



МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«МОСКОВСКИЙ АВИАЦИОННЫЙ ИНСТИТУТ
(национальный исследовательский университет)»

На правах рукописи

СНЕГИРЁВ АЛЕКСЕЙ ОЛЕГОВИЧ

**ФОРМИРОВАНИЕ ФУНКЦИОНАЛЬНО-ГРАДИЕНТНОЙ
СТРУКТУРЫ В ТЕРМОМЕХАНИЧЕСКИХ КОНСТРУКЦИЯХ ИЗ
СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ НИКЕЛИДА ТИТАНА МЕТОДАМИ
ЛОКАЛЬНОЙ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ**

Научная специальность 2.6.1. Металловедение и термическая обработка
металлов и сплавов

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Научный руководитель: доктор технических наук, профессор
Коллеров Михаил Юрьевич

Москва 2026 год

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	5
ГЛАВА I. СОСТОЯНИЕ ВОПРОСА	12
1.1. Основные виды ЭПФ и их характеристики	12
1.1.1. Температурные характеристики	13
1.1.2. Деформационные характеристики	15
1.1.3. Силовые характеристики	20
1.1.4. Энергетические характеристики	23
1.2. Фазовый состав и структура сплавов на основе никелида титана	24
1.2.1. Равновесные фазы в сплавах на основе никелида титана	25
1.2.2. Мартенситные фазы B19 и B19' и R в сплавах на основе никелида титана	25
1.2.3. Неравновесные фазы в сплавах на основе никелида титана	26
1.3. Влияние старения на структуру, последовательность и температуры МП в никелиде титана	26
1.3.1. Влияние старения на деформационные характеристики сплавов на основе никелида титана	32
1.4. Формирование функционально-градиентной структуры в сплавах на основе никелида титана	36
1.4.1. Методы формирования функционально-градиентных характеристик эффекта никелида титана	36
1.5. Основные области применения сплавов на основе никелида титана	40
1.6. Особенности работоспособности термомеханических актуаторов	48
1.7. Заключение по литературному обзору и постановка цели и задач исследования	56
ГЛАВА II. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ	58
2.1. Объекты исследования	58

2.2. Методы исследования.....	61
ГЛАВА III. ВЛИЯНИЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ НА ФАЗОВЫЙ СОСТАВ, СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА ЭПФ СПЛАВА Ti-55,6 % Ni.....	68
3.1. Влияние скорости охлаждения от 700 °С температурно-временных условий на фазовый состав, структуру и свойства сплава Ti-55,6 % Ni.....	68
3.2. Влияние температуры и времени старения на фазовый состав, структуру и свойства ЭПФ сплава Ti-55,6 % Ni	72
3.3. Исследование стадийности восстановления формы с фазовыми превращениями при нагреве сплава Ti-55,6 % Ni	83
3.4. Влияние ступенчатого старения на фазовый состав, структуру и свойства ЭПФ сплава Ti-55,6%Ni.....	95
Заклучение по главе III	111
ГЛАВА IV. ВЛИЯНИЕ ЛОКАЛЬНОЙ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ НА ФАЗОВЫЙ СОСТАВ, СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА СПЛАВА Ti-55,6%Ni	113
4.1. Исследование тепловых полей при локальной термической обработке полос из сплава Ti-55,6 % Ni.....	113
4.2. Структура и свойства полос сплава Ti-55,6 % Ni после локальной термической обработки	118
4.3. Использование технологии локально-термической обработки для изделия функционально-градиентной структуры для медицинского инструмента из никелида титана.....	127
Заклучение по главе IV	132
ГЛАВА V. ПРИМЕНЕНИЕ ФУНКЦИОНАЛЬНО-ГРАДИЕНТНОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ НИКЕЛИДА ТИТАНА ДЛЯ ТЕРМОМЕХАНИЧЕСКИХ АКТУАТОРОВ.....	134
5.1. Характеристики работоспособности термомеханических актуаторов и оптимизация их конструкции.....	134
5.2. Влияние термической обработки на свойства пружин из сплава Ti-55,8 % Ni	143

5.3. Сравнительный анализ макетов пружин	148
Заключение по главе V	156
ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ	157
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	159
ПРИЛОЖЕНИЯ.....	171

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследований

Сплавы на основе никелида титана, обладающие эффектом памяти формы (ЭПФ) и сверхупругостью (СУ), используются как функциональный материал для разработки термомеханических конструкций в технике и медицине. Они эффективно применяются в качестве актуаторов, которые меняют свою форму и выполняют полезную работу при термоциклировании через интервал температур прямого и обратного мартенситного превращения (МП). Как правило, конструкция таких актуаторов включает рабочий элемент из сплава с ЭПФ и элемент смещения. Последний чаще всего изготавливают из конструкционных материалов (сталь, полимеры и т.п.). В процессе термоциклирования механическое поведение рабочего элемента меняется от пластического в мартенситном состоянии, до сверхупругого – в аустенитном. Максимальная удельная работа (a_y) термомеханического актуатора обеспечивается оптимальным сочетанием жесткости рабочего и противодействующего элемента, а также их исходной предварительной деформации. Поэтому выбор материала и геометрии этих элементов имеет важное значение для повышения характеристик работоспособности актуаторов.

В качестве элемента смещения могут рассматриваться сплавы на основе никелида титана, обладающие в интервале термоциклирования актуатора СУ поведением. Это позволяет избежать проблем с использованием разнородных материалов, имеющих различную надежность (коррозионную стойкость, циклическую усталость и т.п.) в жестких условиях эксплуатации. Возможность обеспечения разного термомеханического поведения рабочего и противодействующих элементов основана на высокой чувствительности характеристик ЭПФ, и, в первую очередь, температур МП к точному химическому составу сплава на основе никелида титана и его структуре, формирующейся в процессе термической обработки. В богатых никелем, по

сравнению с эквИАтомным составом, сплавах термической обработкой (закалкой, старением) можно изменять температуры МП в пределах от -30 до + 60 °С., что соответствуют условиям срабатывания большинства актуаторов. Поэтому обеспечивается возможность разработки как рабочего элемента, так и элемента смещения из одного и того же материала, но в разном структурном состоянии. Однако, сведений о работоспособности таких конструкций ограничены и не однозначны.

Одним из перспективных путей совершенствования актуаторов из никелида титана является формирование в материале функционально-градиентной структуры, обеспечивающей в едином элементе актуатора выполнение функций как рабочего элемента, так и элемента смещения, что позволит уменьшить масса-габаритные характеристики конструкций за счет отсутствия устройств для их соединения и повысит надежность срабатывания. Создание функционально-градиентного материала возможно за счет изменения химического состава (при 3D-печати методом SLM порошком различного состава, нанесения специальных покрытий и т.п.) или локальной термической обработкой. Такие возможности обсуждаются в научно-технической литературе, но конкретная информация отсутствует. В то же время, применение локальной термической обработки для повышения удельных характеристик работоспособности термомеханических актуаторов является актуальным и имеет перспективы практического применения в технике.

Степень разработанности темы

В работах Хачина В.А., Ильина А.А., Белова С.П., Прокошкина С.Д. и других показано влияние точного химического состава сплавов на основе никелида титана и технологии изготовления и обработки полуфабрикатов, и изделий на структуру, температурные, деформационные и силовые характеристики ЭПФ и СУ материала. Установленные закономерности фазовых и структурных превращений при термомеханическом воздействии на

сплавы никелида титана послужили основой для разработки методов формирования функционально-градиентной структуры материала и ее использования в конструкциях медицинского и технического применения.

Целью диссертационной работы является доказательство возможности применения локальной термической обработки для формирования функционально-градиентной структуры в сплавах на основе никелида титана для повышения удельных характеристик работоспособности термомеханических конструкции.

Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие задачи:

1. Исследовать влияние схемы и режимов термической обработки на характеристики ЭПФ сплава на основе никелида титана с повышенным, относительно эквиатомного, содержания никеля.
2. Определить влияние схемы и режимов локальной термической обработки на формирование структуры и свойств ЭПФ сплава на основе никелида титана.
3. Исследовать влияние конструктивных особенностей и условий эксплуатации (жесткости элементов, предварительной деформации и интервала термоциклирования) на характеристики работоспособности макетов актуаторов с рабочими элементами и элементами смещения из сплава на основе никелида титана, в том числе с функционально-градиентной структурой.
4. Разработать рекомендации по проектированию и технологии изготовления термомеханических актуаторов из никелида титана с функционально-градиентной структурой.

Научная новизна

1. Установлено, что при двухступенчатом старении сплавов на основе никелида титана с повышенным, относительно эквиатомного состава, содержанием никеля на первой ступени при температурах (400-460 °С)

происходит увеличение температур мартенситных превращений за счет выделения дисперсных частиц Ti_3Ni_4 , а при последующем повышении температуры обработки (490-550 °C) на второй ступени, при выдержках от 1 до 20 минут, их растворение, а затем выделение в виде более крупных частиц, что приводит к резкому снижению температур мартенситного превращения, а затем – к повышению.

2. Установлено, что создание функционально-градиентной структуры в сплавах никелида титана методами локальной термической обработки возможно по двум схемам:

1) локального старения при 400-500 °C в течение не менее часа предварительно отожжённого материала

2) локального кратковременного (до 20 минут) нагрева выше 520 °C предварительно состаренного при более низких температурах материала.

3. Показано, что за счет локальной термической обработки и формирования функционально-градиентной структуры возможно создание термомеханического актуатора из единой заготовки сплава на основе никелида титана, совмещающей функции рабочего элемента и элемента смещения, что позволяет уменьшить массо-габаритные характеристики изделия.

Теоретическая и практическая значимость

1. Установлены закономерности влияния теплового поля заготовки из сплава на основе никелида титана при локальной термической обработке с использованием печного или газового нагрева, обеспечивающее формирование функционально-градиентной структуры и требуемого изменения характеристик ЭПФ заданной протяженности.

2. Разработаны режимы двухступенчатого старения сплава на основе никелида титана, позволяющие управлять температурами восстановления формы в широком диапазоне значений.

3. Разработаны режимы локальной термической обработки для формирования функционально-градиентной структуры изделий из сплавов на основе никелида титана, а именно: печной нагрев до 400-500 °С в течение 1 и более часов части предварительно отожженной заготовки; нагрев выше 520 °С в течение 1- 5 минут предварительно состаренной при 400-500 °С в течение не менее 1 часа заготовки.

4. На основе проведенных испытаний макетов актуаторов, в которых рабочий элемент и элемент смещения выполнены из сплавов на основе никелида титана разработаны рекомендации по их проектированию и термической обработке, включая формирование функционально-градиентной структуры материала.

5. Разработанные рекомендации по технологии формирования функционально-градиентной структуры никелида титана успешно опробованы ООО «КИМПФ» при проектировании медицинского инструмента, о чем свидетельствует акт.

Методология и методы исследования

Методологической основой исследования послужили работы ведущих российских и зарубежных ученых, международные и государственные стандарты РФ.

Положения, выносимые на защиту

1. Закономерности влияния температуры и времени старения отожженных образцов на температуры восстановления формы и изменение фазового состава при термоциклировании в интервале температур -20÷100 °С сплава Ti-55,6 масс.% Ni.

2. Влияние схемы и режимов двухступенчатого старения отожженных образцов сплава Ti-55,6 масс.% Ni на температуры восстановления формы и изменения фазового состава при термоциклировании в интервале температур $-20 \div +100$ °C.
3. Влияние схемы и режимов локальной термической обработки на формирование функционально-градиентной структуры и характеристик эффекта памяти формы образцов сплава Ti-55,6 масс.% Ni.
4. Результаты испытаний макетов термомеханических актуаторов с рабочим элементом и элементом смещения из сплава Ti-55,8 масс.% Ni в том числе с функционально-градиентной структурой при термоциклировании в интервале температур 10-90 °C.
5. Рекомендации по проектированию и технологии термической обработки термомеханических актуаторов из сплавов на основе никелида титана с функционально-градиентной структурой.

Степень достоверности результатов

Все результаты получены на современном оборудовании с использованием лицензионного программного обеспечения. Испытания и исследования проводили в соответствии с требованиями научно-технической документации и стандартов (ГОСТ и ASTM).

Апробация результатов

Материалы диссертационной работы доложены на 9 научно-технических конференциях: II Международная научно-практическая конференция молодых ученых «Наука, инновации и технологии: от идей к внедрению», 2022 г.; XLIX, L и LII Международных молодежных научных конференциях «Гагаринские чтения», г. Москва, 2023, 2024 и 2025 гг.; 22-ой и 23-ей Международной конференции «Авиация и космонавтика», г. Москва, 2024 г.; XXII-й Международной научно-технической Уральской школы-

семинара металловедов – молодых ученых конференции, г. Екатеринбург, 2023 г.; Бернштейновские чтения по термомеханической обработке металлических материалов. сборник научных трудов участников научно-технического семинара, посвященный 105-летию со дня рождения Марка Львовича Бернштейна, г. Москва, 2024, VI-ой Международной конференции «Сплавы с памятью формы», г. Москва, 2025

По теме диссертации опубликовано 16 научных работ, из них 6 в изданиях, входящих в перечень ВАК, 3 из которых переведены в журналах, включенных в международные системы цитирования Scopus и Web of Science.

ГЛАВА I. СОСТОЯНИЕ ВОПРОСА

1.1. Основные виды ЭПФ и их характеристики

Классификацию эффектов памяти формы обычно проводят в зависимости от ключевого параметра, обуславливающего восстановление формы (ВФ) после приложения деформации [1]:

1. В случае, если восстановление формы протекает преимущественно за счет изменения температуры, а напряжения играют второстепенную роль, то это ЭПФ, связанный с термомеханическим возвратом.

2. Когда на ВФ оказывают большее влияние напряжения, чем изменение температуры, то это группа ЭПФ, определяемых механотермическим возвратом.

К первой группе эффектов памяти формы, протекающих при обратном мартенситном превращении (МП) и подчиняющимся термомеханическому возврату при нагреве выше A_k можно отнести односторонний ЭПФ, который является необратимым при повторной реализации, поскольку необходимо снова задавать деформацию. Реализация данного эффекта в основном протекает при условии ($T_d < M_k$) атермического мартенсита или мартенсита напряжения ($A_k > T_d > M_n$) [1,2,3].

Вторым вариантом необратимого ЭПФ является эффект, при котором накопление деформации происходит за счет пластичности МП при охлаждении в интервале M_n - M_k в присутствии внешних напряжений.

Функциональные материалы с эффектом памяти формы (ЭПФ) и сверхупругостью (СУ) обладают особым термомеханическим поведением, которое необходимо описывать характеристиками, которые минимальны и достаточны для прогнозирования такого поведения в различных условиях (температура, схема нагружения, степень деформации), также проектирования

различных конструкций, в том числе медицинских имплантатов и инструмента [1,2].

В настоящее время нет общепринятой терминологии и методов определения свойств ЭПФ и сверхупругости. Одиночные международные стандарты (ASTM F 2005-05 и др.) в основном посвящены описанию и методам определения температуры мартенситного превращения в сплавах на основе никелида титана, однако не позволяют продвинуться в практике использования сплавов с ЭПФ [1,2,3].

1.1.1. Температурные характеристики

К этим характеристикам относятся температуры прямого и обратного мартенситного превращения, а также температуры восстановления формы.

Согласно ASTM для описания температур прямого и обратного мартенситного превращения в общем случае необходимо использовать набор из восьми температурных характеристик [1,3,4,5]. Эти характеристические температуры можно определить, например, методом дифференциальной сканирующей калориметрии (метод ДСК) согласно ASTM F2004 - 16(2016). Standard Test Method for Transformation Temperature of Nickel-Titanium Alloys by Thermal Analysis [4]. Простым способом определения температур обратного мартенситного превращения является метод изгиба образца с последующим свободным восстановлением его формы при нагреве (метод ИСВ) согласно ASTM F2082 – 16. Standard Test Method for Determination of Transformation Temperature of Nickel-Titanium Shape Memory Alloys by Bend and Free Recovery [5]. При этом выбор того или иного метода определения характеристических температур мартенситного превращения может оказывать значительное влияние на результат опыта. В качестве примера на рис. 1.1 приведены результаты измерения характеристических температур сплава на основе никелида титана эквиатомного состава с помощью методов ДСК и ИСВ. Согласно полученным результатам, эти методы дают расхождение в

измерении температур обратного мартенситного превращения приблизительно 20 градусов [1,2,3,4,5].

С практической точки зрения в определении всех восьми упомянутых выше характеристических температур строгой необходимости нет. Однако при разработке конструкций с ЭПФ в качестве основных температурных характеристик работоспособности целесообразно использовать температуры начала ($A_{нв}$) и конца ($A_{кв}$) восстановления формы при нагреве после предварительной деформации (изгибом, кручением, растяжением) образца полуфабриката или изделия. Эти характеристики тесно связаны с температурами мартенситного превращения в сплаве в первом приближении могут быть отождествлены с температурами начала и конца обратного мартенситного превращения, рис 1.2. Однако следует учитывать, что температуры $A_{нв}$ и $A_{кв}$ могут зависеть не только от химического состава и структуры сплава, также от температуры, схемы и степени предварительной деформации материала и действующей на него нагрузки [1,2,3,5].

В этой связи в практике производства полуфабрикатов и изделий из сплавов с ЭПФ и сверхупругостью в качестве температурных характеристик сплавов с памятью формы будут в основном использоваться температуры $A_{нв}$ и $A_{кв}$, определенные методом ИСВ [1,2].

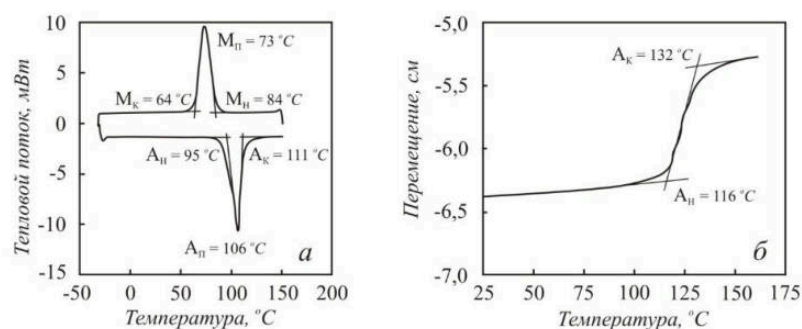


Рисунок 1.1 - Результаты определения характеристических температур мартенситного превращения в сплаве на основе никелида титана эквиатомного состава, производство фирмы ATI Nitinol™ (США), методами ДСК (а), ИСВ (б) [1,2,3,4].

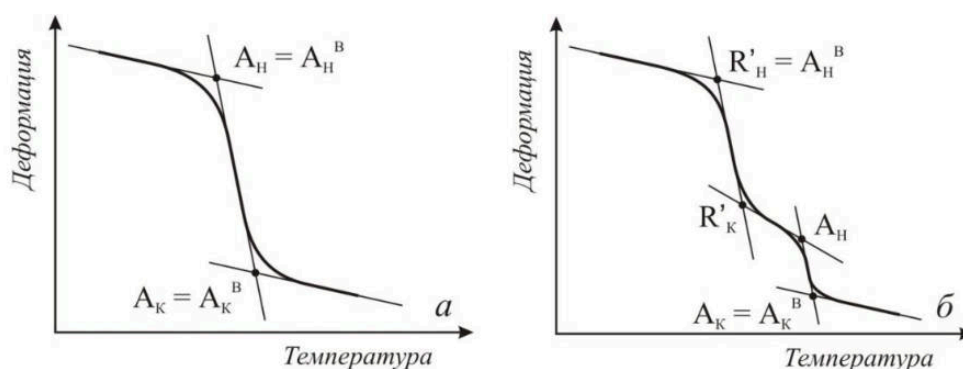


Рисунок 1.2 - Метод определения температур начала (A_H^B) и конца (A_K^B) восстановления формы при нагреве после предварительной деформации образца, а также температур обратного мартенситного превращения (R'_H , R'_K) по [ASTM F2082 – 15] при одностадийном (а), двух-стадийном (б) превращении [1,2,3].

1.1.2. Деформационные характеристики

Для того чтобы корректно описать характеристики ЭПФ и сверхупругости, удобные для применения в исследовательских работах, производстве, конструкторских расчетах, необходимо, прежде всего, выявить сходства и различия в механическом поведении конструкционных материалов и материалов, реализующим ЭПФ [1,2,3].

Как хорошо известно, упругое поведение твердых тел характеризуется полной обратимостью наведенной в материале деформации, рис.1.3 (а), и описывается законом Гука. Полная деформация в образце (ϵ_{π}), возникающая под действием внешних сил, численно равна деформации разгрузки (ϵ_p), возвращаемой образцом при устранении внешней силы. Обозначим упругую деформацию как ϵ_y в случае полностью упругого поведения материала: $\epsilon_y = \epsilon_{\pi} + \epsilon_p$ [1].

При упругопластическом поведении материала (рис. 1.3, б) полная деформация включает в себя две компоненты: упругую $\epsilon(y)$ и пластическую $\epsilon(пл)$, накапливаемую в конструкционных материалах по механизмам скольжения дислокаций или двойникования. При разгрузке упругая

деформация восстанавливается ($\epsilon_p = \epsilon_y$), остаточная (пластическая) – остается невосстановленной: $\epsilon_{ост} = \epsilon_{нв}$, где $\epsilon_{нв}$ – невосстановленная деформация [1,2,3].

Если в сплаве возможно мартенситное превращение под напряжением при условии, что напряжения мартенситного превращения ниже напряжений, при которых в материале развивается скольжение, то кривая деформации имеет вид, показанный на рис. 3, в. Наведенная в образце полная деформация (ϵ_n) в этом случае также имеет две компоненты: пластическую (или остаточную) деформацию ($\epsilon_{ост}$), накапливаемую по мартенситному механизму, и деформацию, восстанавливаемую образцом при разгрузке (ϵ_p) [1,2,3].

Следует отметить, что, строго говоря, деформацию, накопленную по мартенситному механизму, не следует относить к пластической деформации. В классическом представлении пластическая деформация – это деформация, следующая за упругой деформацией, и отличающаяся от последней тем, что она полностью необратима, то есть после снятия нагрузки она не исчезает (остается), как это показано на рис 1.3, в. Однако в сплавах реализующих ЭПФ эта пластическая деформация является «кажущейся», поскольку она может быть полностью восстановлена при нагреве выше температуры обратного мартенситного превращения (A_K). Поскольку мартенситная деформация удовлетворяет только первому условию (следует за упругой деформацией) не удовлетворяет второму условию (полностью необратима), то ее следует относить к отдельному виду деформации. По этой же причине представления о классическом пределе текучести материала (σ_T или $\sigma_{0,2}$), характеризующим в конструкционных материалах начало накопления необратимой деформации, применять для описания механических свойств материалов с ЭПФ некорректно [1,2,3].

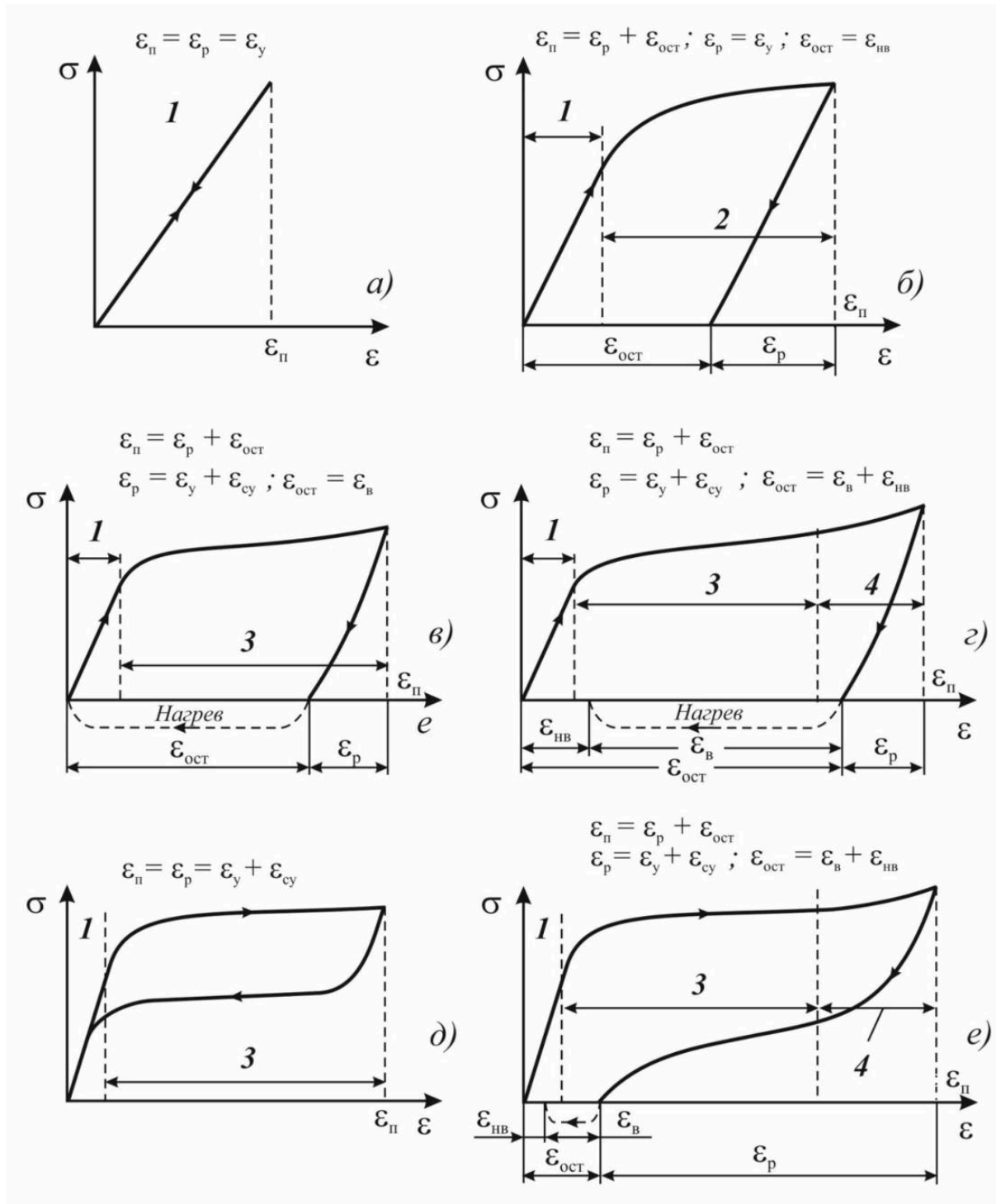


Рисунок 1.3 - Механическое поведение сплавов в упругом (а), упругопластическом (б), мартенситном (в,г) и сверхупругом (д, е) состояниях:

1 – механизм упругой деформации, 2 – механизм упругопластической деформации, 3 – деформация по мартенситному механизму, 4 – деформация по мартенситному механизму + скольжение [1,2,3].

Более корректно пластическую деформацию, накопленную по мартенситному механизму, называть просто остаточной деформацией ($\epsilon_{\text{ост}}$). При этом деформацию, остающуюся при разгрузке и полностью восстанавливаемую при последующем нагреве, является восстановленной деформацией (ϵ_v). Тогда $\epsilon_v = \epsilon_{\text{ост}}$ [1].

Такой же подход следует использовать и при анализе деформации разгрузки (ϵ_p). Традиционно, деформацию, восстанавливаемую после устранения внешней нагрузки, называют упругой деформацией. Однако в сплавах с термоупругим мартенситным превращением часть этой деформации восстанавливается по закону Гука, а другая ее часть обусловлена действием уравнения Клаузиуса -Клапейрона и связана с мартенситным превращением. При разгрузке образца, в котором протекает мартенситное превращение, деформация разгрузки по-прежнему остается упругой, но благодаря присутствию в ней «мартенситной» составляющей зависимость деформации ϵ_p от внешних напряжений перестает быть линейной. В деформации разгрузки следует выделять «гуковскую» компоненту (ϵ_y) и «мартенситную» компоненту, которую обычно называют сверхупругой деформацией ($\epsilon_{\text{су}}$): $\epsilon_p = \epsilon_y + \epsilon_{\text{су}}$ [1,3].

В том случае, если напряжения, необходимые для реализации мартенситного превращения под напряжением достигают уровня напряжений, при которых в сплаве развивается дислокационное скольжение, то в материале реализуется смешанный механизм формоизменения: мартенситное превращение + скольжение (см. рис. 1.3, г). После разгрузки и последующего нагрева остаточная деформация будет восстановлена лишь частично и образец сохранит невосстановленную деформацию ($\epsilon_{\text{нв}}$), обусловленную скольжением [1,3].

Сплавы в сверхупругом состоянии, характеризуются тем, что деформация, накапливаемая по упругому механизму и по механизмам сверхупругости, полностью возвращается при разгрузке (см. рис. 1.3, д, е). При

достижении в материале напряжений, вызывающих скольжение дислокаций, в образце накапливается невосстановленная деформация. Если в сплаве реализуется смешанный механизм формоизменения (мартенситное превращение + скольжение), то после разгрузки в образце сохраняется остаточная деформация, некоторая доля которой восстанавливается при нагреве [1,3].

Для более полного описания деформационных характеристик необходимо использовать зависимость ϵ_r , ϵ_v , ϵ_{nv} от полной деформации образца, рис. 1.4. При этом выделяются критические деформации. Первая критическая деформация $\epsilon_{кр1}$ отвечает степени полной деформации, при которой в образце появляется невосстановленная деформация. Методически ее определяют по ϵ_n , при которой достигается величина $\epsilon_{nv}=0,2\%$ при растяжении, сжатии и изгибе или $\gamma_{nv}=0,3\%$ при кручении. В этом случае указывают $\epsilon_{0,2кр}$ и $\gamma_{0,3кр}$, которые определяют предельную деформацию, после которой происходит полное восстановление формы образца (с точностью 0,2 или 0,3%) при его разгрузке и /или нагрева. Это соответствует условиям деформации материала в многократно срабатывающих конструкциях [1,2,3].

Вторая критическая деформация ($\epsilon_{кр2}$) отвечает ϵ_n , при которой образец максимально восстанавливает свою форму, то есть. ϵ_{max} . Это определяет условие деформации материала в однократно срабатывающих конструкциях.

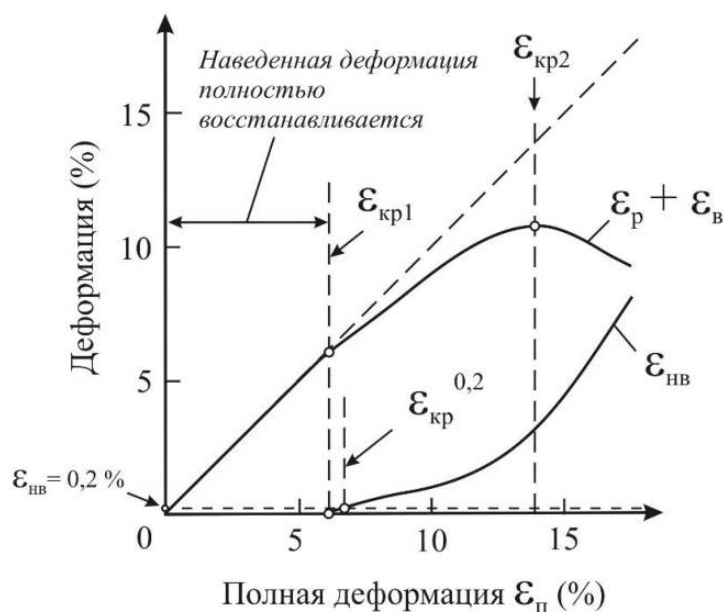


Рисунок 1.4 - Схема составляющих деформаций в сплавах на основе никелида титана [1,2].

1.1.3. Силовые характеристики.

К силовым характеристикам можно отнести показатели, которые определяют механическое поведение материала при нагружении (деформации), в изотермических условиях, рис. 1,5.

- напряжение мартенситного сдвига, определяемое по методике измерения предела пропорциональности конструкционных материалов,
- критические напряжения ($\sigma_{0,2кр}$, $\sigma_{0,3кр}$), отвечающие переходу механизма формоизменения материала от мартенситного к скольжению; и определяемые при $\epsilon_{0,2кр}$ и $\epsilon_{0,3кр}$, соответственно;
- ширина петли сверхупругого гистерезиса, соответствующая заданной величине полной деформации ϵ_{Π} и определяемая по кривой нагружения-разгрузки при деформации, соответствующей половине величины $\epsilon_{су}$;
- модуль нормальной упругости Юнга (E), определяемый при растяжении, сжатии и изгибе, а также модуль сдвига (G) при кручении,

- коэффициент сопротивления деформации (D) на мартенситном (сверхупругом) участке кривой нагружения, определяемый наклоном этого участка.

- «эффективный» модуль упругости, определяемый отношением максимального напряжения, при котором еще наблюдается полностью обратимая при разгрузке и/или нагреве деформация к величине этой деформации.

Силовые характеристики можно разделить:

- 1) которые определяются в изотермических условиях и описывает механическое поведение материала,
- 2) атермические – проявляющиеся при термическом циклировании через интервал температур мартенситных превращений.

В качестве основных изотермических характеристик необходимо выделить напряжения начала мартенситного превращения, которые являются аналогом предела пропорциональности и определяют окончание упругой информации и начало накопления механически- (сверхупругость) или термически- (эффект памяти формы) обратимой деформации. Методически измеряется аналогично установленному пределу текучести, рис. 1.5, при пластической деформации материала от 0,2 (0,2) или 0,3 (0,3). Последующее деформационное упрочнение материала, связанное с сопротивлением движению межфазной границы при развитии мартенситного превращения целесообразно определять тангенсом угла наклона кривой нагружения при полной деформации, соответствующей половине величины критической деформации [1,2,3].

Для сверхупругого материала целесообразно выделять гистерезис напряжений нагрузка-разгрузка при аналогичной деформации.

Важное значение имеют критические напряжения ($\sigma_{1кр}$, $\sigma_{2кр}$), отвечающие смене механизма формоизменения, материала от обратимого к

необратимому. Они определяются при полной деформации, отвечающей критической деформации материала. Методически определять критические напряжения желательно при циклическом нагружении образца, после каждого из которых проводится нагрев выше A_{kv} и измерение невосстановленной деформации. Нагрузку в каждом последующем цикле увеличивают пока невосстановленная деформация не превысит 0,2% (при растяжении –сжатии или изгибе) или 0,3% (при сдвиге или кручении) [1,3].

К этой же группе свойств необходимо отнести характеристики, определяющие силовое поведение материала в условиях термоциклирования через интервал температур мартенситного превращения – реактивные напряжения (σ_r). Эти напряжения зависят от схемы нагружения материала (растяжение – сжатие, изгиб, кручение) и их изменения в процессе термоциклирования. Обычно выделяют два крайних случая: восстановление формы при постоянном уровне противодействующей нагрузке, например, перемещение свободно висящего груза, и нагрев в условиях переменного противодействия, когда восстановлению формы препятствуют внешние силы с определенной жесткостью, например, пружина из материала с ЭПФ последовательно соединена с пружиной из конструкционного материала. Чаще всего реактивные напряжения при переменном противодействии определяют нагревом деформированного растяжением образца в захватах испытательной установки, жесткость которой во много раз превосходит жесткость образца. В этом случае удастся зафиксировать максимальный уровень реактивных напряжений [1,6].

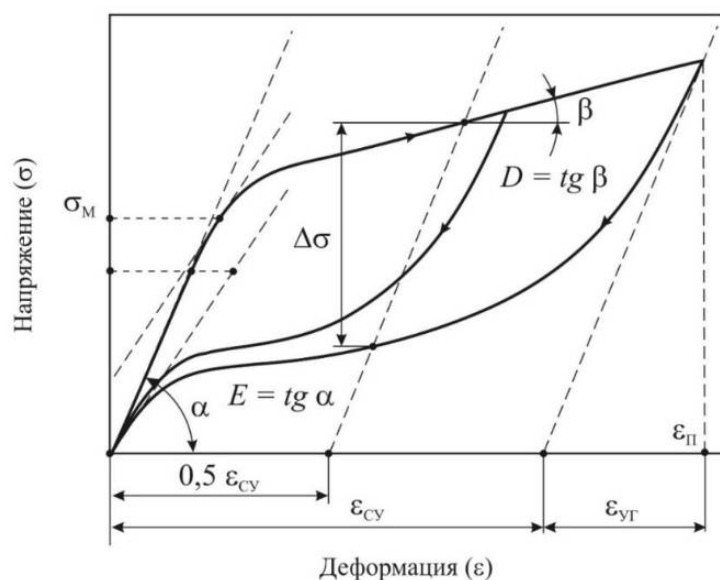


Рисунок 1.5 - Силовые характеристики никелида титана [1,2].

1.1.4. Энергетические характеристики

Эти характеристики определяют возможность выполнять работу в процессе восстановления формы при нагреве предварительно деформированного образца. В первом приближении можно представить себе пружину, к одному из концов которой подвешен груз. Если пружину предварительно растянуть, а затем нагреть, то при восстановлении формы груз весом (mg) будет поднят на некоторую высоту (h), а соответственно, совершена работа $A = mgh$. Если отнести эту работу к объему пружины (V), то получим удельную работу восстановления формы $a_{ув} = mgh / V$. Величина $a_{ув}$ зависит от схемы и степени предварительной деформации и условий противодействия восстановлению формы (постоянное, переменное) [1].

1.2. Фазовый состав и структура сплавов на основе никелида титана

Характеристики ЭПФ в сплавах на основе никелида титана во многом определяется химическим и фазовым составом. В сплавах на основе никелида титана особенно важной является фазовая диаграмма состояния, рис.1.6, которая помогает при подборе химического состава и режимов термической обработки сплавов с целью улучшения характеристик ЭПФ. На данной диаграмме является интересной область, содержащая соединения Ti_2Ni , и $TiNi_3$. Диаграмма характерна переменной растворимостью со стороны богатой никелем, тем самым становится возможным менять фазовый состав при термической обработке, в частности, закалкой, старением сплавов на основе никелида титана заэквиатомного состава [7].

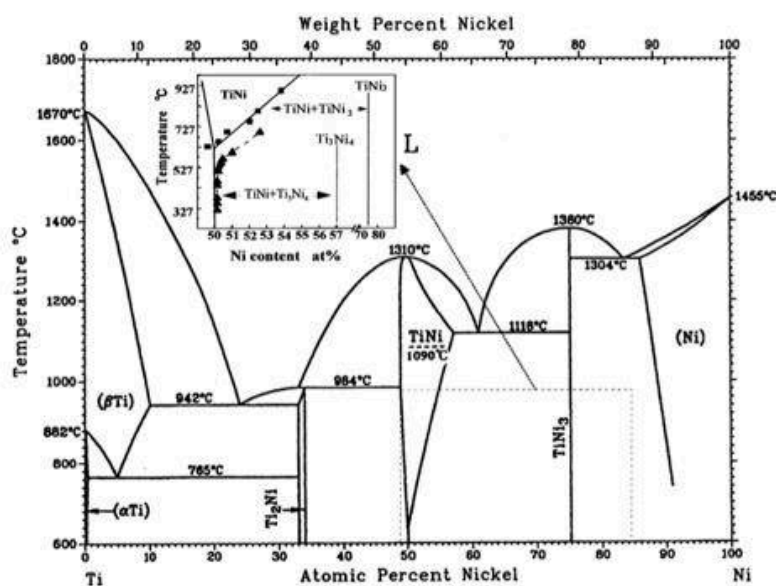


Рисунок 1.6 - Фазовая диаграмма состояния [3].

1.2.1. Равновесные фазы в сплавах на основе никелида титана

В сплавах на основе никелида титана при комнатной температуре упорядоченная по типу CsCl B2-фаза (соединение TiNi) имеет значение периода кристаллической решетки 0,3015 нм. При повышении температуры до 1090 °C наблюдается переход от упорядочения по типу CsCl в B2-фазе к разупорядочению по типу ОЦК кубической решетки [1,7].

Соединение Ti_2Ni обладает кубической решеткой, относящейся к пространственной группой $Fd\bar{3}m$ с периодом кристаллической решетки 1,132 нм. На основе данной фазы возможно образование оксида $\text{Ti}_4\text{Ni}_2\text{O}$. Оксид образуется при повышенных температурах обработки на этапах получения слитка, насыщаясь кислородом [1,7].

В работах [1,7] было показано, что соединение TiNi_3 представляет собой гексагональную упорядоченную структуру по типу DO₂₄ и имеют периоды кристаллической решетки: $a = 0,51010$ нм, $c = 0,83067$ нм и соотношение $c/a = 1,6284$ [7].

1.2.2. Мартенситные фазы B19 и B19' и R в сплавах на основе никелида титана

В сплавах на основе никелида титана моноклинный мартенсит B19' является низкотемпературной фазой, относящимся к пространственной группе $P2_1/m$, отличающегося меньшей симметрией [1, 7]

Появление R-фазы может происходить в случае:

- 1) Легирования сплава на основе никелида титана атомами замещения такими, как Fe и Al [1,7].
- 2) После старения, в результате которого выделяются частицы Ti_3Ni_4 [7];
- 3) После термической обработки, последующей холодной пластической деформации [7].

R-фаза приводит к следующей последовательности фазовых переходов: $B19' \rightarrow R \rightarrow B2$ при нагреве в сплавах на основе никелида титана заэквИАтомного состава [7,8].

1.2.3. Неравновесные фазы в сплавах на основе никелида титана

Фаза Ti_3Ni_4 важна для характеристик памяти формы, таких как температуры фазовых превращений, возникновение остаточных напряжений, пластичности, размер гистерезиса МП. Известно, что соединение Ti_3Ni_4 обедняет матрицу B2-фаз, что приводит к изменению температур мартенситных превращений [1,2,3,7,8].

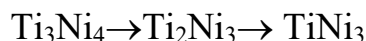
1.3. Влияние старения на структуру, последовательность и температуры МП в никелиде титана

Сплавы на основе никелида титана можно поделить на две группы по восприимчивости к термической и термомеханическим обработкам. К первой группе относятся условно однофазные эквИАтомные сплавы с содержанием никеля менее 50,5(ат.%) - в них диффузионный распад B2-фазы не протекает. Ко второй группе можно отнести двухфазные заэквИАтомные сплавы с содержанием никеля более 50,5 (ат.%), в этих сплавах B2-фаза распадается диффузионно с выделением частиц $TiNi_3$ [7,8].

В работе [8] описано, что при более низкой температуре старения и более коротком времени старения появляется фаза Ti_3Ni_4 , тогда как при более высокой температуре старения и более длительном времени старения появляется фаза $TiNi_3$, а при промежуточной температуре и времени появляется фаза Ti_2Ni_3 . Они также заметили, что при длительном старении ранее существовавшая фаза Ti_3Ni_4 поглощается матрицей, а количество и размер фазы Ti_2Ni_3 увеличиваются.

Аналогичным образом, при длительном старении наблюдалось [8] поглощение ранее существовавшей фазы Ti_2Ni_3 в матрице, а количество и размер фазы $TiNi_3$ увеличивались. То есть они подтвердили, что фазы Ti_3Ni_4 и

Ti_2Ni_3 являются промежуточными фазами. С увеличением температуры и времени старения диффузионные превращения происходят в следующем порядке, причем равновесной фазой является $TiNi_3$.



Фактически эти превращения суммируются диаграммой Время-Температура-Превращение, как показано на рис.1.17.

Диаграмма также показывает верхний температурный предел для каждой фазы, например верхний предел для Ti_3Ni_4 составляет 680 °C [8].

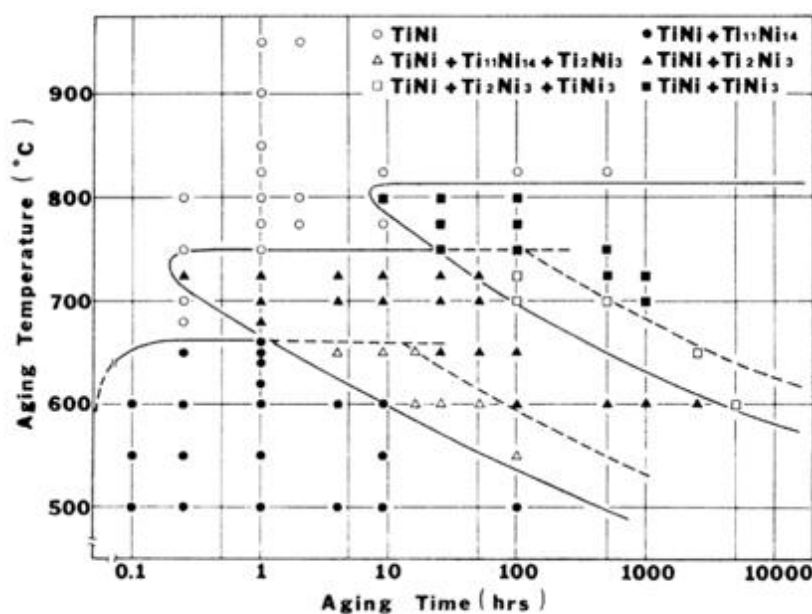


Рисунок 1.17 - Диаграмма «Время-температура-превращение», адаптируемая для сплавов на основе никелида титана при старении [8].

В [9] описано влияние исходной структуры сплава на основе никелида титана с 50,8 ат.% Ni на стадии МП: после холодной пластической деформации превращений не наблюдалось, но последующий отжиг при температуре 430 °C с выдержкой 10 часов приводит к появлению на кривых ДСК последовательности $R \rightarrow B2$. Чередование $B19' \rightarrow R \rightarrow B2$ наблюдается после рекристаллизационного отжига при 600 °C, но их температурные

диапазоны очень близки (9 и 1 °С), в свою очередь, дальнейшее старение при 430 °С в течение 10 часов приводит к расширению диапазона прямого МП и к повышению температур с 24 до 46 °С. Повышение температуры предварительного отжига до 800 °С в течение 1 часа снижает температуру обратного МП до -13 °С, а прямого — до -37 °С. Дальнейшее старение в соответствии с режимом 430 °С, 10 часов приводит к появлению двух пиков, связанных с переходом $B19' \rightarrow B2$, с температурами обратного МП 45 и 50 °С, соответственно (рис. 1.18). Таким образом, дефектность исходной структуры влияет на последовательность МП, количество и характер распределения частиц Ti_3Ni_4 , что влияет на температуры МП и характеристики эффекта памяти формы сплавов на основе никелида титана заэквиаомного состава.

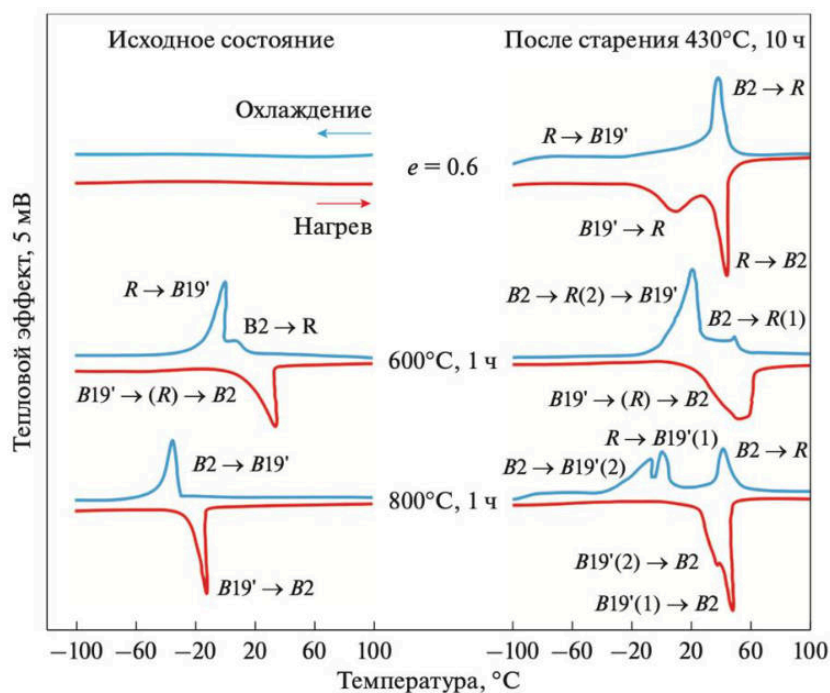


Рисунок 1.18 - Кривые ДСК образцов в исходном состоянии и после старения при 430 °С, 10 часов [9].

В работе [10] сплав на основе никелида титана с содержанием Ni 51 ат. % предварительно подвергали гомогенизирующему отжигу при 1000 °С в

течение 4 часов с охлаждением в печи, что привело к появлению перехода $B19' \rightarrow B2$ при 40°C согласно кривым ДСК (рис. 1.19). Затем образцы этого сплава подвергали старению в течение 3 часов при 400°C , после чего температура обратного МП повышалась до 60°C при нагреве. Повышение температуры старения до 450°C привело к незначительному снижению температуры обратного МП до 55°C , а нагрев до 500°C привел к резкому снижению до 25°C . Старение при 550°C в течение 3 часов привело к следующей последовательности превращений: $B19' \rightarrow R \rightarrow B2$ при -50 и -30°C , соответственно при нагреве. В работе отмечалось, что появление R-фазы было вызвано высвобождением когерентных частиц Ti_3Ni_4 [10].

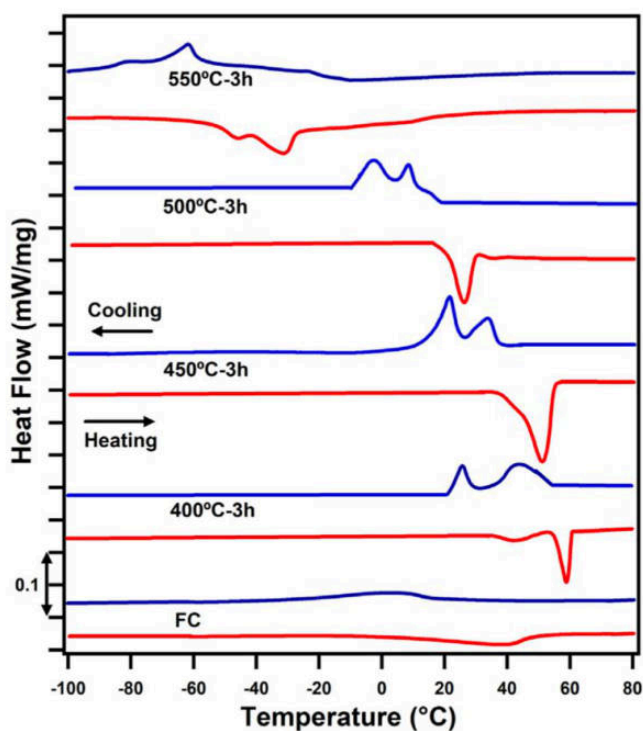


Fig. 3. DSC curves of FC and aged $\text{Ni}_{54}\text{Ti}_{46}$.

Рисунок 1.9 - Кривые ДСК образцов сплава на основе никелида титана [10].

Авторы работы [11] описали влияние режимов старения на заэквивалентный сплав на основе никелида титана с 50,7 ат. % Ni, полученный

горячей прокаткой шнеком при 850–900 °С с последующим охлаждением на воздухе. Калориметрические кривые образца после прокатки показывают, что при нагреве обратное МП происходит по схеме: B19'→R→B2 при 6 °С. Дальнейшее повышение температуры старения до 400 °С в течение 1 часа приводит к незначительному увеличению температуры обратного МП до 11 °С. Повышение температуры старения до 430 °С с выдержкой 3 часа незначительно увеличивает температуру обратного МП до 13 °С, а увеличение времени выдержки до 5 часов увеличивает ее до 35 °С при той же последовательности превращений. Повышение температуры старения до 450 °С приводит к ускорению вышеупомянутых процессов, характерных для старения при 400 и 430 °С. Можно сделать вывод, что время выдержки до 1 часа оказывает незначительное влияние на температуру МП; дальнейшее увеличение времени выдержки до 3 часов приводит к повышению температуры обратной МП. Самая высокая температура обратной МП, составляющая 47°С, была зафиксирована после выдержки при 430°С в течение 5 часов.

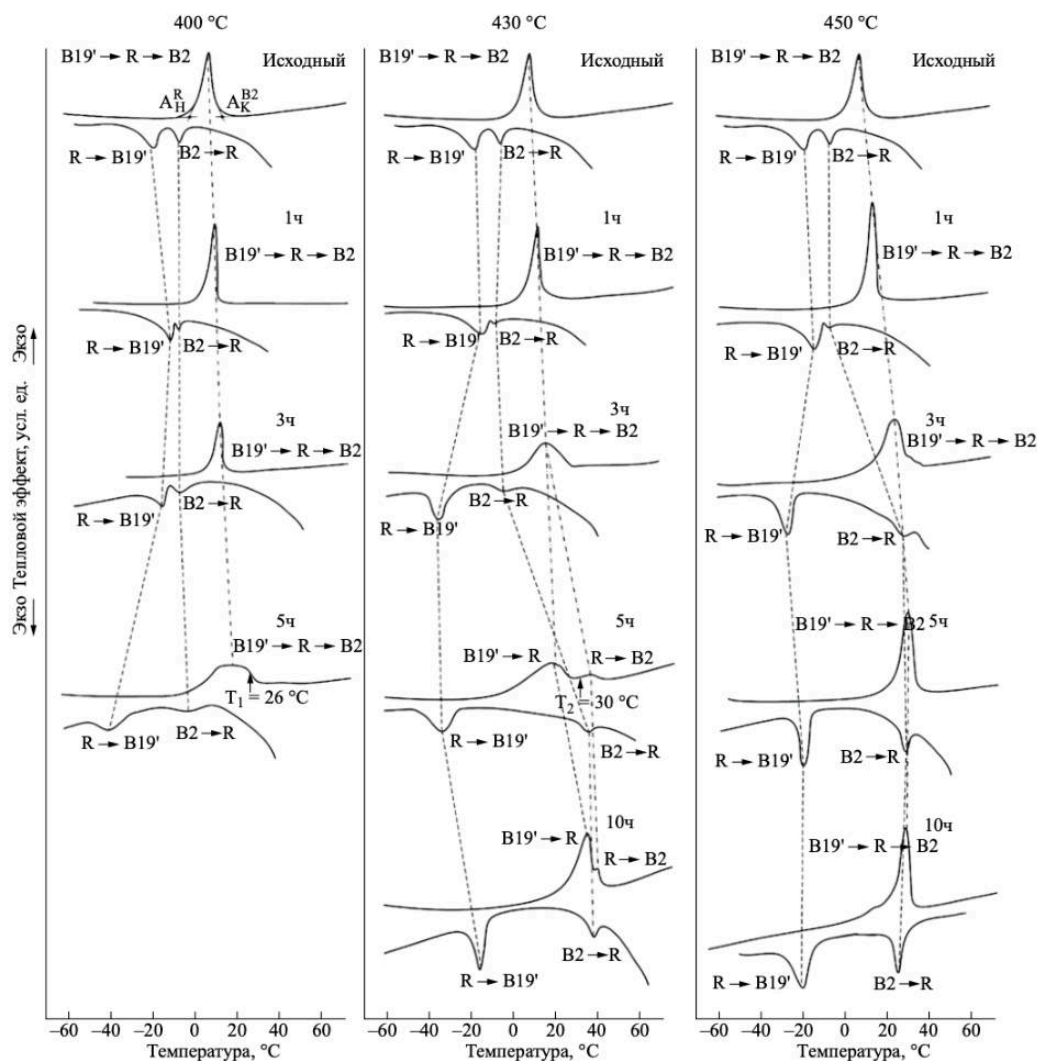


Рисунок 1.10 - Калориметрические кривые образцов сплава на основе никелида титана с 50,7 ат.% Ni [11].

В работе [12] исследовано влияние старения на структуру и температуры МП в сплаве на основе никелида титана с 50,9 ат.% Ni, имеющем нанокристаллическую структуру. В таблице показаны температуры МП для этого сплава; можно отметить, что все МП прошли через R-превращение: $B19' \rightarrow R \rightarrow B2$, что соответствует температуре T_R . Можно отметить, что самые высокие температуры обратного МП наблюдаются после старения при 400 °C в течение 1 часа. Авторы связывают наличие последовательности $B19' \rightarrow R \rightarrow B2$ с выделением частиц Ti_3Ni_4 , а структура R-фазы является

нанодоменной в случае наноструктурированного размера частиц и самоаккомодационной с увеличением размера частиц.

Таблица 1.1. Критические температуры прямых и обратных МП сплава на основе никелида титана с 50.9 ат. % Ni [12].

Температура отжига, °C	T_R , °C	A_f , °C	A_s , °C	M_s , °C	M_f , °C
Исходный	7	-14	-35	-67	-134
300	34	3	-14	-42	-127
350	39	15	-7	-33	-124
400	41	27	6	-29	-78
450	29	20	3	-30	-77
500	15	10	-1	-29	-69

1.3.1. Влияние старения на деформационные характеристики сплавов на основе никелида титана

Авторами [13] исследовано деформационное поведение образцов сплава на основе никелида титана с повышенным содержанием никеля, подвергнутых старению при 200, 300, 400, 500 и 600 °C 2 часов. Наибольшее восстановление формы наблюдается у образца, подвергнутого старению при 500 °C в течение 2 часов, приблизительно 3%. При других температурах старения уровень восстанавливаемой деформации практически одинаков. Вышеупомянутые явления можно объяснить фазовым превращением и выделением Ti_3Ni_4 в процессе старения [13].



Рисунок 1.11 - Соотношение между восстановленной деформацией и режимами старения [13].

В работах [14,15] исследовали влияние режимов старения на величину остаточной деформации после испытаний на трехточечный изгиб для сплава на основе никелида титана с содержанием Ni 50,8 ат.%. Авторы сообщают о максимальном значении остаточной деформации (рис.1.12) в образцах, термообработанных при 450 °C, что связано с наличием мартенсита. Термическая обработка при других температурах устанавливает сверхупругие свойства материала, так, после термообработки при 550 °C остаточная деформация имеет минимальные значения. Необходимо отметить, что в аустенитном состоянии, где псевдоупругость составляет 5–6 %, разгрузка происходит с выраженным гистерезисом и даже незначительная деформация (<1 %) приводит к появлению остаточной деформации.

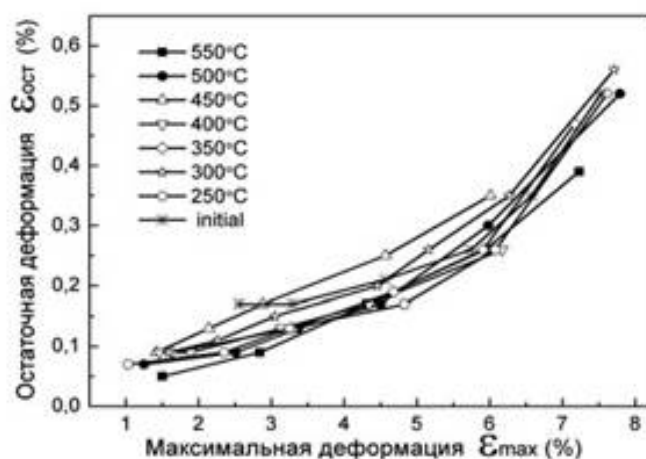


Рисунок 1.12 - Зависимость остаточной деформации проволоки Ti-50,8 ат. % Ni [14].

Стоит также отметить, что наибольшее влияние на свойства стареющих сплавов оказывают частицы Ti_3Ni_4 [8]. Это связано с изменением морфологии частиц Ti_3Ni_4 на разных стадиях старения и возможностью получения различных типов распределения частиц по размерам. На рис. 1.13 [56] приведена зависимость продольных размеров частиц Ti_3Ni_4 от температуры изотермического старения. С повышением температуры старения размеры частиц увеличиваются [8,9,56]. Очевидно, что если крупные кристаллы фазы Ti_3Ni_4 образуются при высоких температурах старения, а дисперсные – при низких, то за счет двухступенчатого старения можно получить бимодальное распределение частиц по размерам. Бимодальное распределение частиц после двухступенчатого старения характеризуется большей однородностью размеров частиц, чем распределение, полученное после старения при непрерывном охлаждении [8,9,56].

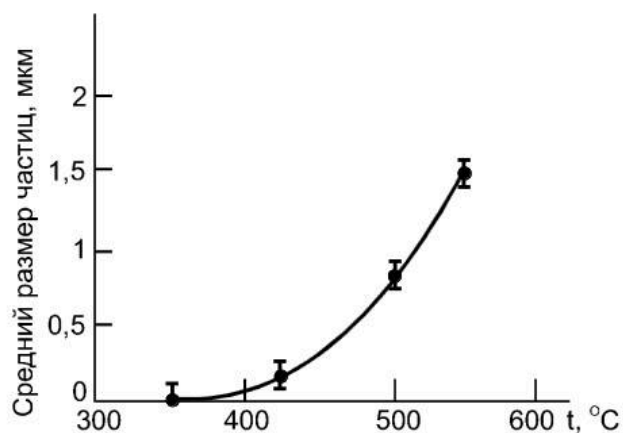


Рисунок 1.13- Зависимость размеров частиц Ti_3Ni_4 от температуры старения в сплаве $Ti_{49}Ni_{51}$, продолжительность старения 5 ч [56].

Таким образом, анализ опубликованных результатов влияния термической обработки на структуру и свойства сплавов на основе никелида титана с повышенным, относительно эквивалентного содержания никеля показал, что сочетание закалки (отжига) и старения материала позволяет в значительных пределах изменять температуры МП и ВФ, а соответственно, и механическое поведение сплавов. Это основано на процессах растворения и выделения богатых никелем интерметаллидных частиц. При обычно реализуемых температурах обработки никелида титана (отжиг / закалка при 600-900 °C, старении при 400-600 °C) времена выдержки (1-2) часа таким соединением является фаза Ti_3Ni_4 , растворение которой при отжиге/закалке приводит к обогащению В2-фазы никелем и снижению температур МП, а выделение при старении – уменьшению в нейтрализации никеля и повышению температур МП. Размеры выделившихся при старении частиц Ti_3Ni_4 определяются в основном температурой обработки, а формирующиеся при этом межфазные напряжения способствуют образованию R-фазы и появлению стадийности реализации прямого и обратного мартенситного превращения.

1.4. Формирование функционально-градиентной структуры в сплавах на основе никелида титана

1.4.1. Методы формирования функционально-градиентных характеристик эффекта никелида титана

В настоящее время большое внимание уделяется созданию и исследованию функционально градиентных материалов [16, 17], у которых в соответствии с геометрией изделия могут изменяться основные характеристики работоспособности. Одним из наиболее перспективных для этих целей материалом являются сплавы на основе никелида титана, обладающие эффектом памяти формы (ЭПФ) и сверхупругости (СУ), свойства которых могут изменяться в широких пределах [17]. Выделяют три метода создания функционально-градиентных материалов на основе никелида титана [16, 17, 18, 19, 21, 22].

Первый, геометрический [17], рис.1.14, основан на формировании неоднородного поля напряжений в изделии путем изменения его сечения или условий приложения нагрузки. Так как свойства ЭПФ во многом зависят от напряженно-деформированного состояния материала его характеристики могут значительно различаться. Однако в этом случае нельзя говорить о функционально-градиентном материале. Хорошо известно, что большинство конструкций, как правило, нагружают по схемам изгиба или кручения [18], для которых также характерно неоднородное напряженно-деформированное состояние по сечению однородного по структуре и свойствам материала. Поэтому говорить в данном случае о «функционально-градиентном материале» представляется неправильным.

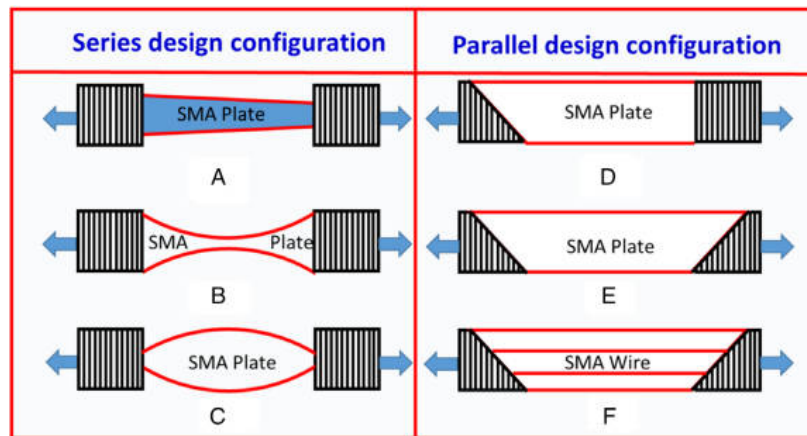


Рис. 1.14. Схема создания функционально-градиентного материала на основе никелида титана за счет изменения геометрии образца [16].

Второй метод использует зависимость свойств ЭПФ никелида титана от его точного химического состава. Легируя поверхность изделия, рис.1.15, например вакуумной ионно-плазменной обработкой, можно изменять функциональные характеристики по сечению изделия [17]. Другой разновидностью этого метода можно считать изменение химического состава порошка при 3D печати изделия [18]. Однако, управлять функциональными характеристиками материала таким методом крайне сложно.

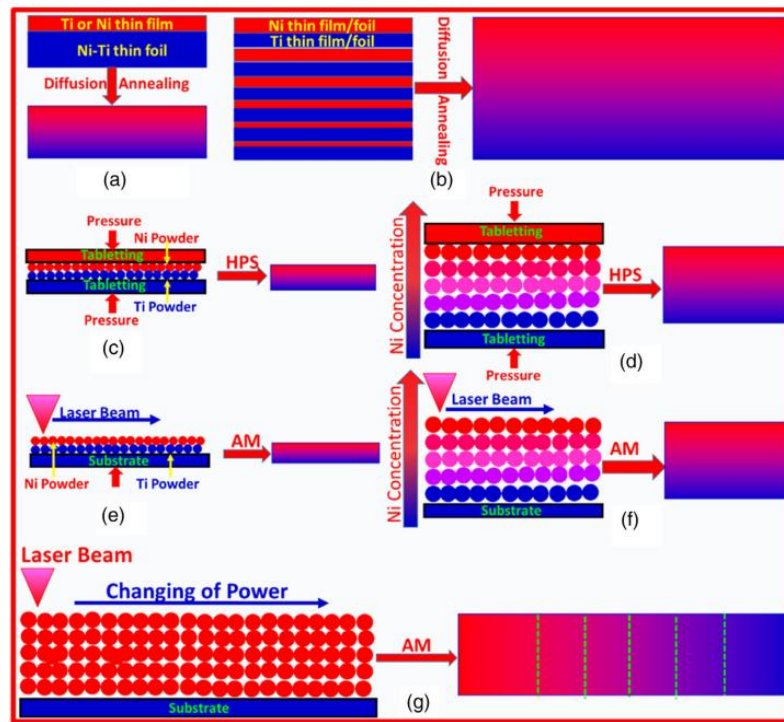


Рис.1.15. Схема создания функционально-градиентной структуры в сплавах на основе никелида титана за счет использования различных методов поверхностного модифицирования [16].

Третий метод основан на сильной зависимости характеристик ЭПФ и сверхупругости никелида титана от структуры, формирующейся в процессе термомеханической и термической обработок изделия [23, 24, 25]. Управление структурой сплавов на основе никелида титана осуществляется за счет деформации полуфабрикатов и изделий при придании им необходимой геометрии, а также в процессе циклического формоизменения при реализации однократного ЭПФ или сверхупругости [25].

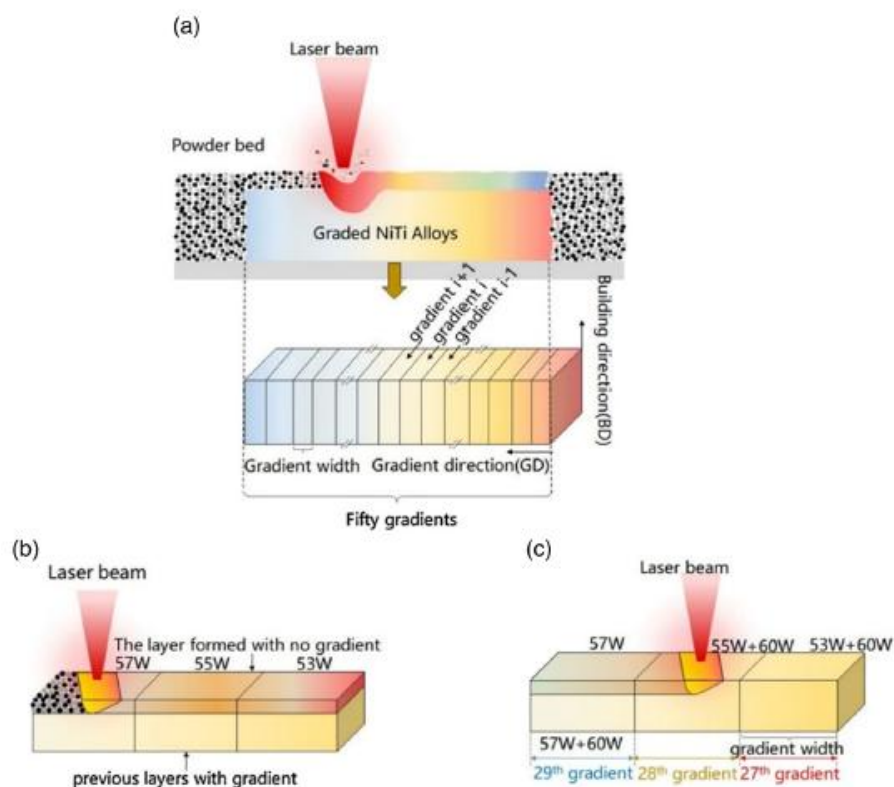


Рисунок 1.16 - Схема локальной термической обработки с использованием лазерного нагрева для создания функционально-градиентной структуры в образцах сплава на основе никелида титана [16].

При термической обработке, включающей закалку или старение в сплавах богатых никелем, по сравнению с эквиатомным составом, происходит растворение или выделение интерметаллидов Ti_3Ni_4 , приводящие к изменению концентрации никеля в матрице (B2-фазе) и, как следствие, температур мартенситного превращения [8,9,11,12].

Локальная термическая обработка может проводиться с помощью скоростного нагрева части изделия пропусканием электрического тока, индукционного или газового нагрева, лазерным или электронным лучами. В этом случае, как правило, применяют относительно высокие температуры нагрева и малые времена выдержки. При использовании печного нагрева обрабатываемая часть изделия помещается в рабочем пространстве печи, а остальная выводится наружу или защищается теплоизоляционным материалом. Это позволяет применять значительные времена выдержки, при

этом температуры обработки лежат в диапазоне 400÷460 °С. Градиент температур будет определяться условиями нагрева и теплофизическими свойствами материала. Коэффициент теплопроводности сплавов на основе никелида титана (таблица 1.2) ниже большинства конструкционных сплавов [27-29], что позволяет получать значительный градиент тепловых полей при локальной термической обработке.

Таблица 1.2. Теплопроводность некоторых металлов и их сплавов.

Материал	Коэффициент теплопроводности при 20 °С, Вт/(м * К)	Источник
Технический алюминий	237	27
Алюминиевый сплав Д16	120	
Технический никель	91	
Сталь 45	79	
Технический титан	22	
Сплавы на основе никелида титана	8-18	28,29

В этом случае можно говорить о «функционально-градиентной структуре» материала.

1.5 . Основные области применения сплавов на основе никелида титана

Поскольку существует множество типов функциональных материалов, как показано на рис. 1.17, материалы с эффектом памяти формы и пьезоэлектрические материалы нашли широкое применение в различных отраслях промышленности. Функциональные материалы в основном демонстрируют изменение формы под воздействием внешних полей, таких как электрические, оптические, тепловые и магнитные. Два важных критерия —

удельная работа и частота — определяют эффективность функциональных материалов для применения в качестве исполнительных механизмов. Сравнение удельной работы и частоты срабатывания функциональных материалов представлено на рис. 1.17 и 1.18. Сплавы с памятью формы ЭПФ обладают наибольшей удельной работой и низкой частотой срабатывания. Магнитострикционные сплавы с памятью формы имеют более высокую частоту срабатывания по сравнению со сплавами с памятью формы. Полимеры с памятью формы имеют более низкую удельную работу и однократность срабатывания [30].



Рисунок 1.17 - Области применения различных умных материалов [30].

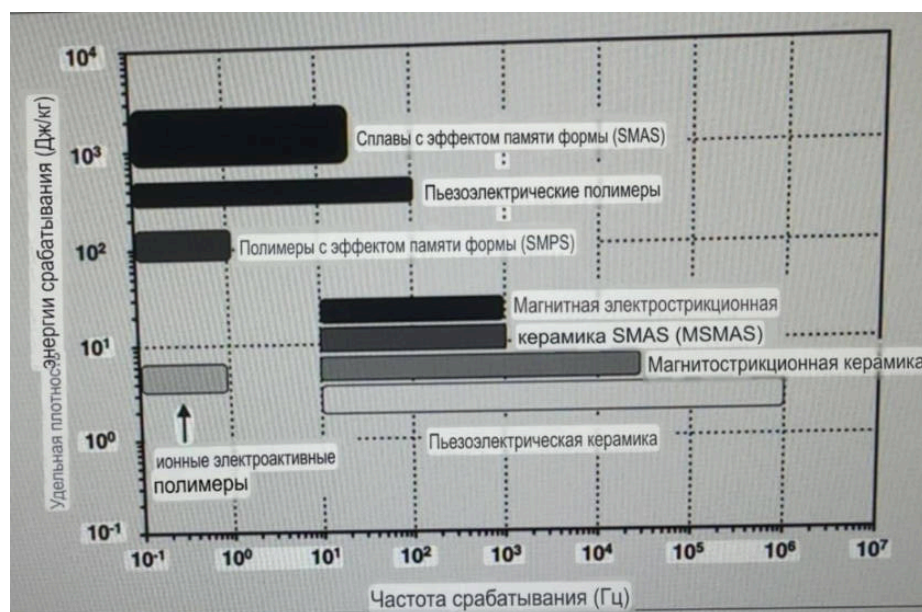


Рисунок 1.18 – Связь удельной работы и частоты срабатывания в зависимости от типа материалов [30].

В таблице 1.3 показано, что материалы ЭПФ способны обеспечить относительно большую выходную работу и деформацию по сравнению с другими функциональными материалами, однако они демонстрируют низкую частотную характеристику [31]. Сплавы систем Ti-Ni, Ti-Ni-Hf, Cu-Al-Ni и Cu-Zn-Al — это некоторые примеры материалов с ЭПФ, используемых для создания высокой силы и деформации, которые являются важными конструктивными параметрами и соображениями для исполнительных устройств [32]. Помимо приложения больших сил для фазового перехода, их жесткость и собственная частота могут быть изменены с помощью термической обработки [33]. Другие важные свойства ЭПФ, которые делают их перспективными кандидатами для применения в приводах, — это низкое энергопотребление, бесшумная работа, простота применения, биосовместимость и высокая коррозионная стойкость благодаря фазовому превращению [33-57].

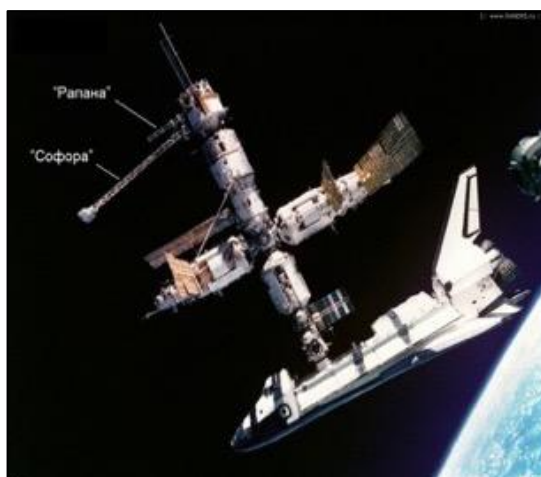
Используя вышеупомянутые свойства сплавов с памятью формы ЭПФ, были разработаны, запатентованы и представлены различные исполнительные

механизмы для промышленных применения в морской нефтегазовой отрасли. Гидравлические аккумуляторы [31], противовыбросовые устройства [30,31] и исполнительные механизмы для скважинных инструментов [32,33] — это лишь некоторые из таких исполнительных механизмов, разработанных на основе ЭПФ.

Таблица.1.3. Свойства различных материалов для [30].

Материал	Работа, (Дж/см ³)	Мощность, (Вт/см ³)
Пьезокерамика	0,035	175
Монокристалл пьезоэлектрически й	2,55	15000
Сплавы с ЭПФ	10	30
Мышцы человека	0,035	0,35

Никелид титана нашел широкое применение в авиакосмической отрасли в качестве элемента ферм «Софора» и «Рапана», рис.1.19, в различного рода исполнительных устройствах таких как пожарный датчик, муфты для сборки трубопроводов [1].



а



б



в



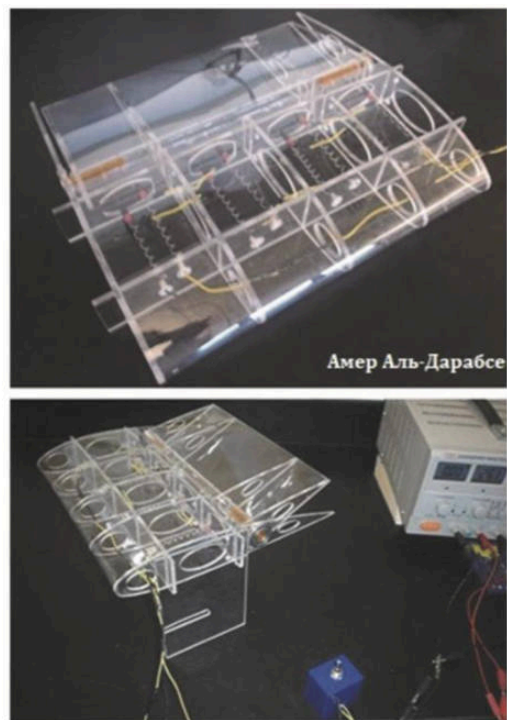
г

Рисунок 1.19. Фрагмент станции Мир, Фермы «Софора» и «Рапана» (а) , фрагмент фермы с рабочим элементом из никелида титана(б) [1], пожарный датчик (в) и муфта для сборки трубопровода (г).

Применения никелида титана в сверхупругом состоянии возможно в качестве материала для создания сверхупругих колес марсохода, позволяющего преодолевать холмистые и острые участки на поверхности Марса, при этом сохраняя целостность сферы колеса и свойства [1], рис.1.20. В работе [58] было установлено, что термомеханические актуаторы из сплава на основе никелида титана могут быть применимы для изменения, геометрии крыла за счет реализации ЭПФ.



а



б

Рисунок 1.20 - Сверхупругое колесо марсохода (а), макет крыла самолета (б) [1,58].

Также одним из применений устройств на основе ЭПФ является скважинный актуатор, поддерживаемый пружинами с ЭПФ [30]. Эта конструкция используется для стабилизации скважинных инструментов и состоит из поршней, раздвижных рычагов и пружин ЭПФ. На рис. 1.21 показано, что актуатор скважинного инструмента имеет два состояния:

пассивное и активное. На определенной глубине глубоководья пружины ЭПФ нагреваются электрическим током, который приводит в движение поршень вниз и раздвигает подвижные рычаги.

При контакте рычагов с внутренней стенкой инструмента возникает реактивная сила. Эта сила помогает инструменту стабилизироваться в процессе. Затем, когда подача тока к пружинам ЭПФ прекращается, пружины смещения заставляют рычаги вернуться в исходное положение [30,33-57]. В некоторых актуаторах, изготовленных из материалов, обладающих ЭПФ, используются механизмы смещения для возврата рычагов в исходное положение.

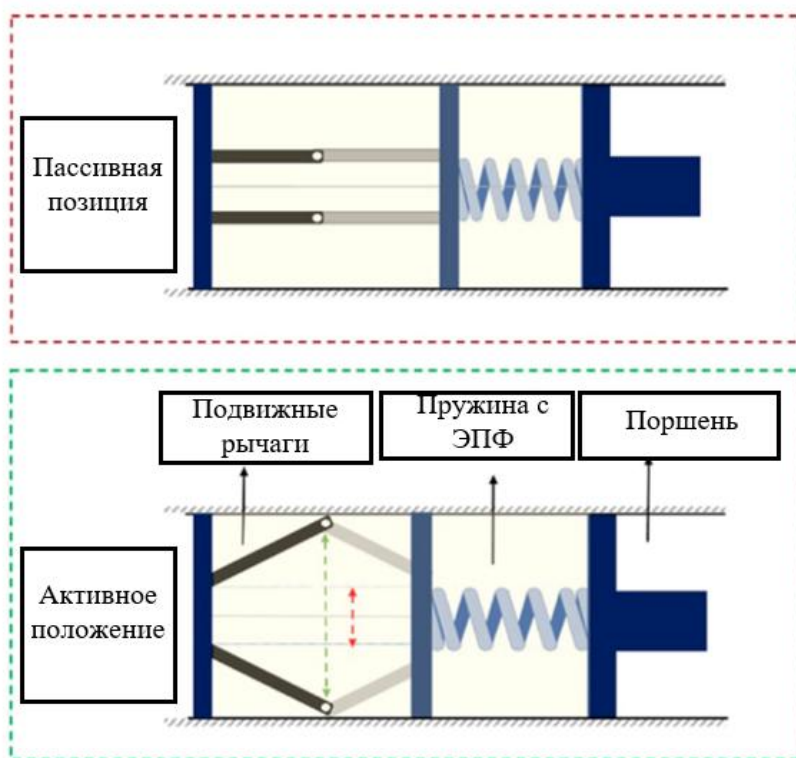


Рис.1.22 - Термомеханический насос, использующий термомеханические актуаторы на основе никелида титана [30].

Также известно [1,59,60], что никелид титана является биосовместимым материалом благодаря наличию на поверхности оксидной пленки TiO_2 , которая защищает ткани человека от выхода ионов токсичных элементов из

имплантатов. По сведениям [1,61,62, 63], что по механическим свойствам сплавы на основе никелида титана обладают комплексом физико-механических свойств, которые близки к костным тканям человека, к примеру, модуль упругости (Юнга) сплава на основе никелида титана примерно 30-50 ГПа [64], а костная ткань имеет значения 15-35 ГПа [64], это делает данный сплав оптимальным для выбора материала для имплантатов. В таблице показаны значения свойств других материалов, используемых в качестве материалов для имплантации [61,64].

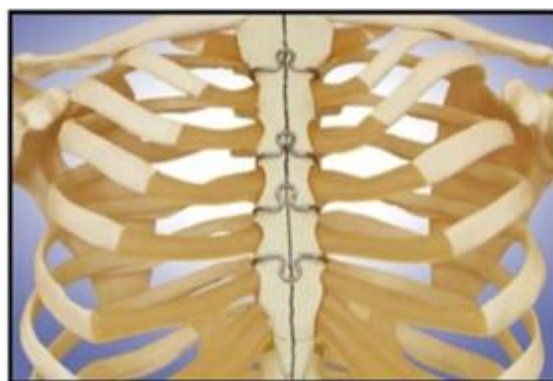
Таблица.1.4. Физико-механические свойства разных материалов [61].

Материал	Плотность, г/см ³	Сопротивление деформации, МПа	Модуль Юнга, ГПа
Костная ткань	1,7-2	188-222	15-35
Никелид титана	6,45	1050	30-50
Нержавеющая сталь	7,95	760	190
Ti-6Al-4V (BT6)	4,43	950	112
Магний	1,74	310	42

Из сплавов на основе никелида титана изготавливают различного рода медицинские изделия: фиксаторы [1], стабилизаторы для позвоночника [66] лигатуру для брекет-систем [1], ортодонтические инструменты, стенты и графты для дилатации сосудов [1,65], рис.1.20.



а



б



в



г

Рисунок 1.20 - Фиксатор для динамической стабилизации позвоночника (а), фиксатор для остеосинтеза грудины (б), стенты (в) и дуги брекет-систем (г) [1].

\

1.6. Особенности работоспособности термомеханических актуаторов

Актуаторы – это устройства, преобразующие управляющий сигнал в полезную работу с помощью исполнительного механизма. Большинство актуаторов является электромеханическими устройствами, которые

характеризуются достаточно большими габаритными размерами и необходимостью электропитания. В актуаторах также могут быть использованы функциональные материалы, обладающие особыми свойствами такими как пьезоэффект, магнитострикция, эффект памяти формы [53,54]. Они способны трансформировать электрическое, магнитное или тепловое воздействие на материал в изменение формы последнего и выполнение им механической работы. Первые два свойства позволяют обеспечить высокую частоту срабатывания актуатора (до 10000 Гц), но обладают низкой удельной мощностью [55]. Сплавы с эффектом памяти формы (ЭПФ) используют в актуаторах с низкой частотой срабатывания (менее 1 Гц), но они при этом могут выполнять более высокую удельную работу по сравнению с пьезокерамиками и магнитострикционными материалами. Это позволяет совместить в минимальной по габаритам конструкции термочувствительный элемент и исполнительный механизм, выполняющие регулирование объекта управления [55].

В настоящее время разработаны и прошли опробование различные конструкции актуаторов на основе ЭПФ. Это автоматические терморегуляторы в системах конденсирования, водоснабжения, термостаты автомобилей, приводы прессов, механизмов изменения профиля крыла и др. [52-56]. Разработаны основные принципы проектирования таких актуаторов [49, 50, 55]. Однако, выбор материала с ЭПФ и технологии его обработки для повышения эффективности работы актуаторов пока до конца не изучены. Так в работах [56, 57] была показана высокая чувствительность температурных, деформационных и силовых характеристик ЭПФ сплавов на основе никелида титана к химическому составу, технологическим схемам, режимам получения слитков, полуфабрикатов и готовых изделий. Поэтому является важным установление связи характеристик работоспособности термомеханических актуаторов (обратимой деформации, развиваемых усилий, удельной работы) с конструкцией и со свойствами ЭПФ материала в

конкретном структурном состоянии (критическими напряжениями и деформациями [55]).

Под действием растяжения или сжатия пружины нагружаются неравномерно с максимальными значениями сдвига на внутренней стороне витков. Параметры диаметра проволоки, средний диаметр намотки и количество витков можно определить, используя определенные предельные значения напряжения и деформации, а также заданные значения усилия и смещения. При проектировании пружины предварительного натяжения максимальный уровень напряжения должен оставаться ниже предела текучести материала. Зависимость смещения от усилия для пружины из сплавов с памятью формы и пружины смещения представлена на рис. 1.25 [59].

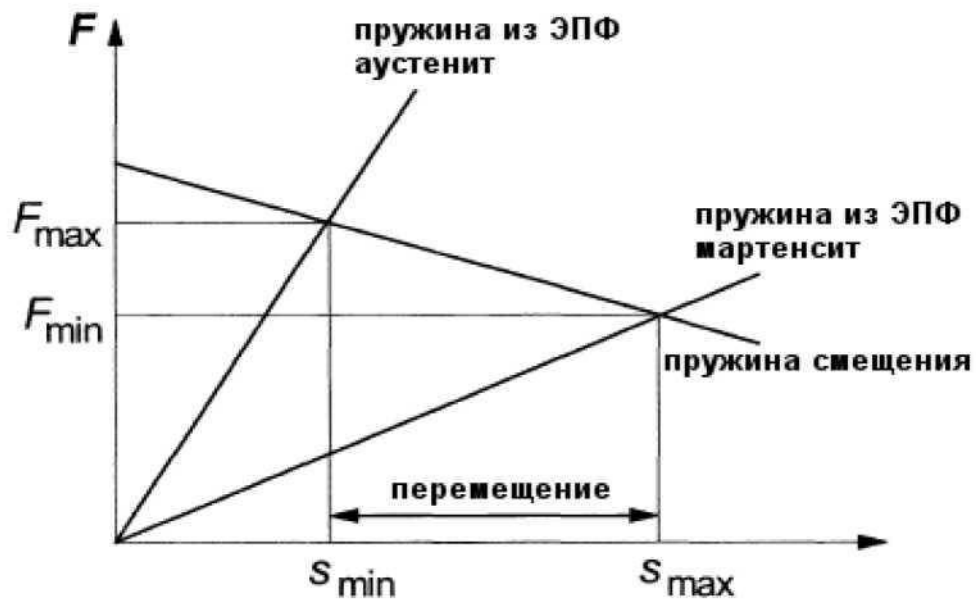


Рисунок 1.25 - Схема зависимости усилия пружин от смещения на основе сплавов с памятью формы в аустенитном и мартенситном состояниях и пружин с предварительным натягом [59].

При рабочих температурах большинства элементов ЭПФ косвенный нагрев и охлаждение происходят в основном за счет теплопроводности и теплообмена. Быстрая теплопроводность требует прямого контакта с очагом воспаления. Например, резисторы очень важны для нагрева. При более высоких температурах их электрическое сопротивление слишком велико, что ограничивает температуру нагрева [68, 69, 70]. Хорошая теплопередача требует значительной теплопередачи и разницы температур. Источники тока прямого нагрева часто используются для пружин из сплава с памятью формы. В этом случае выделяемая тепловая мощность подчиняется закону Джоуля. Время отклика легко оценить по зависимости между напряжением и скоростью протекания реакции, включающей в основном удерживающую теплоемкость и скрытую теплоту превращения. Часто необходимо наблюдать за приводом из сплава с памятью формы. Их легко анализировать благодаря простой геометрии полуфабриката. Однако из-за ограничения геометрии элемента из сплава с памятью формы заданной геометрией полуфабриката возможности его свойств сильно ограничены. У таких элементов, как правило, преобладает неравномерность расхода по количеству, снижение удельной работы и максимально возможное количество циклов выброса.

Приводы ЭПФ основаны на одностороннем эффекте. Этот эффект можно использовать для создания движения и/или силы. Необходимый нагрев происходит либо косвенно за счет изменения температуры окружающей среды, либо непосредственно за счет электрического нагрева элемента ЭПФ.

Термомеханические приводы реагируют на изменения температуры окружающей среды и поэтому могут работать как датчики температуры и приводы. Приводы с электрообогревом выполняют определенные функции при температуре окружающей среды ниже M_n , которая может регулироваться мощностью нагрева. Функции сплавов ЭПФ также могут быть одинарными или множественными. Эта универсальность позволяет создавать

интеллектуальные решения с чрезвычайно компактными конструкциями [71,72].

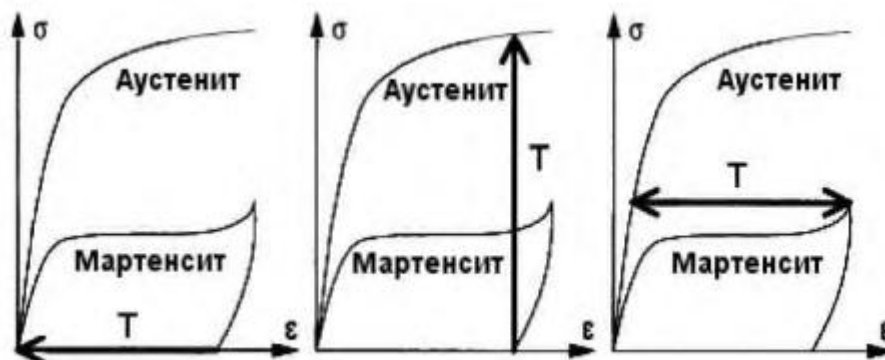


Рисунок 1.26 – Основные схемы электроприводов с ЭПФ в координатах «Деформация-напряжения»: а) свободное восстановление, б) восстановление в состоянии неволи, в) выполнение работы в постоянной продолжительности сопротивления [72].

Как показано на рис. 1.26, функции термомеханических приводов обычно делят на три категории в зависимости от режима нагрузки [71,72]:

а) Свободное восстановление без внешнего напряжения: деформированный элемент ЭПФ восстанавливает свою первоначальную форму при нагреве выше конечной аустенитной температуры.

Дальнейшие изменения температуры не вызывают заметных изменений формы. б) ограниченное ограничение: если деформированный элемент ЭПФ не может изменить форму при нагреве выше конечной температуры аустенита, будет генерироваться большая сила. Этот принцип успешно применяется к термомеханическим соединениям (муфтам или электрическим соединителям). Совершение работы: Если элемент ЭПФ преодолевает внешнее сопротивление при нагреве выше температуры окончания аустенитного превращения, он движется и совершает работу. При остывании сила реакции со стороны

вытеснителя заставляет форму элемента возвращаться вместе с ЭПФ в исходное положение. Таким образом, повторный нагрев и охлаждение создают периодические рабочие циклы.

На рис. 1.26 (с) показано возвращение деформации при постоянном сопротивлении, в результате чего напряжение остается неизменным. В зависимости от выбора механизма движения в зоне натяжения могут быть достигнуты и другие линии движения. Принцип работы с внешним смещающим механизмом используется в большинстве термомеханических приводов. Исключение составляют приводы, основанные на реципрокном (обратимом) эффекте. Однако преодоление двустороннего эффекта является сложной задачей. При этом величина этого эффекта невелика, редко превышает 1% [73].

На рисунке 1.27 показаны примеры различных схем восстановления деформации с использованием проволочного волочения [74]. Как показано в случае (а), вес создает постоянную силу реакции. Другой распространенной схемой является пружина смещения (b). При использовании второго натянутого провода с противоположным направлением срабатывания получается противоположный возврат (с). При этом противоположные элементы работают по очереди. Без активации реакционные элементы находятся в мартенситном состоянии и представляют собой мягкий подвижный элемент, который легко деформируется без особых усилий. Поэтому встречно-реверсивная схема позволяет добиться больших реверсивных перемещений механизмов. Случай уменьшения силы реакции для увеличения достижимой деформации обеспечивает более сложное изменение формы элемента ЭПФ (r).

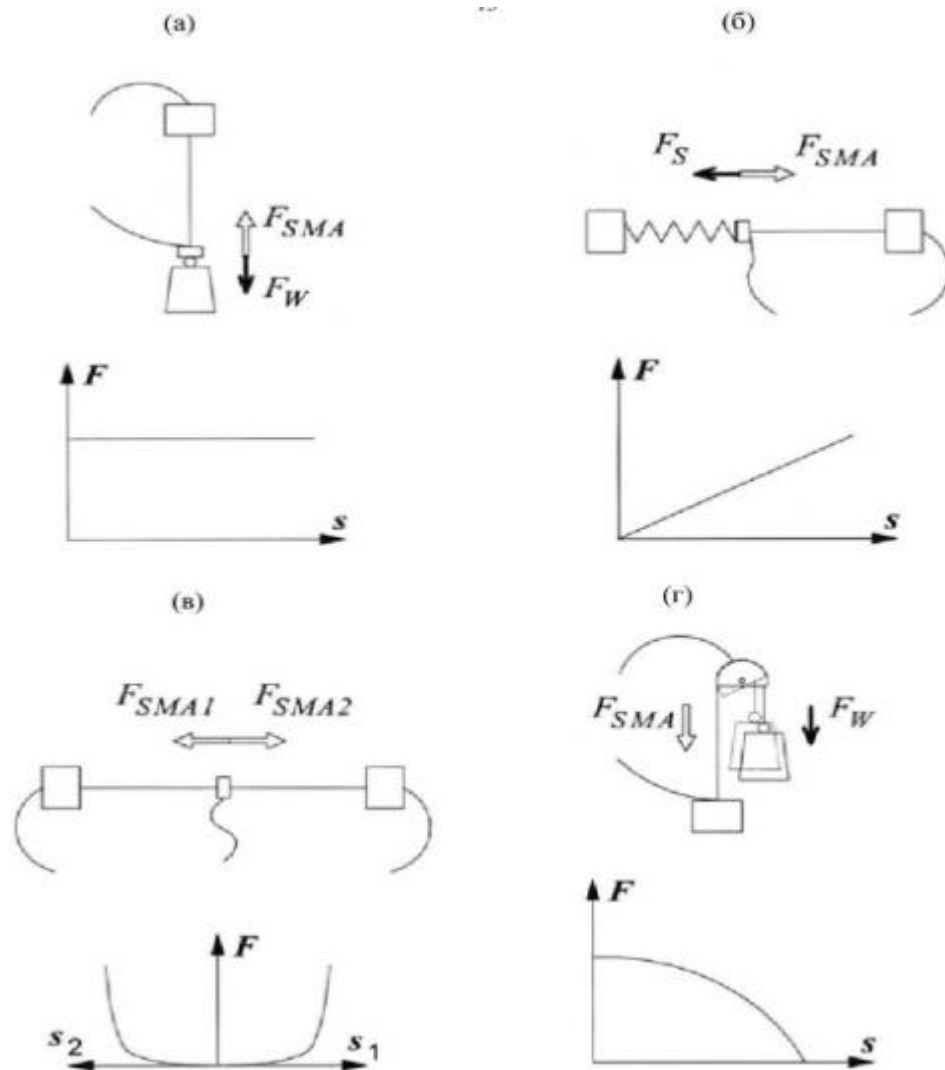


Рис. 6 Различные схемы формирования проволоки с ЭПФ на растяжение.

Рисунок 1.27 – Различные схемы формирования проволоки с ЭПФ на растяжение [74].

Проектирование термомеханических приводов обычно начинают с выбора полуфабрикатов на основе сплавов с памятью формы, к которым в настоящее время относятся трубы, цилиндры, проволоки, пружины и пластины (листы). Определение геометрии в основном ограничивается оптимизацией размеров полуфабриката. Расчетные формулы для линейных упругих пружин можно использовать для расчета пружины растяжения или сжатия. Это приводит к линейной зависимости напряжения сдвига от напряжения сдвига для аустенитного и мартенситного состояний. В

мартенситном состоянии линейное поведение является лишь грубым приближением. Однако при введении «эффективного» модуля для данного состояния это приближение имеет допустимую погрешность. Точные свойства пружины обычно определяют опытным путем [75]. Под действием растяжения или сжатия пружины нагружаются неравномерно с максимальными значениями сдвига на внутренней стороне витков. Параметры диаметра проволоки, средний диаметр намотки и количество витков можно определить, используя определенные предельные значения напряжения и деформации, а также заданные значения усилия и смещения. При проектировании пружины предварительного натяжения максимальный уровень напряжения должен оставаться ниже предела текучести материала. Зависимость смещения от усилия для пружины из сплавов с памятью формы и пружины смещения, см. рис. 1.25 [59,67]

1.7. Заключение по литературному обзору и постановка цели и задач исследования

Никелид титана – упорядоченный по типу CsCl интерметаллид, который обладает эффектом памяти формы. Сплавы на основе никелида титана применяются в различных областях науки и техники, а также в медицине в качестве различных исполнительных устройств.

Свойства сплавов на основе никелида титана являются структурно чувствительными к термической обработке, поэтому становится возможным менять режимы обработки, влияя на функциональные характеристики материала. Расширить области его применения возможно за счет создания функционально-градиентной структуры материала, обеспечивающей управляемое изменение. Поиск новых режимов термической обработки сплавов на основе никелида титана является вполне актуальной задачей. В частности, оценка перспективности применения локальной термической обработки для создания функционально-градиентной структуры материала весьма обоснована, поскольку может обеспечить требуемое изменение свойств ЭПФ материала и характеристик работоспособности изделий.

Цель диссертационной работы состояла в исследовании возможности применения локальной термической обработки для формирования функционально-градиентной структуры в сплавах на основе никелида титана для повышения удельных характеристик работоспособности термомеханических конструкций.

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

1. Исследовать влияние схемы и режимов термической обработки на характеристики ЭПФ сплава на основе никелида титана с повышенным, относительно эквиатомного, содержания никеля.

2. Определить влияние схемы и режимов локальной термической обработки на формирование структуры и свойств ЭПФ сплава на основе никелида титана.
3. Исследовать влияние условий эксплуатации (предварительной деформации и термофиксации) на характеристики работоспособности макетов актуаторов с рабочими элементами и элементами смещения из сплава на основе никелида титана, в том числе с функционально-градиентной структурой.
4. Разработать рекомендации по проектированию и технологии изготовления термомеханических актуаторов из никелида титана с функционально-градиентной структурой.

ГЛАВА II. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

2.1. Объекты исследования

В качестве объекта исследования использовали горячекатанный лист сплава на основе никелида титана с 55,6 масс% Ni, удовлетворяющий ASTM F2005–05(2015) [76].

А также в качестве объекта исследования использовалась проволока диаметром 1,7 мм из сплава на основе никелида титана состава Ti-55,8 % Ni по массе. Этот сплав с повышенным, относительно эквивалентного состава, содержанием никеля, является стареющим с возможностью выделения при температурах 400-500°C богатых никелем частиц Ti_3Ni_4 , Ti_2Ni_3 [7]. Это приводит к изменению состава В2-фазы и, возможности варьирования температурами ее перехода в мартенсит в достаточно широком интервале ($A_c \sim -30 \div +50$ °C) и обеспечивает повышение напряжений скольжения дислокаций (дисперсионное упрочнение), а также критических напряжений и деформаций, определяющих условия полного восстановления наведенной деформации.

Из листа толщиной 2 мм вырезали образцы 2x110x2 мм, рис.2.1, для определения характеристик ЭПФ, согласно ASTM F2082/F2082M–16 [4]: температурных и деформационных при испытаниях на трехточечный изгиб.

Образцы в течение одного часа отжигали в вакууме в печи ВЕГА 3 М и ВЕГА-1М при температуре 700 °C. Остальные образцы оставались в исходном горячекатанном состоянии. Часть образцов была подвергнута старению в камерной печи СНОЛ диапазоне температур 370÷550 °C со временем выдержки от 5 до 120 минут. Контроль температур при термической обработке проводили с помощью контрольной термопары.

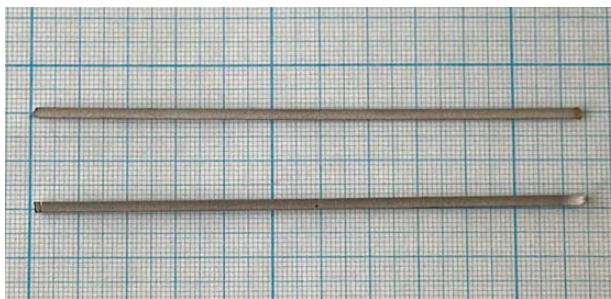


Рисунок 2.1 - Внешний вид образцов сплава на основе никелида титана с 55,6 масс. % Ni для определения характеристик ЭПФ.

Были также вырезаны образцы 8x180x2 мм, рис.2.2, для создания функционально-градиентной структуры материала на основе никелида титана методами локальной термической обработки, которые с помощью лазера маркировали по длине.

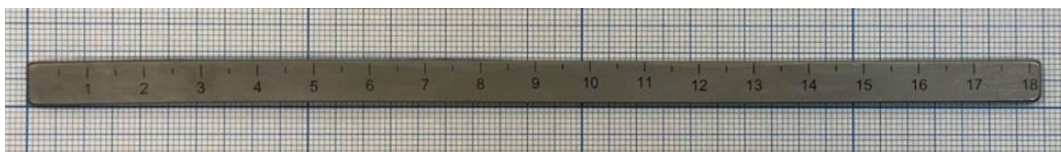


Рисунок 2.2 - Внешний вид образцов для создания функционально – градиентного материала на основе никелида титана с 55,6 масс.% Ni.

Локальную термическую обработку полос производили двумя способами, рис.2.3: в первом – предварительно отожженные в вакууме при 700 °С в течение 1 часа полосы через технологическое отверстие в дверце камерной печи (отверстие для контрольной термопары) вводили в рабочее пространство на длину 60 мм. Другой конец полосы располагается снаружи печи. Старение проводили по двухступенчатому режиму 520 °С, 2 часа, затем старили при 460 °С еще в течение 2 часов, который по результатам ранее

проведенных исследований обеспечивает наиболее высокие температуры восстановления формы [77].

Во втором случае пластины после вакуумного отжига целиком подвергали двухступенчатому старению $520\text{ }^{\circ}\text{C}$, 2 часа + $460\text{ }^{\circ}\text{C}$, 2 часа. После этого один из концов пластин длиной 60 мм нагревали газовой горелкой в течение 1 минуты. В процессе нагрева газовой горелкой ее перемещали вдоль обрабатываемого участка так, чтобы обеспечивать ее равномерное вишневое свечение ($550\text{--}600\text{ }^{\circ}\text{C}$).

К полосам в обоих случаях крепили хромель-алюмелевые термопары (из проволоки диаметром 0,5 мм) на различном расстоянии от обрабатываемого конца и регистрировали показания изменения тепловых полей во времени с помощью программного пакета Lab View 7.1, подключенного к термопарам.

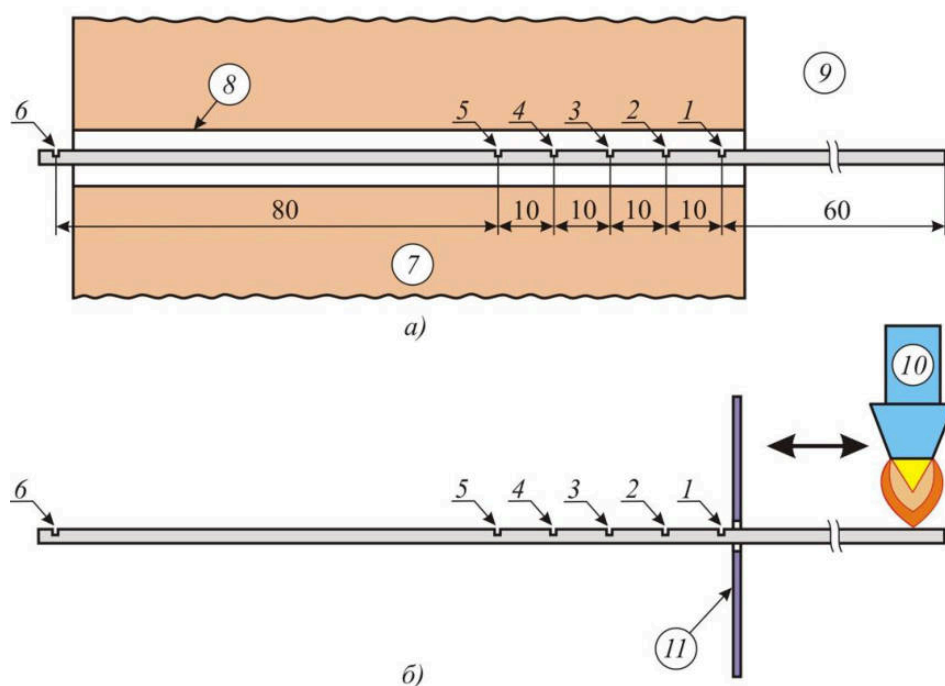


Рисунок 2.3 - Схемы локальной термической обработок: при печном (а) и с помощью газовой горелки (б).

После старения образцы подвергали галтовке в полимерных чипсах и электрохимической полировке для удаления нагарованного слоя.

Из проволоки при нормальной температуре были навиты на цилиндрическую оснастку диаметром 5 и 12 мм пружины с количеством витков от 7 до 14, которые термофиксировали при 550 °С, 1 час. Затем при разогреве с помощью газовой горелки до температур 550-600 °С, концы пружин загибали в крюки (зацепы), рис. 2.4.

Финишная обработка включала галтование в керамических и полимерных чипсах для удаления окисленных слоев и электрохимическую полировку поверхности.



Рисунок 2.4 - Внешний вид образцов пружинных актуаторов диаметром 10 мм.

Локальную термическую обработку пружинных образцов актуаторов проводили с помощью газовой горелки. Часть образца, включающая от 2 до 7 витков, была отделена от нагреваемой части стальным экраном.

2.2. Методы исследования

Микроструктуру изучали на оптическом микроскопе AXIO Observer и лазерном Olympus Lext 3100 в конфокальном режиме с 3D-сканированием.

Исследования проводили после электрохимической полировки и травления в растворе плавиковой (2 %) и азотной (4 %) кислот. Рентгеноструктурный анализ проводили на дифрактометре ДРОН-7 в фильтрованном медном K_{α} излучении. Перед рентгеновскими исследованиями образцы после удаления окислов шлифованием дополнительно травили для снятия наклепанного слоя в смеси плавиковой (25 %) и азотной (75 %) кислот. Также определение структуры проводили с помощью электронного микроскопа Jem2100C.

Температурные характеристики определяли с помощью дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) на приборе Netzch в диапазоне температур от до со скоростью нагрева и охлаждения 10 °С/мин, согласно ASTM F2004–16 [5].

Определение характеристик ЭПФ проводили двумя способами. В первом контрольные образцы деформировали изгибом при -10 °С путем их обкатки вокруг цилиндра, диаметр которого обеспечивал на поверхности образцов наведенную (полную) степень деформации, равную 2 %. После этого измеряли остаточную кривизну после разгрузки, нагревом в жидкостном (водяном) термостате фиксировали изменение кривизны образца со скоростью 1 °С/мин. По второму способу образцы деформировали при комнатной температуре по схеме трехточечного изгиба с базой 30 мм, и пуансоном диаметром 3 мм на установке Tira Test 2300, рис. 2.5. Максимальную величину прогиба подбирали так, чтобы она отвечала величине деформации поверхностных слоев на 2 %.

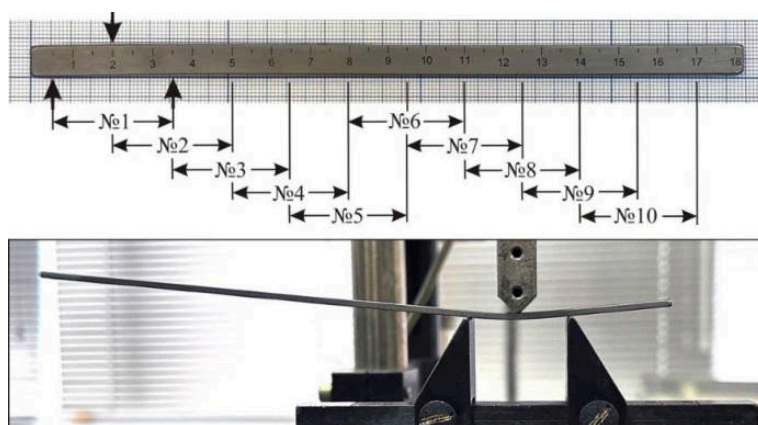


Рисунок 2.5 - Схема испытаний исследуемых образцов на трехточечный изгиб.

Первый способ позволял определять величину и температуру формоизменения образцов с достаточно высокой точностью ($\Delta \varepsilon = \pm 0,10\%$, $\Delta T = \pm 1,5^\circ \text{C}$). Второй при меньшей точности ($\Delta \varepsilon = \pm 0,15\%$, $\Delta T = \pm 3^\circ \text{C}$) делал возможным определять изменение характеристик ЭПФ по длине образца (± 5 мм).

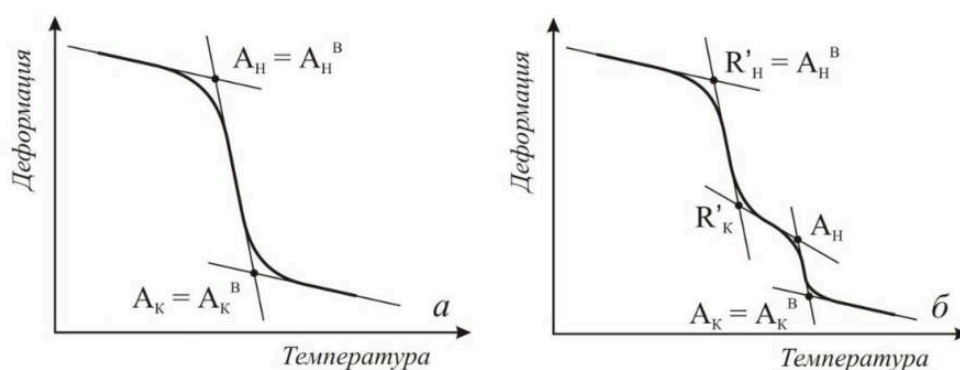


Рисунок 2.6 - Метод определения температур начала (A_H^B) и конца (A_K^B) восстановления формы при нагреве после предварительной деформации образца, а также температур обратного мартенситного превращения (R'_H , R'_K) по [ASTM F2082 – 15] при одностадийном (а), двух-стадийном (б) превращении [1,2].

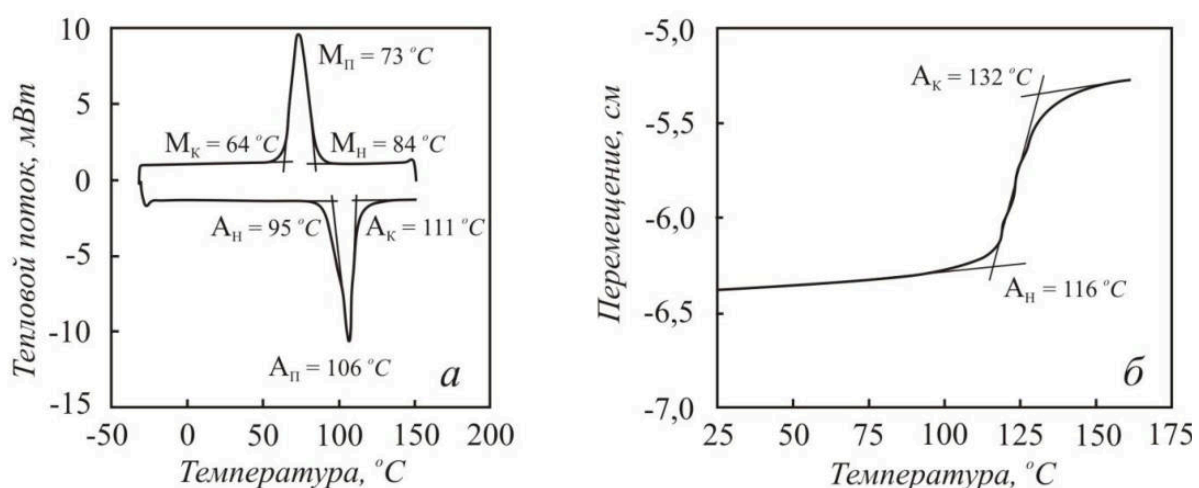


Рисунок 2.7 - Результаты определения характеристических температур мартенситного превращения в сплаве на основе никелида титана эквиатомного состава, производство фирмы ATI Nitinol™ (США), методами ДСК (а), ИСВ (б) [1,2].

При деформации на трехточечный изгиб также определяли механическое поведение образцов и рассчитывали их жесткость (K), как отношение максимальной нагрузки к максимальному прогибу, то есть при 2 % наведенной деформации в поверхностных слоях образца. Эту величину можно назвать условной или упругопластической жесткостью, поскольку она отвечает нелинейному участку нагружения образца (сверхупругому или упругопластическому), но позволяет оценить характеристики работоспособности функциональных конструкций из сплавов на основе никелида титана.

Прямые отрезки проволоки испытывали на кручение в установке обратного крутильного маятника при температурах $20 \div 100\text{ }^{\circ}\text{C}$. По результатам эксперимента определяли механическое поведение образцов, температурные зависимости предела текучести ($\tau^{0,3}$) критических напряжений ($\tau_{кр}^{0,3}$) и деформаций ($\gamma_{кр}^{0,3}$) [78]. Условные касательные напряжения (τ) и

сдвиговые деформации (γ), возникающие на внешней поверхности при кручении проволочных образцов, оценивали согласно ГОСТ 3565-80 по формулам:

$$\tau = \frac{16 M_{кр}}{\pi d^3}, \quad (1)$$

$$\gamma = \frac{\varphi d}{2 l}, \quad (2)$$

где $M_{кр}$ – крутящий момент, φ – угол закручивания, d – диаметр проволочного образца, l – рабочая длина образца (70 мм).

Условные касательные напряжения (τ) и сдвиговые деформации (γ), возникающие на внешней поверхности пружин при их испытаниях, оценивали по формулам [73]:

$$\tau = \frac{8 P D}{\pi d^3} \left(\frac{4C-1}{4C-4} + \frac{0,615}{C} \right), \quad (4)$$

$$\gamma = \frac{\Delta L d}{\pi n D^2}, \quad (5)$$

где P – внешняя растягивавшая нагрузка, D – средний диаметр пружины, d – диаметр проволоки, из которой изготовлена пружина, C – индекс пружины: $C = D/d$, ΔL – удлинение пружины, n – число рабочих витков пружины.

Макеты актуаторов испытывали по двум схемам, имитирующим основные условия работы подобных конструкций с ЭПФ: при постоянном и переменном противодействии, рис. 2.7. . Пружины нагревали потоком теплого воздуха (при постоянном противодействии) или в водяном термостате (при переменном противодействии).

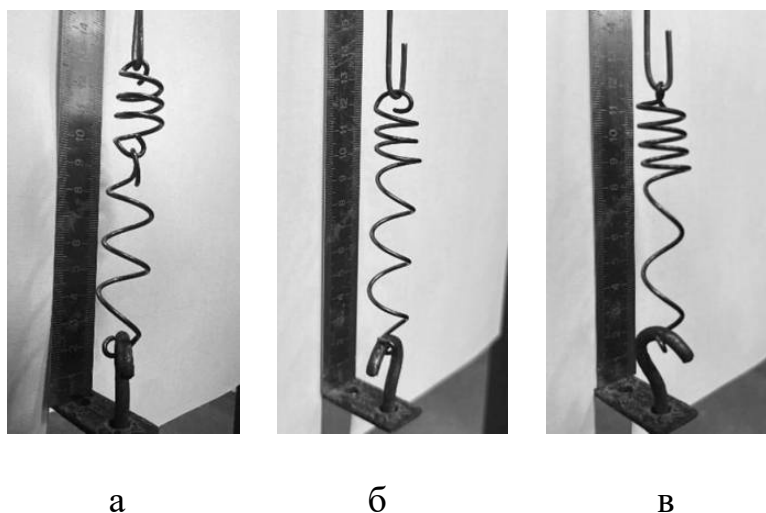


Рис. 2.7 - Макеты пружинных актуаторов из никелида титана в различном структурном состоянии: а - сцепка из отожженной и состаренной пружин; б и в – пружины с функционально-градиентной структурой «1:1» и «1:2», соответственно.

В процессе нагрева регистрировали изменение длины пружины (ΔL), по которому рассчитывали деформацию материала (γ) при температурах 20 (γ_{20}), 70 °C (γ_{70}). Кроме того, определяли невосстановленную деформацию ($\gamma_{\text{нв.}}$) после нагрева до высоких температур в свободном состоянии и обратимую деформацию ($\gamma_{\text{об}}$) как разность γ_{20} и γ_{70} .

Изменение усилия (P) и изменение длины пружины в процессе цикла нагрева и охлаждения в диапазоне температур 20÷70 °C рассчитывали удельную работу (a_y^B) материала актуаторов, отнесенную к единице объема (V) пружины. В некоторых случаях проводили термоциклирование, повторяя нагрев до высоких температур и охлаждение до начальной температуры до 10 раз.

Результаты экспериментов подвергали обработке методами математической статистики для определения абсолютной и относительной погрешности, таблица 2.1.

Таблица 2.1. Абсолютная и относительная ошибки эксперимента.

Измеряемая величина	Условное обозначение	Абсолютная ошибка	Относительная ошибка, %
Объемная доля фаз, %	I_i	–	5
Температура нагрева при термообработке	t_n	5°C	–
Температура восстановления формы	A_n^B, A_k^B	1°C	–
Размер структурных составляющих	–	–	0,01 мкм
Полуширина дифракционного максимума	B_i	$2 \cdot 10^{-4}$ рад	–
Наведенная деформация	γ_n	0,2%	–
Упругая деформация	γ_y	0,2%	–
Остаточная деформация	$\gamma_{ост}$	0,2%	–
Восстановленная деформация	γ_B	0,2%	–
Невосстановленная деформация	$\gamma_{нв}$	0,2%	–
Силовые характеристики	F	2 Н	–
Работа	A	0,02 Дж	–
Удельная работа	a_y	0,01 МДж/м ³	–
Жёсткость	c	0,01 Н/мм	–

ГЛАВА III. ВЛИЯНИЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ НА ФАЗОВЫЙ СОСТАВ, СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА ЭПФ СПЛАВА Ti-55,6 % Ni

3.1. Влияние скорости охлаждения от 700 °С температурно-временных условий на фазовый состав, структуру и свойства сплава Ti-55,6 % Ni

На первом этапе работы изучали структуру и свойства исследованного сплава после выдержки при 700 °С в течение одного часа. Охлаждение образцов проводили в разных средах: в воде, на воздухе, между блоками шамотного кирпича, в вакуумной печи ВЕГА-1М и ВЕГА-3М вместе с печью СНОЛ с воздушной атмосферой. Скорость охлаждения определяли с помощью соединенной с образцом термопары на быстродействующем осциллографе. В качестве температурного интервала измерения скорости охлаждения был выбран диапазон 600-400 °С, в котором максимальна скорость диффузионного распада высокотемпературной В2-фазы [8,9,10,11,12]. В результате эксперимента чередование скоростей охлаждения было следующим: 100; 8; 0,4; 0,1; 0,06 0,03 °С/с, соответственно упомянутым выше средам охлаждения. Различие в скоростях охлаждения в вакуумных печах связано с размерами их рабочего пространства. Поэтому в печи ВЕГА-1М она была выше (0,1 °С/сек), чем в печи ВЕГА-3М (0,06 °С/сек).

Металлографический и рентгеноструктурный анализ образцов, рис_3.1-3.2, показал, что во всех случаях структура представлена равноосными зернами В2-фазы размером 25 ± 5 мкм, по границам и телу которых располагаются равноосные частицы второй фазы, имеющие в основном строчечный характер выделений. В некоторых случаях на фоне зерен В2-фазы проявляется рельеф в виде параллельных пластин или треугольных самоакамодированных групп (см. рис. 3.1 г). Необходимо отметить, что эти пластины образуются вдоль прямых линий, пересекающих несколько зерен, в каждом из которых меняется ориентация этих пластин..

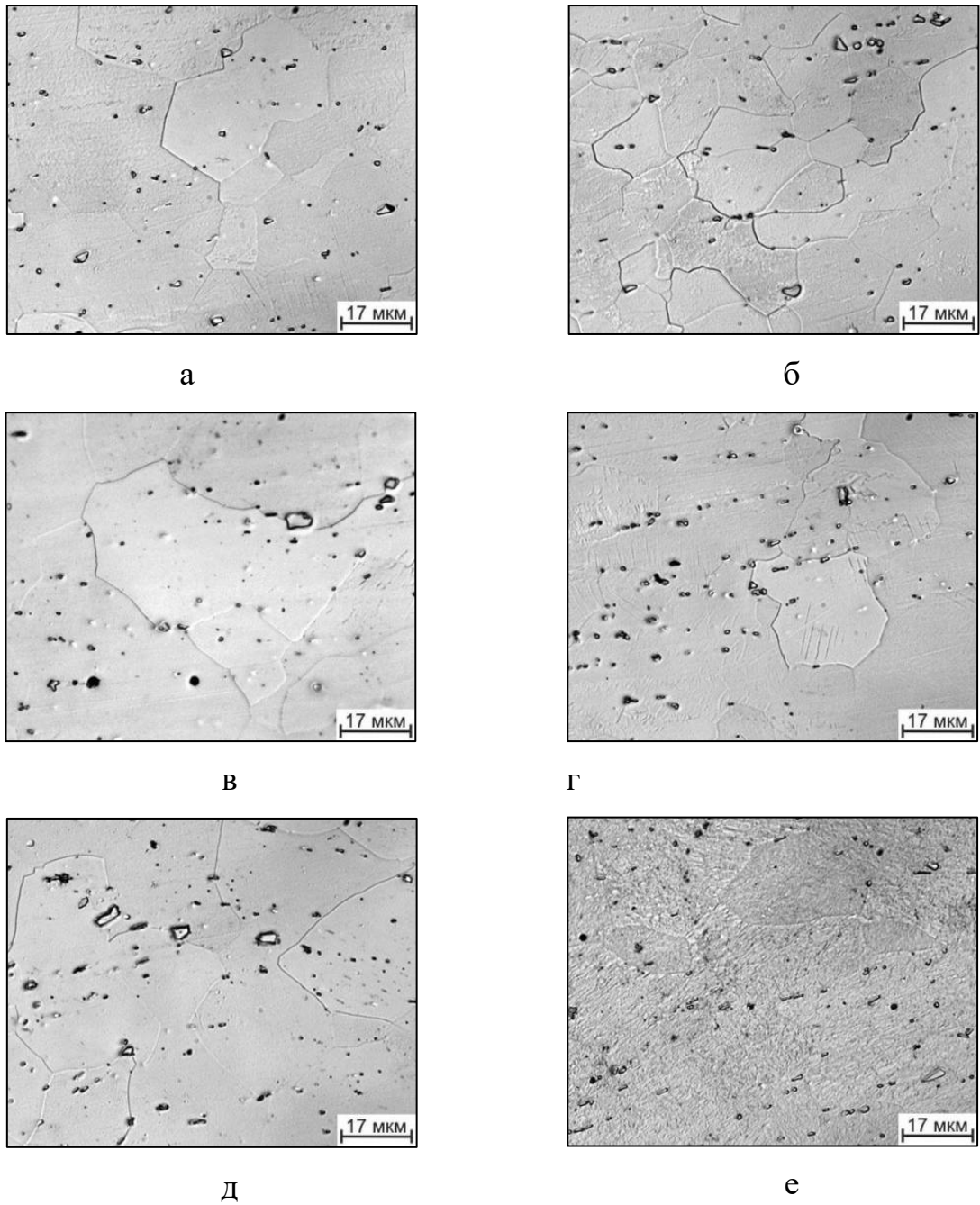


Рисунок 3.1 - Микроструктура образцов, охлажденных от 700 °С в разных средах: а – исходное состояние, б -в воде, в – охлаждение в вакуумной печи ВЕГА 3М, г – на воздухе, е- между блоками кирпича, д – в печи СНОЛ (световой микроскоп).

Можно предположить, что такие образования представляют собой мартенситные кристаллы, образующиеся при подготовке образцов, включающей шлифование для удаления окисленного слоя и выравнивания

поверхности. В том случае, если после шлифовки образца следует электрополировка с частичным растворением наклепанного слоя, то объемная доля мартенситных пластин значительно снижается по сравнению с механической полировкой. Наличие таких артефактов необходимо учитывать при анализе структуры образцов.

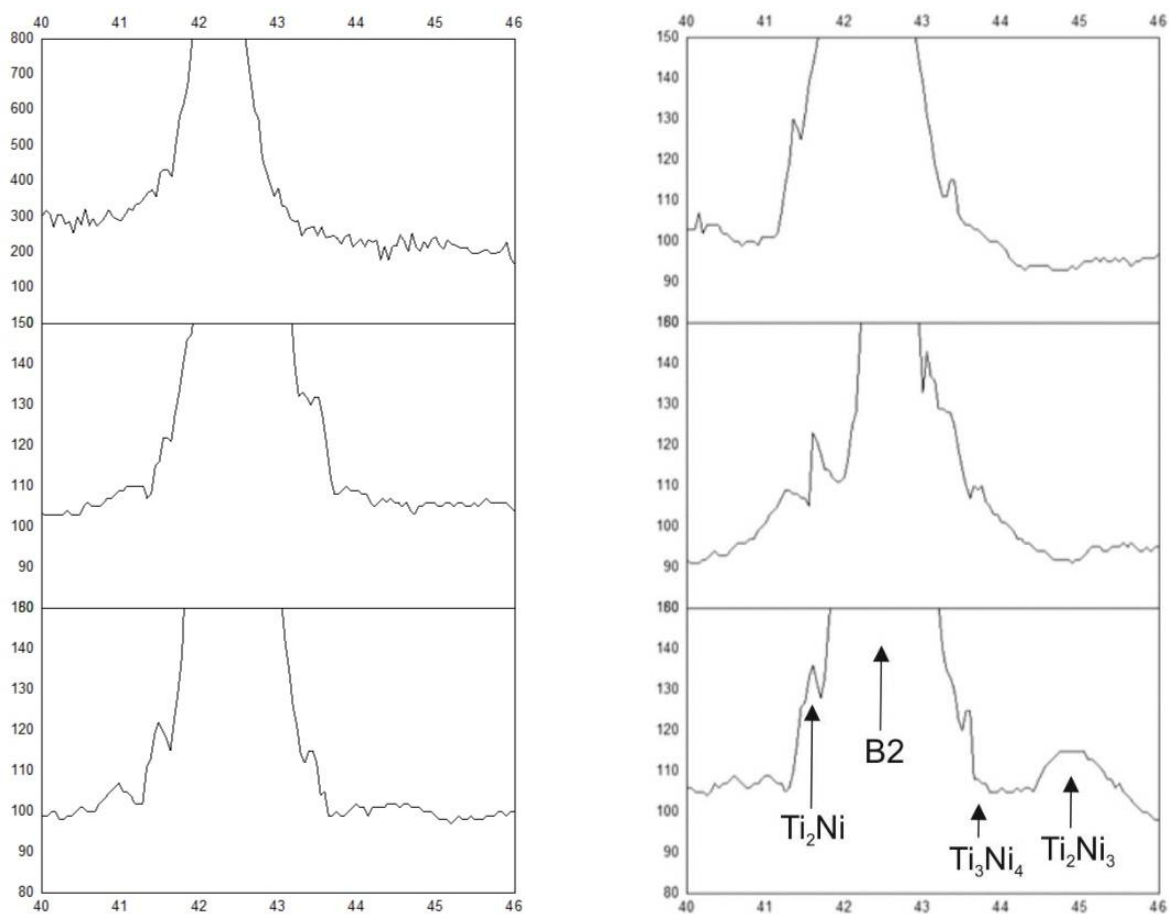


Рисунок 3.2 - Участки дифрактограмм образцов, охлажденных от 700 °С с разной скоростью: а – исходное состояние, д – в вакуумной печи ВЕГА-3М, б – в воде, в – на воздухе, е – в печи СНОЛ, г -между блоков шамотного кирпича. Температура съемки 20 °С.

Принципиальное структурное различие наблюдается только для образцов, охлажденных со скоростью 0,03 °С/с. В этом случае зерна В2 демонстрируют высокую травимость и рельеф, характерный для гомогенного

образования мелкодисперсных частиц. Кроме того, дифракционные картины показывают следы отражений от фаз Ti_3Ni_4 и Ti_2Ni_3 .

Структурные особенности образцов, охлажденных с $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ с различной скоростью, также отражаются в их характеристиках памяти формы. Так, образцы, охлажденные со скоростью $0,1\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{с}$ и выше, демонстрируют при температуре $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ полностью сверхупругое поведение при $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ (рис. 3.3).

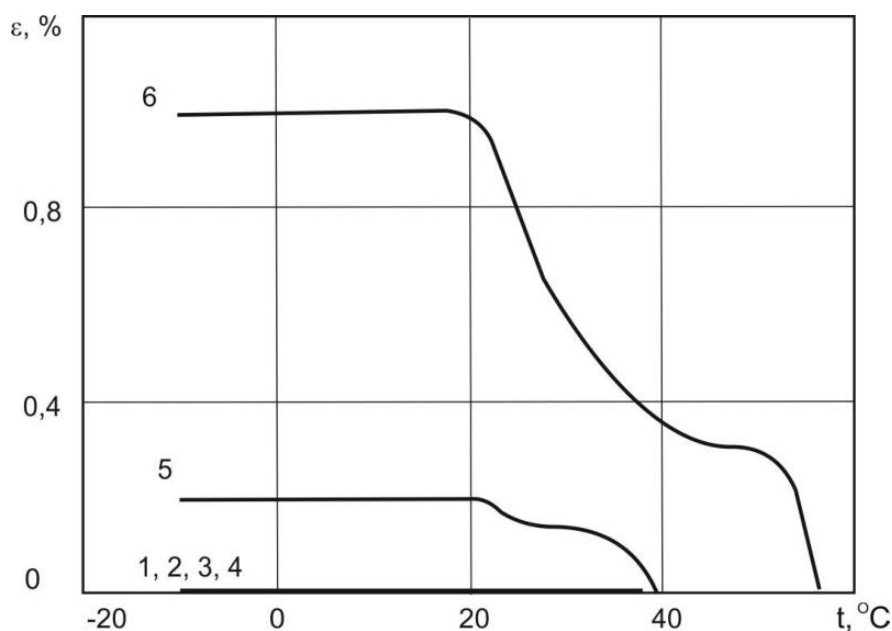


Рисунок 3.3 - Изменение текущей остаточной деформации образцов в исходном состоянии (1), и охлажденных с 700°C в воде (2), на воздухе (3), между блоками шамота (4), в вакуумной печи ВЕГА-3М (5), и с печью электросопротивления (6).

После охлаждения со скоростью $0,06\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{с}$ при $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ наблюдается незначительное накопление остаточной деформации, которая восстанавливается при последующем нагреве.

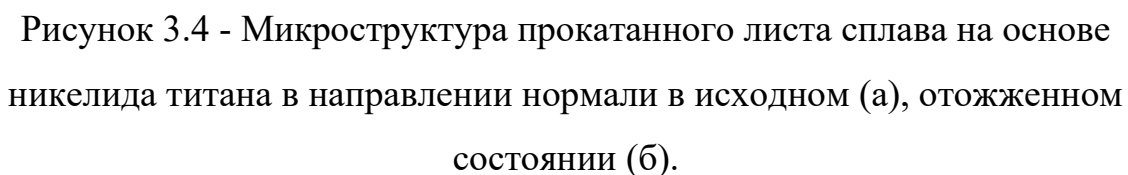
Для образцов, охлажденных со скоростью $0,03\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{с}$ печью, отмечается накопление остаточной деформации (до 1%), которая полностью устраняется в две стадии при последующем нагреве в интервалах температур $22\text{--}38$ и $52\text{--}56$

°C. Таким образом скорость охлаждения 0,1-0,06 °C/с можно считать критической, выше которой распад В2-фазы по диффузионному механизму не происходит. Необходимо отметить, что для некоторых образцов, подвергнутых вакуумному отжигу при 700 °C и охлажденных со скоростью 0,1 °C/с в различных садках, на дифрактограммах отмечались следы соединения Ti_3Ni_4 и частичное раздвоение пика (110) В2-фазы, что указывает на образование R-фазы с небольшим ромбическим искажением кристаллической решетки. По-видимому, незначительные отклонения по скорости охлаждения в вакуумной печи (ВЕГА-1М и ВЕГА-3М) в конкретных условиях обработки приводит к частичному диффузионному распаду В2-фазы в процессе охлаждения с образованием мелкодисперсных частиц Ti_3Ni_4 , имеющих когерентную межфазовую границу. Возникающие при этом микронапряжения стимулируют начальные этапы образования R-фазы при комнатной температуре.

3.2. Влияние температуры и времени старения на фазовый состав, структуру и свойства ЭПФ сплава Ti-55,6 % Ni

Для дальнейших исследований влияния режимов старения на структуру и свойства сплава на основе никелида титана были выбраны образцы в исходном (после горячей прокатки) и отожжённом (700 °C 1 час) состояниях. Этот выбор продиктован тем, что в производстве изделий из сплавов на основе никелида титана в основном используются это состояние, поскольку позволяют уменьшить объем обработки поверхности изделий для удаления газонасыщенных слоев.

В исходном состоянии структура образцов представлена равноосными зёрнами В2-фазы размером 20 ± 5 мкм в направлении прокатки, рис. 3.4. По границам зёрна наблюдаются частицы второй фазы с размерами 4 ± 2 мкм, зачастую имеющие строчечный характер расположения параллельно плоскости прокатки. Кроме того, на фоне В2-фазы выделяется рельеф,



Электронно-микроскопические исследования образцов исследуемого сплава, рис.3.5, показали различие размеров частиц Ti_3Ni_4 после старения при различных температурах: Частицы после старения при низкой температуре имели меньший размер (15-30 мкм), и их объемная доля была примерно 70%. После старения при 550 °С – частицы крупнее (120-200 мкм) и их объемная доля 20 %. Зависимость размера частиц Ti_3Ni_4 от температуры старения представлена на рис.3.5.

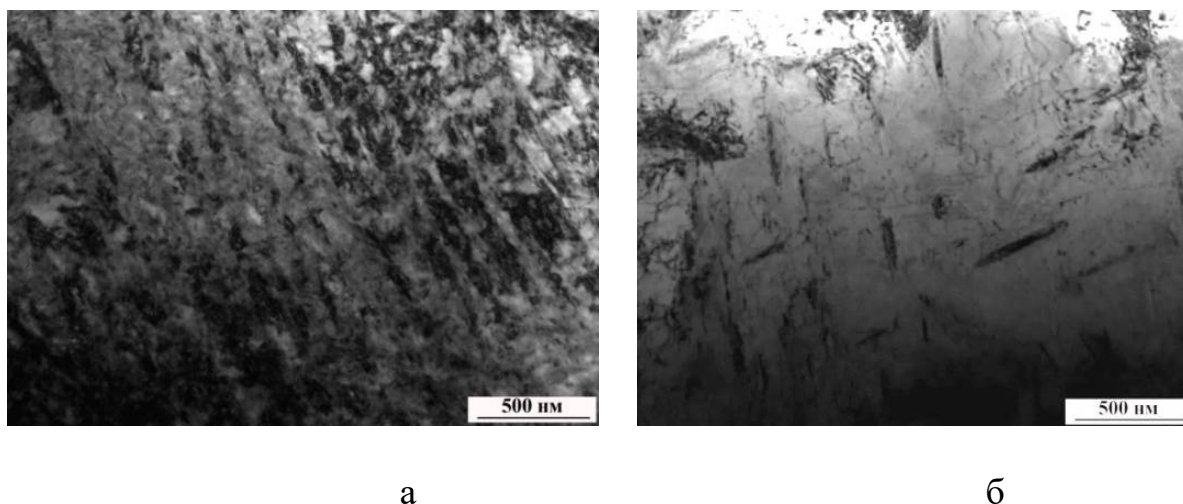


Рисунок 3.5 - Микроструктура электронная образцов после старения при (а) 460 °С, 120 минут и (б) 550 °С, 120 минут.

Рентгеноструктурный анализ показал, рис. 3.6, наличие отражений в исходных и отожженных образцах В2-фазы и соединений Ti_2Ni или Ti_4Ni_2O , которые кристаллографически идентичны. Образование этих частиц происходит при выплавке слитка и обусловлено присутствием в сплаве примеси кислорода. При последующей горячей деформации они могут дробиться и группироваться в соответствие с пластическим течением матрицы [2]. На рентгенограммах не отмечается явных отражений от мартенсита и изменений интегральной интенсивности дифракционных максимумов В2-фазы при повышении температуры съемки от 20 до 120 °С. Полуширина отражений В2-фазы значительна, что характеризует высокую степень искажения ее кристаллической решетки. После отжига при 700°С значительных изменений в структуре образцов не наблюдается. Можно отметить, что редкие пластины мартенсита имеют четкие плоские границы. Полуширина дифракционных отражений В2-фазы снижается, уменьшается текстурированности матрицы сплава. Это позволяет заключить, что в исходном состоянии В2-фаза образцов в исходном состоянии находится в деформированном состоянии, с высокой концентрацией дефектов

кристаллического строения, а после вакуумного отжига при 700°C уже в рекристаллизованном.

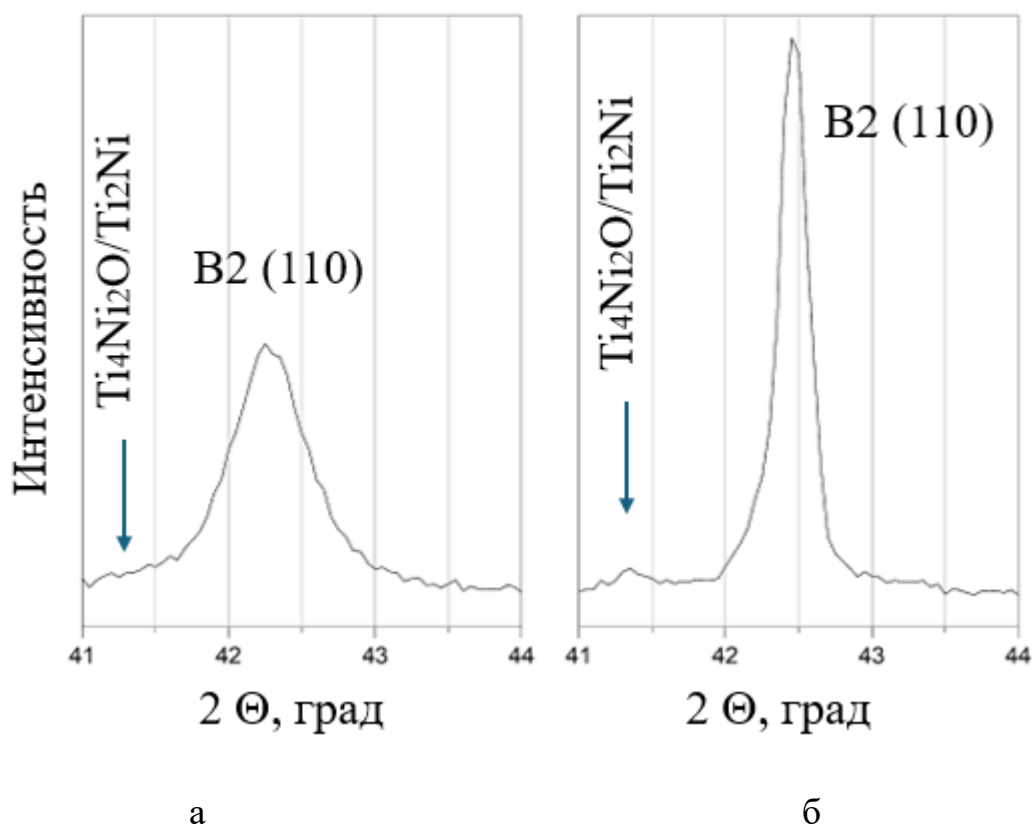


Рисунок 3.6 - Участки дифрактограмм в направлении прокатки образцов листа из сплава на основе никелида титана в исходном (а) и отожженном состоянии (б).

После старения в интервале 370-550 °C образцы сплава при комнатной температуре демонстрируют либо отражения B2 (110) для образцов после вакуумного отжига, старения при 520 и 550 °C, а после старения при температуре 460 °C в течение 120 минут наблюдаются отражения R-фазы и включения интерметаллического соединения Ti₃Ni₄ (рис. 3.7).

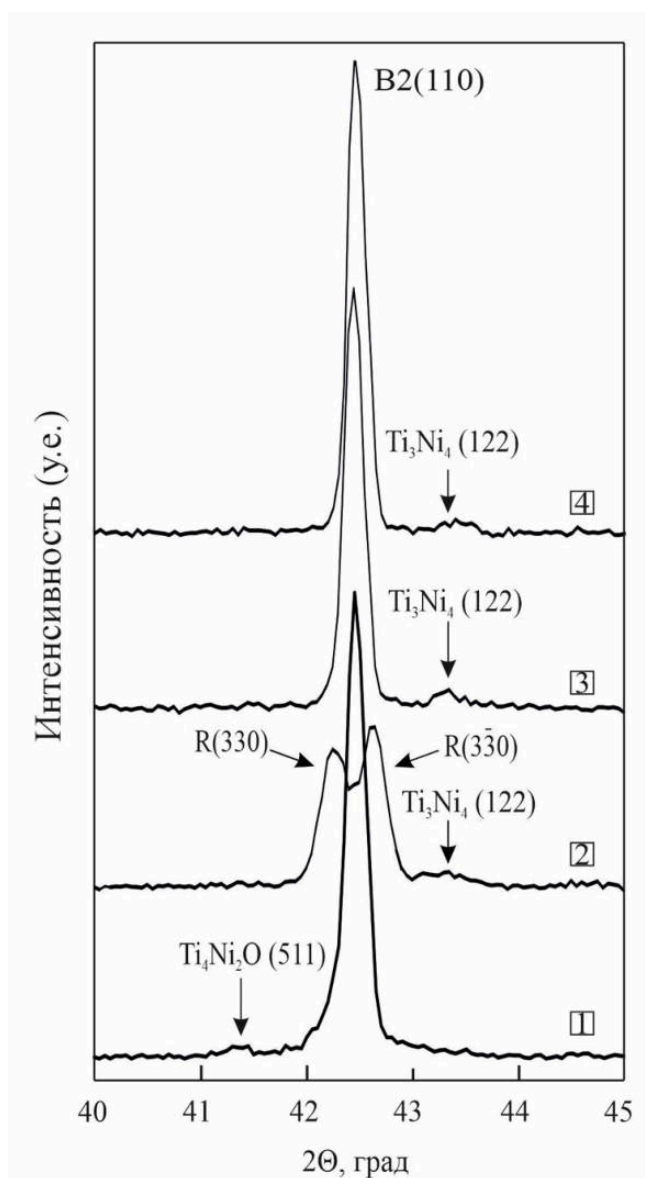
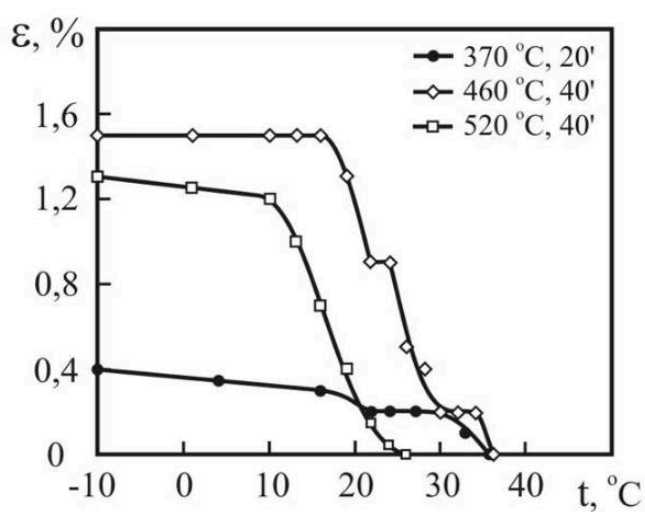


Рисунок 3.7 - Участки дифрактограмм образцов после рекристаллизационного отжига при 700 С (1) и состаренных при 460 (2), 520 (3) и 550 °С в течение 120 минут (температура съемки 23 °С).

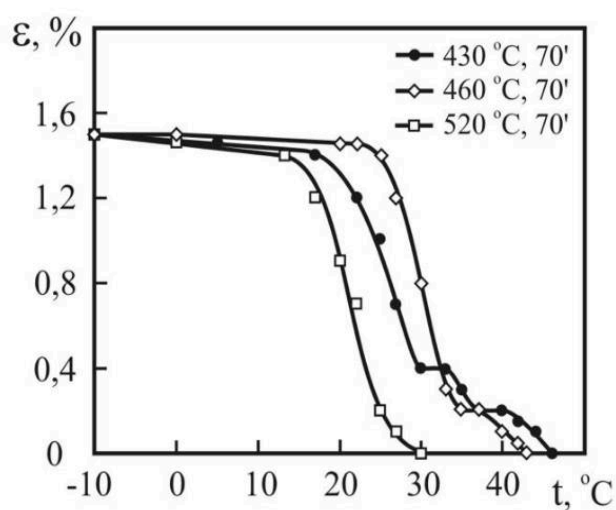
Образцы в обоих состояниях при -10°С демонстрируют сверхупругое поведение при нагрузке до 2% и разгрузке. Незначительная (~0,3%) остаточная деформация исходных образцов устраняется нагревом в диапазоне температур 15-30°С.

Выдержка отожженных образцов при температурах 370-550°С приводит к накоплению остаточной деформации при -10°С и ее устранению при

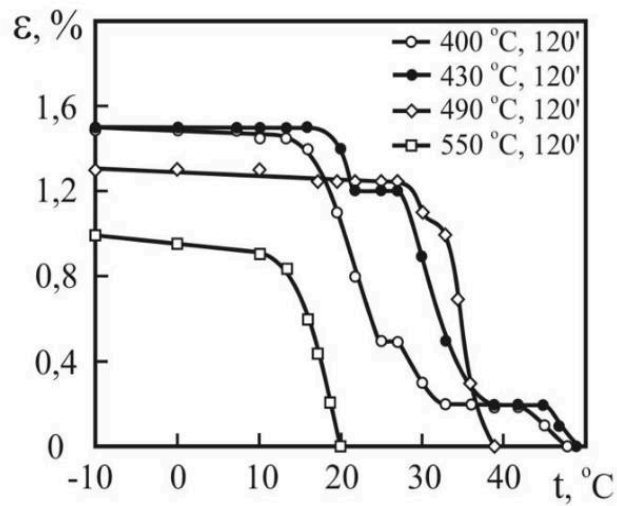
последующем нагреве. Однако влияние температуры выдержки неоднозначно. После выдержки при 430-460°C значения A_H^B и A_K^B , быстро возрастают, достигая 35 и 45°C соответственно для исходных образцов (рис. 3.8). Для образцов после вакуумного отжига температуры восстановления формы примерно на 5°C ниже. Повышение температуры старения в диапазоне 460-550°C и ее понижение в диапазоне 430-370°C приводит к замедлению роста A_H^B и A_K^B .



а



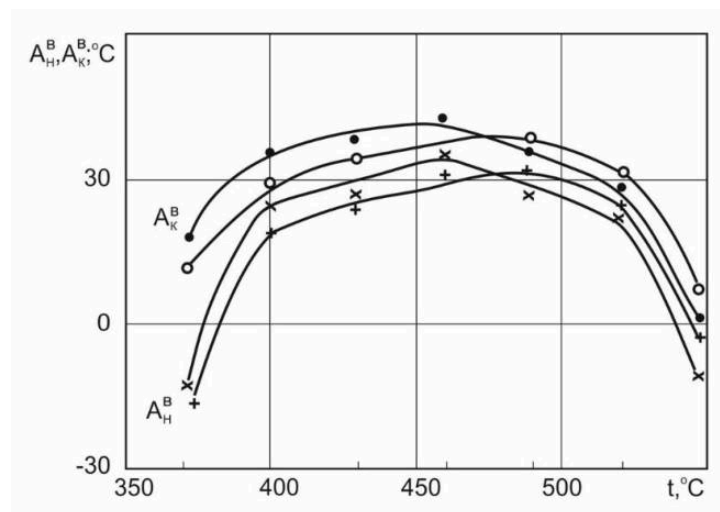
б



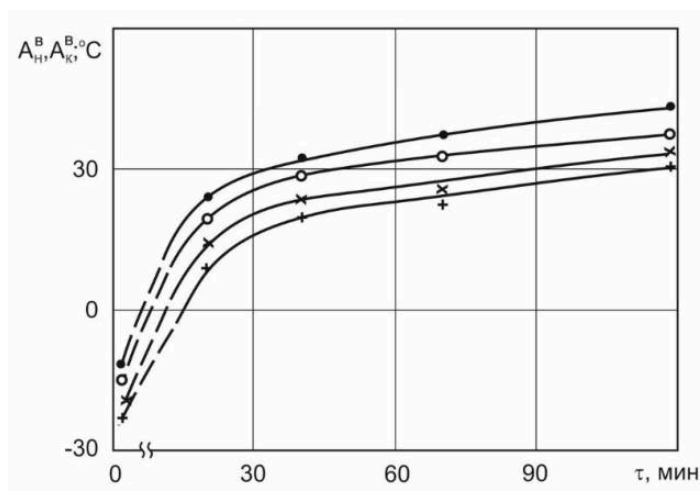
В

Рисунок 3.8 - Кривые восстановления формы предварительно отожженных и состаренных образцов исследуемого сплава с выдержками 20-40 мин (а), 70 (б), 120 минут (в).

Время старения влияет более однозначно – чем оно дольше, тем выше температуры восстановления формы (см. рис.3.9). Причем максимальная скорость роста A_{H}^{B} и A_{K}^{B} наблюдается при 430 $^{\circ}\text{C}$ для образцов в исходном состоянии и при 460 $^{\circ}\text{C}$ для отожженных образцов.



а



б

Рисунок 3.9 - Влияние температуры старения с выдержкой 120 минут (а) и времени старения при температуре 460 С (б) на температуры начала A_H^B (х, +) и конца A_K^B (•, о) (выдержкой 120 минут (а) и времени старения при температуре 460°С (б) на температуры начала A_H^B (х, +) и конца A_K^B (•, о) восстановления формы образцов в исходном (•, х) и отожженном (о, +) состояниях.

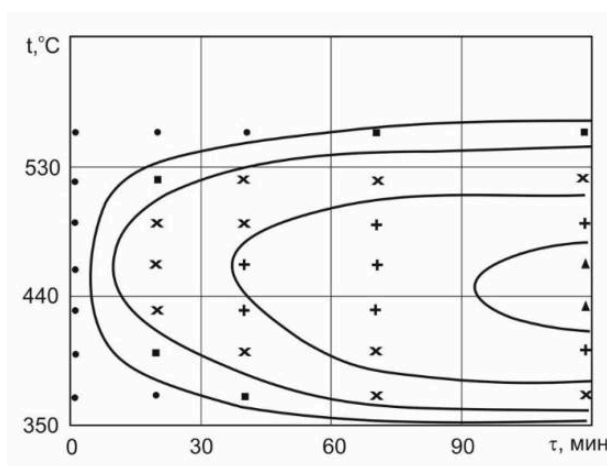
Результаты исследований обобщены в виде диаграмм, показывающих линии равных значений температур A_H^B A_K^B , достигнутых в процессе старения (рис. 3.10). Диаграмма была построена следующим образом. Сначала на нее были нанесены точки, соответствующие температурно-временным условиям старения исследуемых образцов и температурному интервалу A_K^B , который был разделен на несколько областей: ниже -10°С, от -10 до 0°С, от 0 до 20°С, от 20 до 30°С и выше 35°С. Затем на временных или температурных интервалах между ближайшими точками A_H^B и A_K^B интерполировалась по линейной зависимости, и были найдены температурно-временные условия старения, соответствующие границам соответствующих интервалов A_H^B и A_K^B . Нанесенные линии имеют С-образную форму. Максимальная скорость

повышения температуры восстановления формы соответствует температурам старения 430-460°C для образцов в исходном и отожженном состояниях.

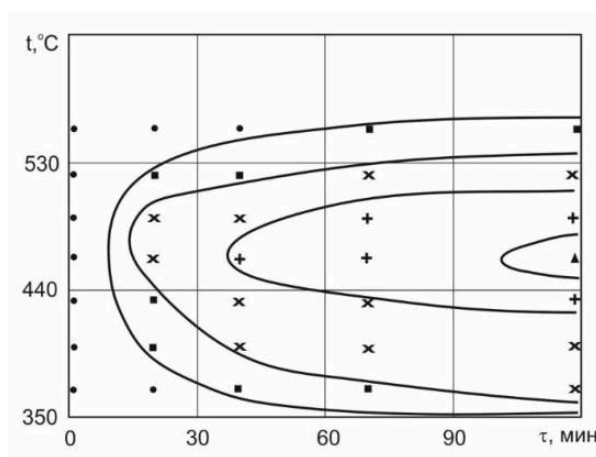
Такое изменение температурных характеристик ЭПФ сплавов на основе никелида титана с повышенным, по сравнению с эквивалентным содержанием никеля (более 54,5%Ni по массе) связано с образованием богатых никелем интерметаллидов типа Ti_3Ni_4 и Ti_2Ni_3 . Выделение этих частиц приводит к некоторому обеднению В2-фазы никелем и соответствующему повышению температур мартенситного превращения. Высокая скорость выделения обеспечивается сочетанием максимальной степени переохлаждения (энергетическим стимулом превращения) и достаточной для образования и роста частиц второй фазы диффузионной подвижности атомов. Различия в диаграммах для исходных и отожжённых образцов выражается в расширении температурно-временных условий старения первых, при которых достигаются более высокие значения A_K^B . Особенно заметно это различие при температурах старения ниже 460°C. Так же для образцов в исходном состоянии отмечается более быстрое увеличение A_K^B при малых временах выдержки. Повышение скорости выделения второй фазы в образцах с исходной деформированной структурой связано с ускорением диффузионной подвижности атомов при высокой концентрации дефектов кристаллического строения и энергетического выигрыша за счет образования и роста частиц в поле микронапряжений.

В целом, можно отметить, рис.3.10, значительное влияние режимов старения на температурные характеристики эффекта памяти формы. Так, например, линия, отвечающая $A_K^B = 20^\circ C$ является границей условий формирования структур, в которых левее ее при деформации при комнатной температуре реализуется сверхупругое поведение, и наведенная под нагрузкой деформация полностью устраняется при разгрузке, а правее – однократный эффект памяти формы, когда наведенная деформация частично при разгрузке переходит в остаточную, которая устраняется при нагреве выше A_K^B .

Минимальное время старения при 460°C, отвечающее этой границе, составляет приблизительно 10 минут для образцов в исходном состоянии и 15 минут – для образцов после отжига. При температурах старения 550 °С и 375 °С эта граница не достигается после двухчасовой выдержки. Поэтому даже небольшое (~50°C) различие в температурах нагрева по длине полуфабриката или изделия может приводить к формированию градиента характеристик ЭПФ.



а



б

Рисунок 3.10 - Влияние режимов старения на температуру конца восстановления формы образцов сплава на основе никелида титана в исходном (а) и отожженном (б) состояниях.

● < 0°C, ■ 0°C < 20°C, x 20°C < 30°C, + 30°C < 35°C, ▲ > 35°C

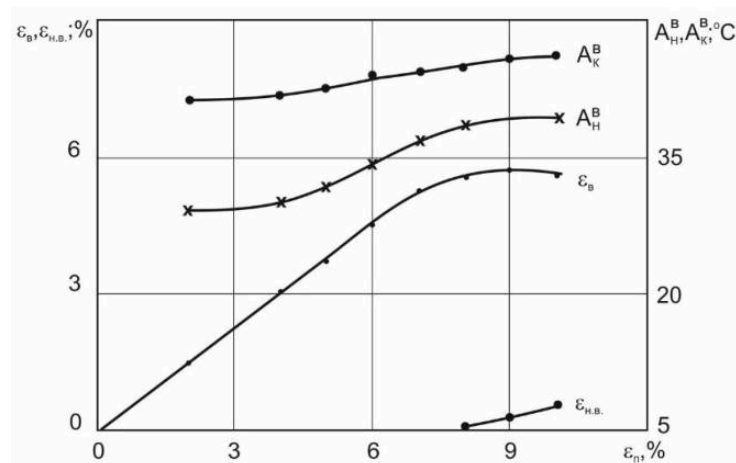
Для образцов в исходном и отожженном состоянии, состаренных по режимам, обеспечивающим максимальные температуры восстановления формы, были определены зависимости характеристик эффекта памяти от степени полной деформации ($\varepsilon_{\text{п}}$), рис. 3.11. Для образцов в исходном состоянии после старения при 430°C в течении 2 часов наблюдается практически линейная зависимость степени восстановленной деформации ($\varepsilon_{\text{в}}$) от $\varepsilon_{\text{п}}$. Ее величины достигает наибольшего значения 6% при $\varepsilon_{\text{п}} = 8\%$. Последующее деформирование образца приводит к появлению невосстановленной деформации ($\varepsilon_{\text{н.в.}}$). При этом $\varepsilon_{\text{в}}$ остается постоянной на максимальном уровне. Таким образом, деформацию в 8,5% можно считать критической ($\varepsilon_{\text{кр}}^{0,2}$) при нагружении образцов при температуре -10°C.

Температуры начала и конца восстановления формы повышается с ростом $\varepsilon_{\text{п}}$, причем $A_{\text{н}}^{\text{в}}$ увеличивается быстрее $A_{\text{к}}^{\text{в}}$, что выражается в уменьшении интервала температур восстановления формы, который при $\varepsilon_{\text{кр}}^{0,2}$ составляет 8°C.

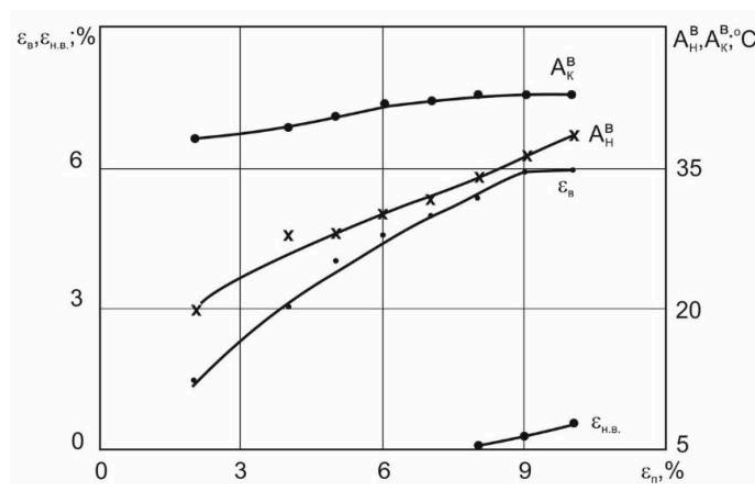
Аналогичные изменения характеристик эффекта памяти формы наблюдается и для отожженных образцов, состаренных при 460°C в течение 2 часов. Необходимо отметить, что температуры $A_{\text{к}}^{\text{в}}$ и $A_{\text{н}}^{\text{в}}$ для них ниже примерно на 5°C по сравнению с образцами с исходной структурой и состаренных при более низкой температуре, а интервал восстановления формы сокращается до 5°C. В тоже время, критическая и максимально восстановленная деформация обоих образцов практически одинаковы.

Такая высокая чувствительность температурных и деформационных характеристик сплавов на основе никелида титана к режимам термической обработки усложняет процесс управления комплексом свойств эффекта памяти формы, но позволяет при необходимости, формировать их градиент по длине полуфабриката или изделия методами локальной термической

обработки, что может быть использовано для разработки конструкций, состоящих из элементов с разным термомеханическим поведением.



а



б

Рисунок 3.11 - Влияние полной деформации ($\epsilon_{п}$) при температуре $-10^\circ C$ на восстановленную ($\epsilon_{в}$) и невосстановленную ($\epsilon_{н.в.}$) деформацию, а также температуры начала ($A_{Н}^B$) и конца ($A_{К}^B$) восстановления формы образцов в исходном состоянии и состаренных при $430^\circ C$ в течение 2 часов (а), и в отожженном состоянии, состаренных при $460^\circ C$ в течение 2 часов (б).

3.3. Исследование стадийности восстановления формы с фазовыми превращениями при нагреве сплава Ti-55,6 % Ni

Как показали проведенные исследования (разделы 3.2. и 3.3.) формоизменение состаренных и деформированных образцов происходит в одну или несколько стадий

Формоизменение образцов после разных режимов термической обработки сильно различается, рис. 3.12. Так состаренные при 460°C образцы накапливают при -10°C максимальную остаточную деформацию (1,5%), которую восстанавливают при нагреве в две стадии. На первой, в интервале температур от 27 до 30°C восстанавливается 1,1% деформации, а на второй при температурах 38÷42°C около 0,4%. Для образцов, состаренных при 520°C, накапливается 1,4 % остаточной деформации, которой на первой стадии в интервале температур 8–14°C восстанавливается 0,4 % деформации, а на второй – 1,0% при 20÷24°C. После двухступенчатого старения и накопления при -10 °C 1,3% остаточной деформации на первой стадии формоизменения при температурах 34÷38°C восстанавливается 0,3%, а при 44÷53°C – 1,0% деформации.

Согласно стандарту ASTM F 2082/F2082M, первая стадия восстановления формы связывается с B19'→R превращением, а температуры ее начала и конца обозначаются как R'_s и R'_f , а вторая стадия определяется как переход R в B2-фазу в интервале температур A_s и A_f . Однако, наблюдаемые в работе различия в величине восстановленной деформации на этих стадиях ставит такую трактовку под сомнение.

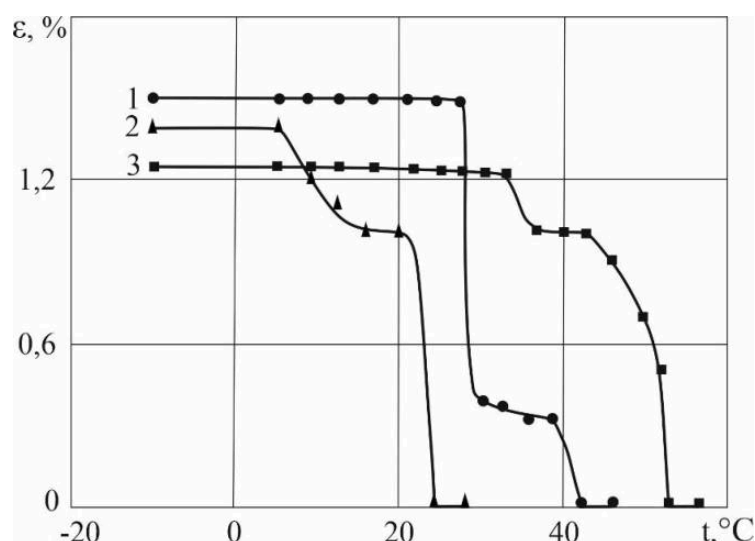


Рисунок 3.12 - Формоизменение при нагреве образцов, состаренных при 460 (1), 520 (2) и 520°C + 460°C (3) предварительно деформированных на 2 % при -10°C.

Для определения последовательности изменения фазового состава сплава на основе никелида титана в процессе реализации ЭПФ проводили рентгеноструктурный анализ недеформированных образцов при различных температурах по следующей схеме. Исследуемый отожженный образец нагревали до температуры аустенитной области, которую в зависимости от его температур обратного мартенситного превращения варьировали в интервале 25-60°C. Затем образец охлаждали до температуры -20°C с периодической съемкой дифрактограмм в процессе охлаждения. После охлаждения образец вновь нагревали до аустенитной области со съемкой дифрактограмм.

Для образца, состаренного при 460°C в процессе охлаждения при температурах ниже 33°C наблюдается появление отражений (330) и (3 $\bar{3}$ 0) R-фазы, рис. 3.13. При этом до 31°C частично сохраняется отражение (110) исходной B2-фазы, которое полностью исчезает ниже 30°C. Угловое расхождения пиков (330) и (3 $\bar{3}$ 0) R-фазы со снижением температуры возрастает, а ниже 25°C остается неизменным. При температуре -14°C на

дифрактограмме появляются отражения B19' мартенсита, а отражения R-фазы уменьшаются по интенсивности. После достижения -17°C пики R-фазы становятся очень слабыми и накладываются на отражения от мартенсита.

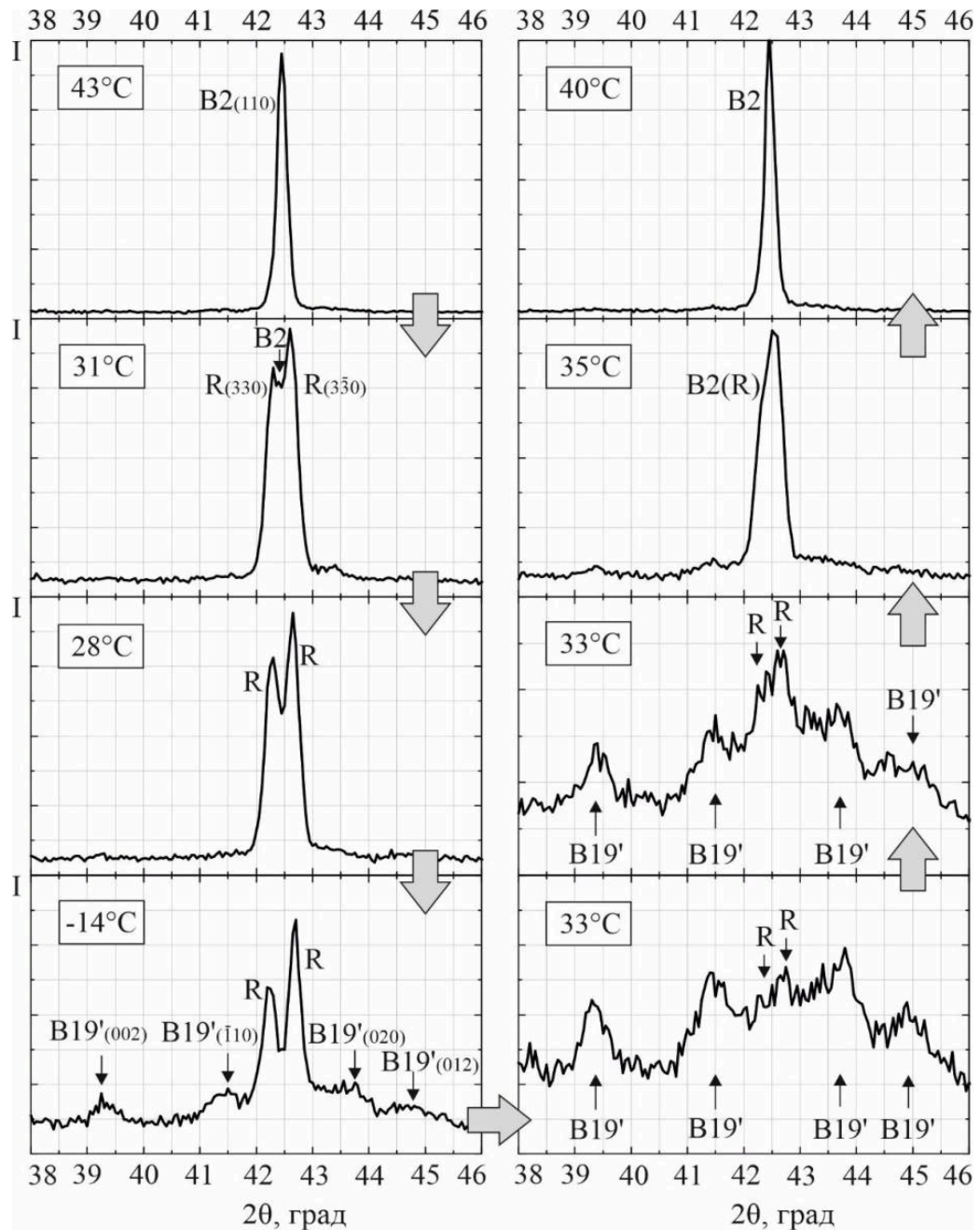


Рисунок 3.13 - Участки дифрактограмм образца, состаренного при 460°C в течение 2 часов при охлаждении и нагреве.

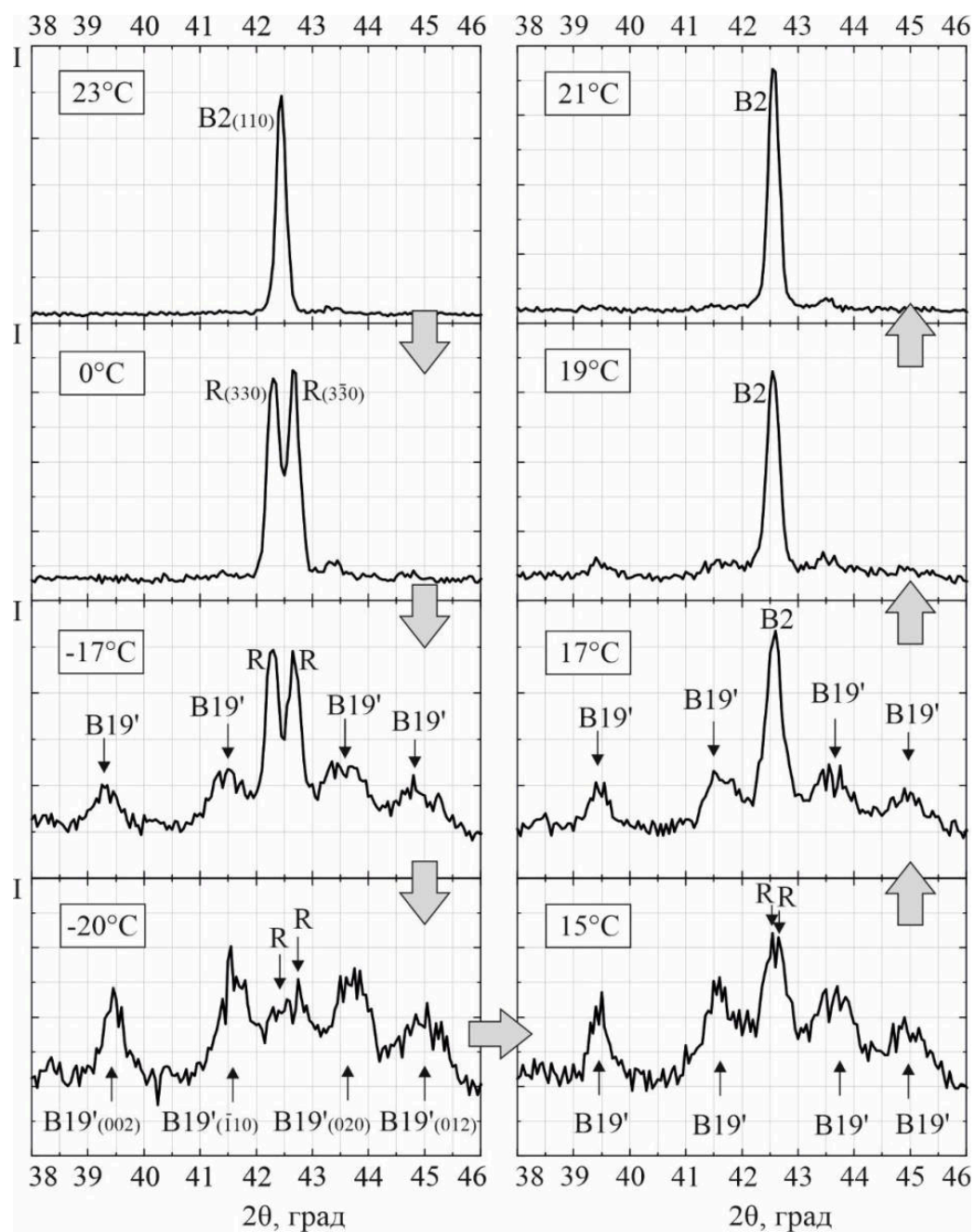


Рисунок 3.14 - Участки дифрактограмм образца, состаренного при 520 °C в течение 2 часов при охлаждении и нагреве.

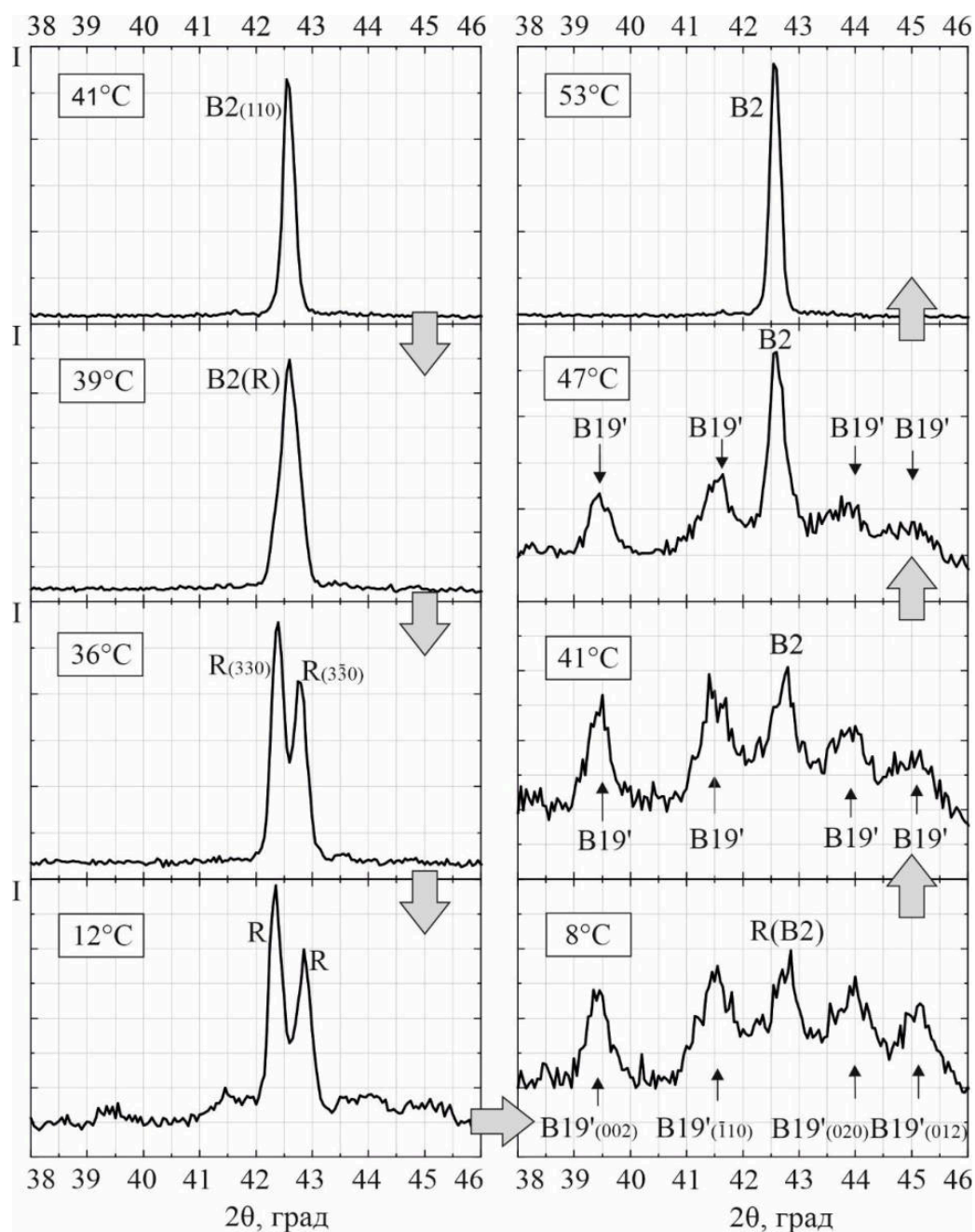


Рисунок 3.15 - Участки дифрактограмм образца, состаренного при 520 °C в течение 2 часов и 460 °C в течение 2 часов при охлаждении и нагреве.

Последующий нагрев образца до температуры 30 °C практически не меняет дифракционной картины и только при 33 °C наблюдается увеличение интенсивности отражения $(3\bar{3}0)$ R-фазы и можно выделить ее пик (330) , которые постепенно сближаются. При 35 °C они образуют единый дифракционный максимум, который отвечает отражению (110) B2-фазы, но

имеет значительную полуширину и некоторую асимметрию, указывающие на искажения ее кристаллической решетки вследствие незавершенности $R \rightarrow B2$ -превращения. При более высоких температурах полностью исчезают отражения мартенсита, а пик B2-фазы становится симметричным, интенсивность его увеличивается, а полуширина снижается.

Для образцов, состаренных при 520°C , наблюдается практически такие же изменения фазового состава при охлаждении и нагреве, но при других температурах, рис. 3.16. Так образование R-фазы при охлаждении начинается ниже 5°C , а образование мартенсита около -17°C . Охлаждение до -20°C формирует такую же структуру, как и охлаждение до -17°C образца, состаренного при более низкой температуре. Такая преимущественно мартенситная структура сохраняется при последующем нагреве до 15°C , выше которой происходит уменьшение интенсивности отражений $B19'$ мартенсита и появление, и увеличение по интенсивности пика B2-фазы. Выше 21°C образец представлен только B2-фазой, дифракционное отражение которой симметрично и характеризуется минимальной полушириной.

Для образца, подвергнутого двухступенчатому старению, образование R-фазы при охлаждении происходит уже ниже 39°C , а мартенсит начинает образовываться ниже 15°C и при 8°C сохраняется только слабые пики R-фазы, рис. 3.17. Такой фазовый состав сохраняется при нагреве до температуры 41°C , выше которой появляется и начинает увеличивать свою интенсивность отражение от B2-фазы. Одновременно с этим снижается интенсивность отражений мартенсита, которые полностью исчезают к 53°C .

Для сравнительного анализа результатов рентгеноструктурных исследований и исследований формоизменения образцов были построены графики изменения интегральных интенсивностей отражений (110) B2-фазы и суммарной интегральной интенсивности пиков (330) и $(3\bar{3}0)$ R-фазы при нагреве, рис. 6. Хорошо видно, что изменение интенсивностей пиков B2 и R-

фаз в основном коррелируют с кривыми восстановления формы на рис. 2. В первом приближении можно считать, что низкотемпературное формоизменение у исследуемых образцов можно связать с $B19' \rightarrow R$ превращением, а восстановление формы на второй стадии обусловлено $R \rightarrow B2$ и $B19' \rightarrow B2$ переходами.

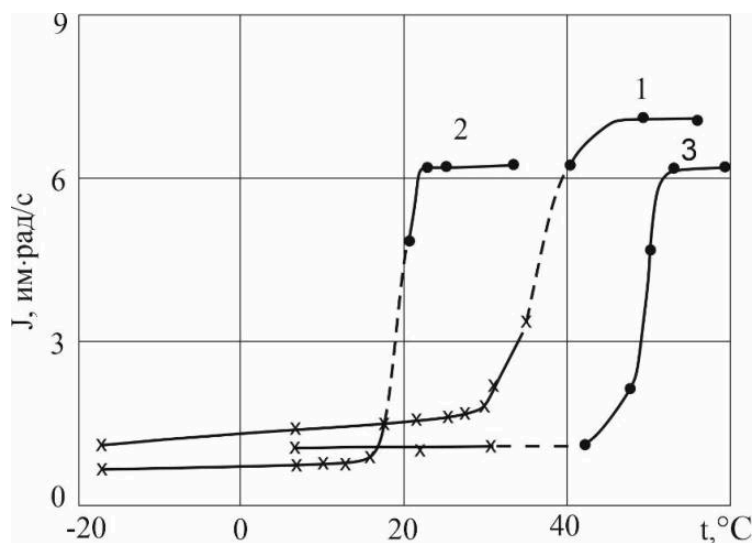


Рисунок 3.16 - Влияние температуры на изменение интегральной интенсивности отражений (330) и $(3\bar{3}0)$ R-фазы (x) и (110) B2-фазы (•) образцов, состаренных при 460°C (1), 520°C (2) и $520^\circ\text{C} + 460^\circ\text{C}$ (3) в течение 120 минут.

Такое предположение сложно однозначно подтвердить полученными результатами, так как $R \rightarrow B2$ превращение происходит в присутствии $B19'$ мартенсита, отражения которого накладываются и затрудняют идентификацию отражений от B2 и R-фаз. Поэтому был проведен дополнительный эксперимент, в процессе которого образцы охлаждали до температур, при которых существовала только R-фаза с максимальным угловым расхождением пиков (330) и $(3\bar{3}0)$, а затем нагревали с последовательной съемкой рентгенограмм. Так образцы, состаренные при

460°C по одноступенчатому и двухступенчатому 520 + 460°C режимам, нагревали от комнатной (23°C) температуры, а обработанные при 520°C – после охлаждения до -17°C. По результатам рентгеноструктурного анализа построили температурные зависимости межплоскостных расстояний, соответствующих отражений фаз, рис.3.17. Уменьшение разности d/n пиков (330) и $(3\bar{3}0)$ указывает на развитие $R \rightarrow B2$ превращения, которое заканчивается слиянием этих пиков в отражение (110) B2-фазы со своим значением d/n .

О превращениях $B19' \rightarrow R$ и $B19' \rightarrow B2$ судили по изменению интенсивности пика (002) $B19'$ мартенсита из первой серии рентгеноструктурных исследований, рис. 3.18. Так у образцов, состаренных при 460°C, снижение интенсивности отражения, а соответственно, и уменьшение объемной доли мартенсита $B19'$ наблюдается в интервале от 32 до 36°C, у состаренных при 520°C – от 5 до 27°C, а у подвергнутых двухступенчатому старению – от 40 до 53°C. Необходимо отметить, что в последнем случае при температурах 39-41°C в образце одновременно присутствуют и R, и B2 – фазы. Наблюдаемые температуры $R \rightarrow B2$ перехода (при нагреве) всего на 2–3°C выше, по сравнению с температурами $B2 \rightarrow R$ превращения в этих же образцах при охлаждении. Такой узкий гистерезис превращения отмечали многие исследователи, объясняя это тем, что $R \leftrightarrow B2$ переход является превращением 2-го рода [7].

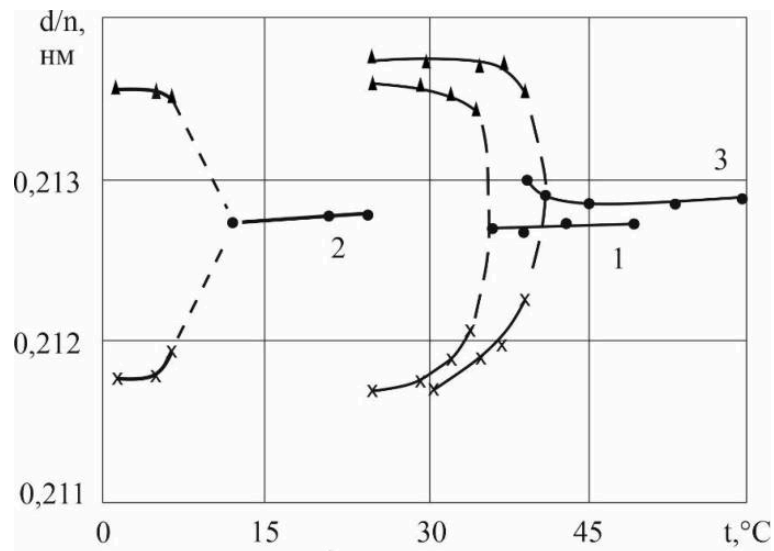


Рисунок 3.17 - Изменение межплоскостного расстояния (330) и $(3\bar{3}0)$ R-фазы ($\blacktriangle$ и $\times$, соответственно) и (110) B2-фазы ($\bullet$) при нагреве образцов состаренных при 460°C (1), 520°C (2) и $520^\circ\text{C}+460^\circ\text{C}$ (3) в течение 120 минут.

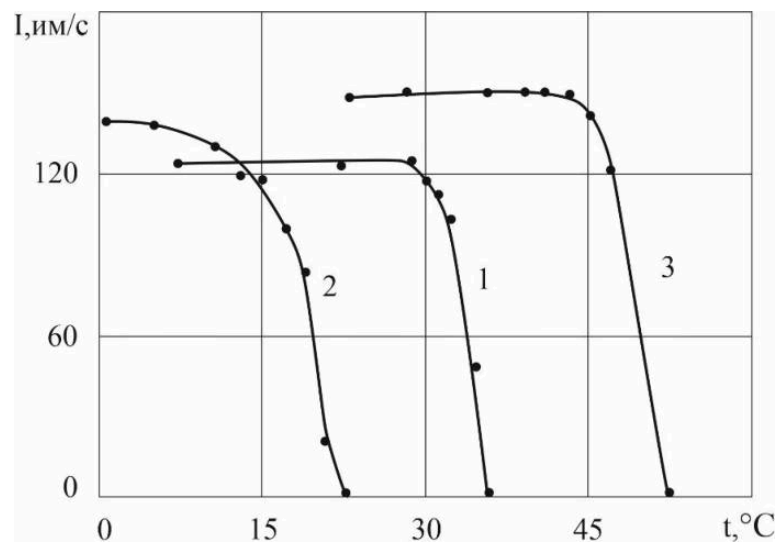


Рисунок 3.18 - Изменение интенсивности отражения (002) B19' мартенсита при нагреве образцов, состаренных при 460°C (1), 520°C (2) и $520^\circ\text{C}+460^\circ\text{C}$ (3) в течение 120 минут.

Сравнение развития $B19' \rightarrow R(B2)$ и $R \rightarrow B2$ превращений показывает, что в образце, состаренном при 460°C $B19' \rightarrow R$ переход наблюдается при более

низких температурах, чем $R \rightarrow B2$. В то же время для состаренных при 520°C или $520^\circ\text{C} + 460^\circ\text{C}$ это превращение развивается при более высоких температурах. Такая разность в последовательности фазовых переходов, по-видимому, связана с влиянием на их температуры состава B2-фазы и уровня микронапряжений, о которых можно судить по изменению периода кристаллической решетки B2-фазы и полуширине ее отражения (321), соответственно. Так снижение концентрации никеля в B2-фазе за счет выделения частиц Ti_3Ni_4 должно приводить к повышению температур этих переходов [78-80]. При максимальной объемной доле частиц Ti_3Ni_4 после двухступенчатого старения наблюдаются наиболее высокие температуры обратных превращений. В то же время высокая дисперсность частиц Ti_3Ni_4 после старения при 460°C , отвечает значительному уровню микронапряжений и в большей мере сказывается на росте температур $R \rightarrow B2$ превращения. При укрупнении частиц Ti_3Ni_4 , выделившихся при 520°C , уровень микронапряжений не столь высок, что не приводит к заметному росту температуры $R \rightarrow B2$ перехода.

Проведенные исследования позволяют сделать вывод о том, что стадийность формоизменения образцов сплава на основе никелида титана связана с последовательностью чередований $B19' \rightarrow R$, $B19' \rightarrow B2$ и $R \rightarrow B2$ превращений. Основное формоизменение происходит при реализации $B19' \rightarrow R$ или $B19' \rightarrow B2$ превращении, что обусловлено большой кристаллографической деформацией этих переходов, по сравнению с $R \rightarrow B2$. Так согласно [7] в процессе $B19' \rightarrow B2$ превращения средняя кристаллографическая деформация может составлять от 6 до 9%, а при $R \rightarrow B2$ не превышает 1%. С учетом объемных долей превращающихся фаз при деформации на 2% восстанавливаемая деформация в последнем случае не должна превышать $0,3 \div 0,4\%$. Поэтому если $R \rightarrow B2$ переход при нагреве происходит после $B19' \rightarrow R$, то проявляется высокотемпературная стадия с малым восстановлением формы. При других последовательностях

чередований $B19' \rightarrow R$, $B19' \rightarrow B2$ и $R \rightarrow B2$ превращений может наблюдаться низкотемпературная стадия формоизменения с малой восстанавливаемой деформацией.

В конце хотелось бы отметить некоторые особенности изменения фазового состава образцов. Во-первых, при охлаждении и нагреве можно одновременно наблюдать отражения от R и B2-фаз, что противоречит представлению об $B2 \leftrightarrow R$ превращении, как превращении II рода [7,81]. По-видимому, это связано с тем, что $B2 \leftrightarrow R$ превращение может протекать в разных зернах при различных температурах. Это обусловлено тем, что распад B2-фазы с образованием частиц Ti_3Ni_4 протекает неравномерно даже в соседних зернах, что мы видим по структуре состаренных образцов, см. рис. 1.

Другая особенность исследованных образцов заключается в том, что в зависимости от предшествующего теплового пути может принципиально меняться их фазовый состав при конкретной температуре наблюдения. Например, образец после двухступенчатого старения при комнатной температуре представлен R-фазой. Однако, если его охладить холодной проточной водой, то его структура меняется на B19'мартенсит, который сохраняется вплоть до 40 °С. Это необходимо учитывать в процессе исследований.

В-третьих, в данной работе мы сравнивали температуры и степени формоизменения образцов с изменением их фазового состава для образцов, не подвергнутых деформации. При этом необходимо учитывать, что при деформации на 2% и более в образцах возможно повышение концентрации дефектов кристаллического строения за счет образования межфазных границ и их взаимодействия с частицами вторых фаз, что может влиять на условия протекания обратного мартенситного превращения и на формоизменение

образцов. Для учета этих особенностей необходимы дальнейшие исследования влияния степени деформации на характеристики ЭПФ.

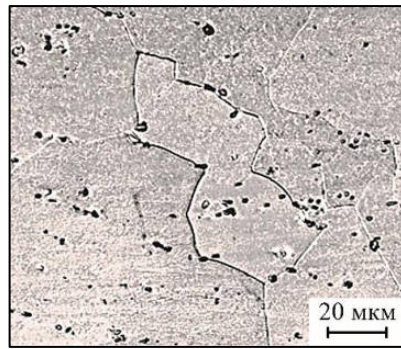
В-четвертых, уже сейчас становится понятным, что описанная в стандарте ASTM F 2082/F2082M методика определения температурных характеристик R'_s , R'_f , A_s , A_f не совсем корректна. Как показали наши исследования, низкотемпературная и высокотемпературная стадии формоизменения могут трактоваться как $B19' \rightarrow R$ и $R \rightarrow B2$ переходы, соответственно, только лишь в частных случаях. В других ситуациях это не всегда так.

3.4. Влияние ступенчатого старения на фазовый состав, структуру и свойства ЭПФ сплава Ti-55,6%Ni

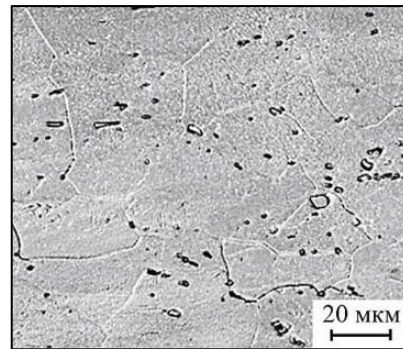
Выделяющиеся при разных температурах старения частицы Ti_3Ni_4 отличаются своими размерами и объемной долей, а, соответственно, могут иметь разную стабильность при последующем изменении температуры на второй ступени старения отожженных образцов. Поэтому на следующем этапе было исследовано изменение структуры и температур обратного мартенситного превращения в результате дополнительного старения. В качестве первой ступени старения использовали выдержку в течение 120 минут при температурах 460 °C или 520 °C. В первом случае при комнатной температуре сплав был представлен R-фазой, а во втором – матрицей сплава являлась B2-фаза, рис.3.19.

Старение на второй ступени предварительно состаренных на первой ступени при 520 °C в течение 2 часов проводили при 460 °C в течение различного времени.

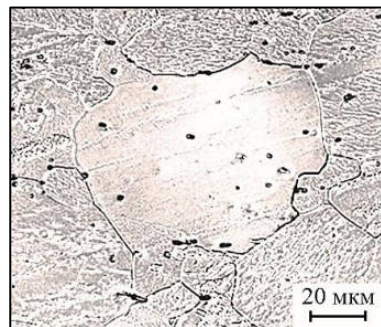
Для образцов, предварительно состаренных на первой ступени при 460 °C в течение 2 часов, температуру второй ступени меняли от 490 до 550 °C в течение различного времени.



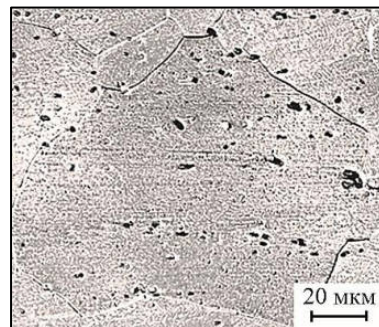
(а)



(б)



(в)



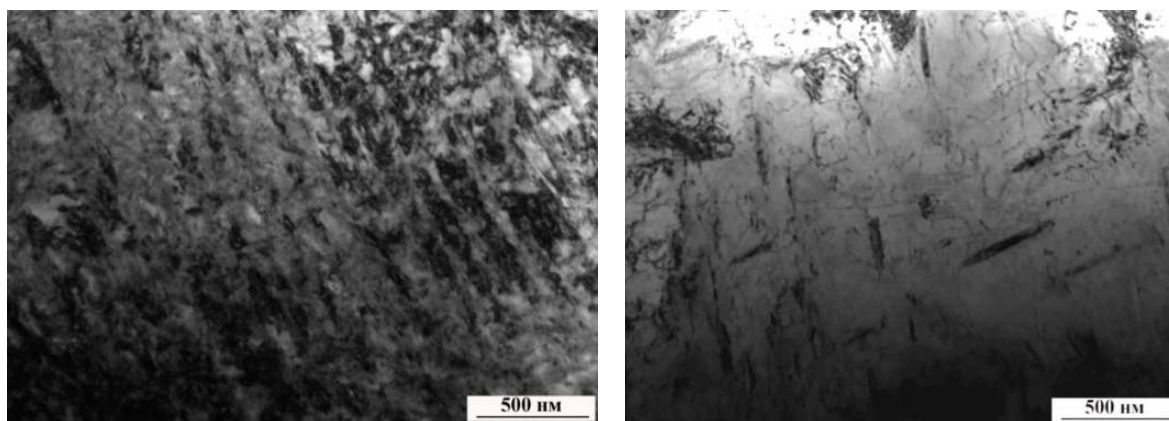
(г)

Рисунок 3.19 - Структура образцов после ступенчатого старения:

a – 520 °С (120 мин) + 460 °С (20 мин); *б* – 520 °С (120 мин) + 460 °С (120 мин);

в – 460 °С (120 мин) + 550 °С (5 мин); *г* – 460 °С (120 мин) + 550 °С (120 мин).

Конфокальное 3D сканирование.



а

б

Рисунок 3.20 – Электронно-микроскопическая структура образцов исследуемого сплава после старения при 520 °С, 120 минут + 460 °С, 120 минут (а) и 460 °С, 120 минут + 550 °С, 5 минут (б).

Принципиальных отличий в структуре сплава после двухступенчатого 520 + 460 °С старения от одноступенчатого при этих же температурах не наблюдается. Можно отметить, что частицы Ti_3Ni_4 имеют больший диапазон изменения размеров от 0,02 до 0,3 мкм по сравнению с одноступенчатыми режимами старения при 460 и 520°С, рис.3.20.

Рентгеноструктурный анализ показал, что если при комнатной температуре предварительно состаренных при 520 °С образцов наблюдается В2-фаза, то после дополнительного старения при 460 °С в течение 20 минут ее отражение (110) размывается с формированием пиков (330) и ($3\bar{3}0$) R-фазы, которые с увеличением времени выдержки при 460 °С расходятся по брегговским углам, что свидетельствует об увеличении степени ромбического искажения кристаллической решетки. Такое искажение R-фазы при комнатной температуре значительно больше, чем после одноступенчатого старения при 460 °С, рис.3.21.

Микроструктура образцов, состаренных на второй ступени при 550 °С с выдержкой 5 минут, подобна микроструктуре образцов после высокотемпературного отжига, см. рис. 3.19. Наблюдается только небольшое количество относительно крупных ($0,2 \div 0,3$ мкм) частиц Ti_3Ni_4 . При дальнейшем увеличении времени выдержки при 550 °С формируется структура, характерная для образцов после одноступенчатого старения.

На дифрактограммах образцов, обработанных по режиму 460 °С (120 мин) + 550 °С (5 мин) отмечаются отражения В2-фазы с полушириной и угловыми положениями, близкими к тем, которые характерны для образцов после отжига при 700 °С, таблица 3.1. Интенсивность пиков Ti_3Ni_4 снижается и становится неотличима от фона рентгенограмм. Можно утверждать, что кратковременный нагрев до 550 °С после старения при 460 °С в течение 2-х часов приводит к растворению частиц Ti_3Ni_4 и снижению уровня микронапряжений в связи с исчезновением их когерентных границ с В2-фазой.

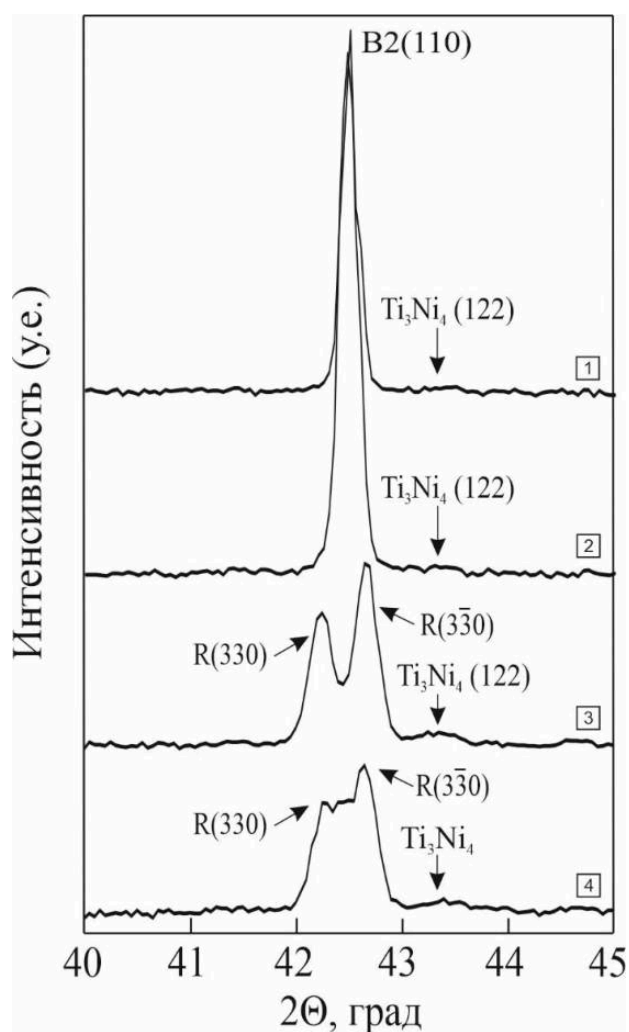


Рисунок 3.21 - Участки дифрактограмм образцов, снятые при комнатной температуре после двухступенчатого старения: 1 – 520 °С(120 мин) + 460 °С (20 мин), 2 – 520 °С (120 мин) + 460 °С (120 мин); 3 – 460 °С (120 мин) + 550 °С (5 мин); 4 – 460 °С (120 мин) + 550 °С (120 мин).

Для образцов, состаренных при 520 °С на первой ступени и при 460 °С на второй ступени, наблюдается дальнейший рост температур обратного мартенситного превращения, см. таблицу 3.1.

Анализ кривых восстановления формы $\varepsilon(t)$ показывает (рис. 3.22), что если после первой ступени старения при 520 °С, 120 мин обратное мартенситное превращение происходит в две стадии, то в результате последующего старения при 460 °С в течение 5 – 60 мин восстановление формы протекает в три стадии. Это может быть обусловлено формированием в сплаве бимодальной структуры [11], характеризующейся наличием частиц Ti_3Ni_4 с различными размерами и морфологией. При 460 °С образуются более мелкие частицы, чем при 520 °С, и связанными с ними уровнем микронапряжений. При увеличении длительности старения при 460 °С до > 60 мин восстановление формы протекает снова в две стадии. Вероятно, причиной этого является тот факт, что с увеличением длительности старения различия в размерах и морфологии частиц Ti_3Ni_4 , выделяющихся на первой и второй ступени, становятся незначительными.

Как было отмечено выше, для образцов, предварительно состаренных при 460 °С, последующее старение при более высоких температурах (520 или 550 °С) оказывает более сложное влияние на характер изменения температур мартенситного превращения, чем при старении по режиму 520 °С + 460 °С. Так, после малых выдержек на второй ступени происходит снижение температур превращения по сравнению с их значениями после первой ступени старения. При этом, чем выше температура старения на второй ступени, тем это уменьшение больше. Дальнейшее увеличение времени выдержки приводит к постепенному повышению температур восстановления формы, которое происходит уже в одну стадию (рис. 3.22).

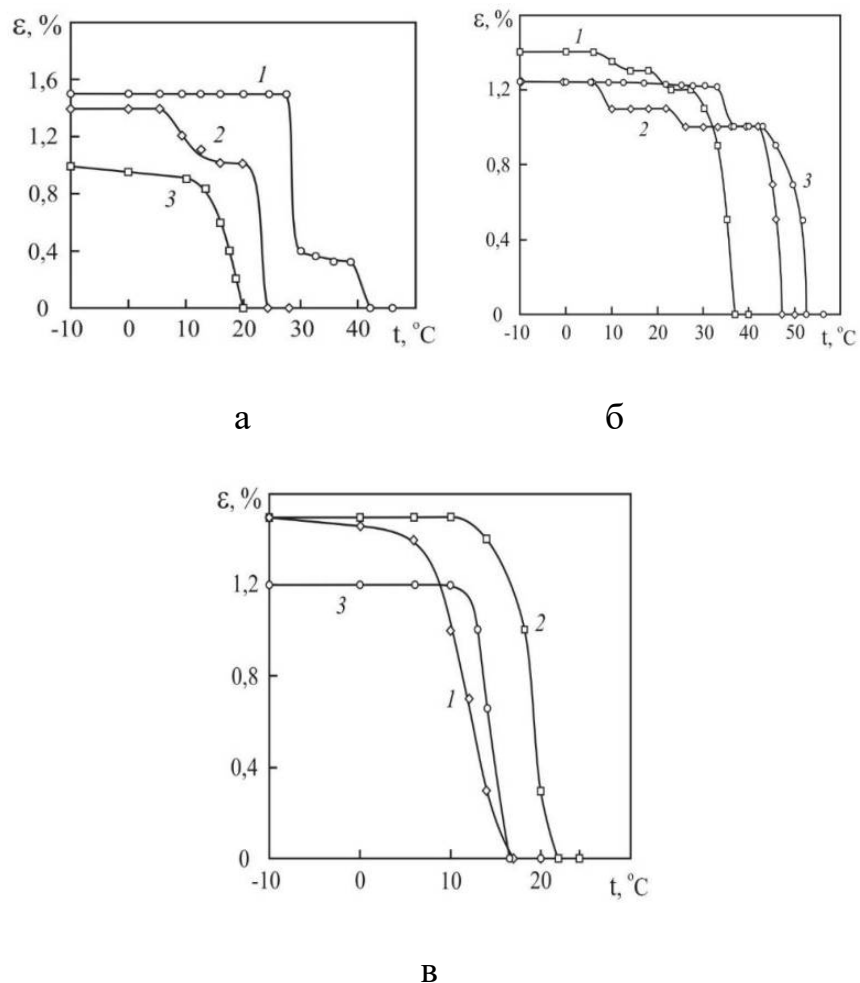


Рисунок 3.22 - Кривые восстановления формы $\epsilon(t)$ образцов, подвергнутых отжигу при 700 °C и последующему старению по режимам:

1, 2, 3 – при 460, 520, 550 °C в течение 120 мин соответственно (а),

1, 2, 3 – при 520 °C, 120 мин + 460 °C в течение 5, 40 и 120 мин соответственно (б);

1, 2 – 460 °C, 120 мин + 520 °C, 20 и 120 мин соответственно; 3 – при 460 °C, 120 мин + 550 °C, 120 мин (в).

Соединение Ti_2Ni ($\text{Ti}_4\text{Ni}_2\text{O}_x$) образуется еще на стадии кристаллизации слитка и дальнейшая термическая обработка практически не меняет его объемной доли. Богатый никелем интерметаллид Ti_3Ni_4 растворяется в В2-фазе при высокотемпературном отжиге и выделяется при старении. В

соответствии с этим меняется и период кристаллической решетки В2-фазы, который максимален после высокотемпературного (рекристаллизационного) отжига и минимален после старения при 460 °С, в результате которого выделяется наибольшее количество частиц Ti_3Ni_4 , таблица 3.1. При этом полуширина дифракционного максимума $B2_{(321)}$ для образцов, подвергнутых рентгеновской съемке при 100 °С, чтобы устранить влияние R-фазы, меняется противоположным образом. Это позволяет сделать вывод о том, что после старения при 460 °С В2-фаза в сплаве имеет минимальное содержание никеля и максимальный уровень микронапряжений.

Таблица 3.1. Температуры обратного мартенситного превращения, период кристаллической решетки a_{B2} В2-фазы и полуширина дифракционного максимума $(321)_{\alpha_1}$ при 100°С после старения сплава Ti – 55,6 % Ni

Режим старения	$(321)_{\alpha_1}$, 1 0 ⁻³ рад	a_{B2} , нм	Температуры обратного мартенситного превращения, °С					
			R'_H	R'_K	A_H	A_K	A_H^B	A_K^B
Исходное состояние	8, 0	0 ,30084				-10		-10
460 °С, 120 мин	2 0,2	0 ,30136	7±2	0±2	9±2	2±2	7±2	2±2
520 °С, 120 мин	1 1,4	0 ,30125	±2	5±2	1±2	4±2	±2	4±2
550 °С, 120 мин	8, 5	0 ,30114	ет	ет	2±2	0±2	2±2	0±2
520 °С, 120 мин + 460 °С, 5 мин	1 2,1	0 ,30127					±3	5±5
520 °С, 120 мин + 460 °С, 20 мин	1 9,9	0 ,30141					±3	0±4
520 °С, 120 мин + 460 °С, 120 мин	1 2,5	0 ,30155	3±2	9±2	3±2	2±2	3±2	2±2

Продолжение таблицы 3.1.								
460 °С, 120 мин + 520 °С, 20 мин	1 0,5	0 ,30148	ет	ет	5±3	1±5	5±3	1±5
460 °С, 120 мин + 520 °С, 120 мин	1 1,5	0 ,30133	ет	ет	6±2	3±2	6±2	3±2
460 °С, 120 мин + 550 °С, 5 мин	8, 3	0 ,30119	ет	ет	5±2	±6	5±2	±6
460 °С, 120 мин + 550 °С, 20 мин	7, 7	0 ,30138	ет	ет	±3	2±4	±3	2±4
460 °С, 120 мин + 550 °С, 120 мин	9, 1	0 ,30130	ет	ет	2±2	8±2	2±2	8±2

* Отжиг при 700 °С, 60 мин.

Для образцов, предварительно состаренных при 460 °С последующее старение при более высоких температурах, влияет на температуры мартенситного превращения более сложно, см. табл. 3.1. Так при малых выдержках на второй ступени происходит снижение температур превращения по сравнению с первой ступенью старения. Причем, чем выше температура старения на второй ступени, тем это уменьшение больше. В результате при температуре старения при 550 °С и выдержке 5 минут образцы становятся сверхупругими при температуре деформации -10 °С. Дальнейшее увеличение времени выдержки приводит к постепенному повышению температур восстановления формы.

Исследования влияния температуры одноступенчатого старения на температуры мартенситного превращения и характер формоизменения образцов показали, что если образцы после рекристаллизационного отжига демонстрируют сверхупругое поведение при -10 °С и полностью восстанавливает форму при разгрузке, то после старения происходит накопление остаточной деформации, которая устраняется в процессе

последующего нагрева. Это обусловлено тем, что выделение при старении богатых никелем по отношению к эквиатомному составу частиц Ti_3Ni_4 приводит к обогащению В2-фазы титаном и повышению температур прямого $B2 \rightarrow B19'$ -мартенситного превращения, которому в некоторых случаях может предшествовать образование R-фазы [9-13].

Именно такая ситуация наблюдается при одноступенчатом старении образцов исследуемого сплава $Ti - 55,6 \% Ni$, рис. 47-49. На ДСК-кривых пики, соответствующие прямому и обратному мартенситному превращению в состаренных образцах, свидетельствуют о его многостадийности. Поэтому при определении температур обратного мартенситного превращения методом изгиба образца с последующим свободным восстановлением формы при нагреве наблюдается двухстадийное восстановление формы состаренных образцов, обусловленное $B19' \rightarrow R \rightarrow B2$ -превращение. Максимальные значения температур обратного мартенситного превращения достигаются после старения при $460^\circ C$, см. таблицу 3.1. При более высоких температурах обработки эти температуры ниже.

Так после старения при температуре $460^\circ C$ основная часть деформации ($\varepsilon = 1,1\%$) устраняется в интервале температур от 27 до $30^\circ C$, которые согласно стандарту ASTM F 2082 обозначаются как R'_H и R'_K , а небольшая часть деформации, не превышающая 0,3 %, восстанавливается при более высоких температурах от 39 до $42^\circ C$, которые обозначаются как A_H и A_K . После старения при $520^\circ C$ незначительная деформация восстанавливается на низкотемпературной стадии в интервале от 6 до $10^\circ C$, а основная – на высокотемпературной (от 20 до $24^\circ C$). Такую стадийность формоизменения принято связывать с последовательным развитием при нагреве $B19' \rightarrow R$ и $R \rightarrow B2$ превращений [64,65], хотя, судя по всему, это не столь однозначно. После старения при $550^\circ C$ восстановление формы происходит в одну стадию, см.рис.3.22 (а).

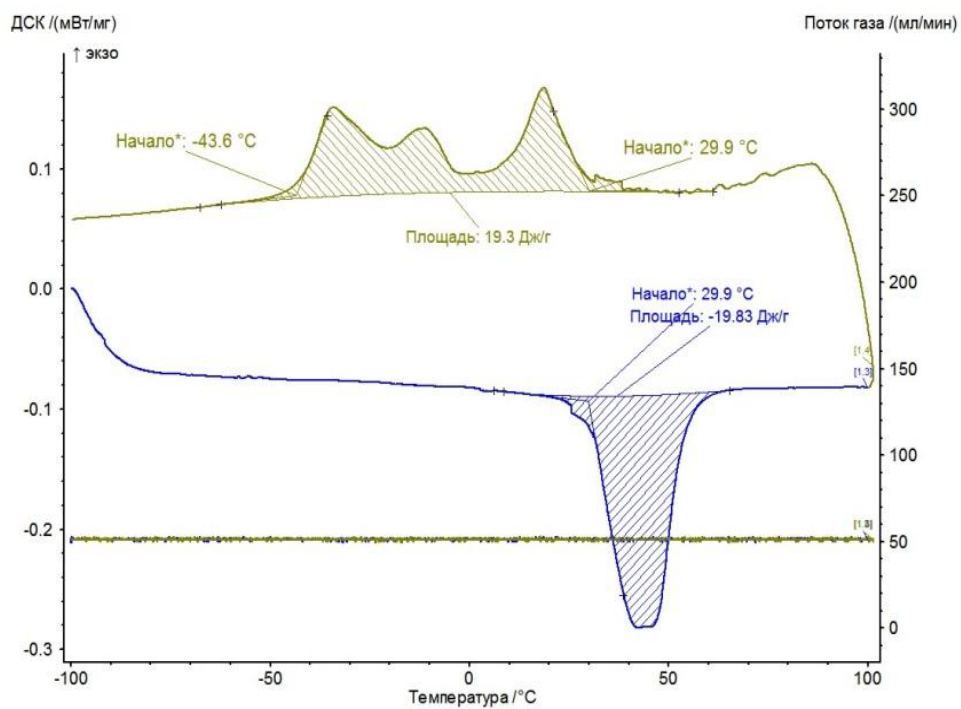


Рисунок 3.23 - Кривые ДСК отожженного образца, состаренного по режиму: 460, 120 минут.

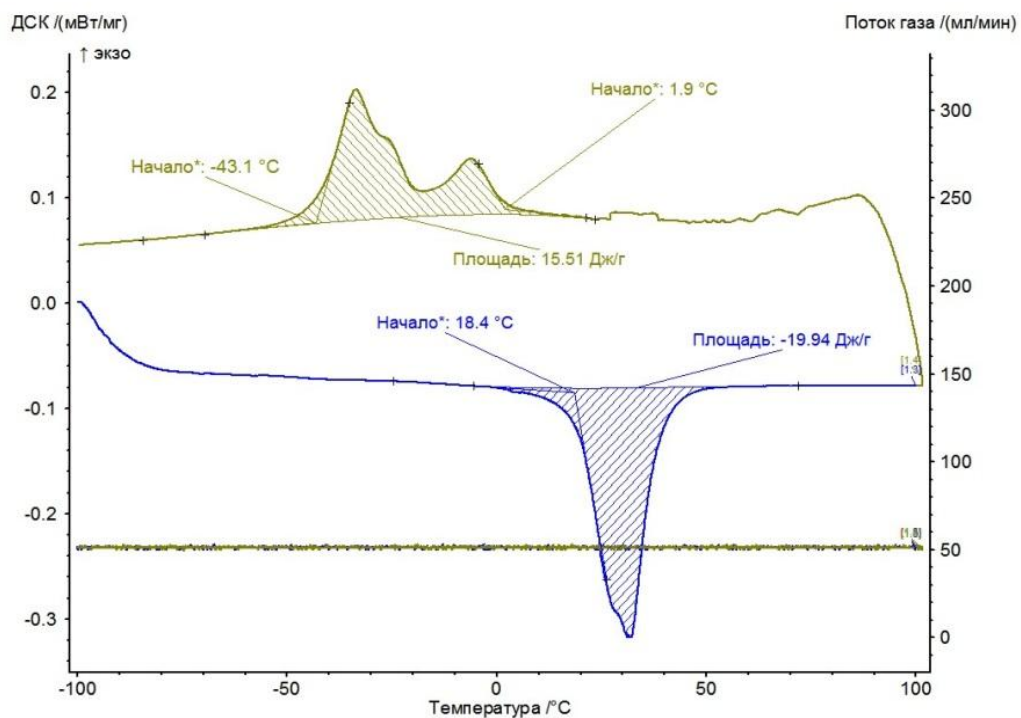


Рисунок 3.24.- Кривые ДСК отожженного образца, состаренного по режиму: 520, 120 мин.

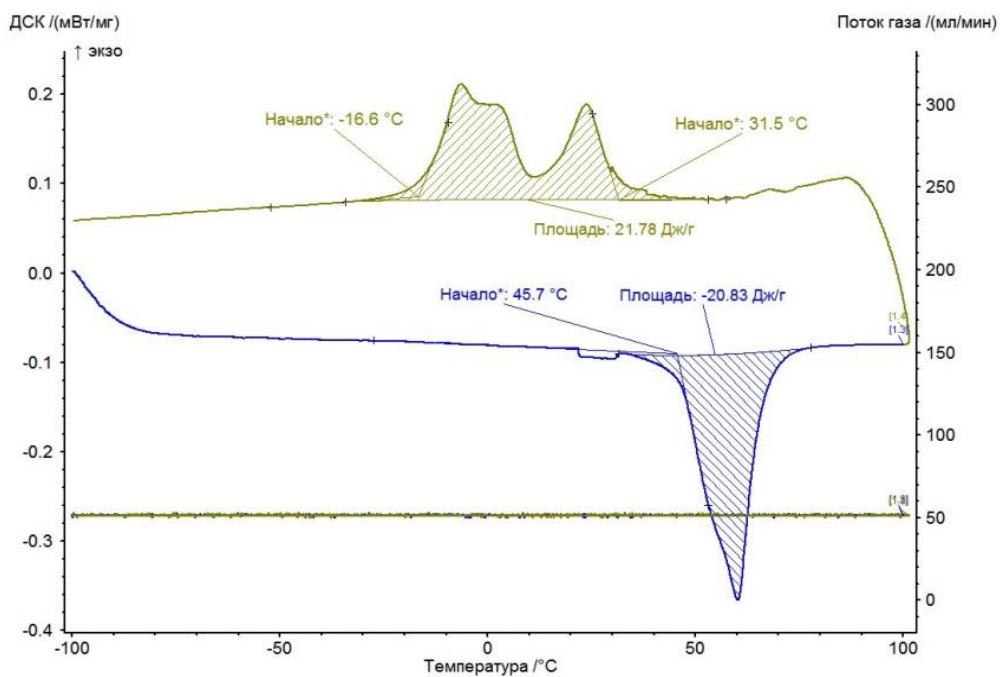


Рисунок 3.25 - Кривые ДСК отожженного образца, состаренного по режиму: 520, 120 мин+460, 120 мин.

Результаты проведенных исследований показали, что при одноступенчатом старении сплава $\text{Ti} - 55,6\%\text{Ni}$ по массе в интервале температур 460–550 °С происходит выделение частиц Ti_3Ni_4 , что приводит к росту температур мартенситного превращения. В зависимости от температуры старения меняется объемная доля и размеры частиц Ti_3Ni_4 , которые, по-видимому, остаются когерентно связанными с В2-матрицей, что вызывает формирование высокого уровня микронапряжений, стимулирующих размытость интервала температур восстановления формы и двухстадийность мартенситного превращения. Увеличение температуры старения, а соответственно, и размеров образующихся частиц Ti_3Ni_4 , приводит к снижению уровня микронапряжений. Как результат этого – переход от двухстадийного к одностадийному мартенситному превращению.

По сравнению с одноступенчатым старением двухступенчатое старение приводит к существенному изменению свойств сплава (рис. 10). Так, если за высокотемпературной ступенью следует низкотемпературная, то выделение дополнительного количества более дисперсных частиц Ti_3Ni_4 вызывает заметное (на 10 – 14 °С) повышение температур восстановления формы, чем после одноступенчатого старения при низкой температуре с такой же выдержкой. При этом в случае двухступенчатого старения к относительно крупным частицам Ti_3Ni_4 , выделившимся на высокотемпературной ступени старения, добавляются мелкие частицы, образующиеся на низкотемпературной ступени. Можно предположить, что часть частиц Ti_3Ni_4 , сформировавшихся при высоких температурах, продолжает расти и при более низких. В связи с этим уровень микронапряжений в таких образцах ниже, чем у образцов после одноступенчатого старения при низкой температуре.

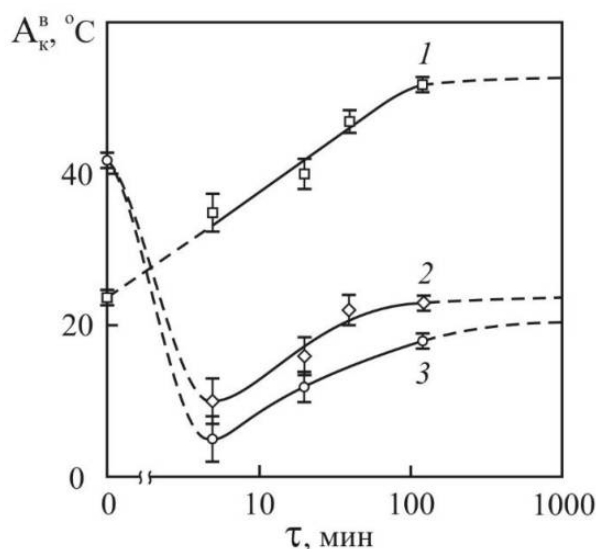


Рисунок 3.26 - Зависимости температуры конца восстановления формы (A_k^B) от длительности (τ) второй ступени старения образцов, подвергнутых следующей обработке: 520 °C (120 мин) + 460 °C (1), 460 °C (120 мин) + 520 °C (2) и 460 °C (120 мин) + 550 °C (3).

По-видимому, на температуры и стадийность мартенситного превращения состаренных образцов влияют как изменение химического состава В2-фазы, которое определяется объемной долей выделяющихся богатых никелем интерметаллида Ti_3Ni_4 , так и микронапряжениями, уровень которых зависит не только от объемной доли Ti_3Ni_4 , но и от размера частиц этой фазы. Можно предположить, что на повышение температур образования R-фазы в большей степени влияют микронапряжения, а на $B2 \leftrightarrow B19'$ переход – химический состав превращающихся фаз.

Двухступенчатое старение приводит к некоторому изменению структуры и свойств сплава по сравнению с одноступенчатым. Так в случае, когда за высокотемпературной ступенью следует низкотемпературная, выделение дополнительного количества более дисперсных частиц Ti_3Ni_4 вызывает заметное (на 5–7 °C) повышение температур восстановления формы по сравнению с одноступенчатым при низкой температуре старения с такой

же выдержкой. В этом случае к относительно крупным частицам Ti_3Ni_4 , выделившимся на высокотемпературной ступени старения добавляются мелкие частицы, образующиеся на низкотемпературной ступени. Можно предположить, что часть частиц Ti_3Ni_4 , сформировавшихся при высоких температурах продолжает расти и при более низких. Поэтому уровень микронапряжений в таких образцах ниже, чем в случае, когда они подвергаются одноступенчатому старению при низкой температуре.

В случае, когда низкотемпературная ступень старения предшествует высокотемпературной, то образовавшиеся мелкодисперсные частицы Ti_3Ni_4 на первой ступени старения становятся термодинамически неустойчивыми при повышении температуры обработки. Это связано со снижением химического стимула превращения при уменьшении степени переохлаждения относительно линии переменной растворимости никеля в В2-фазе, а соответственно, увеличением критического размера зародыша Ti_3Ni_4 .

Это приводит к их растворению до обеспечения условий формирования более крупных частиц. Наличие когерентной границы с матрицей способствует высокой скорости растворения мелких частиц и обогащение В2-фазы никелем. В результате этого температуры мартенситного превращения резко снижаются уже после непродолжительной выдержки (до 5 минут) при обработке на высокотемпературной ступени. Принципиально этот процесс подобен растворению зон Гинье-Престона [76] при термической обработке алюминиевых сплавов и может быть интерпретирован как обработка на возврат после низкотемпературной ступени старения.

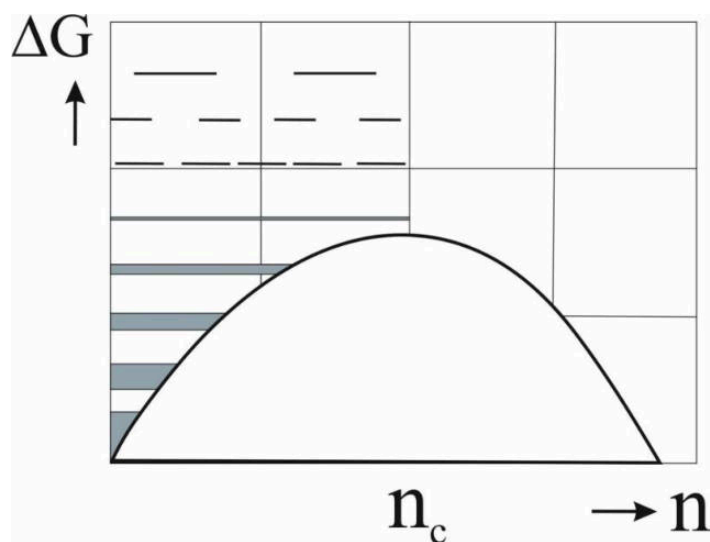


Рисунок 3.27 -Зависимость распределения критического размера зародыша от свободной энергии [58].

Таким образом, старение образцов сплава на основе никелида титана с повышенным относительно эквиатомного состава, содержанием никеля позволяет изменять температуры восстановления формы в широких пределах (от ниже $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ до $43\text{ }^{\circ}\text{C}$). Это дает технологическую возможность управлять характеристиками ЭПФ функциональных изделий подбором режимов термической обработки. Для корректировки этих характеристик можно эффективно использовать двухступенчатое старение, которое может как дополнительно повысить или понизить температуры формоизменения.

Заключение по главе III

На основании проведенных исследований влияния термической обработки на структуру и свойства сплава Ti-55,6% Ni установлено, что в процессе отжига при температуре 700 °C происходит растворение частиц богатых никелем интерметаллидных частиц типа Ti_3Ni_4 и Ti_2Ni_3 , выделившихся на предыдущих стадиях обработки, получения полуфабриката. Растворение этих частиц приводит к повышению содержания никеля в В2-фазе и снижению температур МП. Высокая концентрация никеля в В2-фазе сохраняется при охлаждении образцов сплава после отжига со скоростью не менее 0,1 °C/с.

Распад пересыщенного никелем В2-твердого раствора происходит при старении в интервале температур 350-550 °C. Выделяющаяся при этом частицы Ti_3Ni_4 снижают концентрацию никеля в В2-фазе, что увеличивает температуры МП. Максимальный уровень этих температур наблюдается после выдержки не менее 1 часа при температурах 430-460 °C.

Использование двухступенчатого старения позволяет расширить диапазон регулирования термической обработки температур МП. Так, использование низкотемпературной ступени (430-460 °C) после высокотемпературной (490-550 °C) старения позволяет повысить на 10-15 °C температуры МП по сравнению с одноступенчатым старением. Применение высокотемпературной ступени (490-550 °C) с кратковременными выдержками до 20 минут после низкотемпературного старения (430-460 °C, в течение 120 минут) приводит к растворению выделившихся на первой ступени дисперсных частиц Ti_3Ni_4 и снижению температур МП до уровня отожженного/закаленного состояния образцов. Более длительное старение на высокотемпературной ступени вызывает выделение более крупных частиц Ti_3Ni_4 , и к повышению температур МП.

Формирование при старении структуры, в которой частицы Ti_3Ni_4 создают высокий уровень микронапряжений в В2-фазе, определяемых их

объемной долей и дисперсностью, способствует протеканию МП через промежуточную R-фазу и стадийности восстановления формы никелида титана в процессе нагрева предварительно деформированных образцов. После низкотемпературного старения (430-460 °C) наибольшее по величине формоизменение при нагреве происходит на низкотемпературной стадии и связан с $B19' \rightarrow R$ превращением, а меньшее по величине – высокотемпературной стадии при $R \rightarrow B2$ превращении. При более высоких температурах старения (490-520 °C) незначительное формоизменение происходит на низкотемпературной стадии, и связано с $R \rightarrow B2$ переходом, а большее по величине формоизменение наблюдается на высокотемпературной стадии при $B19' \rightarrow B2$ переходе.

ГЛАВА IV. ВЛИЯНИЕ ЛОКАЛЬНОЙ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ НА ФАЗОВЫЙ СОСТАВ, СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА СПЛАВА Ti- 55,6%Ni

4.1. Исследование тепловых полей при локальной термической обработке полос из сплава Ti-55,6 % Ni

Как показали исследования, описанные в главе III диссертации максимальное изменение температур мартенситного превращения для сплава Ti-55,6%Ni наблюдаются после двух видов термической обработки: отжига (закалки) при температуре 700 °С; старения при температурах 430-460 °С в течение не менее 2 часов. Отожженное состояние сплава отвечает закаленному, если скорость охлаждения не менее 0,1 °С/сек. В этом случае выделившиеся на предыдущих этапах обработки материала (термомеханическая обработка, термофиксация для задания полуфабрикату требуемой исходной формы и т.п.) частицы богатые никелем (Ti_3Ni_6 , Ti_2Ni_3 , $TiNi_3$) растворяются в В2-фазе, увеличивая в ней содержание никеля и снижая температуры мартенситного превращения. При вакуумном отжиге в печи типа ВЕГА-1М скорость охлаждения от высоких температур составляет 0,1 °С/сек, что достаточно для предотвращения выделений богатых никелем интерметаллидов, что отвечает закаленному состоянию материала.

В разделе 3.3 показано, что достичь растворения, выделившихся при низкотемпературном старении богатых никелем интерметаллидов можно кратковременным до 20 минут нагревом выше 500 °С. В этом случае будет формироваться состояние материала аналогичное отожженному (закаленному). Основываясь на этих предположениях, были выбраны две схемы локальной термической обработки, которые должны позволить сформировать в полуфабрикатах или изделиях из сплавов на основе никелида титана два состояния одновременно и обеспечить максимальное изменение температур мартенситного превращения, и, соответственно, свойств ЭПФ по их длине:

- 1) Старение при температурах 430-460 °С в течение 2 часов части образца, предварительно отожженного при 700 °С в течение 1 часа.
- 2) Кратковременный нагрев до температур выше 500 °С в течение 1-5 минут части образца предварительно состаренного при 430-460 °С в течение 2 часов.

Способ реализации этих двух схем обработки представлены в разделе 2.1. текущей диссертации.

Если величины изменения свойств ЭПФ достаточно хорошо прогнозируются на основе закономерностей, полученных по результатам исследований в 3 главе настоящей диссертации, то протяженность зоны образца с таким изменением свойств, т.е. градиент функциональных свойств материала, будет определяться схемой локальной термической обработки и формирующимися при их реализации тепловыми полями.

Для локальной термической обработки по схеме 1 использовали полосы в исходном состоянии и отожженные при 700 °С в течение 1 часа. Для реализации схемы 2 полосы дополнительно подвергали двухступенчатому старению 520 °С, 2 часа + 460 °С, 2 часа.

Для изучения неоднородности температурного поля в образцах, нагреваемых методом 1, испытания проводили в два этапа. Сначала три термопары крепили к образцу в точках под номерами 1, 3 и 5, *см.рис.,4.1*. Образец с термопарами помещали в отверстие дверцы печи, рабочее пространство которой было предварительно нагрето до температуры 460 °С. Конец образца выдерживали в печи течение 30-40 минут. Затем опыт повторяли, но термопары к образцу крепили в точках 2, 4 и 6. Полученные зависимости изменения температуры в контрольных точках образца от длительности нагрева приведены на рис. 4.1. Их можно разделить на два участка: *I* – участок с нестационарными условиями теплообмена, на котором температура зависит от времени выдержки, и *II* – участок стационарного теплообмена с практически постоянной, независимой от времени температурой. При этом длительность первого участка не превышает 5-6

минут. По результатам измерения температуры нагрева контрольных точек в стационарных условиях (участок II на рис. 4.1) был построен график распределения температур по длине образца, рис. 4.2. Анализ этого графика показывает, что более холодный участок образца, на котором температура нагрева не превышает 250-300 °С, имеет протяженность около 80 мм, что составляет половину общей длины образца. Из-за низкой температуры нагрева процессы старения на этом участке должны протекать со слишком медленной скоростью [26-29, 82] и при выдержке в течение одного-двух часов не могут оказывать существенного влияния на структуру и свойства сплава. При этом вторая часть образца находится в температурных условиях, благоприятных для процессов старения, следовательно, здесь можно ожидать наиболее сильного изменения свойств. Этот участок образца также необходимо условно разделить на 2 зоны (II и III на рис.4.1). В зоне II температуры старения меняется по длине образца от 300 до 460 °С, а соответственно температуры мартенситного превращения и восстановления формы будут плавно изменяться в соответствии с диаграммами, приведенными на рис.4.3. В то же время в третьей зоне образца температуры старения постоянна по длине и логично ожидать формирование однородной структуры и свойств материала. Протяженность зоны с градиентом температур старения выше 300 °С составляет 60 мм, а зона III, отвечающая части образца, находящийся в печи в относительно стационарных тепловых условиях – 60 мм.

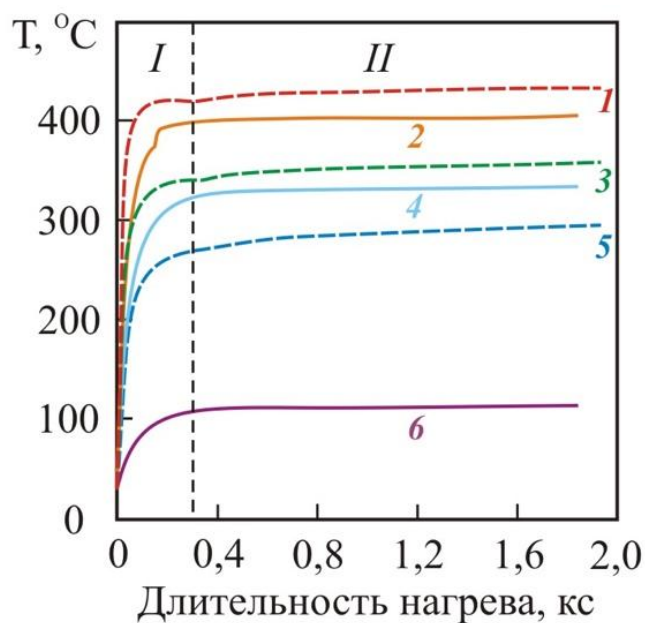


Рисунок 4.1 - Распределение температурных полей при печном нагреве (1,2,3,4,5,6 – места крепления термопар, согласно рис.2.3.).

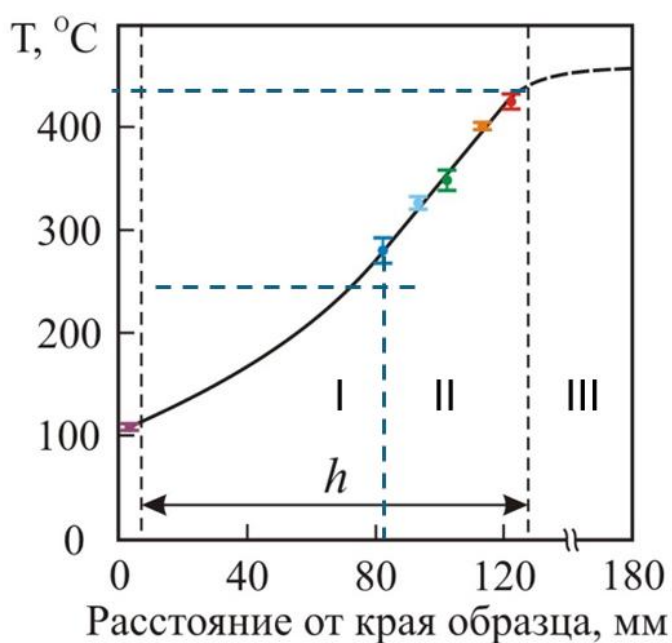


Рисунок 4.2 - Изменение температуры по длине образца после установления стационарного режима теплообмена при нагреве по методу 1 (h – ширина дверцы печи), I – зона, в которой не происходит старение, II – зона, в которой старение происходит в анизотермических условиях, III – зона, в которой старение происходит в изотермических условиях.

Нагрев образцов газовой горелкой по методу 2 также позволяет создать неоднородное температурное поле вдоль их длины (рис. 4.3). Но в этом случае достичь условий теплообмена, близких к стационарным, очень сложно. Поэтому при этом методе целесообразно применять не длительные выдержки, а кратковременный нагрев. В нашем эксперименте пламя газовой горелки перемещали вдоль обрабатываемой части пластины длиной 60 мм с частотой 0,1-0,05 Гц, в течение 3 минут что позволяло получать равномерное вишневое свечение образца, отвечающего температурам 550-600 °С. Термопара в переходной зоне между нагреваемой и ненагреваемой частью образца достигала температуры 500 °С после 3 минут обработки. В то же время термопара, удаленная от этой зоны на расстоянии 10 мм, фиксировали температуры нагрева не более 200 °С. Следовательно зона перехода между частями образца, в которых можно ожидать изменения температур МП и изменения свойств ЭПФ в условиях реализованного эксперимента должна быть меньше 10 мм. Если первый метод нагрева можно использовать с целью старения сплава, находящегося в состоянии пересыщенного твердого раствора, то второй метод, наоборот, лучше подходит для неравномерного отжига предварительно состаренных образцов, при котором выделившиеся при старении богатые никелем интерметаллиды будут растворяться в В2-фазе. Развитие этого процесса в неравномерном температурном поле должно приводить к формированию градиентной структуры и градиента термомеханических свойств. В случае использования схемы 1 протяженность зоны изменения характеристик ЭПФ достаточно протяженная и может реализовываться использованием специального оборудования, например, печей с неравномерной температурой в рабочем пространстве. При использовании схемы 2 протяжённость переходной зоны минимальна, что отвечает максимальному градиенту характеристик ЭПФ. Уменьшение этой зоны можно достигать применением более локального нагрева с помощью лазера, пропускаемым током и т.п. При этом необрабатываемую часть

полуфабриката или изделия можно дополнительно охлаждать, например, водой.

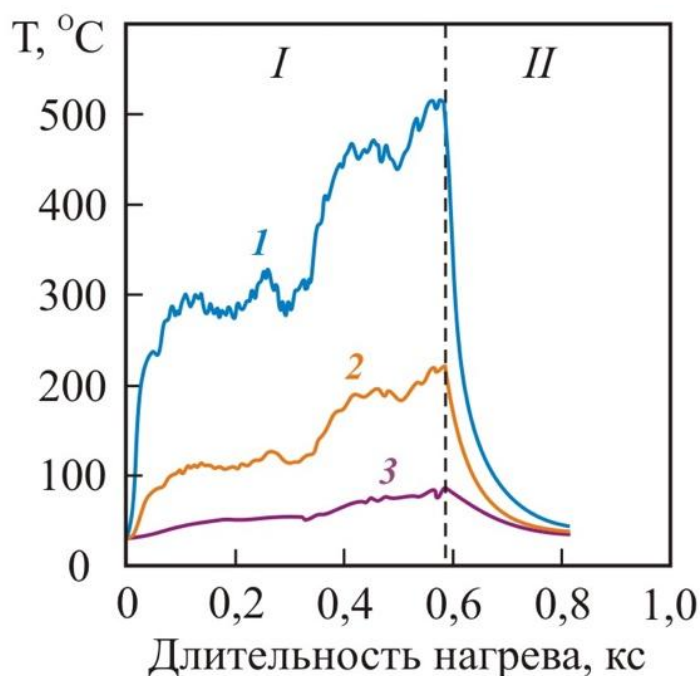
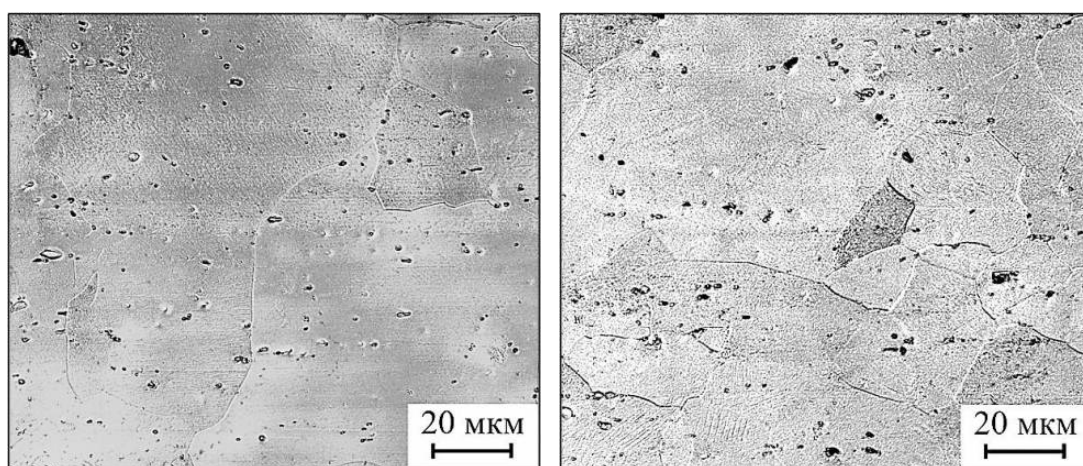


Рисунок 4.3 - Распределение температурных полей при локальной термической обработке газовой горелкой. I и II – периоды нагрева и охлаждения, соответственно. Цифрами 1-3 указаны номера контрольных точек на образце, см.рис.2.3.

4.2. Структура и свойства полос сплава Ti-55,6 % Ni после локальной термической обработки

Структура сплава (рис. 4.4.) после отжига 700 °C (1 час) представлена равноосными зернами B2-фазы размером 25 ± 5 мкм, а также частицами второй фазы размером 5 ± 3 мкм, которые можно интерпретировать как соединение $\text{Ti}_4\text{Ni}_2\text{O}(\text{Ti}_2\text{Ni})$, располагающиеся как по границам, так и по телу зерен. После двухступенчатого старения 520 °C (2 часа) + 460 °C (2 часа) в световом микроскопе наблюдается повышенная травимость B2-зерен, а в лазерном микроскопе хорошо виден рельеф, который можно трактовать как совокупность пластин толщиной от 0,1 до 0,7 мкм. Эти пластины имеют определенную в каждом зерне кристаллографическую ориентировку.

Подобную структуру наблюдали ранее при охлаждении или старении в интервале температур 400-550 °С сплавов на основе никелида титана с повышенным содержанием никеля и определяли частицы как соединение Ti_3Ni_4 [82-85.]. Это также подтверждается рентгенографическими исследованиями, которые показывают присутствие на дифрактограммах состаренных образцов отражения (122) от Ti_3Ni_4 , рис. 4.5. В тоже время матрица сплава после отжига при 700 °С представлена при комнатной температуре В2-фазой, а после двухступенчатого старения R-фазой с высокой степенью ромбического искажения.



а

б

Рисунок 4.4 - Микроструктура образцов исследуемого сплава после отжига при 700 °С, 1 час (а) и двухступенчатого старения 520 °С (2 часа) + 460 °С (2 часа) (б).

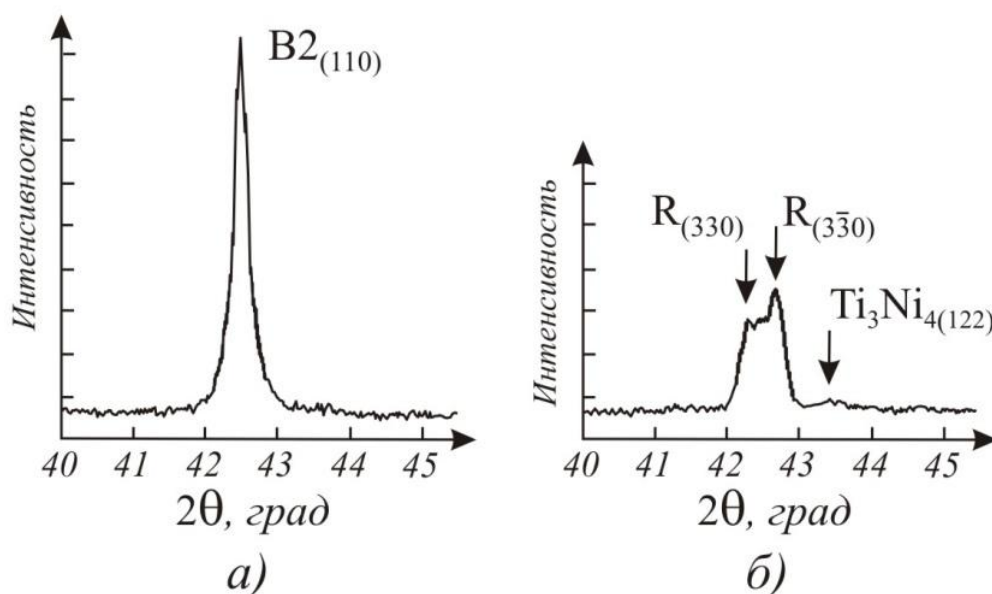


Рисунок 4.5 - Фрагменты дифрактограмм сплава Ti-55,6% Ni после отжига при 700 °С, 1 час (а) и последующего старения по режиму 520 °С, 2 часа + 460°С, 2 часа (б). Температура съемки 23 °С.

Исследования механического поведения при 20 °С материала образцов в зависимости от расстояния от обрабатываемого локальной термической обработкой конца показали, рис.4.6, что в случае печной обработки по схеме 1 происходит накопление остаточной деформации при относительно низких усилиях. При переходе к участку образца, находившемуся в технологическом отверстии дверцы печи усилия деформирования, повышаются, а величина остаточной деформации уменьшается. В том случае, когда часть образца находилась в конце технологического отверстия или располагалась снаружи, материал демонстрирует сверхупругое поведение, характерное для исходного или отожженного состояния. Для образца, целиком подвергнутого старению, а затем нагреву одного конца газовой горелкой в зоне локальной термической обработки наблюдается сверхупругое поведение, рис.4.7. На расстоянии 10–15 мм от зоны такой обработки материал накапливает остаточную деформацию, аналогичную тому, как это наблюдается для состаренного состояния.

Изменение механического поведения по длине локально обработанного образца оценивалась по отношению нагрузки к величине прогиба (1,5 мм), отвечающего максимальной деформации образца изгибом на 2 %, рис.4.8. Эту величину можно назвать условной жесткостью образца (K'), хотя она отвечает не только упругой, но и сверхупругой и частично пластической деформации. Значения K' для образцов, подвергнутых локальной термической обработке изменяется от 120 Н/мм для исходной перед обработкой и 150 Н/мм для отожженной и локально состаренной части до 450 и 500 Н/мм, соответственно, для необработанной. Это изменение наблюдается на протяжении 60 мм, отвечающему части образца, располагающейся в технологическом отверстии двери печи и нагревающейся выше 300 °С (зоны II) на рис.4.2. Различия в условной жесткости образцов в исходном и отожженном состоянии обусловлено особенностями формирования структуры материала в процессе старения после динамической и статической рекристаллизации.

Для образца, рис.4.8, после газового нагрева локально термобработанная часть демонстрирует высокую жесткость (550 Н/мм), которая на очень коротком участке (10–15 мм) резко снижается до 120 Н/мм при переходе к состаренной части образца. Столь малая переходная область связана с низкой теплопроводностью сплавов на основе никелида титана и резким перепадом температур. При этом для изменения свойств разных частей образца наиболее важным является интервал температур нагрева выше 400÷500 °С, когда изменение температуры старения на 50÷100 °С приводит к формированию различной объемной доли частиц Ti_3Ni_4 , а соответственно, обогащению В2-фазы титаном в разной степени и повышению температур мартенситного превращения до различного уровня. При температурах обработки 500 °С и выше наблюдается процесс растворения частиц Ti_3Ni_4 и обогащение В2-фазы никелем с понижением температур мартенситного превращения. Так как частицы Ti_3Ni_4 , выделившиеся в процессе старения при низких температурах, мелкодисперсны и имеют когерентную границу с В2 и процесс растворения

протекает очень быстро. Достаточно незначительных выдержек при температуре старения выше 550 °С, чтобы температура мартенситного превращения резко снизилась. При этом необходимо отметить, что схема испытаний на трехточечный изгиб с базой 30 мм подразумевает усреднение механического поведения образца на участке не менее 15 мм. То есть реальное изменение свойств происходит на значительно меньшем расстоянии и отвечает.

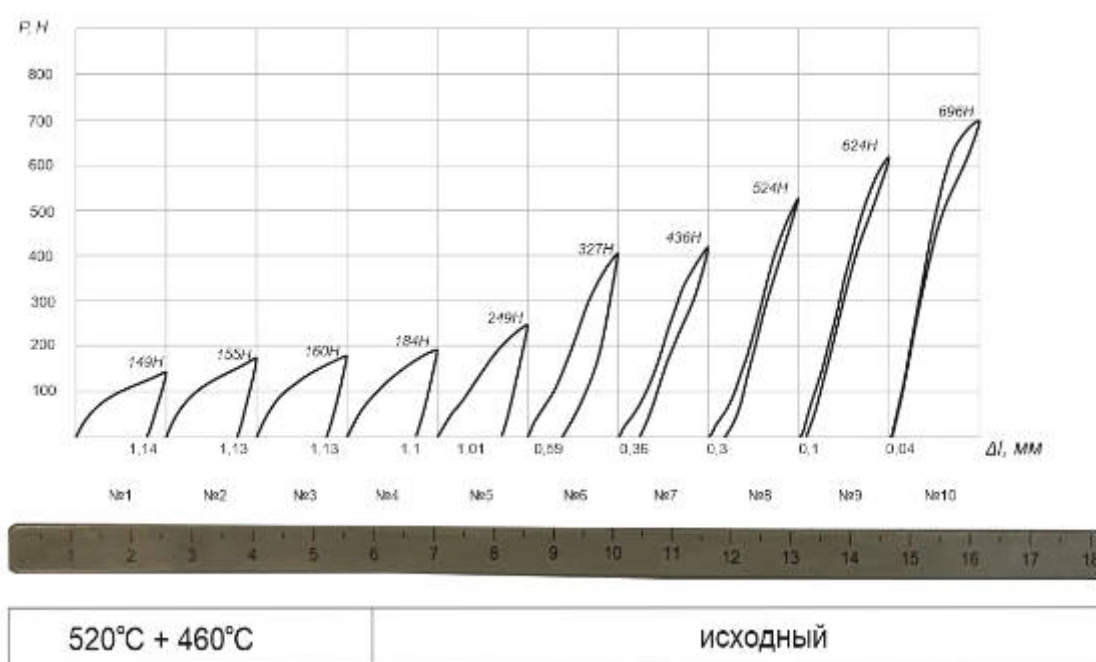


Рисунок 4.6 - Кривые деформации при испытании на трехточечный изгиб образца сплава в исходном состоянии (60-180 мм) и после старения 2 часа при 520°C и 2 часа при 460°C (0-60 мм).

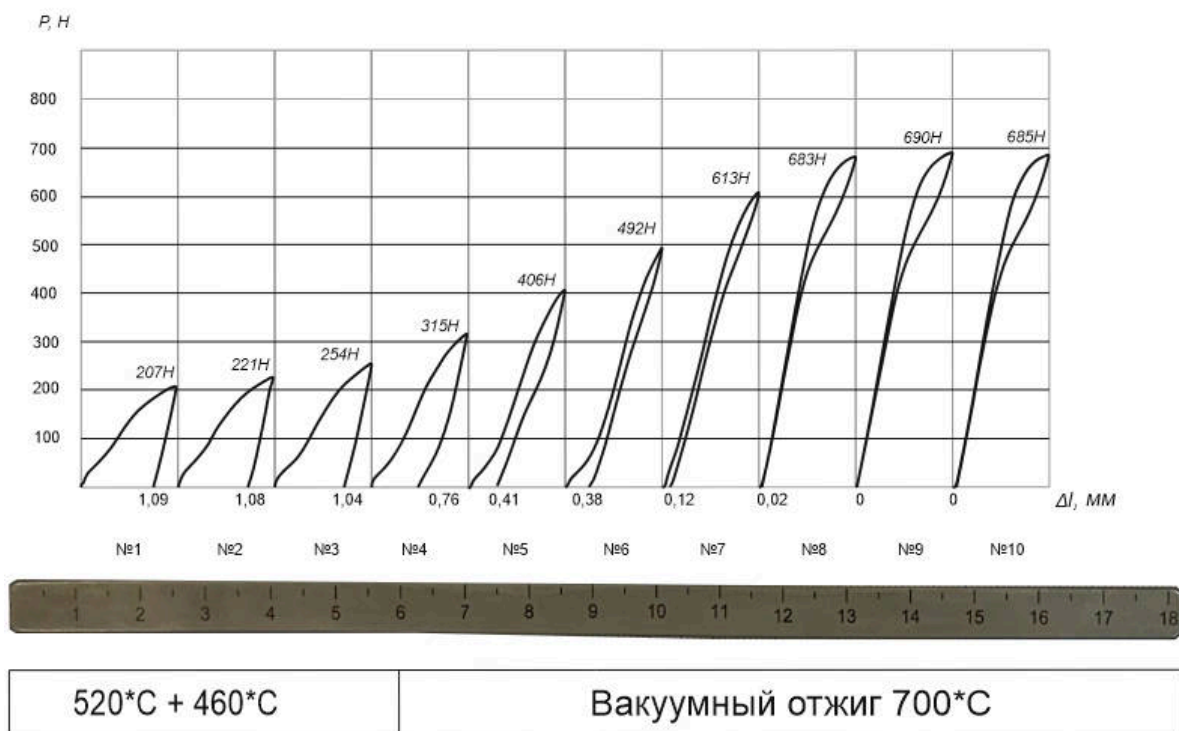


Рисунок 4.7 - Кривые деформации при испытании на трехточечный изгиб образца сплава после вакуумного отжига при 700°C (60-180 мм) и последующего старения 2 часа при 520°C и 2 часа при 460°C (0-60 мм).

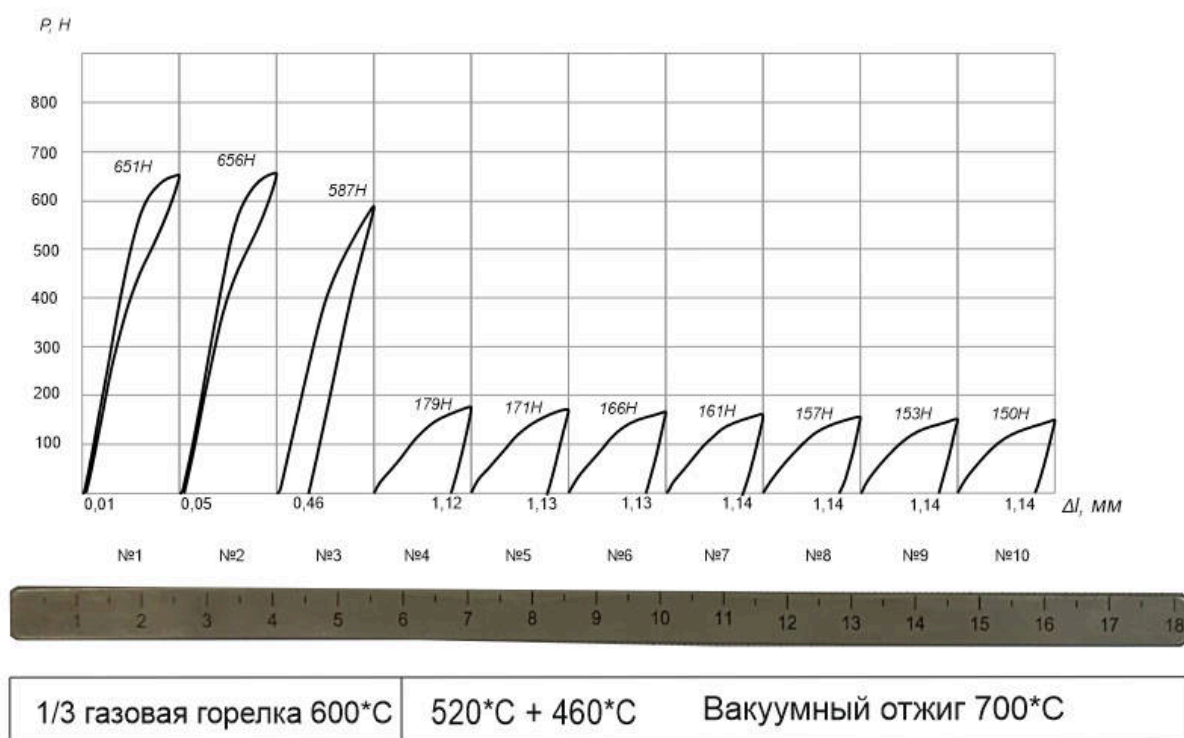


Рисунок 4.8 - Кривые деформации при испытании на трехточечный изгиб образца сплава после вакуумного отжига при 700°C и последующего

старения 2 часа при 520°C и 2 часа при 460°C (0-180 мм) и дополнительной обработки газовой горелкой при 600 °C (0-60 мм).

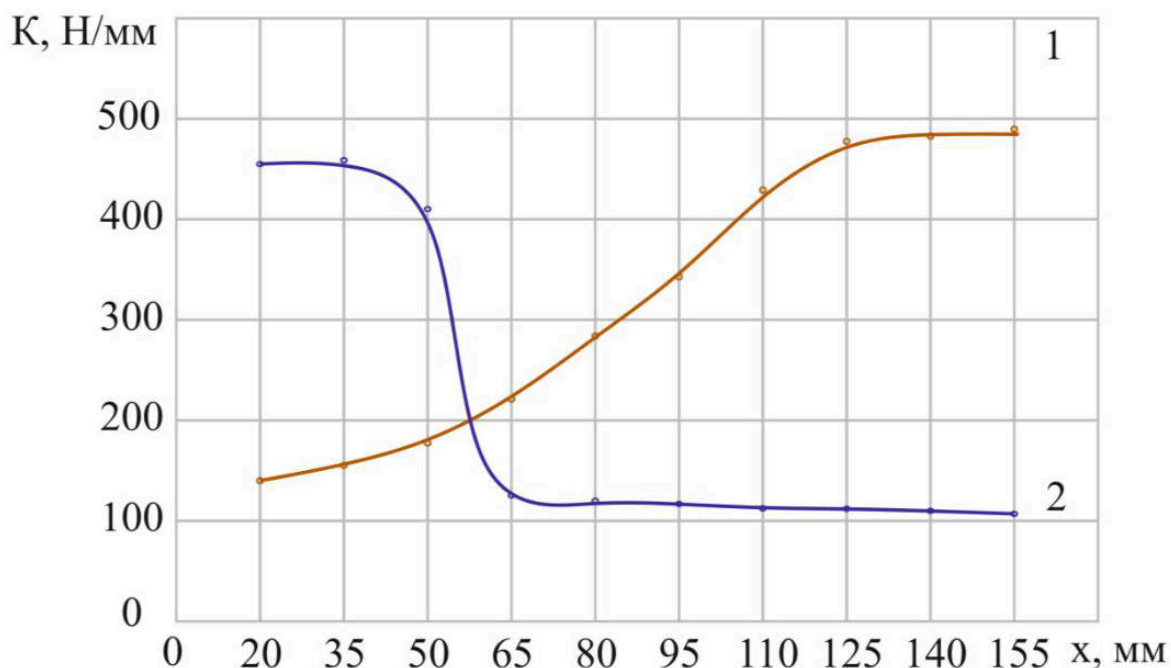


Рисунок 4.9 - Изменение жесткости образцов сплава на основе никелида титана, подвергнутого локальной термической обработке по схеме I (1) и по схеме II (2).

Подтверждением этого предположения является изменение температур восстановления формы, рис.4.10, в свободном состоянии по длине локально термически обработанных образцов после их деформации на трехточечный изгиб при комнатной температуре. Видно, что в случае локального состаренных в печи образцов температуры начала и конца восстановления формы (Ан и Ак) снижаются в переходной зоне от +30÷50 °C до температуры деформации (23 °C) на расстоянии 40 мм от линии перехода от печного пространства к технологическому отверстию, что отвечает снижению температуры обработки в переходной зоне ниже 300 °C.

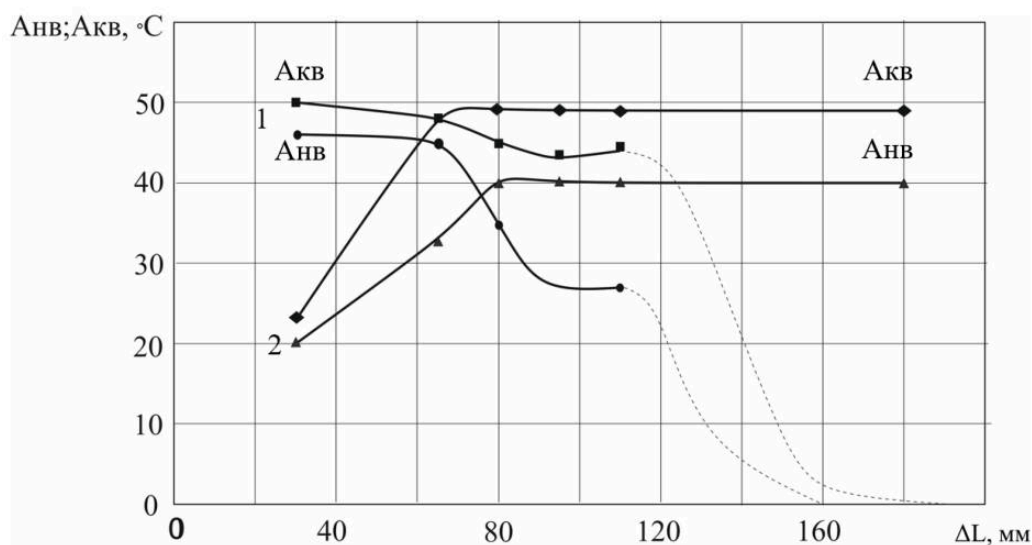


Рисунок 4.10 - Изменение температур восстановления формы локально термически обработанного образца сплава на основе никелида титана: 1 – Старение по режиму 520 $^{\circ}\text{C}$, 2 часа + 460 $^{\circ}\text{C}$, 2 часа на 1/3 длины через технологическое отверстие камерной печи, 2 - Старение по режиму 520 $^{\circ}\text{C}$, 2 часа + 460 $^{\circ}\text{C}$, 2 часа на 2/3 длины+1/3 обработана газовой горелкой.

Образец, обработанный газовой горелкой при комнатной температуре, демонстрирует сверхупругость, что отвечает температурам восстановления формы ниже 20 $^{\circ}\text{C}$. При переходе к состаренной части образца на участке в 10–15 мм происходит переход к пластическому поведению материала при деформации и восстановлению формы при температурах 40–55 $^{\circ}\text{C}$.

Исходя из полученных результатов создание функционально-градиентной структуры материала с протяженной переходной зоны, в которой градиент свойств ЭПФ незначителен целесообразно создавать по первой схеме I локальной термической обработки. В том случае если необходим значительный градиент свойств ЭПФ с минимальной переходной зоной, то это

возможно реализовать при использовании схемы локально термической обработки.

Как показали проведенные исследования создание градиента свойств ЭПФ в сплавах на основе никелида титана возможно различными методами локальной термической обработки. Оно определяется высокой структурной чувствительностью этих свойств и низкой теплопроводностью материала. Управление градиентом структуры сплавов на основе никелида титана возможно варьированием режимами термической обработки, определяющими условия растворения и выделения частиц соединения Ti_3Ni_4 в сплавах богатых никелем по сравнению с эквиатомным составом интерметаллида $TiNi$. Как показали ранее проведенные исследования наиболее интенсивно процессы выделения Ti_3Ni_4 протекают при температурах 450 ± 20 °С, выдержки при которых в течение 1-2 часов способны обеспечить повышение температур восстановления формы до 40-45 °С. В еще большей степени повышаются температуры восстановления формы (до 55 °С) в результате двухступенчатого старения, когда за высокотемпературной (520 °С) ступенью следует низкотемпературная (460 °С).

В то же время при температурах старения ниже 400 °С и выше 520 °С процессы выделения Ti_3Ni_4 протекают либо крайне медленно, либо не приводят к формированию заметной объемной доли богатых никелем интерметаллидов.

В первом случае это обусловлено снижением диффузионной подвижности компонентов сплава, а во второй – повышением растворимости никеля в В2-фазе в соответствии диаграммой состояния. В результате этого разность в температуре обработки полуфабриката или изделия в 60–70 °С может приводить как к повышению температур восстановления формы вследствие выделения максимальной объемной доли частиц Ti_3Ni_4 , так и к понижению из-за отсутствия таких частиц или их растворения. В последнем

варианте свойства ЭПФ либо сохраняются, либо возвращаются к уровню, характерному для материала в исходном или предварительно отожженному состоянию.

Создание градиента структуры и свойств ЭПФ сплава на основе никелида титана возможно за счет растворения частиц Ti_3Ni_4 при термическом воздействии.

В этом случае в качестве исходного состояния перед локальной термической обработкой используется состаренный материал с максимально возможными температурами восстановления формы и объемной доли Ti_3Ni_4 . Локальный нагрев части полуфабриката или изделия осуществляется до температур выше 550 °С. Так как частицы Ti_3Ni_4 имеют когерентную границу с матрицей, то их растворение не требует длительных выдержек и может происходить в течении нескольких минут. Поэтому локальная термическая обработка может быть достаточно короткой (в нашем случае 1 минута) и обеспечивать значительное изменение характеристик ЭПФ на очень небольшом расстоянии при использовании высокоэнергетических источников тепла (газовый или индукционный нагрев, нагрев пропускаемым током и т.п).

4.3. Использование технологии локально-термической обработки для изделия функционально-градиентной структуры для медицинского инструмента из никелида титана

Создание градиентной структуры полуфабриката или изделия из сплавов на основе никелида титана можно использовать для обеспечения переменной жесткости по длине медицинского инструмента. Примером такого инструмента может служить направитель для подготовки канала в кожно-мышечных структурах грудной клетки при операциях по хирургическому устранению килевидной деформации грудины [86.]. В данной операции по методу Абромсона [87] необходимо подкожно провести опорную пластину, которая своими концами опирается на ребра, а центральной частью давит на

грудину в месте ее максимальной килевидной деформации, рис.4.11. Для проведения опорной пластины предварительно готовят канал в костно-мышечных структурах через небольшие боковые разрезы в подмышечной области. Так как траектория канала имеет сложный рельеф, который должен соответствовать форме грудной клетки с выступающей килевидной деформацией грудины, то для его выполнения обычно используют жесткий направитель сложной формы, рис.4.12., который хирург должен провести из одного разреза в другой, контролируя положение направителя в теле больного только манипулируя рукояткой направителя. Это крайне трудный этап операции чреватый возможными осложнениями. Кроме того, формирующийся жестким направителем канал имеет сложную форму и не позволяет легко провести опорную пластину без дополнительного травмирования окружающих тканей.

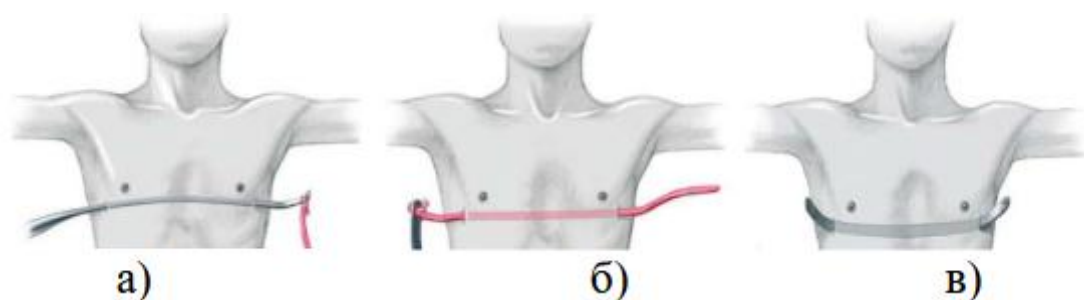


Рисунок 4.11 – Этапы коррекции килевидной деформации по Абромсону: а- подготовка кожно-мышечного канала с помощью направителя, б – проведение в канале проводника, прикрепленного к дистальному концу направителя; в – проведение опорной пластины в кожно-мышечном канале с помощью проводника. (1- направитель, 2-проводник, 3- опорная пластина).



Рисунок 4.12 – Жесткий направитель для подготовки кожно-мышечного канала.

Было предложено использовать направитель с переменной жесткостью по его длине, рис. 4.13. дистальный конец направителя должен обладать минимальной жесткостью и пластически деформироваться усилием руки хирурга через кожно-мышечные структуры грудной клетки. Остальная часть направителя должна иметь высокую жесткость для того, чтобы не терять устойчивость своей формы при осевом приложении усилий хирурга при продвижении направителя.



Рисунок 4.13 – Направитель с переменной жесткостью из никелида титана, подвергнутого локальной термической обработке по схеме I.

Для обеспечения указанных выше требований была предложена технология локально-термической обработки полосы из сплава Ti-55,6 % Ni по схеме 1. Технологические рекомендации были переданы ООО «КИМПФ».

Использовали полосу в исходном состоянии. Старение изогнутой дистальной части полосы проводили в термофиксирующей оснастке, располагая ее в рабочей части электропечи типа СНОЛ с температурой 460 °С. Основную часть полосы выдвигали через технологическое отверстие наружу. Время выдержки составляло 2 часа.

После локальной термической обработки дистальная часть демонстрировала при комнатной температуре и 37 °С упруго-пластическое поведение с устранением наведенной деформации при нагреве выше 45 °С. Остальная часть полосы при этих же температурах была сверхупругой. После механической обработки полосы для оформления дистальной части направлятеля и крепления рукояти в проксимальной части направлятель подвергали галтованию в керамических и полимерных чипсах и предстерилизационной очистке.

В торокальном отделении МОНИКИ им. Владимирова были проведены предварительные клинические испытания при хирургической коррекции килевидной деформации, которые показали высокую эффективность инструмента с функционально-градиентной структурой, низкую травматичность этапа подготовки канала и последующего проведения опорной пластины, рис.4.14.



Рисунок 4.14 – Этапы операции по коррекции килевидной деформации грудной клетки.

Использование технологических рекомендаций по локальной термической обработке инструмента из сплава на основе никелида титана подтверждено Актом опробования ООО «КИМПФ», приведенном в приложении к диссертации.

Заключение по главе IV

Исследование тепловых полей в процессе локальной термической обработке полос из сплавов на основе никелида титана позволило определить три зоны, в которых в зависимости от температуры меняются свойства материала. В первой зоне, в которой в результате нагрева температуры не превышают 300 °С не происходит изменение фазового состава, структуры материала и свойств ЭПФ отвечают уровню характерному для состояния материала до применения локально-термической обработки (отожженному и состаренному). Во второй зоне, где температуры нагрева изменяются от 300 – до 500 °С для исходного состаренного материала не происходит заметного изменения свойств, а для исходного и отожженного – увеличение температур мартенситного превращения и соответствующее этому изменение свойств ЭПФ в зависимости от конкретных температурно-временных условий обработки и может быть прогнозируемо с помощью построенных в главе 3 диаграмм изменения температур восстановления формы. В третьей зоне в зависимости от схемы обработки формируется свойства, отвечающие условиям старения отожженного материала (схема 1) или приближающие эти характеристики к отожженному состоянию для состаренного материала.

Предложено использовать две схемы локальной термической обработки для формирования функционально-градиентной структуры в полуфабрикатах и изделиях из сплавов на основе никелида титана.

Схема 1: Локальный нагрев в печи до температуры 460 °С не менее 1 часа, исходной или отожженной при 700 °С, 1 час заготовки.

Схема 2: Локальный нагрев газовой горелкой до температур выше 500 °С в течение 1-5 минут предварительно состаренной одноступенчато (460 °С, 1 час) или двухступенчато (520 °С, 2 часа+ 460 °С, 2 часа) заготовки.

Исследование структуры и свойств обработанных по данным схемам заготовок сплава Ti-55,6 % Ni подтвердило сделанные предположения о

формировании в них градиента свойств ЭПФ. Схема 1 была рекомендована для обработки медицинского инструмента с переменной жесткостью, которая была опробована ООО КИМПФ при изготовлении опытного образца направителя для подготовки кожно-мышечного канала для установки опорной пластины при хирургической коррекции килевидной деформации грудной клетки. Схему 2 предложено использовать при обработке термомеханических актуаторов из сплавов на основе никелида титана.

ГЛАВА V. ПРИМЕНЕНИЕ ФУНКЦИОНАЛЬНО-ГРАДИЕНТНОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ НИКЕЛИДА ТИТАНА ДЛЯ ТЕРМОМЕХАНИЧЕСКИХ АКТУАТОРОВ.

5.1. Характеристики работоспособности термомеханических актуаторов и оптимизация их конструкции

Проведенные в главе 4 настоящей диссертационной работы исследования показали, что применение локальной термической обработки сплава на основе никелида титана по схеме 2 с использованием кратковременного газового нагрева, позволяет сформировать функционально-градиентную структуру с минимальной протяженностью между участком изделия, реализующим однократный ЭПФ и участком проявляющим СУ. Это позволяет создать в единой заготовке изделия характеристики материала, необходимые для выполнения функций рабочего элемента и элемента смещения термомеханического актуатора. Для того, чтобы реализовать такую возможность необходимо определить конструкционные требования к элементу смещения и актуатору, в целом с учетом того, что элемент смещения будет выполнен из материала СУ, а также определить условия эксплуатации устройства исходя из характеристик материала его элементов.

Работоспособность термомеханических актуаторов определяется как свойствами материала рабочего элемента, которые оцениваются по температурным (A_n, A_k, M_n, M_k), деформационными ($\epsilon_{кр}^{0,2}, \gamma_{кр}^{0,2}$) сплавам ($\sigma_{кр}^{0,2}, \tau_{кр}^{0,3}$) и энергетическими (a_y) характеристиками. Выбор конструкции актуатора и условий его эксплуатации во многом будет зависеть от этих характеристик материалов [1].

Критические напряжения и деформации можно использовать, чтобы прогнозировать максимальные усилия и перемещения функциональной конструкции, которая работает в условиях жесткого противодействия или свободного восстановления формы, соответственно. В тоже время для большинства функциональных конструкций требуется одновременно

изменение формы и развитие реактивных усилий, то есть совершение работы восстановления формы, которую целесообразно определять как удельную работу (a_y - работа восстановления формы, отнесенная к объему материала). Это свойство материала с ЭПФ с конкретным химическим составом и структурой удобно для предварительного расчета функциональной конструкции, позволяющее по условиям ее работы (требуемые усилия и перемещения) узнать потребный объем материала ЭПФ, а затем перейти к определению его линейных размеров для обеспечения необходимого перемещения. В случае актуаторов с функционально-градиентной структурой, для которых в первом приближении конструктивные особенности рабочего элемента и элемента смещения незначительны оптимизация конструкции будет заключаться в основном в выборе соотношения их длин, определяющим соотношение жесткости элементов.

Измерять удельную работу восстановления формы необходимо с учетом схемы нагружения (растяжение-сжатие, кручение, изгиб) и условий противодействия (постоянное, например, подвешенный к образцу груз, либо переменное - восстановление формы образца в соединении с контрпружиной или в захватах испытательной установки с определенной жесткостью). Кроме того, выполняемая материалом работа будет зависеть от степени его деформации в мартенситном состоянии и величины перегрева, относительно температуры конца обратного мартенситного превращения. Все эти условия делают эксперимент по определению a_y многофакторным, что усложняет получение информации о максимально возможной удельной работе $a_y^{\max}$ материала с ЭПФ. Поэтому обоснование оптимальных условий испытаний материала с ЭПФ для определения $a_y^{\max}$ и нахождение ее связи со свойствами ЭПФ, такими как критические напряжения и деформации, является актуальной научной задачей, имеющей важное практическое значение для проектирования новых функциональных конструкций.

В общем случае удельную работу восстановления формы можно представить в следующем виде

$$a_y = \int_0^{\Delta l} dl \cdot dp / V_0 \quad (5.1)$$

где dp – изменение усилия противодействия на участке восстановления формы образца (изделия), dl – формоизменение образца при растяжении-сжатии или $d\varphi$ и df – при кручении, соответственно. V_0 – объем материала, участвующий в восстановлении формы.

Связь dl ($d\varphi$, df) и dp ($dM_{кр}$, $dM_{изг}$) с деформацией (ε , γ) и напряжениями (σ , τ) материала будет определяться схемами нагружения (растяжение-сжатие, кручение) и противодействия (постоянным, переменным, комбинированным), рис.5.1. В случае нагружения растяжением-сжатием для образцов с однородным деформационно-деформированным состоянием по сечению образца:

$$a_y = \sigma_0 \cdot \varepsilon_B \quad \text{при постоянном противодействии} \quad (5.2)$$

$$a_y = \frac{\sigma_{max} \cdot \varepsilon_B}{2} \quad \text{при переменном противодействии с постоянной} \quad (5.3)$$

жёсткостью

Где σ_0 – напряжение в материале при постоянном противодействии,

ε_B – восстановленная в процессе нагрева деформация,

σ_{max} – максимальные напряжения в материале при восстановлении формы при переменном противодействии.

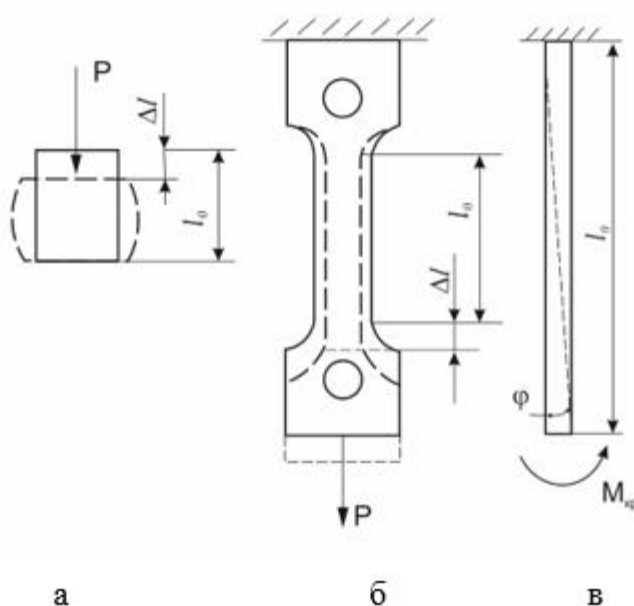


Рисунок 5.1 - Схемы нагружения: сжатие (а), растяжение (б) и кручение (в) [1].

При кручении образца максимальные напряжения на поверхности будут зависеть от крутящего момента на образец и от формы его сечения (момента сопротивления). Для наиболее часто применяющихся цилиндрических образцов (проволока, прутки):

$$a_y = \frac{\tau_0 \cdot \gamma_B}{2} - \text{при постоянном противодействии} \quad (5.4)$$

$$a_y = \frac{\tau_{max} \cdot \gamma_B}{4} - \text{при переменном противодействии с постоянной жесткостью} \quad (5.5)$$

τ_0 и τ_{max} — постоянные и максимальные касательные напряжения, γ_B — восстановленная сдвиговая деформация.

Для определения максимально возможной работы восстановления формы материала с ЭПФ необходимо определить предельные значения напряжений и деформаций, при которых происходит формоизменение. Они будут зависеть от условий эксплуатации проектируемого изделия. Так в случае многократного срабатывания устройства элемент из материала с ЭПФ

не должен накапливать необратимую деформацию ($\varepsilon_{н.в.}$, $\gamma_{н.в.}$). Это условие ограничивает формоизменение критическими напряжениями $\sigma_{кр}^{0,2}$ ($\tau_{кр}^{0,3}$) и деформациями $\varepsilon_{кр}^{0,2}$ ($\gamma_{кр}^{0,3}$) [1,2]. Для однократно срабатывающих устройств наиболее важным является максимальная величины работы, которая будет наблюдаться при максимальном формоизменении материала ($\varepsilon_{в.}^{max}$, $\sigma_{в.}^{max}$, $\gamma_{в.}^{max}$, $\tau_{в.}^{max}$), которое сопровождается достаточно значительной невосстановленной деформацией ($\varepsilon_{н.в.}$, $\gamma_{н.в.}$). Так как указанные выше предельные (критические) характеристики материала определяются условиями образования и движения дислокаций, то они зависят от напряжений скольжения и напряжений развития мартенситного превращения, которые в свою очередь определяются соотношением температур обратного мартенситного превращения и температур испытания (термоциклирования), а также структуры материала (размеров зерен, наличия упрочняющих частиц второй фазы, концентрации дефектов кристаллического строения). Так как критические напряжения в мартенситном состоянии ниже, чем в аустенитном, то для многократно срабатывающих устройств с постоянным противодействием именно они будут определять предельные условия, в формулах 5.2-5.5 необходимо использовать $\sigma_{кр.М}^{0,2}$ ($\tau_{кр.М}^{0,3}$), $\varepsilon_{кр.М}^{0,2}$ ($\gamma_{кр.М}^{0,3}$). При переменном противодействии, как правило, граничными условиями являются $\sigma_{кр.А}^{0,2}$ ($\tau_{кр.А}^{0,3}$), $\varepsilon_{кр.А}^{0,2}$ ($\gamma_{кр.А}^{0,3}$).

Знание критических напряжений и деформаций материала, удельной работы восстановления формы необходимо при проектировании функциональных устройств, использующих элементы с ЭПФ. Это можно разобрать на примере многократно срабатывающих актуаторов, изменяющих свою форму и выполняющих необходимую работу при термоциклировании в интервале температур ниже температуры конца прямого мартенситного превращения (M_K) и выше конца обратного мартенситного превращения (A_K). При создании постоянного или переменного противодействия восстановлению формы будет происходить обратимое формоизменение материала, рис. 5.2. В первом приближении, можно представить механическое

поведение материала в случае граничных условий термоциклирования в виде линейных зависимостей, от начала координат до достижения критических напряжений и деформаций в мартенситном и аустенитном состояниях. Тангенс угла наклона этих прямых, равный отношению соответствующих критических напряжения и деформации, можно считать «эффективными» модулями упругости мартенсита (E_m , G_m), аустенита (E_A , G_A) [1].

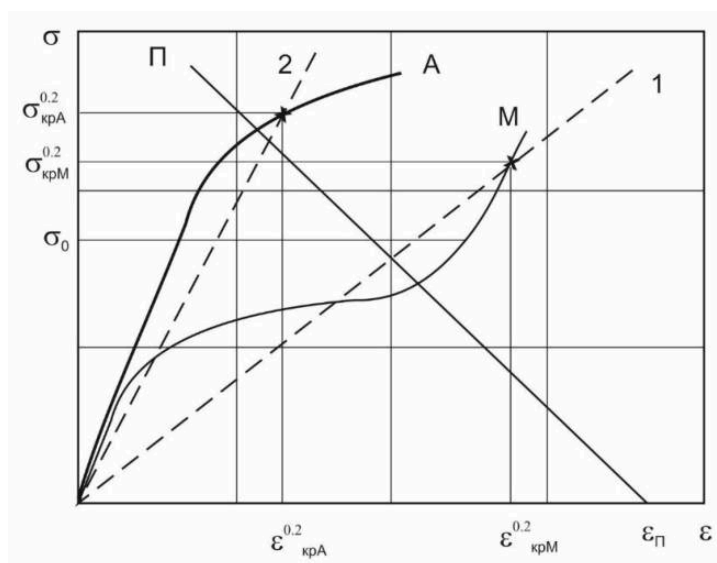


Рисунок 5.2 - Обратимое формоизменение материала при постоянном или переменном противодействии восстановлению формы [1,2].

В этом случае при постоянном противодействии, отвечающем напряжениям σ_0 (τ_0) при термоциклировании будет происходить формоизменение между точками 1 и 2 (см. рис. 5.2). Удельную работу такого формоизменения можно рассчитать:

$$a_y = \sigma_0^2 \cdot \left(\frac{1}{E_M} - \frac{1}{E_A} \right) \quad (5.6)$$

Если ввести соотношение $n = \frac{E_A}{E_M}$, которое обычно меняется в пределах от 3 до 5, то выражение (10) можно представить следующим образом:

$$a_y = \frac{\sigma_0^2}{E_M} \cdot \left(\frac{n-1}{n}\right) \quad (5.7)$$

Максимально возможная удельная работа многоразового актуатора с постоянным противодействием будет равна:

$$a_y^{max} = \sigma_{кр.М}^{0,2} \cdot \varepsilon_{кр.М}^{0,2} \cdot \left(\frac{n-1}{n}\right) \quad (5.8)$$

При переменном противодействии, например, при последовательном соединении образцов для растяжения из материала с ЭПФ и обычного конструкционного сплава в захватах испытательной установки, необходимо учитывать их предварительное растяжение и жесткость противодействия, связанную с размером и модулем упругости образца из конструкционного сплава. Удобнее эти величины представить в виде предварительной деформации ($\varepsilon_{исх}$) и модуля противодействия (E_n), рассчитанных для образца с ЭПФ. В последнем случае можно ввести соотношение $m=E_n/E_m$, и представить удельную работу восстановления формы как:

$$a_y = \frac{1}{2} \cdot \varepsilon_{исх}^2 \cdot E_M \cdot f(m, n) \quad (5.9)$$

$$\text{где } f(m, n) = m^2 \cdot \left(\frac{1}{1+m} + \frac{1}{n+m}\right) \left(\frac{1}{1+m} - \frac{1}{n-m}\right)$$

Максимальная работа элемента актуатора с ЭПФ при растяжении – сжатии будет равна:

$$a_y^{max} = \frac{1}{2} \cdot (\sigma_{кр.М}^{0,2} + \sigma_{кр.А}^{0,2}) \cdot (\varepsilon_{кр.М}^{0,2} - \varepsilon_{кр.А}^{0,2}) \quad (5.10)$$

$$\text{При условии } \varepsilon_{п} = \varepsilon_{кр.М}^{0,2} + \sigma_{кр.М}^{0,2} \cdot \left(\frac{(\varepsilon_{кр.М}^{0,2} - \varepsilon_{кр.А}^{0,2})}{\varepsilon_{кр.М}^{0,2} \cdot (\varepsilon_{кр.А}^{0,2} - \varepsilon_{кр.М}^{0,2})}\right) \quad \text{и} \quad E_n = \frac{\sigma_{кр.М}^{0,2}}{\varepsilon_n - \varepsilon_{кр.М}^{0,2}}$$

Аналогичные рассуждения можно привести и для многократно срабатывающих актуаторов, работающих по схеме кручения и оценить максимальную удельную работу восстановления формы при

термоциклировании элемента с ЭПФ, например, пружин из проволоки сплава на основе никелида титана.

Эффективность работы актуатора, которую можно оценивать по удельной работе его элемента из материала с ЭПФ, при переменном противодействии во многом зависит от механического поведения элемента смещения, например, контрпружины из конструкционного материала

Достижение максимально возможной удельной работы материала пружины возможно в том случае, когда противодействующая пружина обеспечивает напряжения наиболее близкие к критическим при низких и высоких температурах. Обеспечение таких условий выполняется при следующих соотношениях:

$$G_{\Pi} = \frac{(\tau_{кр}^{0.3})_A - (\tau_{кр}^{0.3})_M}{(\gamma_{кр}^{0.3})_M - (\gamma_{кр}^{0.3})_A}, \quad (5.11)$$

$$\gamma_{исх} = (\gamma_{кр}^{0.3})_A + \frac{(\tau_{кр}^{0.3})_A}{G_{\Pi}}. \quad (5.12)$$

Однако анализ уравнений (5.11) и (5.12) показывает, что такой элемент должен иметь очень низкую жесткость (G_{Π}), сравнимую с жесткостью элемента с ЭПФ в мартенситном состоянии. Если геометрия пружины из материала с ЭПФ (диаметр проволоки, диаметр пружины) соответствует геометрии пружины смещения, то количество витков последней должно быть во столько раз больше количества витков пружины с ЭПФ, во сколько раз модуль упругости материала смещения больше модуля упругости никелида титана в мартенситном состоянии, а если точнее – «эффективного» модуля упругости. Это определяет то, что пружина смещения должна быть в $15 \div 20$ раз длиннее пружины с ЭПФ, если изготовлена из стали, или в $8 \div 10$, если из титанового сплава. Возможно использование в качестве элемента смещения полимерных эластомеров, но стабильность их свойств при повышенных

температурах и долговечность не всегда могут соответствовать условиям эксплуатации актуатора [1].

В этом отношении целесообразно в качестве элемента смещения использовать никелид титана в СУ состоянии во всем интервале температур циклирования актуатора. Близость жесткости пружин с ЭПФ и СУ в аустенитном состоянии позволяет обеспечить выполнение наибольшей работы при их равной длине (количестве витков). Однако, жесткость рабочего элемента из материала, проявляющего однократный ЭПФ снижается при охлаждении до температур прямого мартенситного превращения, что может нарушить оптимальность соотношения 1:1 длин рабочего элемента и элемента смещения и понадобится увеличение длины элемента смещения. Для решения указанных проблем необходимо проведение сравнительных испытаний работоспособности макетов актуаторов как в виде сцепки пружин обработанных так, чтобы рабочий элемент в интервале термоциклирования релизовывал однократный ЭПФ, а элемент смещения – СУ. Эти же состояния должны быть сформированы в единой пружине локальной термической обработкой. При этом соотношение рабочей части и части смещения необходимо варьировать от 1:1 до 1:2.

Пружину с ЭПФ сцепляли с пружиной СУ и при комнатной температуре растягивали между крюками испытательного стенда, показанного на рис. 70. Величину растяжения ($\Delta l_{исх}$) изменяли в эксперименте таким образом, чтобы суммарная деформация сцепки изменялась от 3% ($\Delta l_{исх} \approx 300$ мм) до 6% ($\Delta l_{исх} \approx 600$ мм). Сцепку пружин нагревали с помощью горячего воздуха от фена до температур 60-80°C, отвечающих превышению $A_{к}^B$ пружин с ЭПФ на 15-20°C. После этого сцепку охлаждали до комнатной температуры. В процессе термоциклирования фиксировали развиваемые сцепкой усилия (P) по электронному динамометру с точностью $\pm 0,5$ Н и перемещение (Δl) соединения пружин с точностью $\pm 1,0$ мм.

Термоциклирование проводили от комнатной температуры до 60°C. Перемещение определяли по положению переходной зоны, формируемой при локальной термической обработке.

По результатам испытаний определяли удельную работу, как:

$$a_y = \frac{P_1 + P_2}{2V} \Delta l_n, \quad (5.13)$$

где P_1 и P_2 – усилия при комнатной температуре и 60-80 °С, соответственно,

Δl_n – перемещение соединения сцепки или переходной зоны в процессе термоциклирования;

V - объем пружин с ЭПФ и смещения или пружины с функционально-градиентной структурой.

5.2. Влияние термической обработки на свойства пружин из сплава Ti-55,8 % Ni

В главе 2 приведена методика изготовления пружин из проволоки диаметром 1,7 мм сплава Ti-55,8 % Ni на первом этапе исследовали 3-х витковые пружины с зацепами, обработанные по трем схемам:

- 1) Вакуумный отжиг при 700 °С в течение 1 часа;
- 2) Состаренная при 460 °С в течение 2 часов;
- 3) Состаренная при 460 °С в течение 2 часов и нагретая газовой горелкой до температур 550 – 600 °С в течение 3 минут.

1. Измерение размеров пружин при нагреве после их деформации растяжением на 2 % при температуре –10 °С показало, рис. 5.3, табл. 5.1, что в отожженном состоянии температуры восстановления формы находятся в интервале температур 4÷12 °С. После старения эти температуры увеличиваются до 48÷53 °С, а в случае газового нагрева состаренной пружины

снижаются до $19 \div 25$ °С. В последнем случае неполное возвращение температур восстановления формы к значениям, наблюдаемым у пружин в отожженном состоянии, по-видимому, обусловлено незавершенностью процесса растворения частиц Ti_3Ni_4 при кратковременном газовом нагреве. Часть этих частиц могут иметь размер выше критического при температуре газового нагрева (550-600 °С) и оставаться стабильными [82].

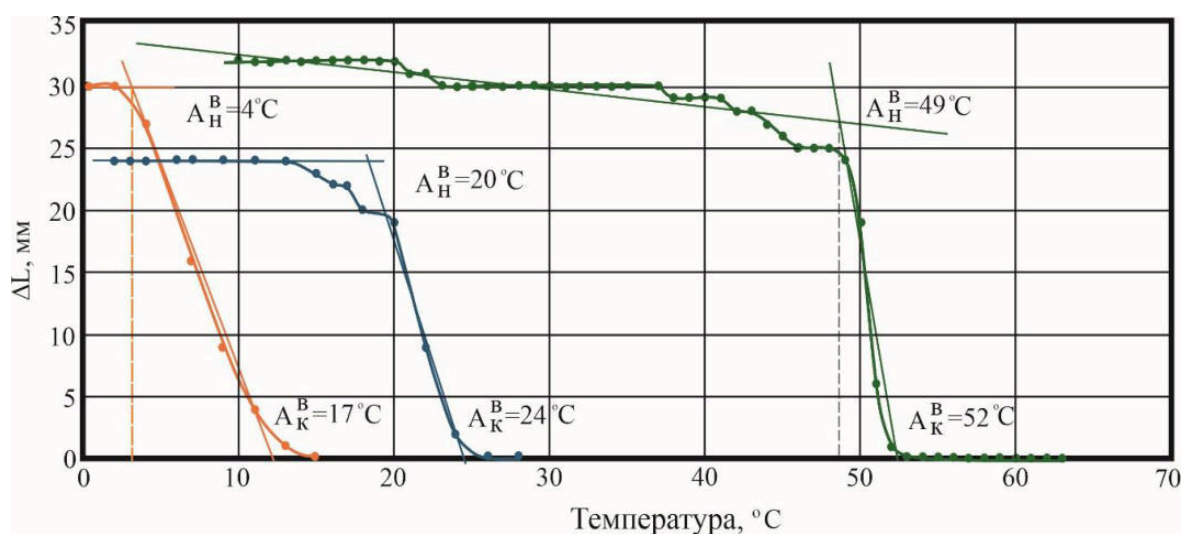


Рисунок 5.3 - Влияние обработки на свободное восстановление формы пружин после: (1) – после отжига; (2) – после газового нагрева; (3) – после старения.

Нагружение отожженных пружин при 20 °С демонстрирует их сверхупругое поведение, когда наведенная под напряжением $\tau = 350$ МПа деформация $\gamma = 2\%$ полностью устраняется при разгрузке, рис. 5.4. При дальнейшем увеличении максимального прикладываемого напряжения после разгрузки пружин наблюдается остаточная деформация, не устраняемая при нагреве до 100 °С, т.е. появляется невосстановленная деформация ($\gamma_{нв}$). Критическая деформация при 20 °С составляет 2,5 %, а критическое напряжение – 370 МПа. При температуре испытания 70 °С критическая деформация снижается до 1,5%, а критические напряжения возрастают до 420

МПа, см. таблицу 5.1. При этом уменьшается гистерезис между кривыми нагрузки и разгрузки пружин. Соответственно увеличивается практически в 2 раза «эффективный» модуль Юнга материала, см. таблицу 5.1.

Таблица 5.1. Влияние обработки на температурные, деформационные и силовые характеристики материала пружин.

Обработка	Температуры ВФ, °С		Температура испытаний, °С	Критические степени деформации, %	Критические напряжения, МПа	Эффективный модуль сдвига, ГПа
	A_H^B	A_K^B				
Отжиг, 700 °С, 1 час	4	12	20	2,5	370	14,8
			70	1,5	420	28,0
Старение, 460 °С, 2 часа + 430 °С, 2 часа	48	53	20	6,0	300	5,0
			70	1,5	340	22,7
Газовый нагрев, 550-600 °С, 1 минута	19	25	20	2,0	240	12
			70	1,8	400	22,2

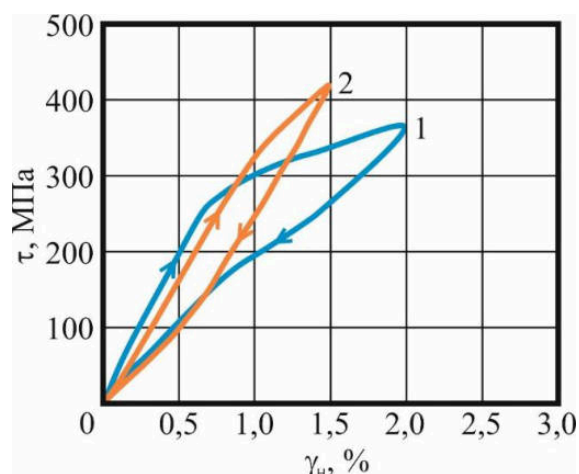


Рисунок 5.4 - Механическое поведение отожженной пружины при температурах 20°C (1) и 70°C (2).

Состаренные пружины при 20°C демонстрируют низкие напряжения фазовой текучести <50 МПа, а после разгрузки остаточная деформация устраняется при последующем нагреве, рис. 5.5. Величина критической деформации составляет 6%, а критические напряжения – 300 МПа. При 70°C состаренные пружины ведут себя сверхупруго, у них уменьшается критическая деформация и увеличиваются критические напряжения.

«Эффективный» модуль сдвига возрастает более, чем в 4 раза, см.таблицу 5.1.

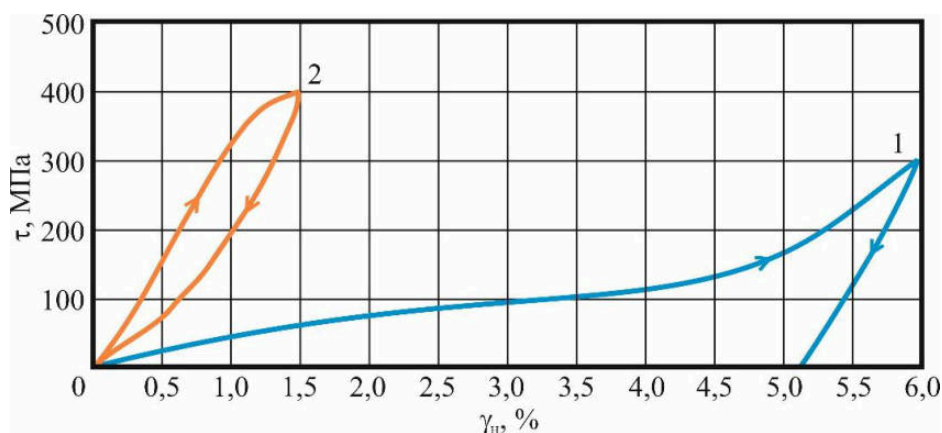


Рисунок 5.5 - Механическое поведение состаренной пружины при температурах 20 °C (1) и 70 °C.

Пружины, подвергнутые после старения нагреву газовой горелкой, при деформации при 20 °С до 2 % демонстрируют сверхупругое поведение с низкими (<100 МПа) напряжениями фазового превращения. Превышение напряжения 240 МПа приводит к появлению остаточной деформации, часть которой не восстанавливается после нагрева. Повышение температуры испытания до 70 °С способствует сохранению сверхупругого поведения пружины, рис. 5.6, но снижает критическую деформацию и увеличивает критические напряжения. «Эффективный» модуль сдвига увеличивается в 2 раза, см.таблицу 5.1.

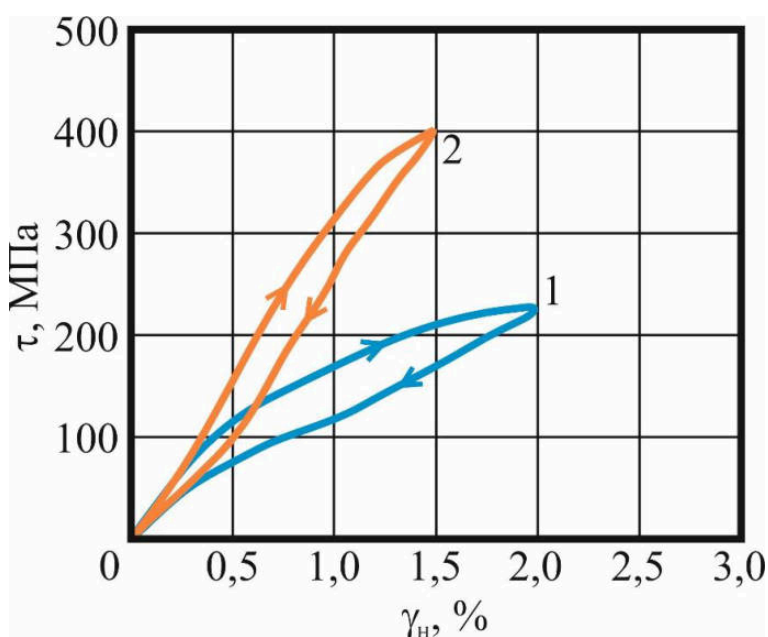


Рисунок 5.6 - Механическое поведение пружины после газового нагрева при температурах 20 °С и 70 °С.

Анализ деформационно-силовых характеристик образцов пружин показывает, что в многократно срабатывающих актуаторах, для которых не должны превышать критические деформации и напряжения в процессе термоциклирования. Поэтому исходная деформация рабочей состаренной

пружины и пружины смещения (после вакуумного отжига или газового нагрева) не должна превышать 1,5 %. Для рассматриваемой в работе геометрии пружин такая деформация обеспечивается при исходном растяжении сцепки на величину $\Delta L_{исх} = 60$ мм.

Минимальные значения критических деформаций наблюдаются у состаренной пружины при 70 °С, эта температура должна быть верхней границей нагрева при термоциклировании.

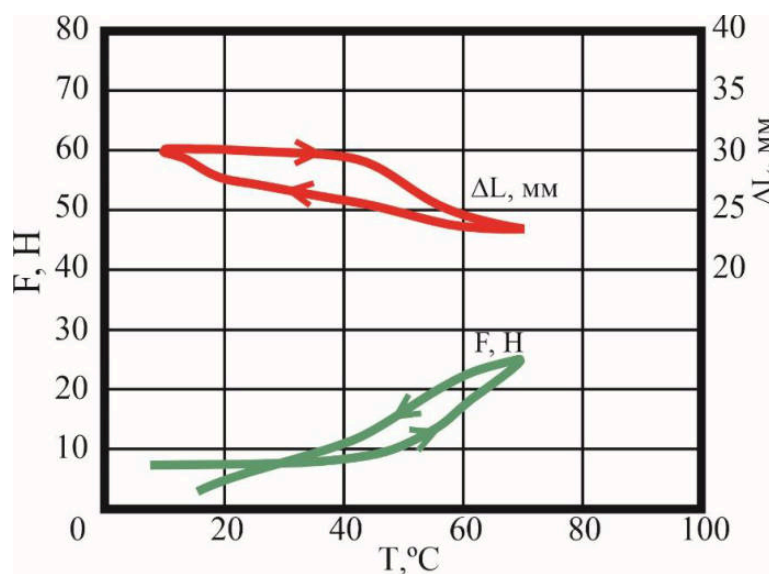
5.3. Сравнительный анализ макетов пружин

При испытаниях макетов актуаторов их термоциклировали (по 2 цикла) при $\Delta L_{исх}$, равной 40, 60 и 90 мм, т.е. при деформациях материала меньше, вблизи и выше критической при 70 °С. Кроме того, пружины подвергали дополнительному нагреву (после 2-го цикла) до температуры 90 °С.

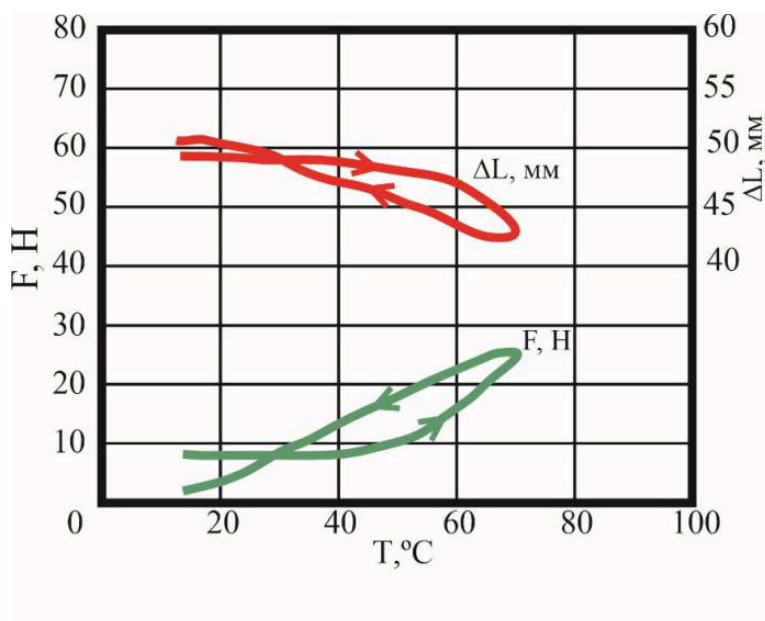
Испытания сцепки, состоящей из отоженной и состаренной пружины, показали, рис.5.7, а, что их растяжение на $\Delta L_{исх} = 40$ мм при 15 °С требует усилие в 7 Н. При нагреве свыше 50 °С наблюдается постепенный рост усилий, достигающих 29 Н при 70 °С. При этом состаренная пружина, выполняющая функцию рабочего элемента актуатора, при температуре 15 °С растягивается на 30 мм, а при нагреве до 70 °С сокращается до величины $\Delta L = 23$ мм, т.е. $\Delta L_{обр} = 7$ мм. В процессе охлаждения усилия, развиваемые сцепкой, уменьшаются и достигают 2 Н при температуре 15 °С. При этом состаренная пружина растягивается до первоначальных размеров. Изменения усилий сцепки и удлинения состаренной пружины во втором цикле начинаются и заканчиваются из точки с усилием в 2 Н, а в остальном практически повторяют первый цикл. Достижение близких к нулевым значениям усилий после охлаждения связано с достаточно широким гистерезисом нагрузки-разгрузки отоженной пружины при сверхупругом поведении (см. рис. 5.4 и 5.5). При нагреве равновесие между сцепленными пружинами устанавливается по уровню усилий, соответствующим кривым деформации при нагружении, а при

охлаждении – усилий, соответствующим кривым деформации при разгрузке [91-100].

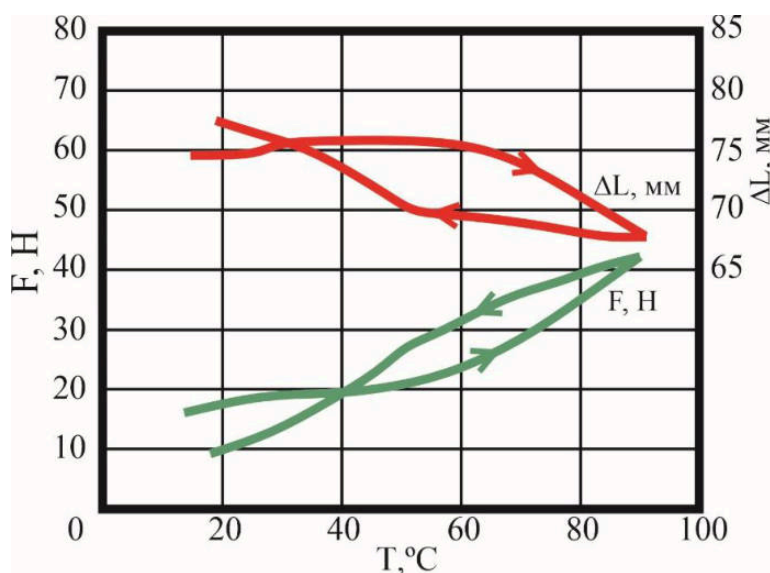
Увеличение $\Delta L_{исх}$ до 60 мм принципиально не меняет механического поведения актуатора, но увеличивает изменение размеров состаренной пружины и уровень достигаемых усилий при нагреве, см. рис. 5.7, б. При этом отмечается появление незначительной невосстановленной деформации (менее 0,2 %) после разборки сцепки и нагрева её пружин до 100 °С. В случае $\Delta L_{исх} = 90$ мм невосстановленная деформация сцепки пружин становится более заметной ($\gamma_{нв} = 0,3$ %) в основном за счет невосстановленной деформации состаренной пружины, для которой нагрузки, возникающие при нагреве, превышают критические значения напряжений. Такое же влияние оказывает увеличение верхней границы термоциклирования до 90 °С, см.рис.5.7. в.



а



б



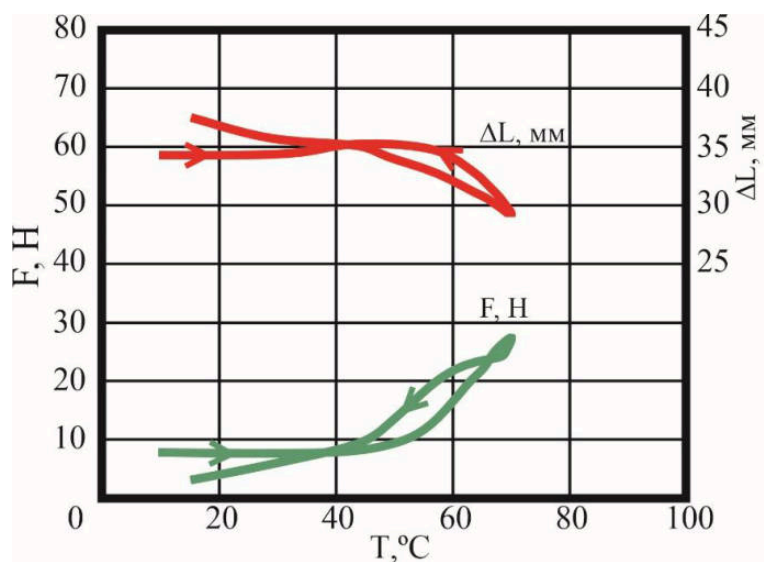
в

Рисунок 5.7 - Изменение развиваемых усилий (F) и удлинения рабочего элемента актуатора (ΔL), состоящего из отожженной и состаренной пружин, при термоциклировании: а - $\Delta L_{исх} = 40$ мм; б - $\Delta L_{исх} = 60$ мм; в - $\Delta L_{исх} = 90$ мм.

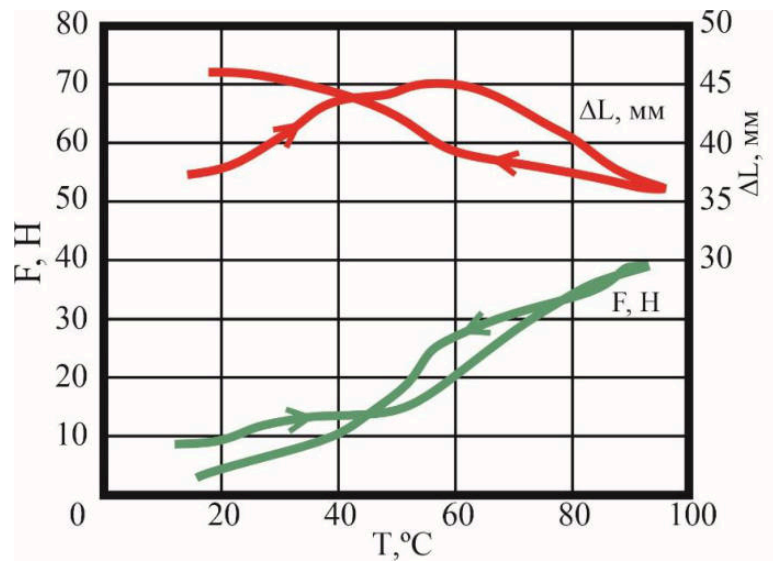
Испытания пружин с функционально-градиентной структурой типа «1:1» (с равным соотношением длин состаренной и локально обработанной

частей) показали, что их поведение при термоциклировании в целом подобно сцепке (рис. 5.8). Можно отметить более раннее появление невосстановленной деформации, таблица 5.2. По-видимому, это связано с тем, что отсутствие двух зацепов у пружины с функционально-градиентной структурой приводит к большей её деформации по сравнению со сцепкой двух пружин при той же величине $\Delta L_{исх.}$. При растяжении зацепы из-за своих конструктивных особенностей вносят некоторый дополнительный вклад в суммарную деформацию сцепки пружин, тем самым уменьшая фактическую деформацию в витках пружин.

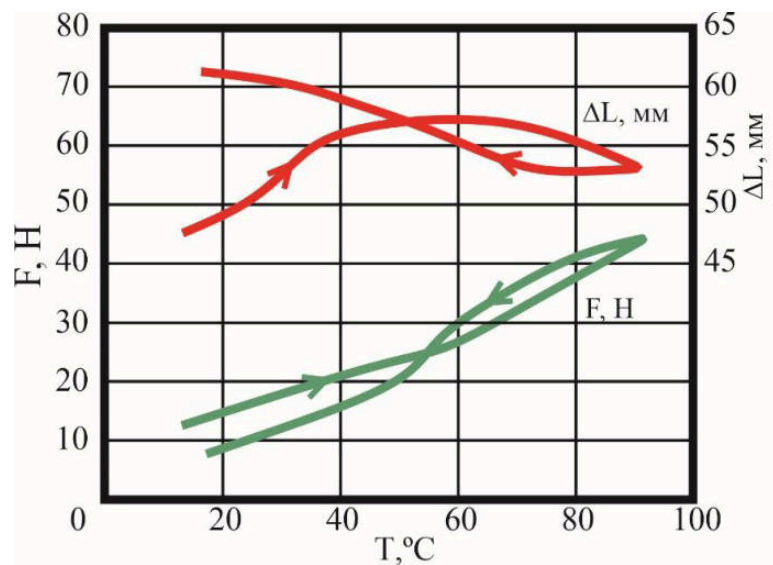
Следует отметить, что при испытаниях пружины с функционально-градиентной структурой типа «1:1», при $\Delta L_{исх.}$ 60 и 90 мм в интервале температур 25÷35 °С отмечаются увеличение усилий и дополнительное удлинение состаренной части пружины, см. рис. 5.8. При чем величины этих изменений возрастают с увеличением $\Delta L_{исх.}$. Это обусловлено более высокими температурами восстановления формы части пружины, обработанной газовым нагревом по сравнению с отожженным состоянием. В этом случае при температуре 15 °С и исходном растяжении пружины проявляется как сверхупругость, так и ЭПФ, который реализуется при нагреве и приводит к дополнительному растяжению состаренной части пружины.



а



б

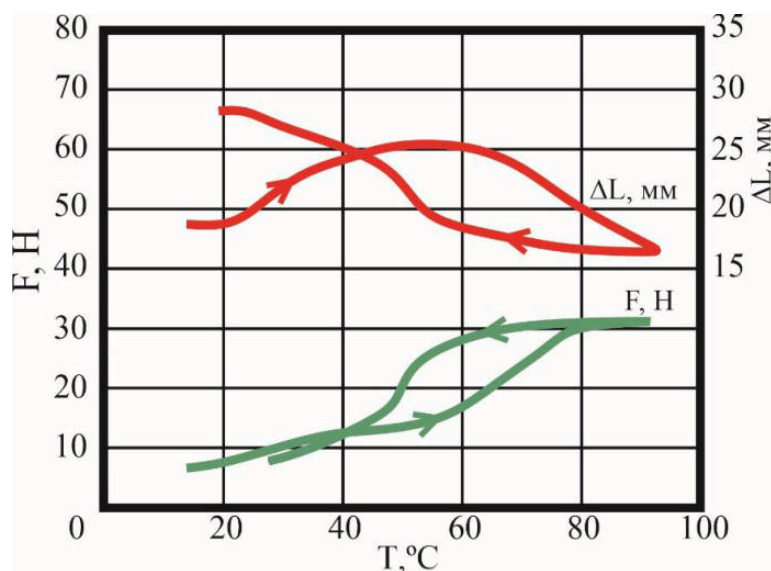


в

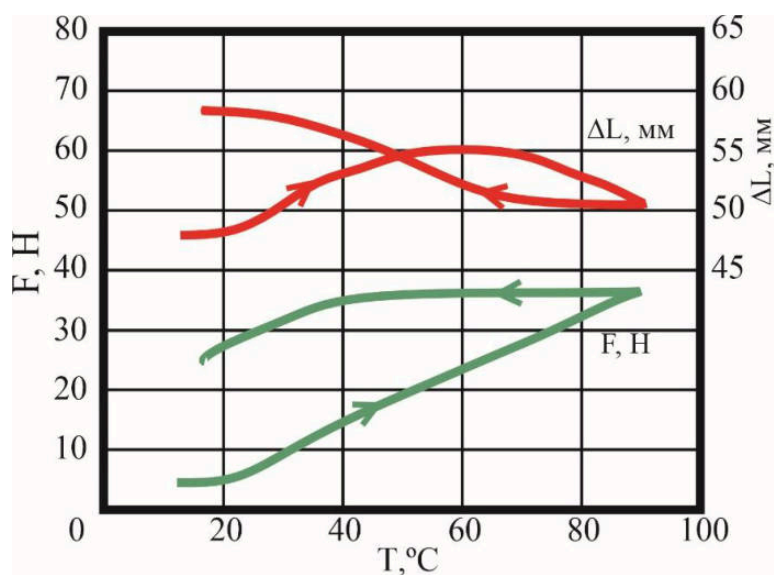
Рисунок 5.8 - Изменение развиваемых усилий (F) и удлинения рабочей (состаренной) части функционально-градиентной пружины типа «1:1» (ΔL) при термоциклировании: а - $\Delta L_{исх} = 40$ мм; б - $\Delta L_{исх} = 60$ мм; в - $\Delta L_{исх} = 90$ мм.

Указанные выше особенности работы функционально-градиентной пружины в еще большей степени проявляются, когда её состаренная часть в

два раза меньше обработанной газовым нагревом (тип «1:2»), рис. 5.9. Это выражается в большем удлинении состаренной пружины при нагреве выше $A_K^B = 25\text{ }^\circ\text{C}$, а также в более быстром накоплении невосстановленной деформации, что, в свою очередь, приводит к снижению достигнутых при нагреве усилий, так как появление и увеличение γ_{HB} аналогично уменьшению величины $\Delta L_{исх}$.



а



б

Рисунок 5.9 - Изменение развиваемых усилий (F) и удлинения рабочей (состаренной) части функционально-градиентной пружины типа «1:2» (ΔL) при термоциклировании: а - $\Delta L_{исх} = 40\text{ mm}$; б - $\Delta L_{исх} = 60\text{ mm}$

Таблица 5.2. Показатели работоспособности актуаторов.

Тип актуатора	$\Delta L_{\text{исх.}}$ мм	$T_{\text{max.}}$ °C	F_1 , Н	ΔL_1 , мм	F_2 , Н	ΔL_2 , мм	a_y^B , МДж/м ³	$a_y^{\text{эф}}$, МДж/м ³	$\gamma_{\text{нв.}}$ %
Сцепка пружин	40	70	29	23	2	30	0,12	0,24	0
	60	70	28	42,5	3	50	0,13	0,26	0,1
	90	70	28	72	9	78	0,27	0,26	0,3
	90	90	42	66	9	76	0,13	0,54	0,4
Тип «1:1»	40	70	26	28	1	37	0,15	0,30	0,0
	60	70	29	40	2	47	0,16	0,32	0,1
	60	90	38	36	1	46	0,24	0,48	0,2
	90	70	35	55	2	62	0,17	0,34	0,2
	90	90	44	53	3	63	0,33	0,66	0,3
Тип «1:2»	40	90	31	17	8	29	0,30	0,89	0,15
	40	70	25	22	7	29	0,10	0,24	0,30
	60	90	34	21	24	32	0,28	0,80	0,40
	60	70	27	18	12	30	0,30	0,89	0,20

Сравнение работоспособности различных вариантов макетов актуаторов показывает, см. табл.5.2., что по удельной работе рабочего элемента актуатора ($a_y^{\text{эф}}$), по которой обычно оценивают эффективность термомеханических актуаторов, наилучший результат дает актуатор с функционально-градиентной структурой типа «1:2» и исходным растяжением 40 мм. Увеличение $\Delta L_{\text{исх}}$ сохраняет высокий уровень $a_y^{\text{эф}}$, но приводит к появлению невосстановленной деформации 0,3 %. Если оценку эффективности актуаторов проводить с учетом не только рабочего элемента, но и элемента смещения, то наибольший результат будет наблюдаться у актуатора с функционально-градиентной структурой типа «1:1» при исходном растяжении на 90 мм.

Сцепка пружин проигрывает функционально-градиентным пружинам по величинам $a_y^{\text{эф}}$ и $a_y^{\text{в}}$, что связано с тем, что в ее конструкцию входят два дополнительных зацепа, ухудшающих массо-габаритные показатели. Кроме того, минимальная переходная зона между рабочим элементом и элементом смещения (1-2 мм) у пружин с функционально-градиентной структурой делает их перспективными для разработки мини- и микроактуаторов. Использование локальной термической обработки с нагревом лазером или электронным лучом позволит создать максимальный градиент структуры и свойств, минимизируя переходную область между рабочим элементом и элементом смещения в единой конструкции актуатора, работающего по схемам изгиба, кручения, растяжения-сжатия.

Заключение по главе V

Анализ работоспособности термомеханических актуаторов показал, что их эффективность, оцениваемая по удельной работе, должна быть максимальна при сочетании конструктивных особенностей, таких как соотношение жесткостей рабочего элемента и элемента смещения, их исходной деформации, условий эксплуатации, определяющий интервал термоциклирования устройства, а также критических деформаций и напряжений, задаваемых химическим составом и структурой сплавов на основе никелида титана.

Повышение удельных характеристик всей конструкции актуатора и снижение его массо-габаритных показателей возможно созданием функционально-градиентной структуры конструкции, обеспечивающей одной ее части выполнение функций рабочего элемента, а другой – элемента смещения. С этой целью использование локальной термической обработки с применением газового нагрева предаварительно состаренной заготовки.

Сравнительные испытания пружинных макетов актуаторов с функционально-градиентной структурой и с соотношением 1:2 состаренной и обработанной газовым нагревом частями. Для всего актуатора максимальная удельная работа реализуется при этом соотношении 1:1.

Показано, что актуаторы с функционально-градиентной структурой никелида титана могут быть основой для разработки устройств с минимальными массо-габаритными показателями.

ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ

1. Установлено, что распад В2-фазы в отожженных (закаленных) сплавах с содержанием никеля выше эквиатомного состава (более 55,0 масс. % Ni) при старении с выдержкой до 2 часов происходит в интервале от 350 до 550 °С приводит к выделению частиц Ti_3Ni_4 , обеднению В2-фазы никелем и повышению температур восстановления формы до 45-50 °С.
2. Показано, что при ступенчатом старении в интервале температур 350-550 °С, когда первая ступень выше по температуре второй, наблюдается повышение температур восстановления формы до 55-60 °С, что связано с дополнительным выделением частиц Ti_3Ni_4 на нижней ступени.
3. При ступенчатом старении, когда вторая ступень по температуре выше первой, происходит растворение частиц Ti_3Ni_4 вследствие превышения размера частиц, выделившихся на нижней ступени критических значений и снижение температур восстановления формы до уровня, характерного для отожженного (закаленного) состояния.
4. Процесс растворения мелких частиц Ti_3Ni_4 на высокотемпературной ступени старения происходит при незначительных выдержках и сменяется выделением более крупных частиц с размером, превышающим критический при температуре второй ступени.
5. Показано, что формирование функционально-градиентной структуры в сплавах никелида титана с повышенным относительно эквиатомного состава, содержанием никеля возможно по двум схемам локальной термической обработки: в интервале температур 350-550 °С части изделия или полуфабриката, предварительно отожженного (закаленного) от температур выше 550 °С; Локальный

нагрев с высокой скоростью до температур выше 550 °С с выдержкой от 1-5 минут.

6. Показана возможность использования в качестве рабочего элемента и элемента смещения сплава на основе никелида титана в различном структурном состоянии. Для интервала термоциклирования от комнатной температуры до 70-90 °С можно использовать для элемента смещения сплав с повышенным содержанием никеля в отожженном состоянии, для рабочего элемента – в состаренном.
7. Сформировать необходимую структуру рабочего элемента и элемента смещения можно в едином рабочем теле актуатора путем локальной термической обработки. В этом случае функционально-градиентная структура создается кратковременным (1-3 минуты) нагревом до температур 550-600 °С части актуатора из сплава на основе никелида титана, находящимся в состаренном состоянии.
8. Установлено, что максимальная удельная работа рабочего элемента актуатора в процессе термоциклирования наблюдается у пружины с функционально-градиентной структурой и соотношением рабочей части и части элемента смещения 1:2, а всего актуатора – при соотношении 1:1.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Функциональные материалы с эффектом памяти формы: учеб. пособие / М.Ю. Коллеров, Д.Е. Гусев, Г.В. Гуртовая [и др.]. -М.: Инфра – М. 2016. -140 с.
2. Гусев Д.Е. Физико-химические принципы управления структурой и свойствами сплавов на основе никелида титана для обеспечения регламентированных характеристик работоспособности функциональных конструкций: дис. докт.техн. наук: 05.16.01 / Гусев Дмитрий Евгеньевич. -М., 2019. 374 с.
3. Коллеров М.Ю. Закономерности формоизменения сплавов на основе никелида титана при механическом и тепловом воздействии / Коллеров М.Ю., Гусев Д.Е., Бурнаев А.В. // Актуальные проблемы прочности. Витебск. -2018. С.1411-160.
4. ASTM F2004–16. Standard Test Method for Transformation Temperature of Nickel-Titanium Alloys by Thermal Analysis. The American Society for Testing and Materials. ASTM International. P. 4.
5. ASTM F2082/F2082M–16. Standard Test Method for Determination of Transformation Temperature of Nickel-Titanium Shape Memory Alloys by Bend and Free Recovery. The American Society for Testing and Materials. ASTM International. P. 7.
6. Гусев Д.Е., Коллеров М.Ю., Виноградов Р.Е. Влияние структуры и условий испытаний на критические деформации и напряжения в сплавах на основе титана. Деформация и разрушение материалов. – 2018. – № 7, с.17-23.
7. Otsuka, K. Physical metallurgy of Ti-Ni–based shape memory alloys / K. Otsuka, X. Ren // Progress in Materials Science. – 2005. – No.5 (50). – P. 511-678.
8. Nishida, M. Precipitation Processes in Near-Equiatomic TiNi Shape Memory Alloys / M. Nishida, C.M. Wayman, T. Honma // Metallurgical Transactions A. - 1986. - Vol. 17A. - pp. 1505 – 1515

9. Shape memory materials / Edited by K. Otsuka and C.M. Wayman.
Cambridge University Press, 1998. – 284 p.
10. Kaya I. Effects of aging temperature and aging time on the mechanism of martensitic transformation in nickel-rich NiTi shape memory alloys. I. Kaya, H.E.Karaca, M. Nagasako, R. Kainuma // Material Characterization. -2020. - Vol.159. -pp.1-8.
11. Колобова Ю.А. Исследование эволюции структуры и кинетики мартенситных превращений в никелиде титана при изотермическом отжиге после горячей поперечно-винтовой прокатки. / Колобова Ю.А., Рыклина Е.П., Прокошкин С.Д. и др. // Физика металлов и металловедение. -2018. -Т. 119, №2. -С.144-156.
12. Полетика Т.М. Структура, мартенситные превращения и механические свойства стареющего нанокристаллического сплава Ti–50.9 ат. % Ni / Т.М. Полетика, С.Л. Гирсова, С.М. Биттер, А.И. и др. // Физическая мезомеханика. -2023. -Т.26, №6. -С.49-60.
13. Lu, X. Effect of Aging Treatment on the Compressibility and Recovery of NiTi Shape Memory Alloys as Static Seals / Xiaofeng l, Li G, Liu L, Zhu L // Journal of Materials engineering and performance. -2017. -V.26. -pp. 3025-3033.
14. Рубаник, В. В. Оптимизация режимов термообработки TiNi проволоки медицинского назначения / В. В. Рубаник, С. Н. Милюкина, В. В. Рубаник (мл.) // 8 МТК по Авангардни машиностроителни обработки АМО*2008: сборник доклады, Кранево, Болгария, 18-20 июня 2008 г. - 2008. - С. 199-203.
15. Dorodeiko V.G. Heat treatment of TiNi wire used for intrauterine contraceptives / V.G. Dorodeiko., V.V. Rubanik b., V.V. Rubanik Jr. // Materials Science and engineering: A. -2008. -V.481-482. -pp.616-619.
16. F. Sun. Brief Overview of Functionally Graded NiTi-Based Shape Memory Alloys/ Sun F, Xinxin F, Haizhen W and et. al // Advanced engineering materials. 2023. pp. 22011434-2201434.

17. Bashir S. Shariat. Functionally Graded Shape Memory Alloys: Design, Fabrication and Experimental Evaluation / Shariat S. Bashir, Meng Q, Mahmud S. Abdus and et. al. // Materials and Design. -Vol.124. -2017. -pp.225-237.
18. Concilio A. Shape Memory Alloy Engineering for Aerospace, Structural and Biomedical Applications / A. Concilio, V. Antonucci, F. Auricchio, L. Lecce, E. Sacco // Elsevier Ltd. -Vol.2. – 2021. – p. 934.
19. Bashir S. Shariat. Modelling and experimental investigation of geometrically graded shape memory alloys with parallel design configuration / Shariat, S. B, Liu, Y. Bakhtiari and et.al. // Journal of Alloys and Compounds, -Vol. 791. -2019. -pp. 711-721.
20. Mahmud A. S. Gradient anneal of functionally graded NiTi / A.S. Mahmud, Y. Liu, T.H. Nam // Smart Materials and Structures. -17(1). -2008. -pp. 1-5.
21. Weber R. Functional graded NiTi manufactured with powder bed fusion / R. Weber, E. Tosoratti, A. B. Spierings, K. Wegener // Progress in Additive Manufacturing. -Vol. 9. -2024 -pp.2313–2326
22. Zhu J. Functionally graded nickel–titanium shape memory alloys produced by in-situ additive manufacturing / J. Zhu, Y. Zhaorui, Yi-Chieh Y. and et.al. // Scripta Materialia. -Vol.225. -2025. -pp. 1-5.
23. Mahmud A.S. Design of functionally graded NiTi by heat treatment / A.S. Mahmud, Y. Liu, T.H. Nam // Physica Scripta. -Vo. 129. -2007. -pp. 222–226.
24. B. S. Shariat. Experiments on deformation behaviour of functionally graded NiTi structures / Shariat S. Bashir, Meng Q, Mahmud S. Abdus and et. al. // -Vol. 13. -2017. -pp.562–568
25. К.Ооцука, К.Симидзу, Ю.Судзуки и др. Сплавы с эффектом памяти формы. Под ред. Фунакубо Х.: Пер. с японск. - М.: Металлургия, 1990. - 224 с.
26. Jury A. Thermal Conductivity and Specific Heat Capacity of Austenite and Stress-Induced Martensite in Superelastic NiTi at Ambient Temperature / A.

- Jury, X. Balandraud, L. Heller // International Journal of Thermophysics. - Vol. 44. -2023. -pp.162-170.
- 27.Физические величины: Справочник / А.П. Бабичев, Н.А. Бабушкина, А.М. Братковский и др.; Под ред. И.С. Григорьева, Е.З. Мейлихова. -М.; Энергоатомиздат, 1991. -1232 с. -ISBN 5-283-04013-5.
- 28.Khanlari K. Thermophysical Properties of 60-Nitinol for medical component applications, and areas of continued investigation / K. Khanlari, M. Ramezani, P. Kelly // Transactions of the Indian Institute of Metals. -Vol.71. -2017. - pp.19.
- 29.Kovalev A.I. Thermal conductivity and electrical resistivity of NiTi in the temperature interval 90-450 °K / A.I.Kovalev, A.V. Loginov, L.S. Egorova // Journal of engineering physics. -1977. -Vol.32. -pp.183-185.
30. Karakoc O. Smart and state-of-the-art materials in oil and gas industry /Karakoc O., Yegin E., Ozdogan M // Sustainable Materials for Transitional and Alternative Energy. -V.2. -2021. -pp.1-51. DOI: 10.1016/B978-0-12-824379-4.00005-7.
- 31.Devendra P. Shape Memory Alloy Actuated Accumulator for Ultra-deepwater Oil and Gas Exploration / Devendra P., Song G., // Smart Materia Structure. - V25(4). -2016. -pp.45012-45015.
- 32.El-Bagoury N. Effect of Aging Treatment on the Electrochemical and Corrosion Behavior of NiTiRe Shape Memory Alloy / El-Bagoury N., Mohammed A.A. // International Journal of Electrochemical Science. -V.10. - I.7. -2015. -pp.5291-5308. DOI: doi.org/10.1016/S1452-3981(23)17255-5.
- 33.Rainer W. C. Polyethylene product and process / W. C. Rainer, E. M. Redding, J. J. Hitov, A. W. Sloan, W. D. Stewart. - 1964.
- 34.Pilate F. Shape-memory polymers for multiple applications in the materials world / F. Pilate, A. Toncheva, P. Dubois, J.-M. Raquez // European Polymer Journal. - 2016. -Vol. 80. -P. 268–294.

35. Zhang F. Microwave synthesis and actuation of shape memory polycaprolactone foams with high speed / F. Zhang, T. Zhou, Y. Liu, J. Leng // *Scientific Reports*. -2015.
36. Haiyan D. Microwave-induced shape-memory effect of silicon carbide/poly(vinyl alcohol) composite / D. Haiyan, Z. Song, J. Wang, Z. Liang, Y. Shen, F. You // *Sensors and Actuators A: Physical*. -2015. -Vol. 228. -pp. 1-8.
37. Yin F. Reconfigurable photonic crystals enabled by pressure-responsive shape-memory polymers / F. Yin, Y. Ni, S.-Y. Leo, C. Taylor, V. Basile, P. Jiang // *Nature Communications*. -2015. - Vol. 6.
38. Weiwei G. pH-stimulated DNA hydrogels exhibiting shape-memory properties / G. Weiwei [and et.al.] // *Advanced Materials*. -2015. -Vol. 27, № 1. - P. 73-78.
39. Hu J. Recent advances in shape-memory polymers: structure, mechanism, functionality, modeling and applications / J. Hu, Y. Zhu, H. Huang, J. Lu // *Progress in Polymer Science*. - 2012. -Vol. 37, № 12. - P. 1720-1763.
40. Sokolowski W. Lightweight shape memory self-deployable structures for gossamer applications / W. Sokolowski, S. Tan, M. Pryor // *45th AIAA/ASME/ASCE/AHS/ASC Structures, Structural Dynamics & Materials Conference*. -2004.
41. Seward K. P. Shape memory alloy/shape memory polymer tools: патент США № 6,872,433 / K. P. Seward, P. A. Krulevitch. — 29 марта 2005 г.
42. Lendlein A. Biodegradable, elastic shape-memory polymers for potential biomedical applications / A. Lendlein, R. Langer // *Science*. — 2002.
43. Jiang H. Polymers move in response to light / H. Jiang, S. Kelch, A. Lendlein // *Advanced Materials*. — 2006. — Vol. 18. — P. 1471–1475. Bellin I. Polymeric triple-shape materials / Bellin I., Kelch S., Langer R., Lendlein A. // *Proc. Natl. Acad. Sci.* -V.103 (48). -2006. -pp.18043-18047.

44. Hollerback J.M. A comparative analysis of actuator technologies for robotics / Hollerback J.M., Hunter I.W., Ballantyne J. // The Robotics Review 2, MIT Press, Cambridge, MA. -1992, -pp. 299-342.
45. S. Lederle, Issues in the Design of Shape Memory Alloy Actuators, Massachusetts Institute of Technology, Boston, 2002.
46. da C. M. Jr P. C. Design and modeling of shape memory actuator for offshore applications / P. C. da C. M. Jr, T. A. Netto, L. L. da S. Monteiro, M. A. Savi // ASME International Conference on Offshore Mechanics and Arctic Engineering. -2015. -Vol. 10: Petroleum Technology. -Art. V010T11A032.
47. Mikova L. Application of shape memory alloy (SMA) as actuator / L. Mikova, S. Medvecká, B. M. Kelemen, F. Trebuna, I. Virgala // Metalurgija. - 2015. - Vol. 54. - pp. 169–172. - ISSN 0543-5846.
48. Song G. An innovative ultradeepwater subsea blowout preventer control system using shape memory alloy actuator / G. Song [et al.] // Journal of Energy Resources Technology. -2008. -Vol. 130, № 3. -Art. 033101.
49. Andrianesis K. Experimental study of a shape memory alloy actuation system for a novel prosthetic hand / Andrianesis K., Koveos Y., Nikolakopoulou G., Tzes A. // Shape Memory Alloys. -2010. -pp. 81-106.
50. Mathiyazhagan S. Possibilities, performance and challenges of nitinol alloy fabricated by directed energy deposition and powder bed fusion for biomedical implants / Mathiyazhagan S., Kumar C.P., Sannepalli S.S.G./Journal of Manufacturing Process. -Vol.102. -2023. -pp.885-909.
51. Kohl M. Shape memory microactuators / M. Kohl. -Berlin ; Heidelberg : Springer-Verlag, 2004. - 247 p.
52. Mertmann M. Design and application of shape memory actuators / M. Mertmann, G. Vergani // The European Physical Journal Special Topics. - 2008. - Vol. 158, № 1. - pp. 221-230.
53. Nespoli A. New developments on mini/micro shape memory actuators / A. Nespoli, E. Biffi, R. Casati, F. Passaretti, A. Tuissi, E. Villa. -2012. -pp. 35-52.

54. Spaggiari A. Optimum mechanical design of binary actuators based on shape memory alloys / A. Spaggiari, G. Scire Mammano, E. Dragoni. - 2012. -P. 3-34.
55. Ильин А. А. Управление характеристиками работоспособности листов из сплава Ti-56 вес.%Ni методом низкотемпературного старения / Ильин А. А., Скворцов В. И., Коллеров М. Ю. // Повышение стойкости деталей машин и инструмента: Материала НТК. М.: ЦНИИ информации, 1989. С.31-32
56. Rao A. Design of Shape Memory Alloy (SMA) Actuators / A. Rao, A. R. Srinivasa, J. N. Reddy. -Cham : Springer, 2015.-130 p. DOI: 10.1007/978-3-319-03188-0.
57. Джабраилов Т. А. Аэрокосмическая техника: цифровая разработка умного крыла с использованием интеллектуальных материалов (SMA) / Т. А. Джабраилов // Известия Самарского научного центра Российской академии наук. - 2021. -Т. 23, № 1. - С.10-19.
58. Patel S.K. A review on NiTi alloys for biomedical applications and their biocompatibility / Patel S/// Materials Today: Proceedings 2020. V. 33. pp.5548-5551. DOI: 10.1016/j.matpr.2020.03.538.
59. Bouchareb N. A Review of Nitinol Shape Memory Alloys for Biomedical Applications: Advancements and Biocompatibility / Bouchareb N. A, Fellah M, Hezil N, Guezmi A, Khezami L // Multiscale Characterization Methods for Design and Synthesis of Functional Materials. 2026. V.78. pp.140-167. DOI: 10.1007/s11837-025-07932-9.
60. AL-Shalawi F.D. Biomaterials as Implants in the Orthopedic Field for Regenerative Medicine: Metal versus Synthetic Polymers / Faisal Dakhelallah Al-Shalawi, Azmah Hanim Mohamed Ariff, Dong-Won Jung, Mohd Khairul Anuar Mohd Ariffin // Polymers. 2023. -V.15 (12). Art№ 2601. DOI: <https://doi.org/10.3390/polym15122601>.
61. Bharadwaj, A. An Overview on Biomaterials and Its Applications in Medical Science. IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng. 2021, 1116, 012178. DOI:

62. Ali S. Biocompatibility and corrosion resistance of metallic biomaterials / Ali, S., Rani, A.M.A., Baig, Z., Ahmed, S.W., Hussain, G., Subramaniam, K., Hastuty, S., Rao, T.V. // Corrosion Revie. -2020. -V.38. -pp.381–402.
63. Ryklina E.P. On Structural Sensitivity Of Young's Modulus Of Ni-Rich Ti-Ni Alloy / Ryklina E.P., Murygina S., Komarov V., Polyakova K. and all // -2023. -V.13. -pp.1-7. DOI: 10.20944/preprints202307.1134.v1.
64. Poletika T.M. Ti_3Ni_4 precipitation features in heat-treated grain / subgrain nanostructure in Ni-rich TiNi alloy / Poletika T.M., Girsova S.L., Lotkov A.I. // Intermetallics. -2020. -V. 127. Art. 106966.
65. Brailovski V. Ti–Ni Rods with Variable Stiffness for Spine Stabilization: Manufacture and Biomechanical Evaluation / Brailovski V., Facchinello Y., Brummund M., Petit Y., Mac-Thiong J-M. // Shape Memory and Superelasticity. -2016. -V.2.-pp.3-11.DOI: 10.1007/s40830-016-0053-4.
66. Хамагути, Цудзи, Мияги и др. Сборник докладов четвертой сессии Японского общества биоматериалов, 1982, с. 191-193. Пер. с яп.
67. Okamoto Y. Reversible changes in yield stress and transformation temperature of a NiTi alloy by alternate heat treatments / Okamoto Y., Hamaoka H., Miura F. et al. // Scr. Metall. -1988. -V. 22. -Is. 4. -pp. 517 – 520.
68. Набякина, Ониси, Хамагути и др. Сборник докладов 4-й сессии Японского общества биоматериалов 1982, с 121. Пер. с яп.
69. Рогалев В.В. Использование материалов с эффектом памяти формы в двигателях внутреннего сгорания // Рогалев В.В., Фокин Ю.И.- В сборнике: Совершенствование транспортных машин: Сборник научных трудов. Брянск. -2017. -С. 22-31.
70. Treppmann D. The effect of combined recrystallization and precipitation processes on the functional and structural properties in NiTi alloys / Treppmann D., Hornbogen E., Wurzel D. // J. de Phys. IV Proc. 2014. -V. 5, -Is. C8. -pp. 569 – 574.

71. Фазовые превращения в металлах и сплавах и сплавы с особыми физическими свойствами: Пер. с англ. - М.: Металлургия, 1987. - 624 с
72. K.N. Melton., O. Mercier Fatigue of NiTi thermoelastic Martensites // *Acta Metallurgica*. - Vol. 27. - pp.137-144
73. Wurzel H. The influence of thermomechanical treatments on fatigue behavior of NiTi alloys / Wurzel H., Hornbogen E. // *SMST*. -2000. -pp.283-290.
74. Ilyin A.A., Kollerov M.Yu., Gusev D.E., Davydov E.A., Gazzani R. Production and application features of implants from nitinol with shape memory effects // *Proceedings of The 9th World Conference on Titanium. Titan'99, Saint- Petersburg, 2000*, -Vol. 2. -pp. 1223-1229.
75. ASTM F2063–18. Standard Specification for Wrought Nickel-Titanium Shape Memory Alloys for Medical Devices and Surgical Implants. The American Society for Testing and Materials. ASTM International. P. 6.
76. Гусев Д.Е. Влияние режимов старения на характеристики эффекта памяти формы сплава Ti-55.6 % Ni / Гусев Д.Е., Коллеров М.Ю., Алсаева О.С., Снегирёв А.О // *Деформация и разрушение материалов*. 2024. №9, С.14 - 23.
77. Коллеров М.Ю. Закономерности процесса восстановления формы сплавов на основе никелида титана в условиях постоянного противодействия / Коллеров М.Ю., Гусев Д.Е., Гуртовой С.И., Гуртовая Г.В., Бурнаев А.В // *Титан*. - 2014. - № 1. - С. 25-30.
78. Чернов Д.Б. принципы применения термомеханических актуаторов в системах управления. Информационно-измерительные и управляющие системы. – 2016. – т.14. – №8. – с.36 - 42.
79. Коллеров М.Ю. Влияние химического состава и структуры на термомеханическое поведение сплавов на основе никелида титана / Коллеров М.Ю., Гусев Д.Е., Бурнаев А.В., Шаронов А.А. // *Металловедение и термическая обработка металлов*. – 2017. - №6 (744). – с. 38-44.

- 80.Кристиан Дж. Теория превращений в металлах и сплавах. Часть 1 - Термодинамика и общая кинетическая теория. Перевод с англ А.Я. Беленького и Д.Е. Темкиной. -Мир. -1978. 807 с
81. Коллеров М.Ю. Влияние ступенчатого старения на структуру и температуры мартенситного превращения сплава Ti - 55,6 масс. % Ni. М.Ю / Коллеров., Д.Е.Гусев., О.С. Алсаева., Е.А. Лукина // МиТОМ. - №8. -2025
- 82.Zeldovich, V.I. Martensitic Transformations in TiNi Alloys with Ti_3Ni_4 Precipitates / V.I. Zeldovich , G.A. Sobyagina, T. Novoselova // Journal De Physique IV Proceedings – 1997. -Vol.7.-pp.299-305.
- 83.Зельдович, В.И. Фазовые превращения в сплавах никелида титана. II. Процесс старения при непрерывном охлаждении / В.И. Зельдович, Г.А. Собянина, В.Г. Пушин, В.Н. Хачин // ФММ. – 1994. – 77, №1. – С. 114-120.
- 84.Собянина, Г.А. Фазовые превращения в сплавах никелида титана. III. Закономерности процесса старения / Г.А. Собянина, В.И. Зельдович // ФММ. – 1998. – 86, №1. – С. 135-144
- 85.Разумовский А.Ю. Килевидная деформация грудной клетки/Ю.А.Разумовский, М.О. Савчук, А.А. Павлов//Детская хирургия. -2009. -№1. - с.45-50
- 86.Croitoru D. Experience and modification update for the minimally invasive Nuss technique for pectus excavatum repair in 303 patients / Croitoru D. P., Kelly R. E. Jr, Goretsky M. J. et al. // J. Pediatr. Surg. -2002. -Vol.37. - pp.437—450.
- 87.Lee S., Song I., Lee S. Minimal invasive extrathoracic presternal compression using a metal bar for correction of pectus carinatum / Lee S., Song I., Lee S. // Pediatric Surgery International. -2014. -Vol. 30, -No. 1. -P. 25–30.
- 88.Duerig, T.W. The Influence of the R-Phase on the Superelastic Behavior of NiTi / T. W. Duerig, K. Bhattacharya // Shape memory and Superelasticity. - 2015. -Vol.1.-pp.485-498.

89. Okamoto, Y. Reversible changes in yield stress and transformation temperature of a NiTi alloy by alternate heat treatments / Y. Okamoto, H. Hamanaka, F. Miura, H. Tamura, H. Horikawa // Script Metallurg. - 1988. - №22. - P. 517–520.
90. Zhang, J. Reversible change in transformation temperatures of a Ti-51at. % Ni alloy associated with alternating aging / J. Zhang, X. Ren, K. Otsuka, M. Asai // Scripta Mater. - 1999. - №41 (10). - P. 1109-1113.
91. Гусев, Д.Е. Реактивные напряжения в сплавах на основе никелида титана / Д.Е. Гусев, М.Ю. Коллеров, А.А. Шаронов, С.И. Гуртовой, А.В. Бурнаев // Металлы. – 2015. – №3. – С. 67-72.
92. Gusev, D.E. Reactive stresses in titanium nickelide-based alloys / D.E. Gusev, M.Yu. Kollerov, A.A. Sharonov, S.I. Gurtovoi, A.V. Burnaev // Russian metallurgy (Metally). – 2015. – № 5. – P. 395-399.
93. Коллеров М.Ю. Особенности кинетики прямого и обратного мартенситного превращения никелида титана в процессе деформации и реализации эффекта памяти формы / Коллеров М.Ю., Гусев Д.Е., Алсаева О.С., Гуртовая Г.В. // Титан. 2025.
94. Гусев Д.Е. Влияние режимов старения на характеристики эффекта памяти формы сплава Ti-55.6 % Ni / Гусев Д.Е., Коллеров М.Ю., Алсаева О.С., Снегирёв А.О // Деформация и разрушение материалов. 2024. №9, С.14 - 23. DOI: 10.31044/1814-4632-2024-9-14-23.
95. Гусев Д.Е. Обратимое формоизменение пружинных актуаторов из сплава на основе никелида титана при постоянном внешнем противодействии / Гусев Д.Е., Шаронов А.А., Снегирёв А.О. // Титан. 2023. -№4(80), -С.11-18.
96. Gusev D.E. Reversible Deformation of NiTi Spring Actuators Under Constant External Counteraction / Gusev D.E., Sharonov A.A., Snegirev A.O. // Russian Metallurgy (Metally). 2024. Vol.2024. I.2, pp. 450 – 456. DOI:10.1134/S0036029524700782.

97. Gusev D.E. Influence of aging modes on characteristics of the shape memory effect of Ti–55.6 Ni alloy / Gusev D.E., Kollеров M.Yu., Alsaeva O.S., Snegirev A.O // Russian Metallurgy (Metally). 2025. Vol.2025. №3 pp. 536–544. DOI: [10.1134/S0036029525700089](https://doi.org/10.1134/S0036029525700089)).
98. Коллеров М.Ю. Создание функционально-градиентного материала на основе никелида титана методами локальной термической обработки / Коллеров М.Ю., Гусев Д.Е., Алсаева О.С., Снегирёв А.О., Смирнов А.А. // Металлург. 2026, №9, С.30 - 36. DOI: 10.52351/00260827_2026_9_.
99. Коллеров М.Ю. Термомеханические актуаторы с функционально-градиентной структурой из сплава на основе никелида титана / Коллеров М.Ю., Гусев Д.Е., Алсаева О.С., Снегирёв А.О., Смирнов П.А., Конова А.В. // Титан. 2026, №1-2 (88), С.88 - 97.
100. Коллеров, М.Ю. Влияние химического состава и структуры на термомеханическое поведение сплавов на основе никелида титана / Коллеров М.Ю., Гусев Д.Е., Бурнаев А.В., Шаронов А.А. // МИТОМ. 2017 -№6. с. 38.

ПРИЛОЖЕНИЯ



Общество с ограниченной ответственностью

«КИМПФ»
ООО «КИМПФ»

тел: +7 (495) 7-403-403

е-mail: imt@implants.ru

адрес: 121552, Москва, ул. Оршанская, 5, помещ. 146

УТВЕРЖДАЮ

Генеральный директор ООО «КИМПФ»

Шаронов А.А.

2026 г.



Акт опробования

Настоящим актом подтверждаем, что технологические рекомендации диссертационной работы Снегирёва А.О. «Формирование функционально-градиентной структуры в термомеханических конструкциях из сплавов на основе никелида титана методами локальной термической обработки», а именно, режим локальной термической обработки, включающий нагрев дистальной части заготовки в исходном состоянии из сплава на основе никелида титана до 460°C с выдержкой в течение 2 часов, был опробован при изготовлении опытного образца направителя для подготовки кожно-мышечного канала при хирургической коррекции килевидной деформации грудной клетки.

Предварительные клинические испытания направителя с переменной по длине жесткостью, изготовленного по рекомендуемой технологии, показали высокую эффективность по сравнению со стандартным жестким направителем.

Директор по производству

Гуровой С.И.

Коммерческий директор

Шевченко Ю.В.