превращения B2→R (до 38 °С) и его резкому сужению. Регистрируется «размазанный» в широком интервале температур пик R→B19'–превращения, однако его положение и температуры начала и окончания МП уверенно не определяются. В ходе нагрева регистрируется пик обратного МП B19'→R при 23 °С; температура суженного пика МП R→B2 повышается до 43 °С (см. рис. 3 г).

После отжига при 600 (размер зерна 5 мкм) и 700 °С (размер зерна 11 мкм) при охлаждении регистрируются два накладывающихся пика (рис. 7 а, б): первый соответствует МП B2→R, второй, более выраженный, МП R→B19'. При нагреве регистрируется один пик, соответствующий обратному МП B19'→B2 (или непрерывному B19'→R→B2). После повышения температуры отжига до 800 °С (размер зерна 15 мкм) при охлаждении регистрируется один пик МП B2→B19', а при нагреве один узкий обратного МП B19'→B2 (рис. 7 в).

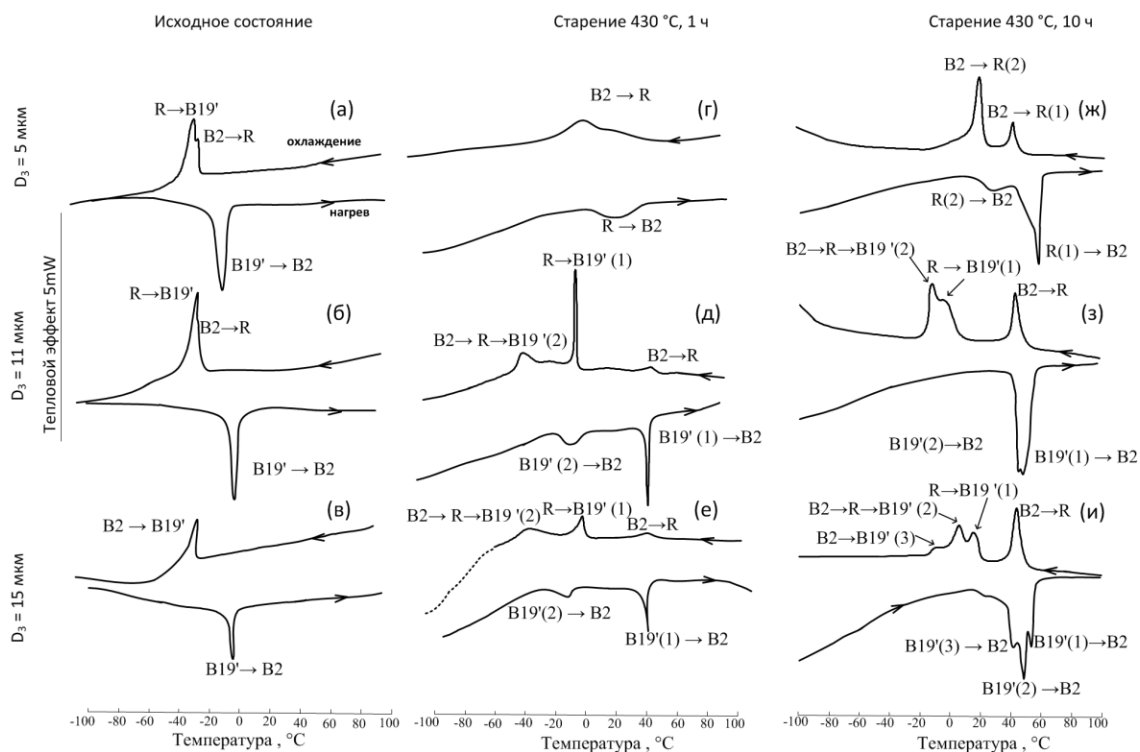


Рисунок 7 – Калориметрические кривые никелида титана с разным размером рекристаллизованного зерна в исходном рекристаллизованном состоянии (а–в) и после изотермического отжига при 430 °С, 1 ч (г–е) и 10 ч (ж–и)

Прямые МП, протекающие в разных зонах зерна, позволяют проследить изменение стадийности мартенситных превращений вместе с эволюцией микроструктуры (см. рис. 6).

В мелкозернистой структуре с размером зерна менее 5 мкм (600 °С, 1 ч) после старения при 430 °С после выдержки 1 ч регистрируется одно размытое $B2 \rightarrow R$ -превращение (рис. 7 г) и после выдержки 10 ч два последовательных $B2 \rightarrow R$ -превращения (рис. 7 ж). Это связано с выделением наноразмерных частиц фазы Ti_3Ni_4 с высокой плотностью распределения, причем первое $B2 \rightarrow R(1)$ превращение протекает в приграничных областях зерна с наиболее дисперсными частицами фазы Ti_3Ni_4 с максимально высокой плотностью распределения, а второе $B2 \rightarrow R(2)$ превращение начинается при более низких температурах в центральных зонах зерна, где частицы несколько крупнее, и частота их распределения меньше (см. рис. 6). После старения 1 ч в мелком зерне размытость $B2 \rightarrow R$ превращения обусловлена размерным диапазоном частиц (30–60 нм) и разницей в линейной частоте их распределения (6–8 ч/мкм) между приграничной зоной и центром зерна (см. табл. 1) и может рассматриваться как сливающееся аномальное двустадийное R-превращение.

Увеличение размера рекристаллизованного зерна до 11 мкм сопровождается появлением последовательных мартенситных превращений $R \rightarrow B19'$ и $B2 \rightarrow R \rightarrow B19'$ и дальнейшему их размножению при увеличении размера зерна до 15 мкм и времени старения до 10 ч (см. рис. 7 д, е, з, и).

Анализ полученных результатов позволяет определить условия изменения стадийности МП, связанные с эволюцией структуры и увеличением продолжительности старения. 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 структуре с размером зерна 5 мкм выражено только второе $B2 \rightarrow R$ -превращение при более низкой температуре, см. рис. 7 г).

В мелкозернистой структуре (размер зерна 5 мкм) образование $B19'$ -мартенсита подавлено, что подтверждается отсутствием соответствующего пика, и это не зависит от времени выдержки при старении (рис. 7 г, ж). 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 $B2 \rightarrow R \rightarrow B19'$ (рис. 6, 7 д, з, е, и).

Появление $B2 \rightarrow B19'$ -превращения (без образования промежуточной R фазы) регистрируется в структуре с самым крупным зерном 15 мкм при максимальном времени выдержки (рис. 7 и) и связано с разрывом когерентной связи при образовании большого количества крупных частиц (~350 нм).

В ГЛАВЕ 4 представлены результаты исследований функциональных свойств сплава Ti–50,7 ат.% Ni с разной микроструктурой B2-аустенита.

Влияние размера структурных элементов в смешанной структуре (НСС + НЗС) на функциональные свойства после ПДО при 430 °С в течение 1, 3 и 10 ч

показано на рис. 8, где приведены зависимости параметров ЭПФ и ОЭПФ от полной наводимой деформации ε_r . Параметры ε_i , ε_r и ε_{TW} представлены в виде кривых, а ε_{el} – как разница между кривыми ε_t и ε_i , и ε_f – между кривыми ε_i и ε_r соответственно, полную обратимую деформацию ε_r^{tot} определяли как сумму ε_{el} и ε_r .

Полученные результаты показывают, что изменение размера структурных элементов наноструктуры от 30 до 60 нм (ПДО 1 и 3 ч соответственно) практически не влияет на исследуемые параметры (см. рис. 8 а, б). При увеличении размера структурных элементов до 90 нм зависимость ε_r и ε_r^{tot} приобретает экстремальный характер, достигая максимальных значений $\varepsilon_r = 15\%$, $\varepsilon_r^{tot} = 16\%$ при наводимой деформации 16%.

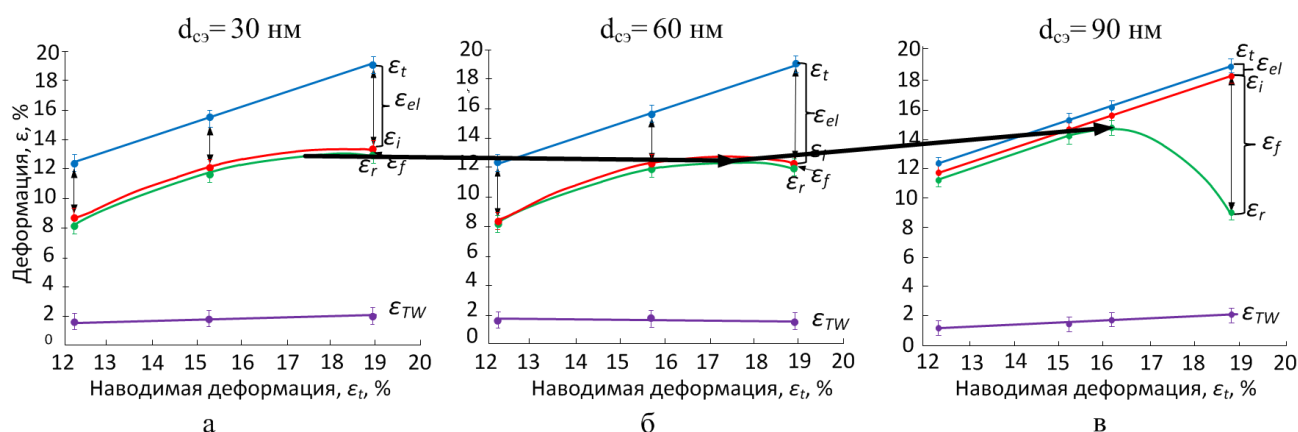


Рисунок 8 – Изменение параметров ЭПФ и ОЭПФ после ПДО при 430 °С: 1 ч (а); 3 ч (б) и 10 ч (в) в зависимости от степени полной наводимой деформации и размера структурных элементов (d_{c3}): 30 нм (а); 60 нм (б); 90 нм (в)

В сплаве с рекристаллизованным зерном В2-аустенита наблюдаются следующие закономерности (рис. 9, 10). Максимальные значения $\varepsilon_r = 15,5\%$, $\varepsilon_r^{tot} = 18,7\%$ и $\varepsilon_{TW} = 2,2\%$ реализуются при размере зерна 5 мкм в исходном состоянии (без последующего старения, рис. 9 а). С увеличением размера зерна до 15 мкм происходит деградация основных ФС: ε_r снижается до 6%, ε_r^{tot} – до 12%, остаточная деформация увеличивается с 0 до 6% (рис. 9 б, в).

При последующем старении 1 и 10 ч (рис. 9 г–е), характер закономерностей изменения ФС меняется, при этом влияние продолжительности старения неоднозначно и зависит от величины рекристаллизованного зерна (после старения 1 ч результаты не приведены).

В сплаве с мелким зерном (5 мкм) старение в течение 1 ч приводит к уменьшению обратимой деформации ЭПФ и полной обратимой деформации (рис. 10 а), а в сплаве с размером зерна 11 мкм – полной обратимой деформации и росту остаточной деформации. Увеличение времени старения до 10 ч (рис. 9 г, д) сопровождается дальнейшим уменьшением обратимой деформации (см. рис. 10 а, б), полной обратимой деформации и реализацией максимальной обратимой деформации ОЭПФ ($\varepsilon_{TW} = 3,3\%$). Старение сплава с более крупным зерном (15 мкм), обладающего наихудшим сочетанием функциональных свойств в исходном

состоянии (см. рис. 9 в и 10 в), приводит к повышению основных ФС и уменьшению остаточной деформации (рис. 9 е, 10 в) по сравнению с исходным рекристаллизованным состоянием (без дополнительного отжига).

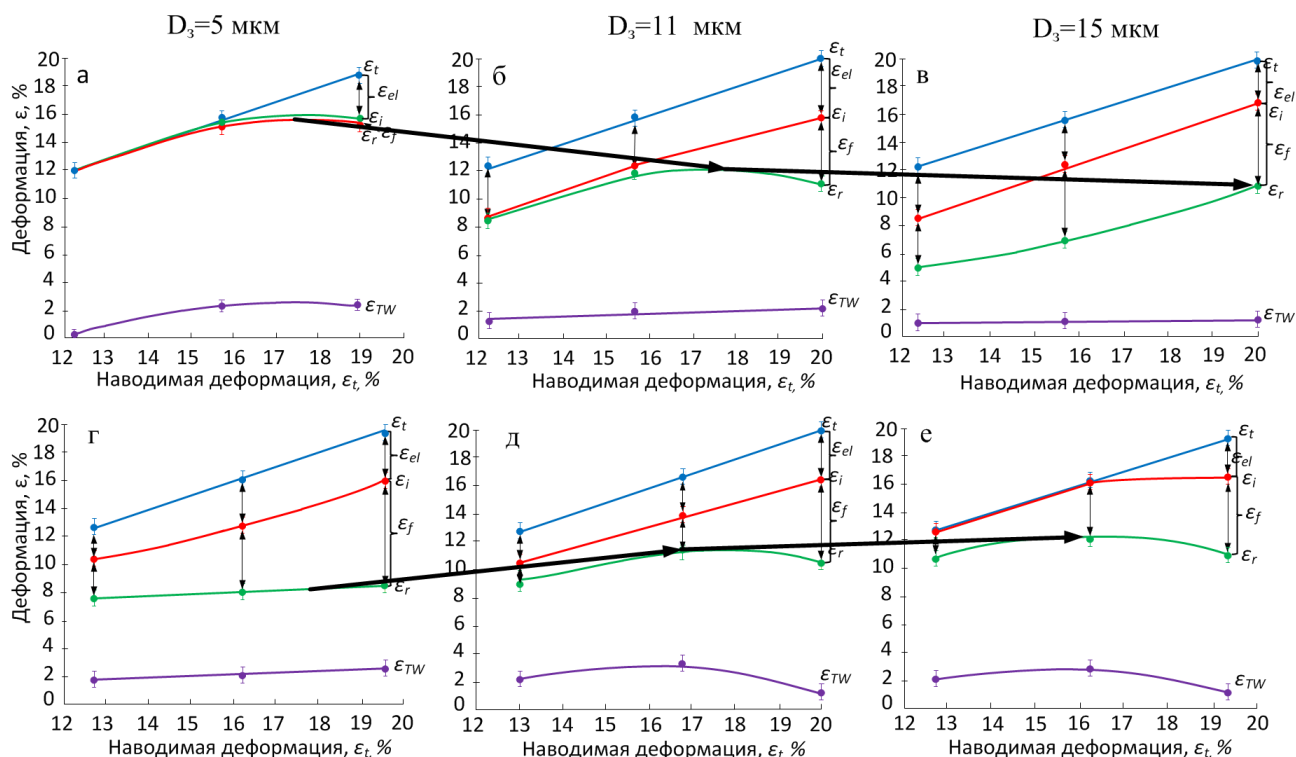


Рисунок 9 – Изменение параметров ЭПФ и ОЭПФ в сплаве с разным размером рекристаллизованного зерна в зависимости от степени полной наводимой деформации после рекристаллизованного отжига (а–в) и последующего старения при 430 °С, 10 ч (г–е)

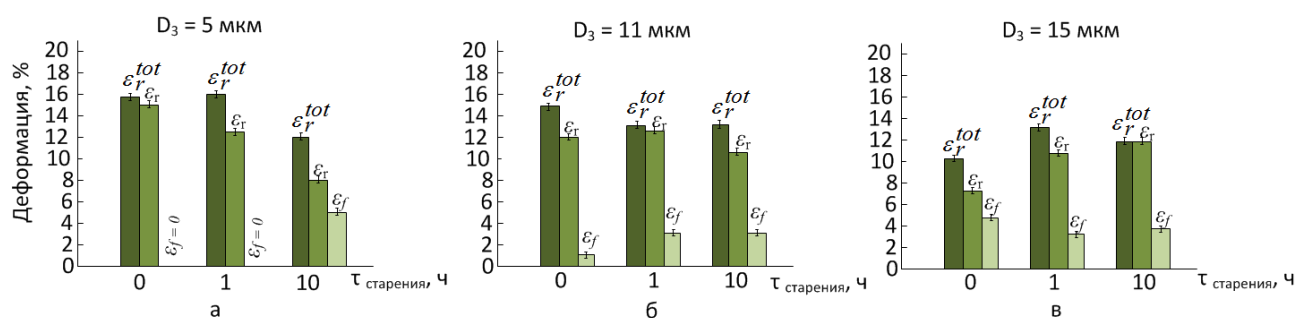


Рисунок 10 – Влияние времени старения на основные ФС (при $\epsilon_t=16\%$) сплава с разным размером рекристаллизованного зерна В2-аустенита

Полученные закономерности позволяют заключить, что влияние величины рекристаллизованного зерна и микроструктуры выделений, формирующейся в процессе старения, на ФС можно определить как неоднозначное. Как было показано, размер зерна оказывает выраженное влияние на микроструктуру и калориметрические эффекты. Падение ФС в сплаве с мелкозернистой структурой объясняется подавлением МП с образованием В19'–мартенсита.

Объяснить полученные закономерности только с точки зрения изменения структурного состояния и стадийности МП не представляется возможным

вследствие одновременного конкурирующего влияния ряда других факторов на ФС. Их анализ позволяет выявить природу полученных закономерностей.

1. Реализация обратимой деформации определяется разностью между дислокационным (обычным) и фазовым пределами текучести. Чем ее значение больше, тем позже в процесс деформации при наведении ЭПФ включается необратимое пластическое течение по дислокационному механизму.

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.

4. Анализ изменения характеристических напряжений в зависимости от температуры деформации сплавов с ЭПФ (диаграммы деформационного поведения приведены в диссертации) позволяет полагать, что в результате старения дислокационный и фазовый предел текучести сближаются для структуры с зерном 5 и 11 мкм, что приводит к деградации ФС и увеличивается для структуры с зерном 15 мкм, что приводит к их повышению. Максимальное смещение фазового предела текучести для данной структуры косвенно подтверждается максимальным смещением точки M_n ($\Delta M_n = 47\text{ }^\circ\text{C}$) в результате старения по сравнению с исходным состоянием (таблица 1).

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

Таким образом, полученные результаты имеют непротиворечивые объяснения; они могут быть использованы для прецизионного регулирования функциональных свойств СПФ Ti–Ni.

На рис. 11 объединены данные, иллюстрирующие зависимость ФС от размера зерна нанокристаллической, субмикрокристаллической и рекристаллизованной структур аустенита (в логарифмических координатах по оси абсцисс), при полной наводимой деформации 16%.

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%). Наблюдаемая аномалия может быть обусловлена, согласно данным Ю.И. Чумлякова и Е.Ю. Панченко с соавт., 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 М.П. Кашенко и В.Г. Чащиной. При этом аномально высокая обратимая деформация может реализоваться в виде суммарного вклада эффектов памяти формы и сверхупругости. Не исключено, что ее причиной может быть

дополнительное мартенситное превращение – образование из В19'–мартенсита другого мартенсита с отличной от В19'–решеткой (подобно тому, как это наблюдается в медных сплавах с памятью формы), однако соответствующие эксперименты не проведены.

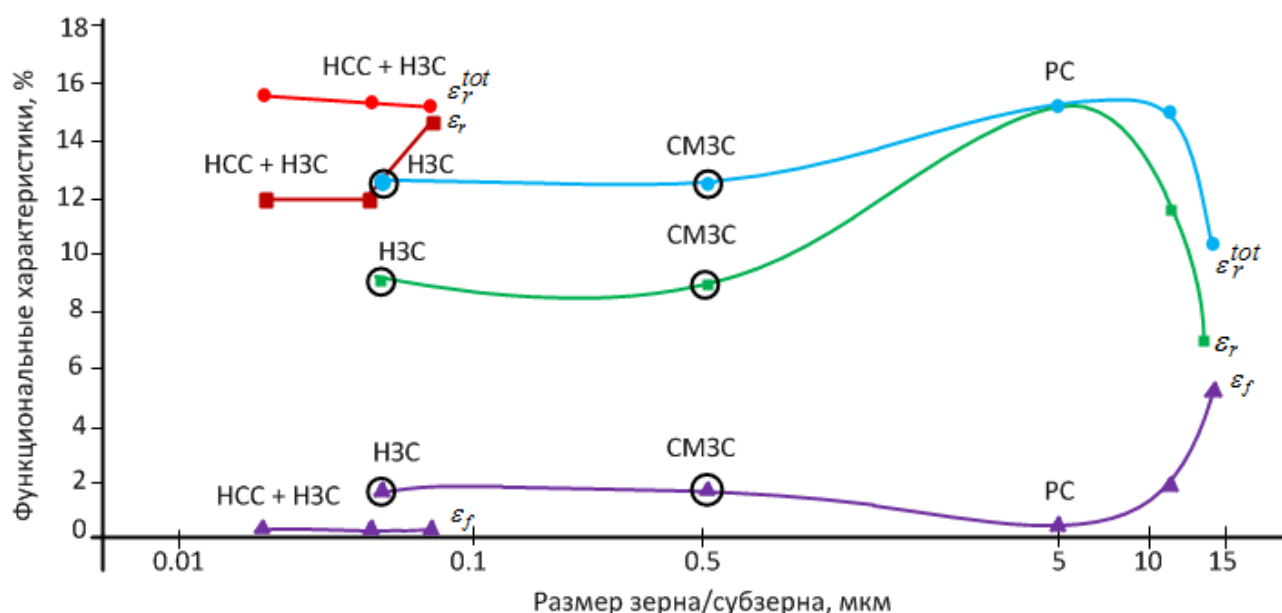


Рисунок 11 – Закономерности изменения функциональных свойств с ростом размера зерна/субзерна при $\epsilon_t=16\%$. Выделенные дополнительным символом О значения адаптированы из работ [Е.П.Рыклина и др., Материаловедение, 2012, №11, с.23–30; Е.П.Рыклина и др., Изв. РАН. Сер. Физ. 2013 т.77, №11 с.1653-1663]: \bullet – ϵ_r^{tot} , \blacksquare – ϵ_r , \blacktriangle – ϵ_f . CM3C – субмикрoзеренная структура

Полученные результаты позволяют заключить, что максимальная обратимая деформация ЭПФ и полная обратимая деформация реализуются в случае рекристаллизованной структуры В2-аустенита при размере зерна 5 мкм, а смешанной (наносубзеренной и нанозеренной) структуры – при размере структурных элементов 90 нм. Обратимая деформация ЭПФ и полная обратимая деформация уменьшаются при увеличении размера зерна более 5 мкм из-за уменьшения разницы между дислокационным и фазовым пределом текучести, а при измельчении зерна до 0,65 мкм (в результате отжига после интенсивной пластической деформации $e=1,55$) вследствие подавления мартенситного превращения. При уменьшении размера элементов смешанной наноструктуры до 30–60 нм обратимая деформация уменьшается вследствие понижения температуры начала образования В19'–мартенсита и соответствующего увеличения вклада сверхупругой деформации в обратимую деформацию ЭПФ. Исключение составляет структура с размером структурных элементов 90 нм, когда реализуется R→В19'–превращение, а вклад сверхупругой деформации незначителен.

Последующее старение сплава с мелкозернистой структурой приводит к деградации ФС вследствие подавления МП. Материал с более крупным зерном 15 мкм, обладающий наихудшим сочетанием ФС в исходном состоянии, напротив, следует подвергать старению, при этом время выдержки определяется исходя из

получения желаемого результата. Максимальное значение обратимой деформации ОЭПФ (3,3%) реализуются при размере зерна 11 мкм после отжига при 430 °С, 10 ч. Совокупность параметров, обеспечивающих достижение наилучшего комплекса функциональных свойств, соответствующих разным структурным состояниям, представлена в таблице 2.

Таблица 2 – ФС Ti–50,7 ат. %Ni в различных структурных состояниях

Режим т/о после холодной деформации ($\epsilon = 0,6$)	Тип структуры аустенита	Размер структурных элементов/зерна	Функциональные свойства ϵ , %							
			ϵ_t	ϵ_i	ϵ_{el}	ϵ_r	ϵ_r^{tot}	ϵ_f	ϵ_{TW}	$A_k, ^\circ C$
430 °С, 10 ч	НЗС+НСС	90 нм	16,2	15,4	0,8	14,7	15,5	0,7	1,9	40
600 °С, 1 ч	РС	5 мкм	18,9	15,7	3,2	15,5	18,7	0,2	2,2	60
700 °С, 20 мин + 430 °С, 10 ч	РС+Ti ₃ Ni ₄	11 мкм	16,7	14,0	2,7	11,4	14,1	1,6	3,3	100
800 °С, 1 ч	РС	15 мкм	15,7	12,3	3,4	7,0	10,4	5,3	1,2	70
800 °С, 1 ч + 430 °С, 10 ч	РС+Ti ₃ Ni ₄	15 мкм	16,2	16,2	0	12,2	12,2	4,0	2,8	90

ГЛАВА 5

Результаты исследований применены при разработке технологии термомеханической обработки медицинского устройства – якорной клипсы с эффектом памяти формы для фиксации кишечного стента при эндоскопическом доступе, выполненной из сплава Ti–50,7 ат. % Ni. Устройство доставляют в компактной форме через канал эндоскопа с помощью оригинальной системы доставки. При внедрении клипсы в стенку привратника желудка под воздействием температуры человеческого тела она восстанавливает исходно заданную форму. По достижении требуемого результата через 6–12 месяцев стент необходимо извлечь, поэтому устройство должно быть удаляемым. При охлаждении до 20–25 °С при впрыскивании физраствора через канал эндоскопа в устройстве реализуется ОЭПФ, клипса размягчается за счет протекания R–превращения (а при деформировании за счет B19'–превращения) и может быть легко извлечена через 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 °С 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 . Повышение 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 . Рост 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. Установлено различие в распределении Ni и Ti в структуре с разным размером зерна. В зерне 3 мкм распределение элементов по сечению зерна равномерное; в более крупном зерне 9 мкм сегрегация Ni в приграничной зоне становится выраженной и достигает 54%, а содержание Ti уменьшается до 46%. На расстоянии около 1 мкм от границы их соотношение выравнивается.

5. Определены условия изменения стадийности мартенситных превращений, связанные с эволюцией микроструктуры при увеличении продолжительности старения. В мелкозернистой структуре образование B19'–мартенсита 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→R, R→B19' и B2→R→B19'. Появление прямого B2→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.

6. 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 уменьшения разницы между дислокационным и фазовым пределом текучести, а при меньшем из-за подавления мартенситного превращения. При уменьшении

размера элементов смешанной наноструктуры до 30–60 нм обратимая деформация уменьшается вследствие понижения температуры начала образования B19'–мартенсита и соответствующего увеличения вклада сверхупругой деформации в обратимую деформацию ЭПФ. Исключение составляет структура с размером структурных элементов 90 нм, когда реализуется R→B19'–превращение, а вклад сверхупругой деформации незначителен.

7. 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.

8. Полученные результаты были использованы при разработке технологии термомеханической обработки наведения ЭПФ и придания требуемых ФС оригинальному устройству – якорной клипсе для фиксации кишечного стента при эндоскопическом доступе.

Основные результаты диссертационной работы

Статьи в журналах, рекомендованных ВАК и входящих в международные базы данных – Scopus или WoS:

1. **К.А. Полякова**, Е.П. Рыклина, С.Д. Прокошкин, С.М. Дубинский Зависимость функциональных характеристик термомеханически обработанного никелида титана от размера структурных элементов аустенита // Физика металлов и металловедение, 117 (2016) 845–855.
2. **K. A. Polyakova–Vachiyani**, E. P. Ryklina, S. D. Prokoshkin, and S. M. Dubinskii Dependence of the Functional Characteristics of Thermomechanically Processed Titanium Nickelide on the Size of the Structural Elements of Austenite // The Physics of Metals and Metallography, 117 (2016) 817–827.
3. E. Ryklina, A. Korotitskiy, I. Khmelevskaya, S. Prokoshkin, **K. Polyakova**, A.Kolobova, M. Soutorine, A. Chernov Control of phase transformations and microstructure for optimum realization of one–way and two–way shape memory effects in removable surgical clips // Materials and Design, 136 (2017) 174–184.
4. **K. Polyakova**, E. Ryklina, S. Prokoshkin Thermomechanical response of titanium nickelide on austenite grain/subgrain size // Materials Today: Proceedings, 4 (2017) 4836–4840.
5. E. Ryklina, S. Prokoshkin and **K. Vachiyani** Nanostructured titanium nickelide: realization of abnormally high recovery strain // 6th International Conference on

Патенты

6. Способ температурно-деформационного воздействия на сплавы титан-никель с содержанием никеля 49-51 ат.% с эффектом памяти формы: пат. 2608246 Рос. Федерация: С22F 1/18 (2006.01); А61В 18/00 (2006.01); А61В 17/03 (2006.01)/ Рыклина Е. П., Прокошкин С.Д., **Вачиян К.А.**, Крейцберг А.Ю.; заявитель и патентообладатель ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС – № 2015149044; заявл. 17.11.15 ; опубл. 17.01.17, Бюл. № 2. – 9 с.

7. Способ деформационно-термической обработки для формирования функциональных характеристик медицинского клипирующего устройства из сплава Ti-Ni с памятью формы: пат. 2635676 Рос. Федерация : С22F 1/18 (2006.01) / Коротичский А.В., Рыклина Е. П., Хмелевская И.Ю., **Полякова К.А.**, Прокошкин С.Д. ; заявитель и патентообладатель ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС – № 2016150734; заявл. 23.12.16 ; опубл. 15.11.17, Бюл. № 32. – 12 с.

В прочих изданиях:

8. **К.А. Полякова**, Е.П. Рыклина, С.Д. Прокошкин Зависимость функциональных свойств Ti–50,7 ат.% Ni от размера структурных элементов аустенита // Сборник трудов VIII Евразийской научно–практической конференции прочность неоднородных структур (ПРОСТ), Москва, 2016, с. 153.

9. Е.П. Рыклина, С.Д. Прокошкин, **К.А. Полякова** Изучение влияния исходного фазового состояния сплава Ti–50,7 ат. % Ni при термомеханической тренировке на функциональные свойства //Сборник трудов VIII Евразийской научно–практической конференции прочность неоднородных структур (ПРОСТ), Москва, 2016, с. 153.

10. **К.А. Полякова**, Е.П. Рыклина, С.Д. Прокошкин Зависимость функциональных характеристик термомеханически обработанного никелида титана от размера структурных элементов аустенита // Тезисы докладов XXII Петербургских чтений 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, с. 98.

11. **К.А. Полякова**, Е.П. Рыклина, С.Д. Прокошкин Влияние размера структурных элементов аустенита на эффекты памяти формы в никелиде титана // Тезисы докладов второй международной конференции «Сплавы с эффектом памяти формы» к 85–летию со дня рождения В.А. Лихачева, Санкт–Петербург, 2016, с. 52.

12. Е.П. Рыклина, **К.А. Полякова**, С.Д. Прокошкин, Н.Н. Реснина. Влияние размера зерна аустенита сплава Ti–Ni на стадийность мартенситных превращений и морфологию фазы, выделяющейся при старении // Тезисы докладов второй международной конференции «Сплавы с эффектом памяти формы» к 85–летию со

дня рождения В.А. Лихачева, Санкт–Петербург, 2016, с. 52.

13. В.К. Леонтьев, Я.Н. Карасенков, А.Н. Чернов, В.А. Андреев. Е.П. Рыклина, И.Ю. Хмелевская, С.Д. Прокошкин, **К.А. Полякова**. Разработка стоматологического импланта для пациентов с атрофией костной ткани челюстей // Тезисы докладов «Бернштейновские чтения по термомеханической обработке металлических материалов», Москва, 2016. с. 108.

14. Е.П. Рыклина, **К.А. Полякова**, С.Д. Прокошкин Влияние размера рекристаллизованного зерна аустенита на особенности фазовых превращений, морфологии фазы Ti_3Ni_4 и эффекты памяти формы сплава $Ti - 50,7 \text{ ат.}\% Ni$ // Тезисы IX Международной конференции «Фазовые превращения и прочность кристаллов» ФППК, Черноголовка, 2016, с. 192.

15. Е.П. Рыклина, С.Д. Прокошкин, **К.А. Вачиян** Влияние размера структурных элементов на эффекты памяти формы в сплаве $Ti-50,7 \text{ ат.}\%Ni$ // Международный научно–технический конгресс. ОМД. Фундаментальные проблемы. Инновационные материалы и технологии. НИТУ МИСиС, Москва, 2014, с.405.

16. Е.П. Рыклина, **К.А. Вачиян** Закономерности эволюции эффектов памяти формы в зависимости от размера элементов структуры // Тезисы докладов V Международной конференции с элементами научной школы для молодежи «Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества», Суздаль, 2014, с. 422.

17. **К.А. Вачиян**, Е.П. Рыклина, С.Д. Прокошкин О влиянии размера структурных элементов на функциональные характеристики сплава $Ti-50,7 \text{ ат.}\%Ni$ // Тезисы докладов научно–технического семинара «Бернштейновские чтения по термомеханической обработке металлических материалов», Москва, 2014, с. 85.

18. **К.А. Вачиян**, Е.П. Рыклина, С.Д. Прокошкин Изыскание нетрадиционных возможностей регулирования функциональных свойств никелида титана для достижения предельно высоких эффектов памяти формы // Сборник тезисов VIII Международной конференции «Фазовые превращения и прочность кристаллов» (ФППК), Черноголовка, 2014, с. 106.

19. Е.П. Рыклина, С.Д. Прокошкин, **К.А. Вачиян** Закономерности эволюции функциональных характеристик сплава $Ti-50,7 \text{ ат.}\%Ni$ в зависимости от размера структурных элементов // Сборник тезисов VIII Международной конференции «Фазовые превращения и прочность кристаллов» (ФППК), Черноголовка, 2014, с. 105.