



МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

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

На правах рукописи

ГУСЕВ Дмитрий Евгеньевич

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРИНЦИПЫ УПРАВЛЕНИЯ
СТРУКТУРОЙ И СВОЙСТВАМИ СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ
НИКЕЛИДА ТИТАНА ДЛЯ ОБЕСПЕЧЕНИЯ
РЕГЛАМЕНТИРОВАННЫХ ХАРАКТЕРИСТИК
РАБОТОСПОСОБНОСТИ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ
КОНСТРУКЦИЙ**

Специальность

05.16.01 – Металловедение и термическая обработка металлов и сплавов

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание учёной степени доктора технических наук

Научный консультант: д.т.н., проф. Коллеров М.Ю.

Москва – 2019

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение.....	4
Глава 1. Влияние методов получения слитков на структуру и свойства сплавов на основе никелида титана.....	14
1.1. Введение к главе 1.....	14
1.2. Структура слитков, полученных методом вакуумного-дугового переплава с нерасходуемым электродом.....	16
1.3. Структура слитков, полученных методами вакуумно-дугового переплава с расходуемым электродом и индукционной плавки.....	27
1.4. Влияние горячей деформации на структуру слитков сплавов на основе никелида титана.....	39
1.5. Влияние химического состава и структуры слитков из сплавов на основе никелида титана на температурные характеристики эффекта запоминания формы.....	48
1.6. Заключение по главе 1.....	68
Глава 2. Влияние содержания никеля в В2-фазе на структуру и свойства сплавов на основе никелида титана.....	71
2.1. Введение к главе 2.....	71
2.2. Структура и свойства сплавов на основе никелида титана после отжига.....	75
2.3. Структура и свойства сплавов на основе никелида титана после изотермического старения.....	90
2.4. Структура и свойства сплавов на основе никелида титана после ступенчатого старения.....	112
2.5. Заключение по главе 2.....	128
Глава 3. Влияние структуры на механизмы формоизменения при реализации ЭЗФ и СУ сплавов на основе никелида титана.....	131
3.1. Введение к главе 3.....	131
3.2. Влияние структурного состояния В2-фазы на механизмы деформации и характеристики ЭЗФ сплавов на основе никелида титана.....	135
3.3. Структурный механизм управления деформационными характеристиками ЭЗФ сплавов на основе никелида титана...	160
3.4. Влияние структуры и условий испытаний на температурные зависимости критических деформаций и напряжений в сплавах на основе никелида титана.....	180

3.5. Заключение по главе 3.....	194
Глава 4. Влияние структуры на функциональные свойства сплавов на основе никелида титана.....	199
4.1. Введение к главе 4.....	199
4.2. Влияние условий испытаний и структуры на реактивные напряжения в сплавах на основе никелида титана.....	201
4.3. Влияние условий испытаний и структуры на работу восстановления формы сплавов на основе никелида титана в условиях постоянного противодействия.....	218
4.4. Влияние структуры и механизмов деформации на усталостные свойства сплавов на основе никелида титана.....	232
4.5. Заключение по главе 4.....	261
Глава 5. Методы управления характеристиками работоспособности медицинских изделий из сплавов на основе никелида титана..	266
5.1. Введение к главе 5.....	266
5.2. Характеристики работоспособности имплантатов для остеосинтеза из сплавов на основе никелида титана.....	269
5.3. Метод прогнозирования надежности имплантатов для остеосинтеза из сплавов на основе никелида титана.....	281
5.4. Технология придания формы и окончательная термическая обработка полуфабрикатов медицинских изделий из сплавов на основе никелида титана.....	291
5.5. Рекомендации по выбору технологии производства полуфабрикатов из сплавов на основе никелида титана с требуемым уровнем свойств.....	306
5.6. Заключение по главе 5.....	316
Выводы по работе.....	326
Список условных обозначений и сокращений	333
Список литературы.....	337
Приложение А.....	364
Приложение Б.....	369

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность проблемы. Формирование опережающего научно-технического задела в области современного материаловедения может обеспечить технологический прогресс в таких отраслях промышленности, как авиастроение, судостроение, приборостроение, в автомобильной и медицинской промышленности и др. В этой связи материалы с эффектом запоминания формы (ЭЗФ), находящиеся в ряду наиболее перспективных функциональных материалов, определены в качестве одного из приоритетных стратегических направлений развития материалов и технологий в России [1].

Исследования функциональных металлических материалов с памятью формы начались с середины двадцатого столетия. Прорывом в этой области явилось открытие в 1962 году сплава на основе интерметаллидного соединения TiNi [2, 3]. В последующие десятилетия сплавы на основе никелида титана стали наиболее известным материалом с памятью формы и сверхупругостью (СУ) из-за их высокого комплекса термомеханических и коррозионных свойств. Анализ публикаций по материалам с памятью формы, в том числе сплавам на основе никелида титана, показывает, что и в России, и за рубежом исследования ведутся в трех основных направлениях: 1) термодинамика и кристаллография мартенситных превращений, а также связанных с ними термомеханических эффектов (в том числе математическое моделирование); 2) возможности практического применения сплавов с памятью в различных отраслях техники; 3) влияние методов получения и технологии обработки материала на его структуру и свойства. При этом количество публикаций, посвященных последней проблеме, значительно меньше, чем по первым двум, а результаты, изложенные в этих публикациях, зачастую носят противоречивый характер, не позволяющий сформировать целостный подход к методам управления структурой и свойствами материала. В результате к настоящему времени в мире имеется порядка нескольких сотен тысяч запатентованных разработок конструкций из материалов с памятью формы, несколько тысяч опытных единичных образцов изделий и всего лишь несколько сотен серийно производимых функциональных изделий. Причем подавляющее количество таких изделий связано с их применением в медицине в качестве инструмента и имплантируемых конструкций.

Главной причиной, сдерживающей широкое применение сплавов на основе никелида титана, является сложность обеспечения заданных характеристик работоспособности изделий при их серийном производстве. С одной стороны, пути решения этой проблемы очевидны: для обеспечения требуемого комплекса термомеханических свойств изделия необходимо разработать последовательность технологических рекомендаций по выбору нужного состава сплава, метода получения слитка, метода переработки слитка в полуфабрикат и, наконец, технологии изготовления конечного изделия. С другой стороны, практический опыт производства изделий из никелида титана показывает, что на сегодняшний день многие причины, приводящие к нежелательному изменению термомеханических характеристик заготовок изделий в процессе их обработки, до конца не изучены. Как правило, эти «скрытые» причины связаны с «предысторией» технологии получения и обработки материала. Поэтому некоторые отклонения в этой технологии могут приводить к снижению или даже полной потере эффективности уже отработанных методов получения заданных характеристик изделий. Это вынуждает рассматривать и постоянно корректировать всю технологическую цепочку производства изделий от получения слитка до проектирования и изготовления конечного изделия.

При решении этой задачи следует учитывать, что свойства эффекта памяти формы сплавов определяются особенностями реализации механизмов формоизменения материала при деформации и нагреве, которые в свою очередь зависят от химического и фазового состава сплава, его структурного состояния. Для сплавов на основе никелида титана фазово-структурное состояние формируется на всех этапах производства: от металлургической стадии получения полуфабриката до обработки готового изделия. Поэтому обеспечение требуемого уровня характеристик работоспособности изделия определяет необходимость целенаправленного выбора состава и качества шихты, технологии выплавки слитка и его переработки в полуфабрикат, методов придания формы изделия и его обработки.

Таким образом, исследование закономерностей влияния фазового состава и структуры на механизмы формоизменения и функциональные свойства ЭЗФ сплавов на основе никелида титана с целью разработки научно-обоснованных

принципов и методов управления характеристиками работоспособности готовых изделий, в первую очередь медицинских имплантатов, является актуальной научной проблемой современного материаловедения, имеющей важное практическое значение. Актуальность проблемы, которой посвящена данная диссертационная работа, подтверждается ее выполнением по государственным заданиям ВУЗам № 11.1374.2014/К по теме «Исследование возможности структурного управления термомеханической работоспособностью металл-металлической основы активаторов с обратимым эффектом памяти формы» и № 11.7449.2017/БЧ по теме «Влияние химического состава и структуры на механизмы формоизменения сплавов на основе никелида титана при деформации и термическом воздействии».

Цель работы: Установление закономерностей влияния химического состава и технологий обработки на фазовый состав, структуру, механизмы формоизменения, термомеханические и усталостные свойства сплавов на основе никелида титана и разработка на этой основе технологических методов обеспечения заданных характеристик работоспособности изделий с ЭЗФ.

Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие задачи:

1. Установить влияние качества шихтовых материалов, методов получения слитка и технологии его переработки в полуфабрикат на фазовый состав, структуру и температурные характеристики ЭЗФ двойных сплавов на основе никелида титана.
2. Установить закономерности изменения фазового состава, структуры и термомеханических свойств в результате термической обработки полуфабрикатов из сплавов на основе никелида титана.
3. Разработать методики определения деформационно-силовых и усталостных характеристик материала, связанных с особенностями механизмов формоизменения, и установить закономерности изменения этих характеристик в зависимости от структуры и условий испытаний сплавов на основе никелида титана.
4. Разработать методики измерений характеристик работоспособности и прогноза надежности имплантируемых медицинских изделий с ЭЗФ, а также

установить связь деформационно-силовых характеристик работоспособности и надежности изделий с термомеханическими свойствами сплавов на основе никелида титана.

5. Разработать научно-обоснованные принципы управления термомеханическими свойствами сплавов на основе никелида титана и характеристиками работоспособности готовых изделий, путем целенаправленного изменения их структуры технологическими методами на всех стадиях получения полуфабрикатов и изделий.

6. Разработать практические рекомендации по выбору химического состава сплава, методов получения и обработки полуфабрикатов, а также технологии изготовления и термической обработки имплантируемых медицинских изделий с ЭЗФ с регламентированными характеристиками работоспособности и надежности.

Научная новизна

1. Показано, что соотношение титана и никеля в В2-фазе двойных промышленных сплавов на основе никелида титана в закаленном состоянии, а, соответственно, и минимальный уровень температур восстановления формы при реализации ЭЗФ зависят не только от химического состава сплава, но и от объемной доли соединений типа $Ti_2Ni / Ti_4Ni_2(O, N)$, определяемой содержанием примесей в слитке, методом его выплавки и режимами термомеханической обработки при получении полуфабрикатов и изделий. Предложен метод оценки содержания никеля в В2-фазе закаленных промышленных двойных сплавов на основе никелида титана, учитывающий присутствие богатых титаном фаз типа $Ti_2Ni / Ti_4Ni_2(O, N)$. Получены уравнения регрессии с коэффициентом аппроксимации выше 0,95, связывающие температуры восстановления формы с содержанием никеля в В2-фазе в закаленном состоянии, зависящем от химического состава сплава и объемной доли соединений типа $Ti_2Ni / Ti_4Ni_2(O, N)$.

2. Введены понятия о первой ($x_{кр1}$) и второй ($x_{кр2}$) критических концентрациях никеля в В2-фазе, определяющих возможность и эффективность управления структурой и свойствами сплавов термической обработкой. Показано, что в сплавах с содержанием никеля в В2-фазе менее $x_{кр1}$ (56,8 масс. % / 51,7 ат. % Ni) выделения богатых никелем интерметаллидов при последующей термообработке и, соответственно, изменения температур

восстановления формы не происходит. В сплавах с более высоким содержанием никеля в В2-фазе возможно образование богатых никелем интерметаллидов, причем при его концентрации свыше $x_{кр2}$ (58,0 масс. % / 52,9 ат.% Ni) эти интерметаллиды могут иметь бимодальную структуру, образующуюся в результате ступенчатого старения в интервале температур 450 – 550 °С.

3. Введено понятие критического напряжения $\sigma_{кр}^{0,2}$ ($\tau_{кр}^{0,3}$), которое является характеристикой перехода от мартенситного механизма формоизменения к механизму скольжения дислокаций и определяет накопление необратимой деформации в материале с ЭЗФ. Критическое напряжение $\sigma_{кр}^{0,2}$ ($\tau_{кр}^{0,3}$) в совокупности с соответствующей критической деформацией $\varepsilon_{кр}^{0,2}$ ($\gamma_{кр}^{0,3}$) позволяет установить предельные деформационные и силовые характеристики материалов с ЭЗФ, реализующиеся в определенном сплаве в конкретном структурном состоянии. Установлены закономерности влияния схемы и температуры испытаний, состава и структуры сплавов на основе никелида титана на критические напряжения и деформации материала.

4. Установлено влияние зернограничного, твердорастворного, деформационного и дисперсионного механизмов упрочнения сплава на критические напряжения $\sigma_{кр}^{0,2}$ ($\tau_{кр}^{0,3}$) и деформации $\varepsilon_{кр}^{0,2}$ ($\gamma_{кр}^{0,3}$) материала при реализации ЭЗФ. Максимальное повышение величины $\tau_{кр}^{0,3}$ (на 140÷160 МПа) дает деформационное упрочнение. При совместном действии нескольких механизмов наблюдаемый эффект упрочнения меньше, чем простая сумма упрочняющих эффектов отдельных механизмов. Показано, что в сплавах с концентрацией никеля в закаленной В2-фазе больше второй критической ($x_{кр2}$) наиболее высокий уровень деформационно-силовых характеристик ЭЗФ и СУ достигается в сплавах с бимодальной структурой фазы Ti_3Ni_4 .

5. Показано, что величина критической деформации $\varepsilon_{кр}^{0,2}$ ($\gamma_{кр}^{0,3}$) увеличивается с разностью критического $\sigma_{кр}^{0,2}$ ($\tau_{кр}^{0,3}$) и фазового σ_m (τ_m) напряжений и снижается с увеличением коэффициента сопротивления деформации при развитии мартенситного превращения (D). При упрочнении материала по одному из механизмов (твердорастворному, дисперсионному, деформационному и зернограничному) наблюдается повышение как $\sigma_{кр}^{0,2}$ ($\tau_{кр}^{0,3}$) так и D .

6. Установлено, что уровень реактивных напряжений (σ_r), развиваемых материалом в условиях противодействия восстановлению формы при нагреве до заданной температуры $T > A_K$, связан с диаграммой деформации материала в сверхупругом состоянии, построенной при той же температуре испытаний T , и зависит от метода определения этой величины.

7. Установлено, что циклическая долговечность сплавов на основе никелида титана зависит от преобладающих механизмов формоизменения материала, реализуемых при заданной амплитуде деформаций и зависящих от соотношения напряжений мартенситного превращения и критических напряжений, вызывающих скольжение. Предложена степенная функция, определяющая зависимость долговечности от амплитуды деформации при жестком циклическом нагружении; определены физическое содержание и численные значения ее параметров, и их зависимость от структуры и механизмов формоизменения.

8. Предложены научно-обоснованные принципы выбора состава и метода выплавки слитков из сплавов на основе никелида титана, технологии их переработки в полуфабрикаты и изделия для обеспечения требуемого уровня характеристик работоспособности и надежности различных типов конструкций, реализующих ЭЗФ и СУ. Разработана классификация характеристик работоспособности функциональных конструкций с памятью формы, основанная на закономерностях смены механизмов формоизменения материала в результате изменения температурно-силовых условий нагружения. Установлена взаимосвязь между этими характеристиками и функциональными свойствами (температурными, деформационными и силовыми) ЭЗФ сплавов на основе никелида титана.

Теоретическая и практическая значимость.

1. Разработан научно-обоснованный алгоритм проектирования технологической схемы получения сплавов на основе никелида титана и переработки их в полуфабрикаты и изделия в зависимости от назначения функциональных конструкций, условий их эксплуатации и требований к комплексу свойств. Алгоритм включает выбор состава сплава с учетом используемых шихтовых материалов и метода выплавки, последовательности и условий

переработки слитка в полуфабрикаты и изделия и их термической обработки, а также математические модели, позволяющие определять:

- концентрацию никеля в В2-матрице закаленного сплава и соответствующие этой концентрации температуры восстановления формы;

- объемную долю фазы Ti_3Ni_4 , выделяющейся при старении после высокотемпературной закалки, используя температуры восстановления формы после старения и концентрацию никеля в закаленной В2-матрице.

2. Определены требования к химическому составу, структуре и термомеханическим свойствам двойных промышленных сплавов на основе никелида титана для производства медицинских имплантатов в зависимости от их назначения. Разработаны и внедрены в АО «КИМПФ» технологии придания заданной формы и управления характеристиками работоспособности методами термической обработки при серийном производстве имплантируемых медицинских изделий из сплавов на основе никелида титана в зависимости от назначения и условий эксплуатации изделий.

3. Разработана методика определения критических деформаций и напряжений сплавов с ЭЗФ, при достижении которых в материале интенсивно развиваются процессы скольжения, а мартенситный механизм формоизменения материала сменяется смешанным механизмом (мартенситное превращение + скольжение). Методика основана на повторяемых последовательных нагружении, разгрузении и нагреве образцов выше температуры A_K с постепенно увеличивающейся максимальной деформацией до появления значимой величины невосстановленной деформации (0,2 % при растяжении, сжатии и изгибе и 0,3 % при кручении).

4. Разработаны классификация и методика определения характеристик работоспособности имплантатов из сплавов на основе никелида титана для остеосинтеза и протезирования связочно-хрящевых структур. Даны практические рекомендации по проведению технических и приемо-сдаточных испытаний имплантатов из сплавов на основе никелида титана для остеосинтеза и протезирования связочно-хрящевых структур, внедренные в виде нормативных технологических документов в производство АО «КИМПФ». Полученные в работе результаты были использованы при разработке новых конструкций и создании

методик технических испытаний имплантатов, прошедших процедуры государственной регистрации.

5. Предложена методика прогнозирования надежности медицинских изделий по их деформационной долговечности, включающая анализ результатов клинических исследований по функциональным рентгеновским снимкам, математическое моделирование деформаций в изделии при функциональной подвижности и расчет деформационной циклической долговечности по модифицированному уравнению Коффина-Мэнсона. Разработана методика экспериментального определения деформационной циклической долговечности основных типов имплантируемых изделий из сплавов на основе никелида титана.

6. Полученные научные и практические результаты вошли в специальные курсы кафедры «Материаловедение и технологии обработки материалов» Московского авиационного института (национального исследовательского университета) по направлениям подготовки 12.03.04 «Биотехнические системы и технологии» 22.04.01 «Материаловедение и технологии материалов».

Методология и методы испытания

При исследовании химического и фазового состава и структуры сплавов на основе никелида титана были использованы современные аналитические методы химического контроля: микрорентгеноспектральный анализ, спектральный атомно-эмиссионный с индуктивно связанной плазмой, дифференциальный фотометрический и атомно-абсорбционный методы, метод плавления в потоке газов-носителей и метод вакуум-нагрева; а также современные методы исследования материалов: дифференциальная сканирующая калориметрия, металлографические методы, методы рентгеноструктурного анализа, методы растровой и просвечивающей электронной микроскопии.

Методологической основой исследования термомеханических свойств функциональных материалов послужили работы ведущих российских и зарубежных ученых, работающих в данной области материаловедения, а также стандарты ASTM серии F. Для измерения функциональных свойств материалов с памятью формы и характеристик работоспособности функциональных конструкций было использовано оборудование для механических испытаний,

соответствующее требованиям стандартов РФ, а также специальные испытательные устройства и приспособления, разработанные и изготовленные при непосредственном участии автора диссертации.

Степень достоверности результатов

Все экспериментальные результаты были получены с использованием поверенных средств измерения и оборудования, соответствующих требованиям ГОСТ. При проведении математической обработки результатов испытаний, теоретических расчетов и компьютерного моделирования было использовано лицензионное программное обеспечение. Достоверность полученных результатов подтверждается хорошим совпадением экспериментальных данных и теоретических расчетов, использованием методов математической статистики при обработке результатов.

Апробация результатов

Материалы работы доложены на 20 научно-технических конференциях и семинарах, в том числе на: 9-й Международной конференции «Титан-99» (Санкт-Петербург 1999), II-ой Евразийской научно-практической конференции «ПРОСТ 2004» (Москва 2004), всероссийских научно-технических конференциях "Новые материалы и технологии. НМТ" (2004, 2006, 2010), международных конференциях «Титан в СНГ» (Киев 2005, Киев 2007, Санкт-Петербург 2008, Одесса 2009, Екатеринбург 2010, Львов 2011, Казань 2012, Санкт-Петербург 2016, Минск 2018, Сочи 2019), 48-й Международной конференции «Актуальные проблемы прочности» (Тольятти, 2009), Седьмом международном аэрокосмическом конгрессе IAC'12 (Москва, 2012), Международной научной конференции «Сплавы с эффектом памяти формы: свойства, технологии, перспективы» (Витебск, 2014), Шестой международной конференции «Кристаллофизика и деформационное поведение перспективных материалов» (Москва, 2015) и др.

Основные положения диссертации, выносимые на защиту:

1. Влияние концентрации примесей кислорода и азота и связанной с ними объемной доли фаз типа Ti_2Ni / $Ti_4Ni_2(O, N)$, определяемой чистотой шихтовых материалов и методом выплавки слитка, на комплекс термомеханических свойств двойных промышленных сплавов на основе никелида титана. Понятия о первой и второй критических концентрациях никеля в B2-фазе после закалки от температур

выше 700 °С, определяющих возможность управления структурой сплавов и составом В2-фазы за счет выделения богатых никелем фаз типа Ti_xNi_y при термической обработке (старении).

2. Понятия о критических напряжениях и деформациях ($\sigma_{кр}^{0,2}$ и $\varepsilon_{кр}^{0,2}$ при растяжении, сжатии и изгибе и $\tau_{кр}^{0,3}$ и $\gamma_{кр}^{0,3}$ при кручении, соответственно), при превышении которых в материале развивается скольжение дислокаций, которые позволяют оценивать термомеханические свойства материала на стадии получения и обработки полуфабрикатов, а также прогнозировать характеристики работоспособности функциональных конструкций. Новые экспериментальные методики измерения критических деформаций $\varepsilon_{кр}^{0,2}$ ($\gamma_{кр}^{0,3}$) и напряжений $\sigma_{кр}^{0,2}$ ($\tau_{кр}^{0,3}$), определяющие предельно-допустимые условия работы материалов с ЭЗФ и СУ.

3. Новая концепция оценки работоспособности материалов с ЭЗФ и СУ, основанная на определении температурных зависимостей критической деформации $\varepsilon_{кр}^{0,2}$ ($\gamma_{кр}^{0,3}$) и критических напряжений $\sigma_{кр}^{0,2}$ ($\tau_{кр}^{0,3}$). Связь максимально возможных величин реактивных напряжений и удельной работы восстановления формы материалов с ЭЗФ, а также их циклической деформационной долговечности с критическими напряжениями $\sigma_{кр}^{0,2}$ ($\tau_{кр}^{0,3}$) и деформациями $\varepsilon_{кр}^{0,2}$ ($\gamma_{кр}^{0,3}$).

4. Новая математическая модель, описывающая циклическую долговечность материала при малоцикловых испытаниях с жестким циклом нагружения и основанная на преобразовании уравнения Коффина – Мэнсона с использованием критической деформации $\varepsilon_{кр}^{0,2}$ и эмпирического коэффициента, определяемого структурой и преобладающими при нагружении механизмами формоизменения материала.

5. Алгоритм построения технологической схемы получения функциональных изделий из сплавов на основе никелида титана, в том числе медицинских имплантируемых изделий, обеспечивающий им регламентированную структуру и заданный уровень характеристик работоспособности и включающий в себя выбор химического состава сплава, метода выплавки слитков, технологии обработки полуфабрикатов и заготовок изделий.

Глава 1. ВЛИЯНИЕ МЕТОДОВ ПОЛУЧЕНИЯ СЛИТКОВ НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ НИКЕЛИДА ТИТАНА

1.1. Введение к главе 1

Сложность производства сплавов на основе никелида титана в первую очередь связана с их эквИАтомным (или близким к эквИАтомному) содержанием титана и никеля. Очевидно, что в сплавах эквИАтомного состава однородность и прецизионность состава слитков обеспечить значительно сложнее, чем в мало- и среднелегированных сплавах. Другой проблемой, затрудняющей процесс выплавки слитков, является высокая химическая активность титана, который интенсивно взаимодействует с газами из окружающей среды, а также со многими материалами, из которых изготавливают тигли [4-6]. И, наконец, третья проблема сопряжена с опасностью потери (из-за выхода в окружающую среду) атомов титана и никеля из расплава [7], что может приводить к заметной разнице между соотношением концентраций компонентов в исходной шихте и в полученном слитке [8].

Указанные выше проблемы, накладывают некоторые ограничения и дополнительные требования к технологии выплавки слитков из сплавов на основе никелида титана. С учетом этих ограничений и требований в настоящее время для производства сплавов на основе никелида титана наибольшее распространение получили методы вакуумно-дуговой плавки (ВДП) и вакуумной индукционной плавки (ВИП), а также их сочетание (ВИП/ВДП) [8-10]. В свою очередь, плавильные дуговые вакуумные печи подразделяются по конструкции на две группы: печи с нерасходуемым электродом (ВДПНЭ) и печи с расходуемым электродом (ВДПРЭ или, просто, ВДП).

В первом случае электрод, как правило, изготавливают из вольфрама. Для создания равномерных условий плавления по всему объему крупногабаритного промышленного слитка нерасходуемый электрод необходимо вращать, что приводит к ряду сложностей, связанных с проектированием таких печей. Поэтому метод ВДПНЭ обычно используют для выплавки модельных малогабаритных слитков в лабораторных печах. Во втором случае электродом служит специальная заготовка, сваренная из кусков прессованной шихты, или же слиток, полученный

при предыдущей плавке. Сваренная из шихтового материала заготовка может образовывать электрод значительной длины, что позволяет получать промышленные слитки большой массы.

Приведенные выше методы получения слитков оказывают свое влияние на структуру и химический состав сплава, что связано как с конструктивными особенностями печей, так и с условиями перемешивания и кристаллизации расплава. Однако, не меньшее влияние на химический состав [11], структуру и свойства сплава оказывает и выбор шихты, в качестве которой можно использовать следующие материалы:

– никель первичный марок Н-0, Н-1Ау, Н-1у и Н-1 (согласно ГОСТ 849 – 2008 «Никель первичный. Технические условия»), полученный электролитическим способом. Электролитический никель поставляется в виде катодных листов, полос и пластин произвольного размера, химический состав которых незначительно различается по чистоте. Так, для упомянутых выше марок суммарное содержание никеля и кобальта должно быть не менее 99,93 – 99,99 вес. % (в том числе кобальта не более 0,005 – 0,10 вес. %).

– йодидный титан марки ТИ-1 (согласно ТУ 48-4-282-86 «Титан йодидный. Прутки») с содержанием титана не менее 99,95 вес. %. Применение йодидного титана в качестве шихты позволяет существенно снизить содержание примесей в сплавах на основе никелида титана. Однако широкое применение йодидного титана в качестве компонента шихты ограничивает его высокая стоимость.

– магнийтермический губчатый титан марок ТГ-90 и ТГ-100 (согласно ГОСТ 17746-96 «Титан губчатый. Технические условия») с содержанием титана не менее 99,74 и 99,72 вес. %, соответственно. Целесообразно также использовать и губчатый титан марки ТГ110 с содержанием титана не менее 99,67 вес. %.

– технический титан марок ВТ1-00 и ВТ1-0 (согласно ГОСТ 19807-91 «Титан и сплавы титановые деформируемые. Марки») с содержанием титана не менее 99,5 и 99,0 вес. %, соответственно.

Совершенно понятно, что в зависимости от выбранной марки титана шихта будет значительно различаться по содержанию в ней примесей, в том числе по содержанию кислорода, что, как это будет показано ниже, особенно важно.

Следует отдельно отметить, что при промышленном производстве средне- и крупногабаритных слитков из сплавов на основе никелида титана допустимо использовать и отходы материала, остающиеся от предыдущих плавок (литьевые короны, гарнисаж и т.п.), а также отходы, накапливающиеся после обработки полуфабрикатов сплава давлением и резанием и при производстве готовых изделий. Использование таких отходов в качестве шихты также будет влиять на содержание примесей в сплаве, а, следовательно, влиять и на его структуру и свойства. Поэтому при использовании отходов материала следует руководствоваться теми же требованиями, что и при выплавке титановых сплавов [12]: необходимы тщательный контроль химического состава каждого куска материала и очистка поверхности кусков от загрязнений и газонасыщенного слоя. Однако, несмотря на это использование отходов материала в качестве шихты все равно оставляет за собой риски повышенного содержания газовых примесей и отклонения от заданного химического состава.

В этой связи настоящая глава диссертационной работы посвящена влиянию выбора материала шихты и методов выплавки слитка на его химический состав, структуру и температурные характеристики ЭЗФ. Результаты исследований, которым посвящена эта глава, отражены в работах [13-17].

1.2. Структура слитков, полученных методом вакуумного-дугового переплава с нерасходуемым электродом

При использовании метода ВДПНЭ [18, 19] шихту переплавляют на медном водоохлаждаемом поду (тигле) с помощью вольфрамового электрода (в вакууме или в атмосфере очищенного гелия). Между вращающимся вольфрамовым электродом и металлом, находящимся в тигле, зажигается дуговой разряд, сканирующий поверхность металла. В результате происходит расплавление металла и образуется расплав. При выключении дуги расплав кристаллизуется в слиток, который после охлаждения извлекается из тигля. Для обеспечения однородности химического состава и структуры слитков их подвергают повторным переплавам.

Объемы получаемых слитков ограничиваются размерами водоохлаждаемого медного тигля. В небольших лабораторных печах масса таких слитков может изменяться в пределах от 0,2 до 5 кг.

Использование в качестве шихты электролитического никеля марки Н-0 и йодидного титана ТИ-1 позволяет получить методом ВДПНЭ сплавы на основе никелида титана с относительно низким содержанием примесей. Химический состав слитков, полученных шестикратным вакуумно-дуговым переплавом в атмосфере очищенного гелия, приведен в таблице 1.1. Содержание никеля в сплавах различных плавок изменяется в пределах от 54,5 до 57,0 масс. %, что позволяет описать влияние состава сплава на структуру и функциональные свойства сплавов на основе никелида титана.

Полученные слитки имели вид «блинов». Масса слитков составляла около 0,2 кг. Для устранения химической неоднородности слитки подвергали гомогенизирующему отжигу при температуре 1000 °С в атмосфере гелия в течении 10 часов. Химический состав определяли методами аналитической химии и рентгеноспектральным анализом на образцах, отобранных из различных частей слитка.

Таблица 1.1 – Химический состав сплавов на основе никелида титана, полученных методом ВДПНЭ из электролитического никеля марки Н-0 и йодидного титана ТИ-1

Номер плавки	Химический состав, % по массе					Содержание Ni по шихте, % по массе
	Ni	C	N	O	H	
1	54,5	0,007	0,01	0,06	0,003	54,5
2	55,1	0,007	0,01	0,07	0,003	55,0
3	55,3	0,008	0,02	0,05	0,002	55,3
4	55,5	0,007	0,02	0,06	0,004	55,5
5	55,8	0,006	0,02	0,07	0,002	55,8
6	56,1	0,008	0,01	0,04	0,003	56,0
7	56,5	0,006	0,01	0,05	0,002	56,5
8	57,0	0,007	0,02	0,03	0,003	57,0

Несмотря на шестикратный переплав и последующий гомогенизирующий отжиг фазовый состав и структура слитков неоднородна по их объему. В целом объем слитков можно разделить на две области (рис. 1.1.): периферийную и центральную. Кристаллизация слитков начинается на периферии расплава, где он контактирует с водоохлаждаемым тиглем. В этой области образуются зародыши первых кристаллов, которые по мере их роста продвигаются все дальше вглубь затвердевающего расплава. Центральная область кристаллизуется последней, что приводит к возникновению зональной макроликвации слитков.

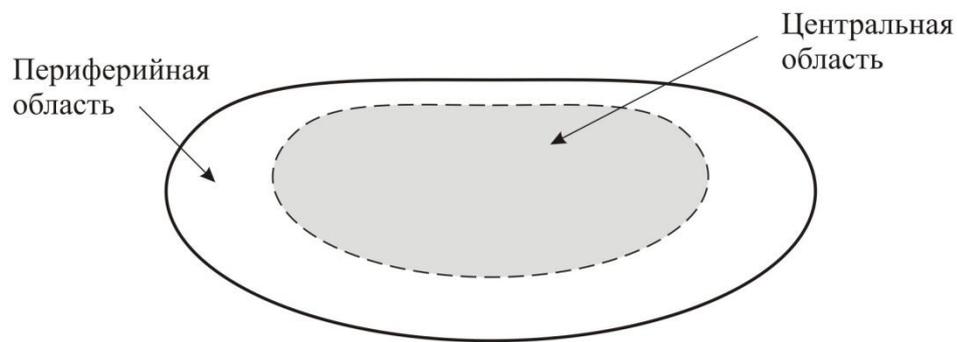


Рисунок 1.1 – Схематичное изображение зональной ликвации в слитках из сплавов на основе никелида титана, полученных методом ВДПНЭ.

Независимо от химического состава сплавов, структуру слитков в обеих областях можно описать в виде матрицы, содержащей частицы вторых фаз с различной морфологией. Матрицей сплава является либо высокотемпературная модификация соединения $TiNi$ – В2-фаза, либо продукт ее мартенситного превращения (МП) [20, 21].

Кристаллизация расплава начинается с образования первичных В2-кристаллов. По мере продвижения кристаллов В2-фазы вглубь слитка, в них увеличивается содержание титана, поскольку в процессе кристаллизации жидкая фаза обедняется никелем. Разница содержания никеля в периферийной и центральных областях может достигать одного процента по массе (таблица 1.2). В свою очередь это обуславливает условия для формирования в центральной области слитка двухфазной структуры $TiNi + Ti_2Ni$. Поэтому в центральных областях слитков, независимо от их химического состава, всегда присутствуют частицы

интерметаллидной фазы Ti_2Ni . При этом в периферийной области этих частиц не обнаружено. Кроме того, в сплавах с высоким содержанием никеля в периферийной области содержатся дисперсные частицы интерметаллида Ti_3Ni_4 [20, 21], которые, по-видимому, выделяются из В2-фазы при охлаждении из-за наличия переменной растворимости никеля в $TiNi$.

Таблица 1.2 – Химический и фазовый состав сплава $Ti - 54,5$ масс. % Ni (плавка №1) в различных областях слитка, полученного методом ВДПНЭ

Фаза	Содержание Ti , масс. %	Содержание Ni , масс. %
Центральная область		
B19' (B2)	46,1±0,5	54,1±0,6
Ti_2Ni	61,3±1,0	37,1±0,5
Поверхностный слой		
B19' (B2)	45,2±0,2	55,1±0,2
Ti_2Ni	–	–

При охлаждении В2-фазы ниже температур прямого МП происходит ее превращение в мартенсит В19'. Поскольку никель стабилизирует В2-фазу, понижая характеристические температуры МП, то с увеличением его содержания в сплаве при нормальной температуре формируется различная структура. Так, матрица сплавов с низким содержанием никеля (до 55,1 масс. % Ni) при нормальной температуре представлена мартенситной фазой, а в сплавах с содержанием никеля более 55,8 масс. % Ni – В2-фазой (рис. 1.2). Соответственно, сплавы с промежуточным составом имеют смешанную структуру (В2 + В19').

Исследования микроструктуры центральных областей полученных слитков показали (рис. 1.3. и 1.4), что в объеме В2(В19')-матрицы сплава содержатся частицы фазы Ti_2Ni , которые по своей морфологии можно разделить на две группы:

1) отдельные достаточно крупные частицы размером 5 – 10 мкм (хотя, иногда их размеры достигают и 10 – 20 мкм), которые, как правило, имеют вид равноосных кристаллов;

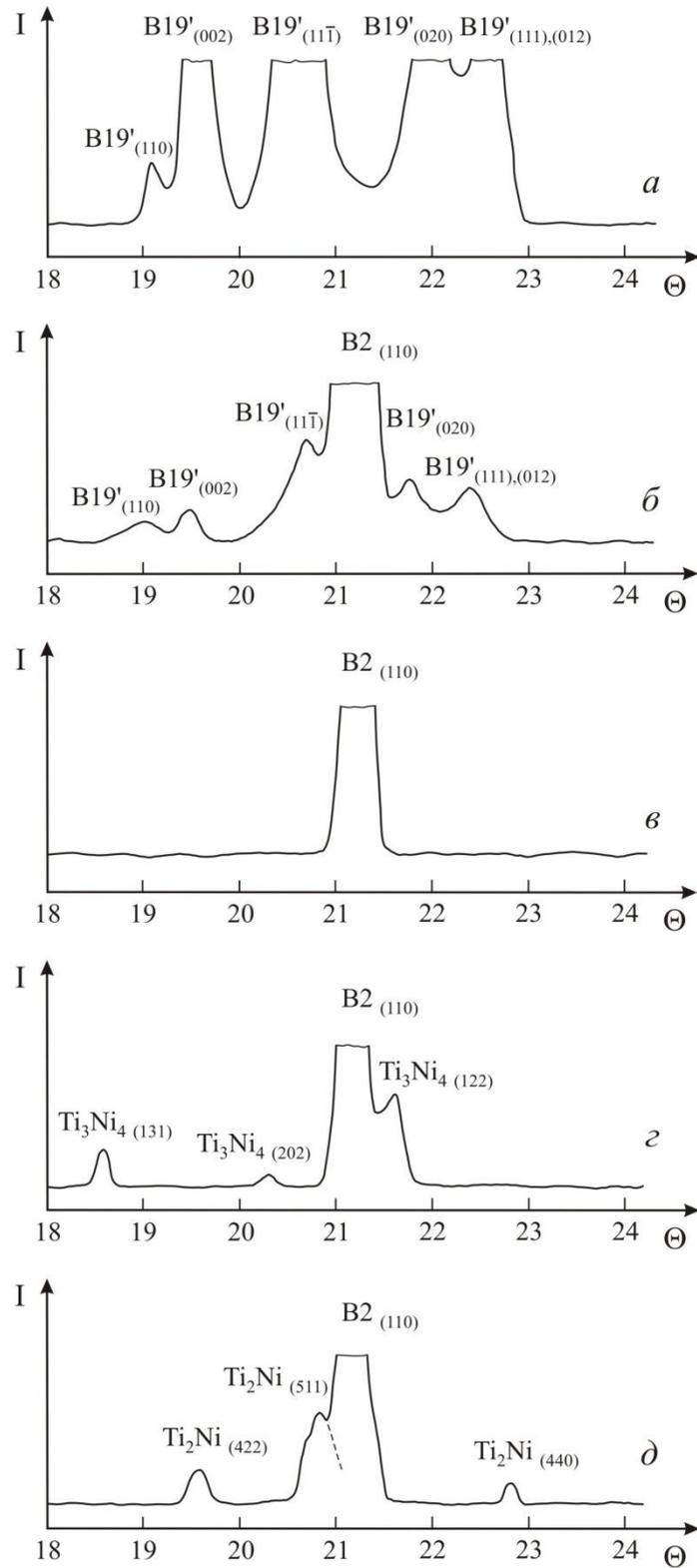


Рисунок 1.2 – Участки дифрактограмм, полученные в фильтрованном K_{α} медном излучении, от образцов, вырезанных из слитков с разным содержанием никеля: *a* – 55,1 масс. % Ni; *б* – 55,8 масс.% Ni; *в* – 56,1 масс.% Ni; *г*, *д* – 57 масс.% Ni (*a* – *г* – периферийная область слитков, *д* – центральная область слитка).

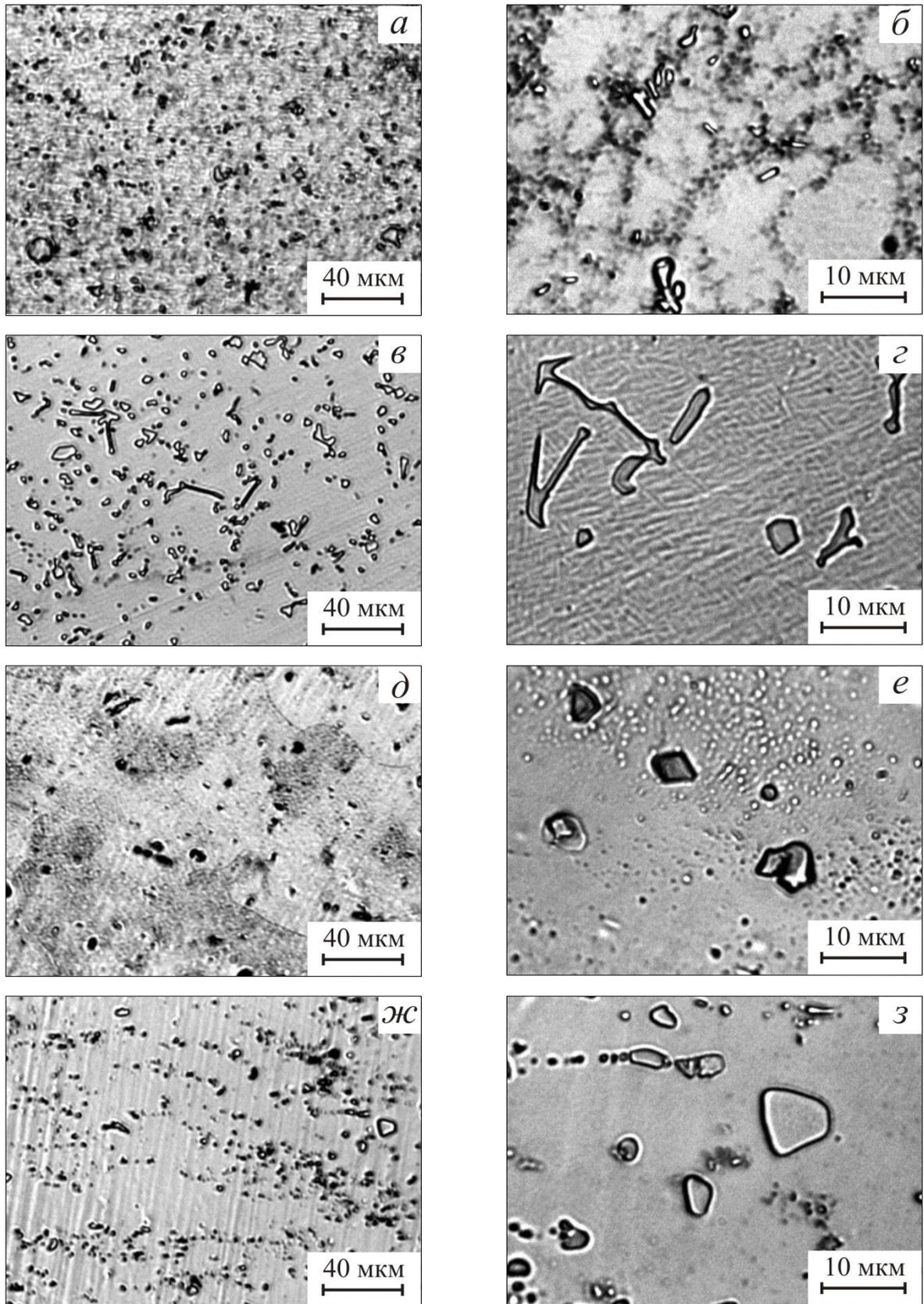


Рисунок 1.3 – Микроструктура слитков, полученных методом ВДПНЭ из электролитического никеля марки Н-0 и йодидного титана ТИ-1:
а, б – плавка 2; *в, г* – плавка 4; *д, е* – плавка 6; *ж, з* – плавка 8.

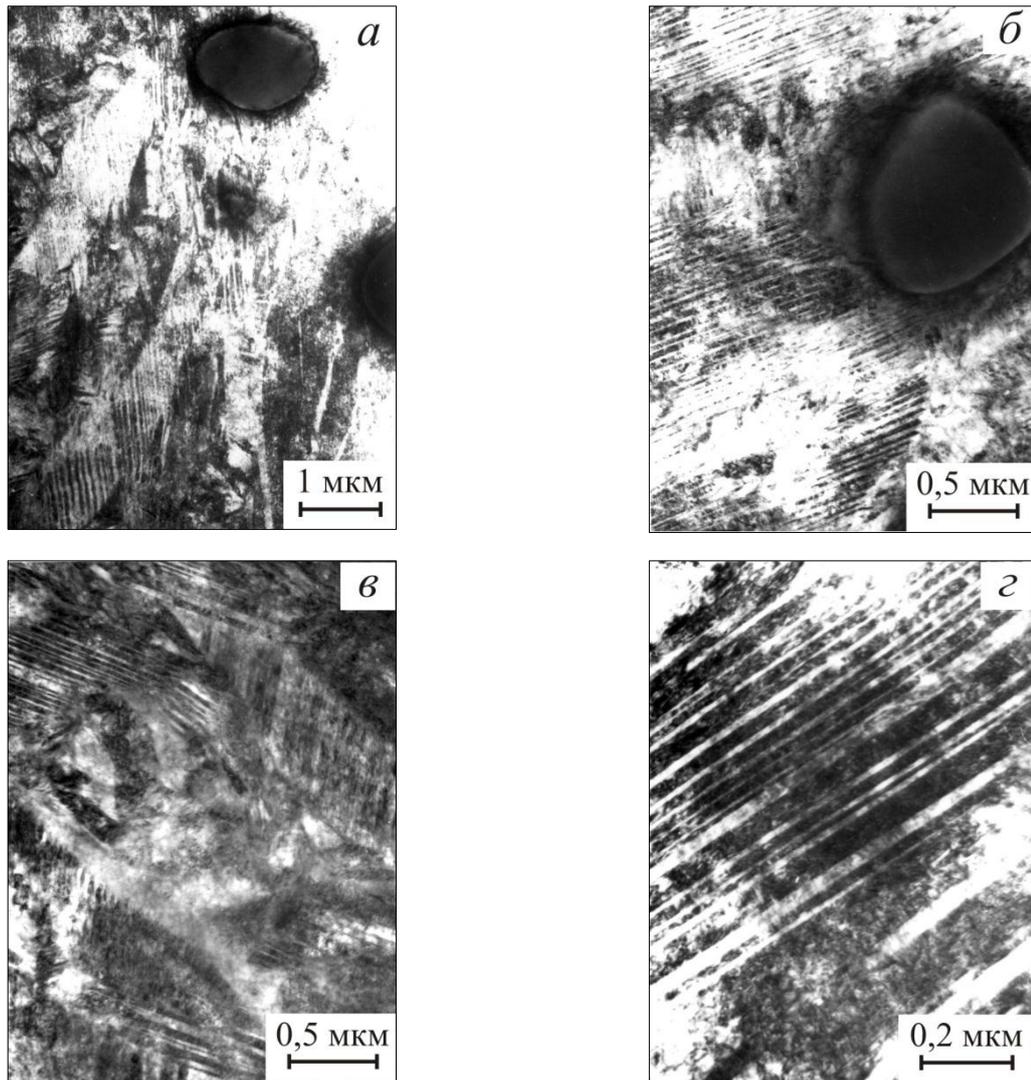


Рисунок 1.4 – Микроструктура сплава 55,3 масс. % Ni (плавка № 3), полученного методом ВДПНЭ (светлопольное изображение ПЭМ):

a, б – частицы Ti_2Ni , *в, г* – мартенситная матрица вблизи частиц Ti_2Ni .

2) скопления мелких частиц размером от 0,5 до 2 мкм, имеющих равноосную морфологию или форму коротких пластин.

На рис. 1.4, помимо дисперсных частиц Ti_2Ni , приведены детали структуры мартенсита, обнаруженного в сплавах с низким содержанием никеля. Микроструктура слитков, исследованная методом просвечивающей электронной микроскопии, показывает самоаккомодационные комплексы (пакеты) двойниковых пластин мартенсита различной ориентировки.

Микрорентгеноспектральные исследования подтверждают приведенные выше результаты рентгеноструктурного и металлографического анализов и

позволяют сделать вывод о том, что упомянутые выше частицы обоих типов являются интерметаллидом Ti_2Ni или его кислородосодержащим изоструктурным вариантом Ti_4Ni_2O , имеющим такую же кристаллическую структуру с очень близкими параметрами решетки [22-25]. Содержание кислорода в этой фазе не постоянно, поэтому более правильно ее обозначать как $Ti_4Ni_2O_x$. Известно, что максимальная растворимость кислорода в Ti_4Ni_2O может достигать до 15 ат. % [26]. Различия в размерах и морфологии наблюдаемых частиц Ti_2Ni / Ti_4Ni_2O в литой структуре сплавов позволяют сделать предположение об образовании этих частиц на разных этапах кристаллизации слитка.

Так как многие исследования [20, 21, 27, 28] показали, что кислород входит в состав интерметаллида Ti_2Ni , образуя соединение типа Ti_4Ni_2O , то вполне естественно ожидать, что присутствие кислорода в расплаве провоцирует образование этого интерметаллида. Поэтому, чем больше в слитках содержится кислорода, тем в больших количествах должна образовываться эта фаза, и наоборот. Таким образом, контроль концентрации кислорода в сплавах на основе никелида титана имеет очень важное практическое значение. В настоящей работе содержание кислорода с исследуемых сплавов определяли в испытательном центре ОАО «ВИЛС» методом восстановительного плавления в токе инертного газа-носителя с помощью анализатора кислорода АК-7516 конструкции НПО «Черметавтоматика» на образцах массой от 0,05 до 2,0 г (по ГОСТ 17745-90 «Стали и сплавы. Методы определения газов» и ГОСТ 28052-97 «Титан и титановые сплавы. Методы определения кислорода», контроль точности по ГСО 3608-87). Содержание же кислорода в сплаве зависит от метода выплавки слитка и от типа используемого шихтового материала. Так в слитках, полученных методом ВДПНЭ, в случае использования в качестве шихты иодидного титана содержание кислорода находится в пределах $0,06 \div 0,07$ % по массе (см. табл. 1.1). При этом, как показывают измерения с применением методов количественной металлографии, объемная доля частиц Ti_2Ni составляет от 4 до 6 %.

При использовании в качестве шихты материалов с более высоким содержанием примесей, концентрация кислорода в получаемых сплавах увеличивается и, следовательно, увеличивается объемная доля частиц Ti_2Ni . Так, в таблице 1.3 приведены химические составы слитков массой от 0,5 до 5 кг,

полученных методом ВДПНЭ с использованием более загрязненной примесями шихты, а именно:

- 1) электролитического никеля марки Н-0 и губчатого титана марки ТГ100;
- 2) лома, полученного из отходов полуфабрикатов и отбракованных заготовок, которые остались от производства медицинских изделий из сплава ТН1. Лом был представлен в виде рубленых кусков проволоки (диаметром 2÷3 мм) с очищенной методом химического травления в смеси плавиковой и азотной кислот поверхностью от окислов.

Таблица 1.3 – Химический состав сплавов на основе никелида титана, полученных методом ВДПНЭ из электролитического никеля марки Н-0 и губчатого титана марки ТГ100 и из лома сплава ТН1

Номер плавки	Шихта	Химический состав, % по массе				Содержание Ni по шихте, % по массе
		Ni	O	N	C	
9	электролитический никель Н-0 и губчатый титан ТГ100	55,5	0,10	0,02	0,011	55,5
10		56,0	0,09	0,02	0,012	56,0
11	лом сплава ТН1	55,7	0,49	0,02	0,018	~ 55,8
<i>Примечание:</i> шихту переплавляли на медном водоохлаждаемом поду вольфрамовым электродом						

Как видно из данных, приведенных в таблице 1.3, переход на губчатый титан увеличивает концентрацию кислорода до 0,09 ÷ 0,10 % по массе. Это приводит к тому, что объемная доля частиц Ti_2Ni увеличивается до 9 ÷ 10 %. Наиболее загрязнен примесями слиток, полученный из лома изделий. Содержание кислорода в нем достигает 0,49 %, что связано с невозможностью полностью устранить окисные пленки травлением. В нем объемная доля частиц Ti_2Ni достигает 18÷25 %.

В целом, структура слитков плавок 9 и 10 (рис. 1.5, а и б) схожа со структурой слитков плавок 4 – 8. Различия заключаются в том, что в сплавах с низким содержанием примесей и малой объемной долей интерметаллида Ti_2Ni частицы этой фазы располагаются в матрице сплава разрозненно в виде отдельных включений. Эти включения могут быть объяснены и как результат выделения из матрицы частиц вторичной фазы (Ti_2Ni) при ее охлаждении, и как результат

перитектической реакции: $L + TiNi \rightarrow Ti_2Ni$. В сплавах 9 и 10 выделение интерметаллида Ti_2Ni происходит по границам ветвей дендритов В2-фазы в виде сплошной «оболочки», что свидетельствует об образовании этой фазы по перитектической реакции. Следует отметить что, как и в сплавах с низким содержанием кислорода, перитектическая реакция протекает только в центральной части слитка. В периферийной области слитка происходит только кристаллизация В2-фазы, следов перитектической реакции не обнаружено.

В сплаве, полученном путем переплавки лома (плавка №11, вес слитка 5 кг), из-за высокого содержания кислорода роль перитектической реакции в процессах кристаллизации слитка резко возрастает. Структура сплава представлена достаточно крупными зернами, являющимися ветвями дендритов В2-фазы, отделенных друг от друга обширными пространствами, представляющими собой продукт перитектической реакции (рис. 1.5, в и з).

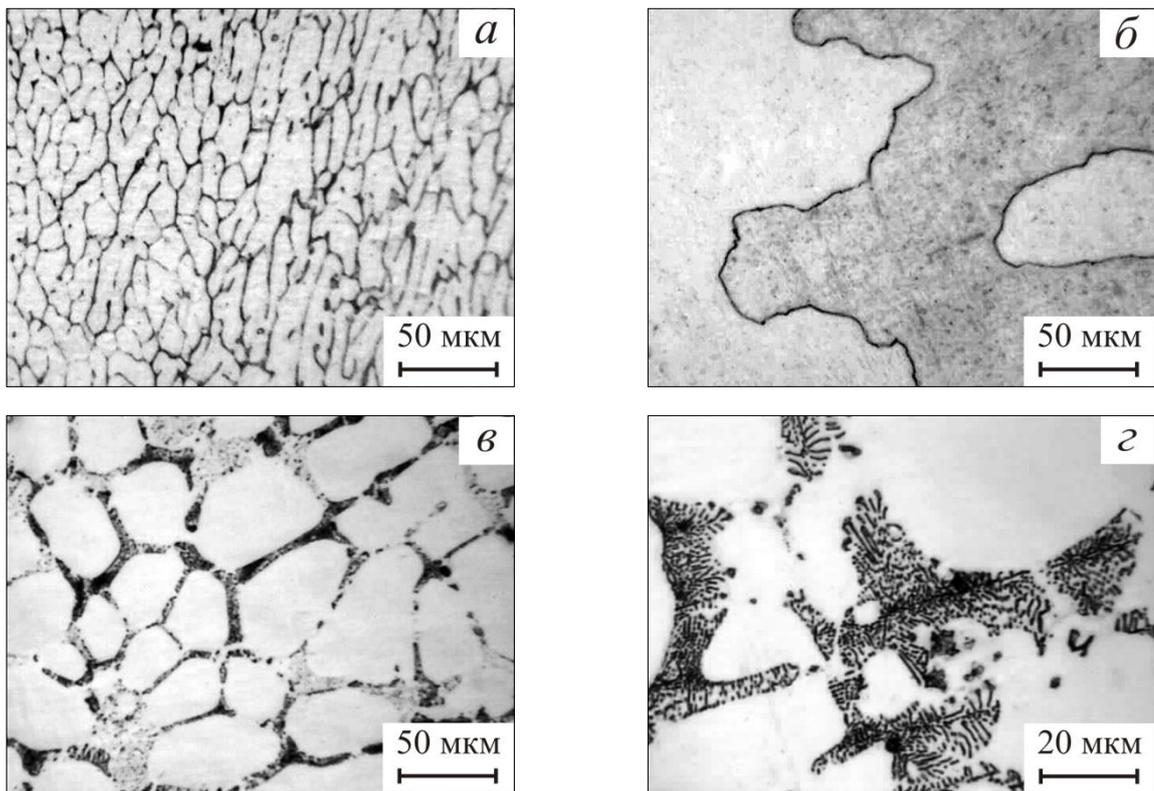


Рисунок 1.5 – Микроструктура слитков, полученных методом ВДПНЭ:
а, б – плавка №9 (*а* – центральная область, *б* – периферийная область),
в, з – плавка №11 (периферийная область).

Следует отметить, что обнаруженные в структуре сплавов 9 – 11 продукты перитектической реакции противоречат современным представлениям о диаграмме состояния Ti-Ni [27], согласно которой в этих сплавах вместо интерметаллидных частиц богатых титаном должны присутствовать частицы интерметаллидов богатых никелем, а перитектической реакции $L + \text{TiNi} \rightarrow \text{Ti}_2\text{Ni}$ быть не должно.

Влияние концентрации кислорода в слитках сплавов на основе никелида титана на объемную долю богатого титаном интерметаллида Ti_2Ni ($\text{Ti}_4\text{Ni}_2\text{O}$) показано на рис. 1.6. При построении этой зависимости были рассмотрены сплавы, полученные одним и тем же методом плавки и с достаточно близким соотношением титана и никеля ($55,5 \div 55,8$ масс. % Ni). При этом в полулогарифмических координатах зависимость количества фазы Ti_2Ni ($\text{Ti}_4\text{Ni}_2\text{O}$) от содержания кислорода в сплаве близка к линейной.

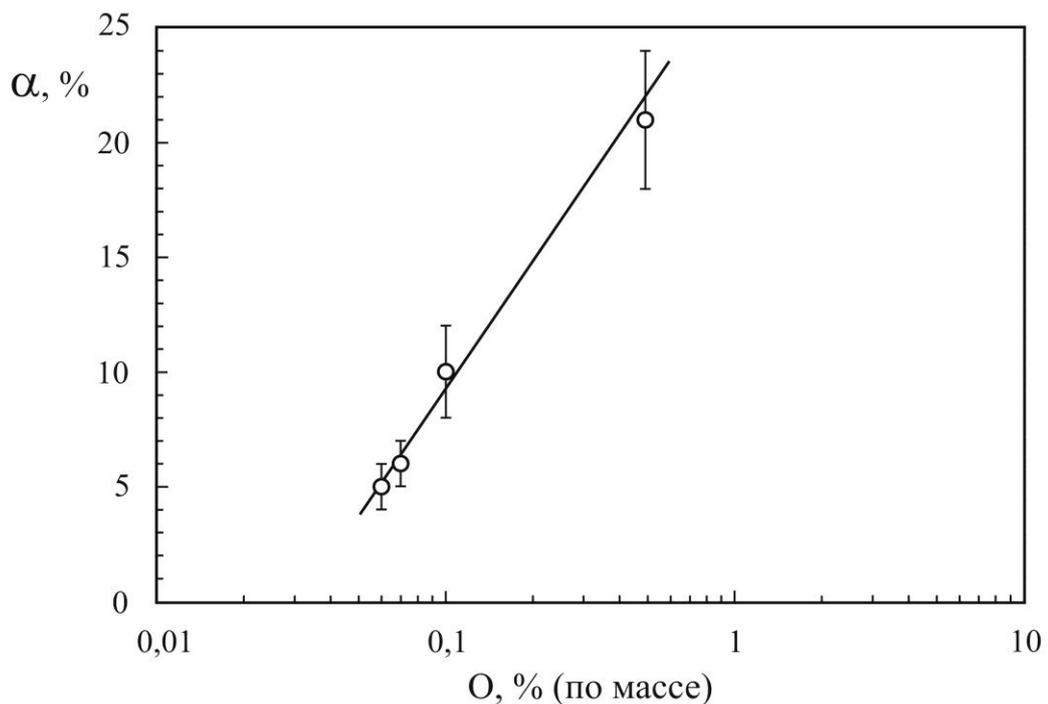


Рисунок 1.6 – Влияние содержания кислорода на объемную долю (α) соединения Ti_2Ni ($\text{Ti}_4\text{Ni}_2\text{O}$) в слитках сплавов на основе никелида титана, полученных методом ВДПНЭ, со средней концентрацией никеля от 55,5 до 55,8 масс. % (плавки №№ 4, 5, 9 и 11).

1.3. Структура слитков, полученных методами вакуумно-дугового переплава с расходуемым электродом и индукционной плавки

Вакуумная дуговая плавка с расходуемым электродом является весьма эффективным методом получения крупногабаритных слитков из сплавов на основе никелида титана [9, 10]. К примеру, одним из основных коммерческих поставщиков слитков из сплавов на основе никелида титана (нитинола), получаемых методом ВДП, в настоящее время является компания ATI Wah Chang (США).

Преимуществами печей с расходуемым электродом является:

1. сравнительная простота их конструкции,
2. возможность выплавлять крупные слитки,
3. возможность получения сплава максимальной чистоты, как за счет отсутствия посторонних примесей, так и за счет эффективной дегазации в вакууме,
4. экономическая эффективность данного метода.

Процесс вакуумно-дугового переплава (ВДП) осуществляют в инертной среде (аргона или гелия) или в вакууме. Обычно тигель (кристаллизатор), имеющий водяное охлаждение, изготавливают из меди. Слиток получается путем переплава расходуемого электрода в результате генерации дуги постоянного тока между электродом и основанием печи. Расходуемый электрод изготавливают из нескольких прессованных блоков металлической шихты. Эти блоки собирают в единый электрод с помощью прессования и/или с помощью сварки.

Расходуемый электрод является катодом. Когда он разогревается до температуры, превышающей температуру плавления составляющей его шихты, капли жидкого металла стекают с поверхности торца электрода на жидкую поверхность слитка. Кристаллизация сплава в печах ВДП протекает при большом градиенте температуры, поскольку, с одной стороны, жидкий металл постоянно подогревается дугой, а с другой – тепло отводится через затвердевшую часть слитка на водоохлаждаемые стенки кристаллизатора и поддон.

Как правило, для достижения требуемой однородности химического состава и структуры сплава по его объему однократного переплава расходуемого электрода оказывается недостаточно. Поэтому полученный слиток подвергают плавлению во

второй раз. При этом расходуемым электродом служит сам слиток, полученный после первого перепада – такой процесс называют двойным вакуумно-дуговым перепадом. Для сплавов на основе никелида титана из-за относительно низкого коэффициента взаимной диффузии титана и никеля процедуру перепадки слитка приходится повторять даже несколько раз. При этом на каждом этапе перепадки из зоны плавления металла удаляются газообразные продукты, что приводит к снижению концентрации примеси кислорода и уменьшению объемной доли частиц Ti_2Ni , т.е. происходит рафинирование сплава. Однако при этом следует учитывать, что при плохой работе вакуумных насосов или при недостаточной герметичности камеры печи может произойти, наоборот, повышение содержания в слитке примеси кислорода, азота и водорода.

Недостатком метода ВДП является то, что он не может обеспечить получение необходимой однородности слитка по химическому составу (в первую очередь по высоте слитка) из-за относительно небольшого объема ванны жидкого металла и порционного прессования шихты при изготовлении расходуемого электрода. Для устранения этого недостатка можно использовать комбинированные методы изготовления слитков, когда плавка исходной шихты производится либо методом вакуумной индукционной плавки (ВИП) либо гарнисажным методом в вакуумной дуговой гарнисажной печи (ВДГП). В этом случае, полученный методом ВИП или ВДГП расплав, сливают в изложницу, размещенную в вакуумной камере. После затвердевания расплава, слиток извлекают из изложницы и используют в качестве расходуемого электрода при последующем ВДП.

Важным преимуществом методов ВИП и ВДГП является получение слитка достаточно однородного химического состава, что обусловлено большим объемом жидкого металла и длительным пребыванием металла в жидком состоянии, что способствует равномерному перемешиванию компонентов сплава. Общим недостатком методов ВИП и ВДГП является относительно высокая скорость заполнения изложницы жидким расплавом, что приводит к образованию глубокой усадочной раковины и поражению осевой части слитка пористостью, что не всегда позволяет использовать слиток непосредственно для обработки давлением. Например, при изготовлении полуфабрикатов из слитков диаметром 150 мм,

полученных методом ВИП, можно наблюдать осевые поры размером от 1 до 2 мм даже на прутках диаметром 10 мм. Уменьшить пористость и ликвацию слитков можно с помощью центробежной разливки жидкого металла или подогревом изложницы. Поэтому при необходимости получения промышленных слитков небольшой массы (до 70 кг) для мелкосерийного производства изделий из сплавов на основе никелида титана метод ВИП с центробежной разливкой находит свое практическое применение. В отличие от метода ВДГП, который, кроме всего прочего, характеризуется высокой склонностью к насыщению сливаемого в изложницу расплава кислородом из-за конструктивных особенностей колпаковой камеры гарнисажной печи. При крупносерийном производстве изделий из никелида титана малый вес слитков, полученных методом ВИП, становится еще одним недостатком этого метода.

Другим недостатком метода ВИП является опасность загрязнения сплава примесью углерода, поскольку в этом случае плавление шихты осуществляют в графитовом тигле [8, 29, 30]. Взаимодействие титана со стенками графитового тигля приводит к образованию в сплаве частиц карбида TiC [31, 32], которые могут оказать отрицательное влияние на функциональные свойства изготавливаемого сплава.

Плавку методом ВДГП осуществляют в металлических (медных) или графитовых охлаждаемых тиглях. Однако при реализации этого метода на внутренней поверхности тигля образуется твердая корка расплавляемого металла – гарнисажа. Образующаяся гарнисажная корка предотвращает контакт расплава с тиглем и, следовательно, предотвращает химическое взаимодействие между ними. Таким образом, в случае использования графитового тигля загрязненность сплава углеродом сильно снижается и образование частиц TiC не происходит.

Оставшийся от предыдущей плавки гарнисаж может быть использован в качестве расходного электрода для последующей выплавки нового слитка в печи ВДГП – метод ГРЭ (Гарнисаж – Расходуемый Электрод) [33]. Таким образом, метод ГРЭ является циклическим процессом. После завершения плавки, когда весь расходный электрод полностью оплавлен, часть расплава сливают в изложницу для получения слитка. После окончания слива остаток жидкого металла, составляющий порядка 30 % от всего объема расплава, застывает в тигле, образуя

гарнисаж. Затвердевшие остатки не слитого металла извлекают из тигля и используют в виде расходуемого электрода при последующей плавке. Для этого в тигель закладывается шихта в количестве 50÷70 % от его объема. Между шихтой и расходуемым электродом (гарнисажем от предыдущей плавки) зажигается дуга. Когда шихта и электрод расплавляются, часть наплавленного металла снова сливается в изложницу для получения слитка и цикл повторяется. В конечном итоге метод ГРЭ позволяет обеспечить необходимую однородность по химическому составу расходуемого электрода для последующего ВДП-переплава в печи с кристаллизатором.

Химический состав сплавов, полученных комбинированным методом, сочетающим гарнисажную плавку (ГРЭ) и ВДП, приведен в таблице 1.4. Слитки диаметром 360 мм и массой около 650 кг изготавливали в два этапа. На первом этапе методом ГРЭ получали слитки-электроды с заданным составом и химической однородностью, а на втором этапе эти слитки переплавляли в печи ВДП.

Таблица 1.4 – Химический состав слитков сплавов на основе никелида титана, полученных методом ГРЭ+ВДП

Номер плавки	Химический состав, % по массе					
	Ni	C	N	O	H	Ti
12	53,5	0,015	0,001	0,16	0,002	баланс
13	54,3	0,010	0,001	0,14	0,001	баланс
14	54,7	0,023	0,009	0,16	0,002	баланс
15	55,7	0,018	0,009	0,17	0,002	баланс
16	56,4	0,017	0,006	0,15	0,001	баланс

Гарнисажную плавку по методу ГРЭ проводили в вакууме с постоянной откачкой в печи ВДПЛ-5 путем трех- или четырехкратного переплава со сливом расплава в стальную изложницу диаметром 310 мм. На этапах между плавками проводили анализ химического состава слитков и по его результатам осуществляли коррекцию состава сплавов путем дополнительного легирования [34].

Для первого переplava в тигель печи загружали шихтовые материалы, состоящие из прессованных брикетов губчатого титана ТГ110 и пластин никеля Н-0. Шихту готовили в объеме, равном массе будущего слитка. При составлении пропорций компонентов шихты учитывали, во-первых, требуемый химический состав сплавов, во-вторых, химический состав расходоуемого электрода, в качестве которого использовали гарнисаж, оставшийся от предыдущей плавки сплава на основе никелида титана с близким содержанием никеля и титана. Для второго переplava в тигель печи загружали оставшийся от первой плавки огарок и полученный слиток. Электродом служил гарнисаж, оставшийся от первой плавки. На третьем переplаве все операции были повторены снова.

От слитков, полученных после третьего переplava, брали пробу для химического анализа, по результатам которого слитки либо передавали на ВДП переplав, либо направляли на четвертый ГРЭ переplав с долигированием необходимого количества никеля или титана. После четвертого ГРЭ переplava вновь контролировали химический состав и передавали слитки на завершающий этап (ВДП переplав).

На втором этапе полученные слитки служили электродом для ВДП переplava, который осуществляли в печи типа ВД-4 с кристаллизатором с внутренним диаметром 370 мм (во время плавки соленоид не включали). Перед плавкой слитки подвергали механической обработке (обточке). На завершающей стадии, полученные слитки также подвергали обточке до диаметра 340 – 360 мм. Кроме того от слитков были отрезаны дефектные зоны: от литникового торца было отрезано приблизительно 150 мм, а от донного торца – не менее 15 мм.

Слитки, полученные по описанной выше технологии, характеризуются достаточно высокой однородностью по составу и структуре. Проанализируем структуру таких слитков на примере сплава Ti-54,3 масс. % Ni (плавка №13). С целью определения химического состава, исследования структуры, а также для последующего изучения характеристик ЭЗФ сплава от слитка-электрода, полученного методом ГРЭ, в его донной части вырезали пробы в виде стружки,

снятой с боковой поверхности, и в виде колец размером 5×5 мм. Готовый слиток (после ВДП переплава) был разрезан на три части: литник, середина и донная часть. От каждой части слитка также были отобраны пробы. Эти пробы были получены в виде колец, вырезанных по краям от литниковой, средней и донной частей, а также в виде стружки (рис. 1.7).

Микроструктура донной части слитка-электрода, полученного методом ГРЭ, показана на рисунке 1.8. В структуре сплава присутствуют две фазы: В2-фаза и интерметаллидная фаза Ti_2Ni , частицы которой располагаются по границам дендритов В2-фазы. Как и в случае сплавов, полученных методом ВДПНЭ, частицы Ti_2Ni по морфологическим признакам делятся на две группы. Большее количество частиц этой фазы представлено в виде семейств пластин, которые имеют правильную ориентировку в пространстве, напоминающую ветви дендрита. Меньшая часть частиц Ti_2Ni представлена в виде разрозненных частиц равноосной формы. Характерная морфология частиц Ti_2Ni и их взаимное расположение позволяют заключить, что они образовались в структуре сплава в результате протекания перитектической реакции ($L + TiNi \rightarrow Ti_2Ni$). Объемная доля частиц интерметаллида Ti_2Ni составляет 16 ± 1 %.

После ВДП переплава микроструктура сплава принципиально не изменилась (рис. 1.9 – 1.11). Анализ химического состава показал, что содержание Ni в слитке изменяется в пределах от 54,0 до 54,5 масс. %. При этом содержание примеси кислорода в сплаве составляет 0,14 масс. %. В основном насыщение сплава кислородом происходит при получении слитка на первой стадии – стадии ГРЭ. Так при изготовлении сплава плавки №13 для обеспечения требуемого состава ($54,3 \pm 0,2$ масс. % Ni) потребовалось проведение трех плавков ГРЭ. В первую очередь это связано с натеканием кислорода в рабочую камеру печи и окислением гарнисажа в процессе плавки. Поэтому количество кислорода в слитке составляло 0,14 масс. % уже после второго переплава методом ГРЭ. На второй стадии получения слитка – при последующем ВДП – изменение содержания кислорода практически не происходит.

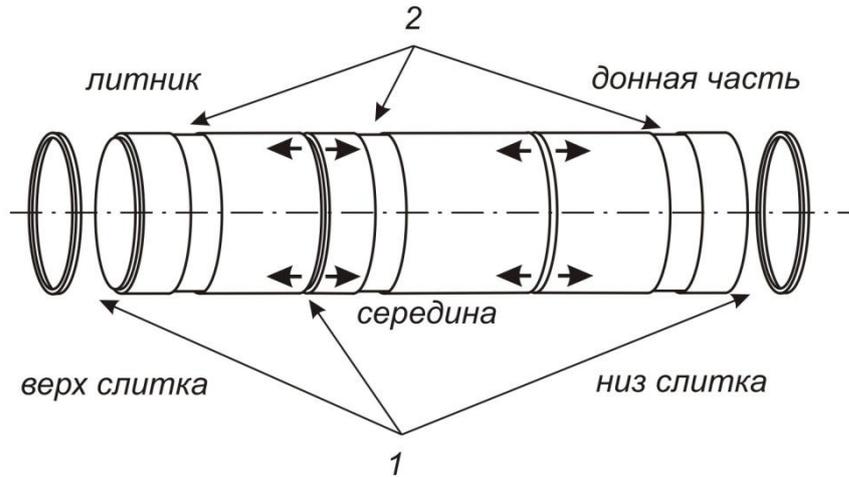


Рисунок 1.7 – Схема отбора проб для контроля химического состава, структуры и свойств слитка сплава Ti-54,3 масс. % Ni (плавка №13), полученного методом ГРЭ+ВДП:

1 – пробы в виде колец размером 5×5 мм, 2 – пробы в виде стружки.

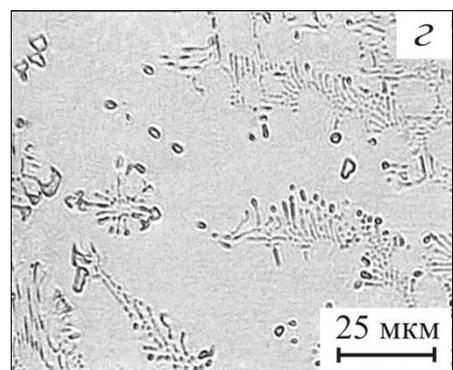
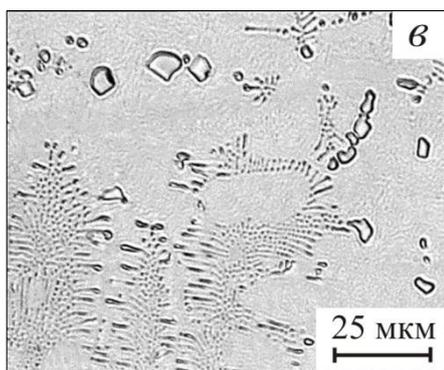
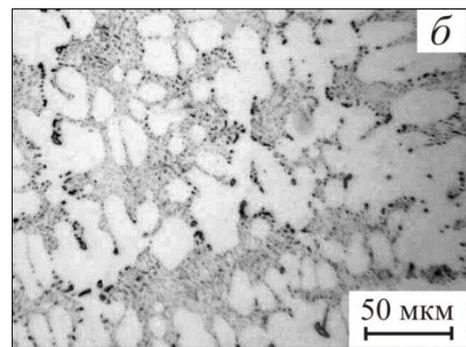
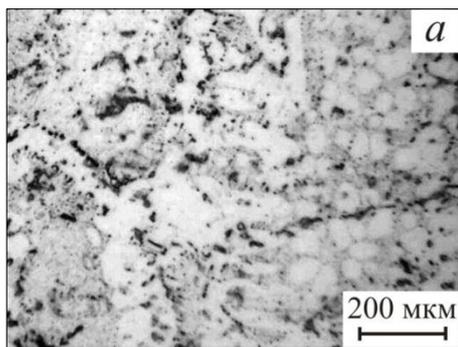


Рисунок 1.8 – Микроструктура донной части слитка-электрода, полученного методом ГРЭ (плавка №13, первый этап).

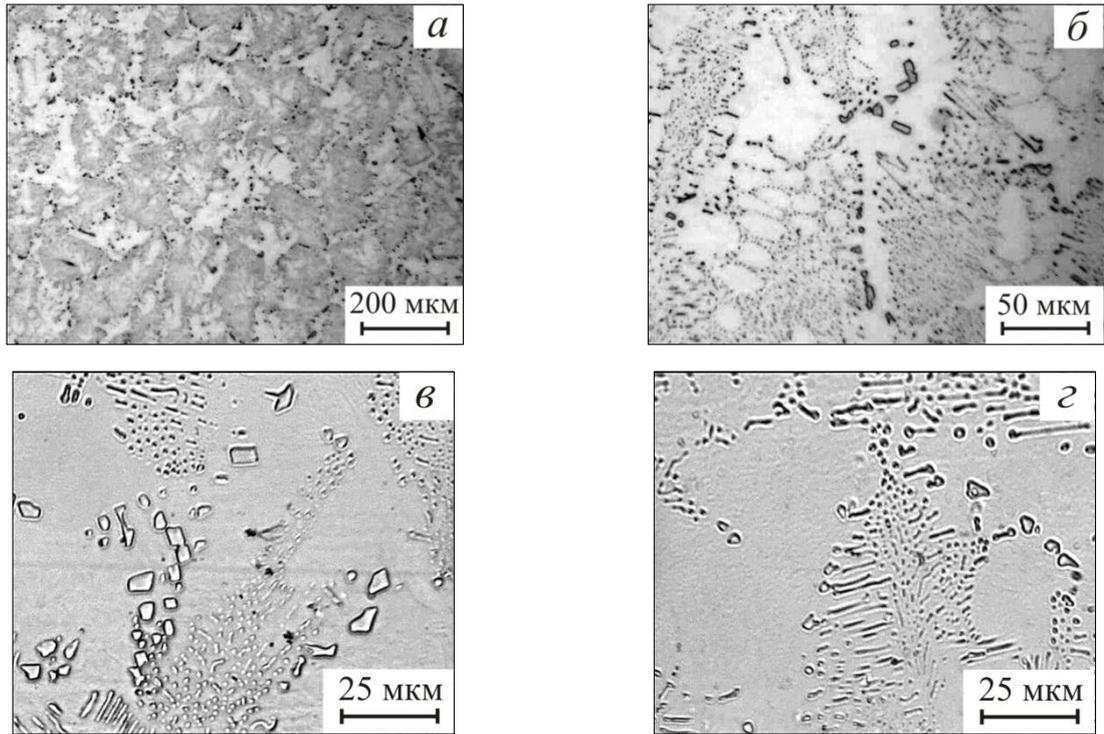


Рисунок 1.9 – Микроструктура донной части слитка, полученного методом ГРЭ+ВДП (плавка №13).

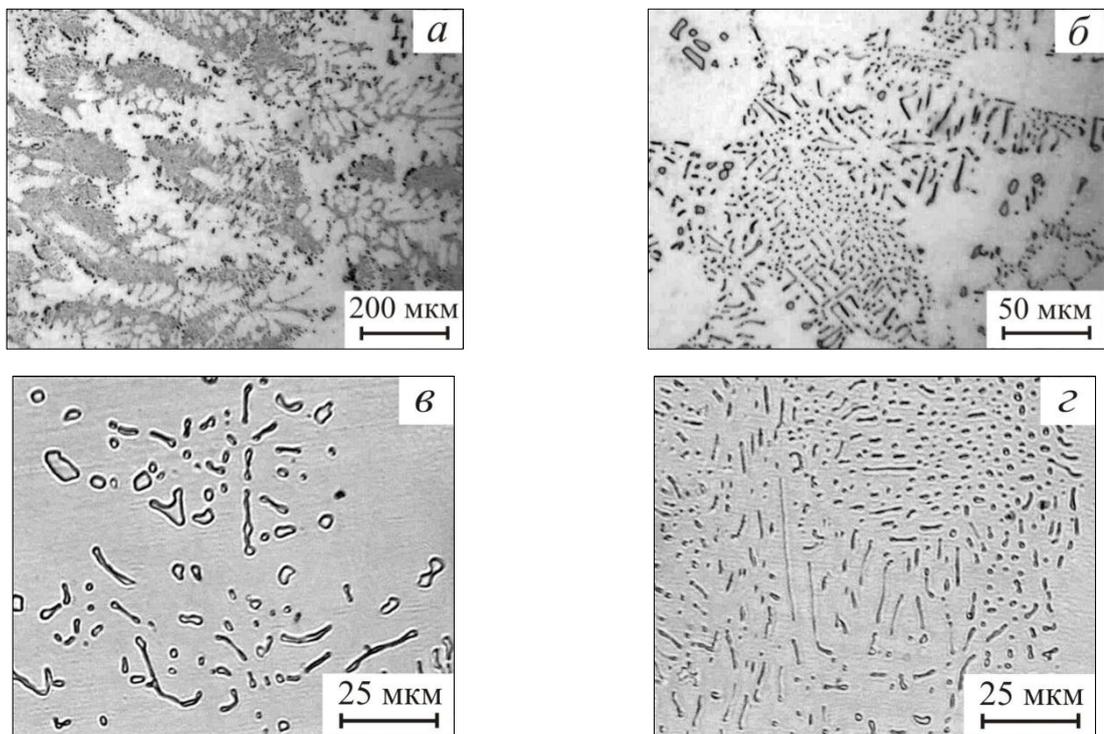


Рисунок 1.10 – Микроструктура средней части слитка, полученного методом ГРЭ+ВДП (плавка №13).

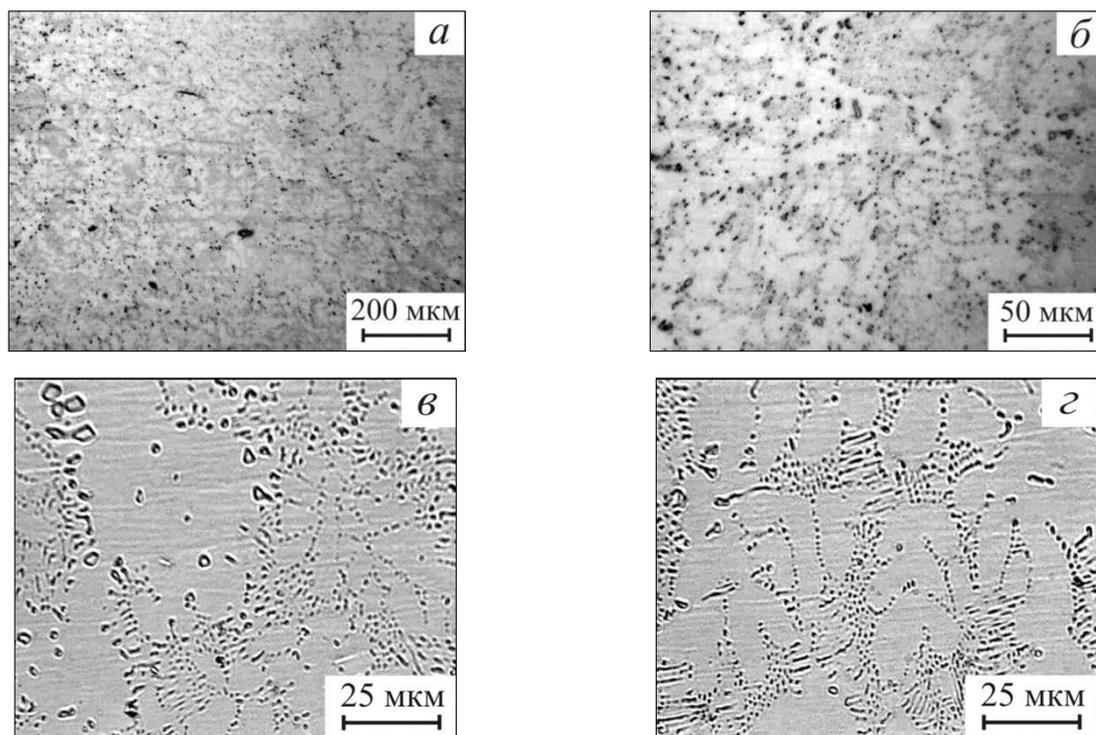


Рисунок 1.11 – Микроструктура литниковой части слитка, полученного методом ГРЭ+ВДП (плавка №13).

После ВДП в сплаве несколько уменьшается объемная доля интерметаллида Ti_2Ni . В конечном итоге в сплаве, содержащем 54,3 масс. % Ni, с учетом наличия неоднородности структуры слитка по его объему, объемная доля Ti_2Ni колеблется в пределах 10÷13 %.

Структура слитков, полученных комбинированным ГРЭ+ВДП способом, содержащих большее количество никеля (плавки 14 – 16) принципиально не отличается от структуры выше приведенного слитка плавки №13. Фазовый состав сплава, морфология и объемная доля частиц Ti_2Ni остаются практически без изменений. Несмотря на то, что в сплавах с содержанием никеля более 55,5 масс. % в соответствии с диаграммой состояния Ti-Ni [27] интерметаллид Ti_2Ni должен сменяться интерметаллидом $TiNi_3$, в структуре всех исследуемых слитков он не был обнаружен.

Как показали наши исследования, слиткам, полученным методом ВИП, присущи те же проблемы, связанные фазовым составом и с неоднородностью структуры. При использовании метода ВИП для улучшения качества получаемых

слитков плавку металла осуществляют либо в тиглях из графита с повышенным уровнем физико-химических и механических свойств [35], либо в инертных керамических тиглях на основе оксида циркония ZrO_2 , стабилизированного Y_2O_3 , [36], либо в печах с холодным тиглем [37, 38]. Однако значительного улучшения качества структуры получаемых слитков при упомянутых разновидностях использования метода ВИП пока еще не достигнуто.

Выплавка слитков с различным содержанием никеля методом ВИП в установке с холодным тиглем, в которой сокращается продолжительность нахождения расплава в жидком состоянии при его интенсивном перемешивании, позволила обеспечить им достаточно хорошую однородность химического состава и структуры (рис. 1.12). Однако существенно снизить объемную долю фазы Ti_2Ni , содержащейся в сплаве, не удалось (таблица 1.5). По количеству частиц Ti_2Ni и их размеру слитки, полученные методом ВИП, занимают промежуточное положение между слитками, полученными методами ВДПНЭ (с использованием иодидного титана в качестве шихты) и ГРЭ+ВДП.

Таким образом, в структуре сплавов, полученных по промышленной технологии (ВИП и ГРЭ+ВДП), наблюдаются те же аномальные отклонения в фазовом составе (а именно, избыточное количество фазы Ti_2Ni даже у сплавов с повышенным содержанием никеля), что и у рассмотренных выше модельных сплавов, полученных в лабораторных условиях методом ВДПНЭ.

Таблица 1.5 – Химический состав и объемная доля Ti_2Ni слитков сплавов на основе никелида титана, полученных методом ВИП в печи с холодным тиглем.

Номер плавки	Химический состав, % по массе			Объемная доля Ti_2Ni , %
	Ni	O	C	
17	54,5	0,18	0,015	15±2
18	55,2	0,02	0,009	7±1,5
19	55,7	0,03	0,012	10±2
20	55,8	0,01	0,012	8±2
21	56,0	0,03	0,008	8±1,5
22	56,6	0,03	0,009	7±1,5

Примечание: шихтой для слитка № 17 был лом полуфабрикатов из сплава ВТ1-0, поэтому в нем содержится повышенное количество кислорода.

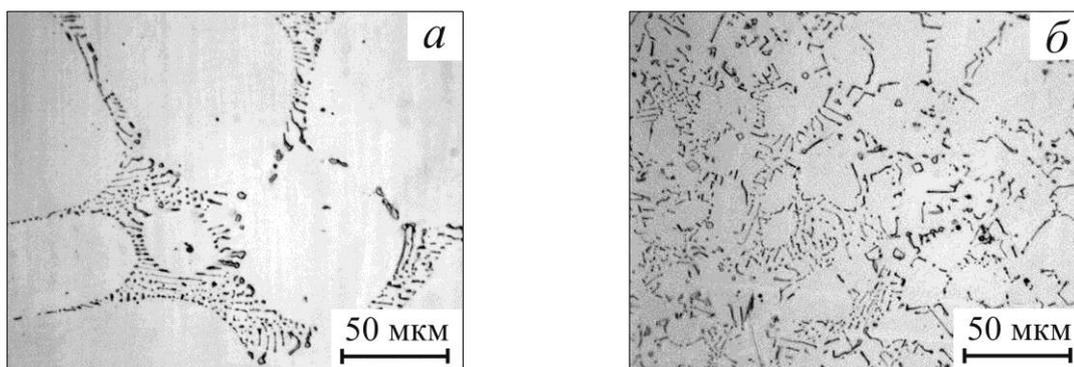


Рисунок 1.12 – Микроструктура слитков, полученных методом ВИП в печи с холодным тиглем: *а* – сплав Ti-55,8 масс. % Ni (плавка №20);
б – сплав Ti-56,6 масс. % Ni (плавка №22).

Общепринято, что в сплавах, содержащих более 55 масс. % Ni, в качестве частиц вторичной фазы должны образовываться частицы интерметаллида $TiNi_3$, а не Ti_2Ni . Между тем в сплавах плавов 2 – 11, полученных методом ВДПНЭ, плавов 15 и 16, полученных методом ГРЭ+ВДП, и плавов 18 – 22, полученных методом ВИП, в которых содержание никеля превышает 55 масс. %, фаза Ti_2Ni присутствует. Это несоответствие можно объяснить влиянием нескольких факторов: 1) относительно высокой скоростью охлаждения при кристаллизации слитков (в работе [39] было показано, что при кристаллизации слитков, полученных методом индукционной плавки, можно уменьшить скорость охлаждения путем предварительного разогрева изложницы, что в свою очередь приводит к уменьшению объемной доли интерметаллида Ti_2Ni / $Ti_4Ni_2O_x$); 2) содержанием в слитках примесей, в первую очередь – кислорода; 3) недостаточной однородностью распределения концентрации компонентов в жидком расплаве.

Кроме того, как показывают результаты рентгеноструктурного анализа и исследования методами электронной просвечивающей микроскопии, в сплавах с высоким содержанием никеля кроме частиц Ti_2Ni присутствуют частицы интерметаллидов, богатых никелем. Об этом же неоднократно сообщали и другие исследователи. Так одновременное присутствие частиц Ti_2Ni и $TiNi_3$ было обнаружено в структуре сплавов Ti – 50 ат. % Ni [40] и Ti – 50,3 ат. % Ni [41], полученных методом ВДПНЭ. В сплаве Ti – 50 ат. % Ni, полученном методом ВИП, также были обнаружены частицы Ti_2Ni и $TiNi_3$ [42]. Совместное

существование частиц Ti_2Ni и Ti_3Ni_4 было обнаружено в структуре сплавов, полученных методом ВИП и содержащих 48,34 – 51,00 ат. % Ni [8], а также в сплаве Ti – 50,9 ат. % Ni [43].

Наиболее вероятной причиной образования трехфазной структуры в сплавах, богатых никелем, является неоднородность химического состава жидкого расплава. При рассмотрении технологии получения слитков, в первую очередь учитывают два фактора, приводящих к неоднородности их химического состава: 1) недостаточное смешивание компонентов шихты в процессе ее плавления и последующего естественного или вынужденного перемешивания жидкого расплава и 2) формирование дендритной ликвации в процессе кристаллизации слитка. Несмотря на предпринимаемые различными исследователями попытки оптимизировать технологию производства слитков (как лабораторных, так и промышленных), полностью однородной структуры слитков получить не удается.

Повысить однородность химического состава слитков можно путем увеличения количества их переплавов [44], однако при этом следует учитывать, что при каждом новом переплаве слиток будет дополнительно насыщаться кислородом, а в случае индукционной плавки в графитовом тигле – и углеродом. В качестве альтернативного способа увеличения химической однородности слитков применяют гомогенизационный отжиг при 1000 °С. В работе [40] было показано, что в сплаве Ti – 50 ат.% Ni, содержащем в своей структуре частицы интерметаллидных фаз Ti_2Ni и $TiNi_3$, в результате отжига при 1000 °С в течение 4 – 8 часов формируется однофазная B2-структура. Однако те же авторы [41] сообщают, что для полного растворения частиц Ti_2Ni в сплаве Ti – 50,3 ат.% Ni недостаточно и 12 часов выдержки при 1000 °С. Поэтому для обеспечения максимальной химической однородности слитков рекомендуется проводить гомогенизационный отжиг при 1000 °С в течении не менее 24 часов [44].

1.4. Влияние горячей деформации на структуру слитков сплавов на основе никелида титана

Горячую деформацию сплавов на основе никелида титана следует проводить с учетом особенностей фазового состава и структуры, которые, как было показано выше, зависят от химического состава и технологии получения слитков. Отметим, что литая структура сплавов на основе никелида титана имеет ярко выраженный дендритный характер. По границам дендритных ячеек присутствуют выделения частиц Ti_2Ni , имеющих преимущественно пластинчатую морфологию. Эти частицы обладают высокой твердостью и являются хрупкими. Если объемная доля частиц Ti_2Ni достаточно велика, то эти частицы могут образовывать сплошную сетку по всему объему слитка, что приводит к существенному снижению пластичности сплава, даже при высоких температурах.

Кроме того, на процессы горячей пластической деформации могут оказывать влияние перитектическое и эвтектическое фазовые превращения, протекающие при $984\text{ }^{\circ}C$ и $1118\text{ }^{\circ}C$, соответственно. Поэтому горячую пластическую деформацию обычно проводят при температуре от $600\text{ }^{\circ}C$ до $960\text{ }^{\circ}C$, что соответствует приблизительно $(0.55\div 0.75)T_{пл}$ [10].

Процесс горячей обработки давлением сплавов на основе никелида титана можно условно разделить на два этапа. На первом этапе целью горячей обработки является преобразование литой структуры слитка с устранением дендритной ликвации. В результате этого преобразования должна быть сформирована такая структура, в которой выделения частиц Ti_2Ni будут равномерно распределены по объему и границам В2-зерен. При этом схема и режимы деформации на первом этапе должны учитывать фазовый состав обрабатываемого слитка.

Цель второго этапа горячей деформации заключается в получении требуемой геометрии полуфабриката и структуры сплава, обеспечивающей необходимый уровень функциональных свойств материала.

На обоих этапах обработки необходимо оптимальное сочетание температуры, скорости и степени деформации. Влияние этих характеристик на особенности механического поведения слитков из сплавов на основе никелида титана, содержащих относительно большое количество частиц Ti_2Ni , пока еще

мало изучено. В работах [45-48] было исследовано влияние режимов горячей деформации на механические свойства литого сплава 60Nitinol (60 масс. % Ni + 40 масс. % Ti), в котором, благодаря высокому содержанию никеля, частицы Ti_2Ni полностью отсутствуют, поэтому возможность протекания перитектического превращения в этом случае не ограничивает температуру деформации. В этих работах было показано, что при деформации сплава в интервале температур 950 – 1050 °С в структуре сплава интенсивно идут процессы динамической рекристаллизации, а частицы интерметаллидной фазы $TiNi_3$, образующиеся в процессе горячей деформации и/или при последующем охлаждении, равномерно распределяются по объему В2-матрицы. Аналогичные закономерности при деформации в интервале температур 800 – 1000 °С наблюдали в сплавах на основе NiTi, дополнительно легированных медью [49-51]. В этих сплавах роль упрочняющей вторичной фазы играли частицы $Ti(NiCu)_2$, выделяющиеся в процессе деформации по границам В2-зерен.

Механическое поведение слитков сплавов Ti–50,5 ат.% Ni и Ti–50,7 ат.% Ni в интервале температур 700 ÷ 1000 °С было изучено в работах [52, 53]. Как и ожидалось, в сплавах на основе никелида титана, близких к эквиаtomному составу, в интервале температур 1000 – 1100 °С происходит снижение пластичности из-за образования внутренних трещин, вызванных выделением жидкой фазы на междендритных границах в результате протекания перитектической реакции [51].

Влияние температуры и скорости деформации на механическое поведение сплавов на основе никелида титана с деформированной структурой в условиях, имитирующих горячую обработку, изучено в работах [54-59]. В этих исследованиях показано, что наиболее благоприятными условиями для горячей деформации являются интервал температур 800 – 1000 °С и диапазон скоростей деформации $0,01 – 1,0 \text{ с}^{-1}$, при которых в сплаве преимущественно протекают процессы динамической рекристаллизации. С понижением температуры деформации роль динамической рекристаллизации снижается, и преобладающими становятся процессы динамической полигонизации.

Успех преобразования литой структуры в деформированную во многом зависит от правильного выбора схемы напряженно-деформированного состояния при горячей обработке слитка. При анализе литературных источников о

способности сплавов подвергаться горячей деформации следует учитывать, что, как правило, лабораторные исследования проводят на небольших образцах, в то время как на механические свойства промышленных слитков дополнительное влияние оказывают размерные эффекты, связанные со стесненностью пластической деформации в телах крупных размеров.

Большое влияние на деформируемость слитков сплавов на основе никелида титана оказывает присутствие в их структуре интерметаллидной фазы Ti_2Ni . Как было показано, выше объемная доля Ti_2Ni зависит не только от содержания никеля в сплаве, но и от качества шихтового материала и метода выплавки. Наиболее сложными для деформации являются слитки, полученные методом ГРЭ+ВДП. Во-первых, слитки, полученные этим методом, имеют достаточно большие размеры и поэтому требуют оборудование с высокой мощностью. Во-вторых, для этих слитков характерна большая объемная доля Ti_2Ni , затрудняющего деформацию. Поэтому слитки, полученные методом ГРЭ+ВДП, на первом этапе горячей деформации целесообразно обрабатывать с использованием мягких схем, например, методом прессования в условиях всестороннего сжатия (гидроэкструзией) или методом осадки в закрытых штампах. Слитки, полученные методами ВИП и ВДПНЭ, характеризуются меньшими размерами и меньшей объемной долей Ti_2Ni . Поэтому при их обработке допускается деформация по более жестким схемам: осадка, ковка.

На первом этапе горячей обработки слитка необходимо также регламентировать скорость нагрева до температуры деформации. Для того, чтобы избежать возникновения высоких термических макронапряжений и повышения вероятности растрескивания слитка, при его нагреве следует проводить промежуточную выдержку в течение 1-2 часов при температуре 800-850 °С.

Возможность деформации слитков ковкой можно проиллюстрировать на примере сплавов, отвечающих составу $Ti - (55,8 \pm 0,3)$ масс. % Ni , и полученных методами ВДПНЭ и ВИП из различных по качеству шихтовых материалов (таблица 1.6). Перед деформацией слитки подвергали механической обработке поверхности и резке на заготовки. Затем заготовки нагревали до температуры

850÷1050 °С (с промежуточными выдержками при 800÷850 °С). В качестве основной температуры деформации был выбран интервал температур 950÷980 °С, поскольку эти температуры ниже температуры протекания перитектического превращения (984 °С) и не вызывают опасности пережога.

Таблица 1.6 – Результаты горячей деформации свободной ковкой слитков сплавов на основе никелида титана, полученных методами ВДПНЭ и ВИП

№ плавки	Метод плавки	Шихтовой материал	Кол-во никеля, % по массе	Кол-во кислорода, % по массе	Температура деформации, °С	Степень деформации, %
5	ВДПНЭ	иодидный титан и электролитический никель	55,8	0,07	950÷980	35
6			56,1	0,04	950÷980	40
9		губчатый титан и электролитический никель	55,5	0,10	950÷980	35
10			56,0	0,09	950÷980	30
11		лом сплава ТН1	55,7	0,49	950÷980	10, разрушился
19	ВИП	губчатый титан и электролитический никель	55,7	0,03	850÷880	10, разрушился
20			55,8	0,01	950÷980	30
21			56,0	0,03	1000÷1050	разрушился
17		лом сплава ВТ1-0 и электролитический никель	54,5	0,18	950÷980	20, разрушился

Свободной ковкой при температуре $950\div 980$ °С удалось за один-два нагрева продеформировать на $30\div 40\%$ заготовки, содержащие менее 0,15 масс. % кислорода, полученные методом ВДПНЭ и ВИП из чистых шихтовых материалов. Однако на заготовках из слитков, полученных с использованием в качестве шихты лома полуфабрикатов сплава ТН1 или отходов от предыдущих плавов, уже при деформациях на $10\div 20$ % образовывались трещины, что сделало его непригодным для дальнейшей обработки.

Снижение температуры нагрева заготовок до $850\div 880$ °С не позволяет осуществить деформацию ковкой, поскольку слиток разрушается уже на начальных этапах деформации. Это может быть обусловлено низкой пластичностью сплава и достаточно высокими напряжениями, возникающими в материале во время деформации при этих температурах. Повышение температуры деформации до $1000\div 1050$ °С также вызывает разрушение слитка при ковке (рис. 1.13, *a*). Исследование микроструктуры слитка показывает, что при этих температурах происходит образование жидкой фазы в результате протекания обратной перитектической реакции, о чем свидетельствует наличие пор, образующихся по границам ветвей дендритов В2-фазы. При этом морфология таких пор близка к размерам и форме колоний пластинчатых частиц Ti_2Ni , образующихся по перитектической реакции (рис. 1.13, *б – в*). Таким образом, повышение пластичности сплава путем увеличения температуры горячей деформации выше 980 °С невозможно из-за опасности расплавления частиц Ti_2Ni .

Для слитков, полученных методом ГРЭ+ВДП, была применена горячая деформация методом осадки в закрытом штампе при температуре $950\div 980$ °С. Слитки были успешно осаждены со степенью деформации 40 % без образования трещин. Этим же способом был обработан слиток, полученный методом ВИП из лома полуфабрикатов сплава ТН1 и отходов литейного производства. Этот слиток имел повышенное содержание кислорода (0,18 масс. %), и, как было отмечено выше, во время свободнойковки он разрушился при деформации около 20 % (см. табл. 1.6, плавка №17). При деформации осадкой в закрытом штампе на 40 % разрушение заготовки из этого слитка не наблюдали.

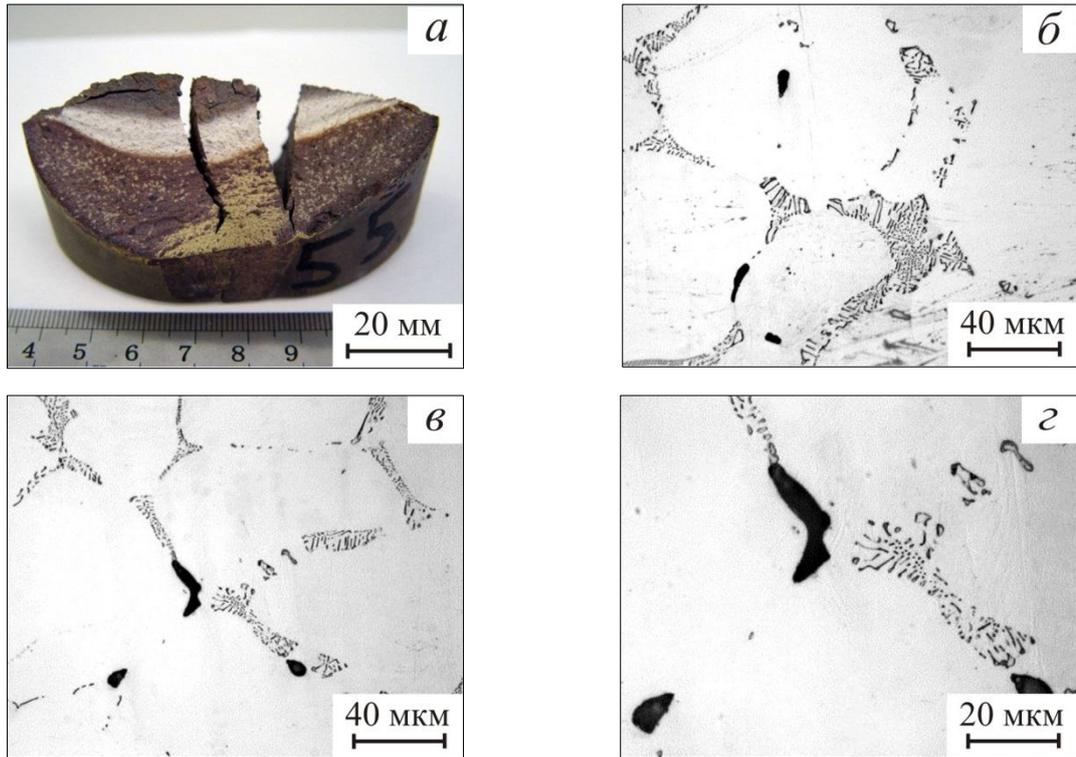


Рисунок 1.13 – Внешний вид (а) и структура (б – д) слитка сплава Ti-56,0 масс. % Ni (плавка №21), полученного методом ВИП, и разрушенного при деформации при температурах 1000÷1050°С.

Прошедшие первый этап горячей деформации слитки сплавов на основе никелида титана подвергали прокатке для получения листов или прутков. Температуру деформации снижали от 980 °С до 600÷700 °С при приближении к конечному размеру полуфабриката. С понижением температуры степень деформации за один проход постепенно уменьшали с 20÷30 % до 10÷15 %. В результате такой обработки исходная дендритная структура слитков полностью преобразуется в зернистую. Частицы Ti_2Ni , имеющие близкую к равноосной морфологию, располагаются по телу и границам рекристаллизованных В2-зерен.

Размер частиц Ti_2Ni во многом определяется температурой деформации при прокатке. При деформации выше 850 °С средний размер частиц практически не меняется, а при деформации при более низких температурах – значительно уменьшается (рис. 1.14 – 1.17). По мере увеличения суммарной деформации полуфабриката формируется строчечность выделений интерметаллида Ti_2Ni . Кроме того, по сравнению с литым состоянием объемная доля этих частиц снижается (см. рис. 1.17, б), из-за их частичного растворения в процессе горячей деформации.

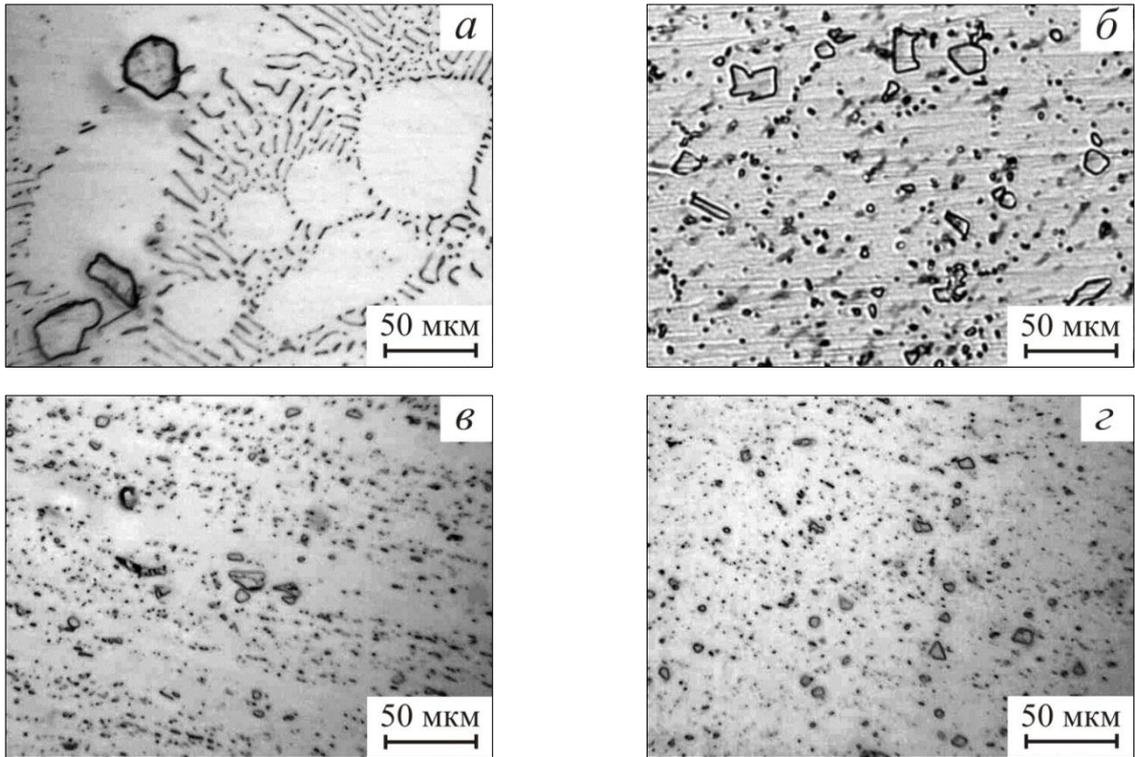


Рисунок 1.14 – Микроструктура сплава Ti-54,7 масс. % Ni (плавка №14), полученного методом ГРЭ+ВДП:

- a* – исходная литая структура;
б – послековки и теплой прокатки до толщины листа 15 мм,
в – послековки и теплой прокатки до толщины листа 4 мм,
г – послековки и теплой прокатки до толщины листа 2 мм.

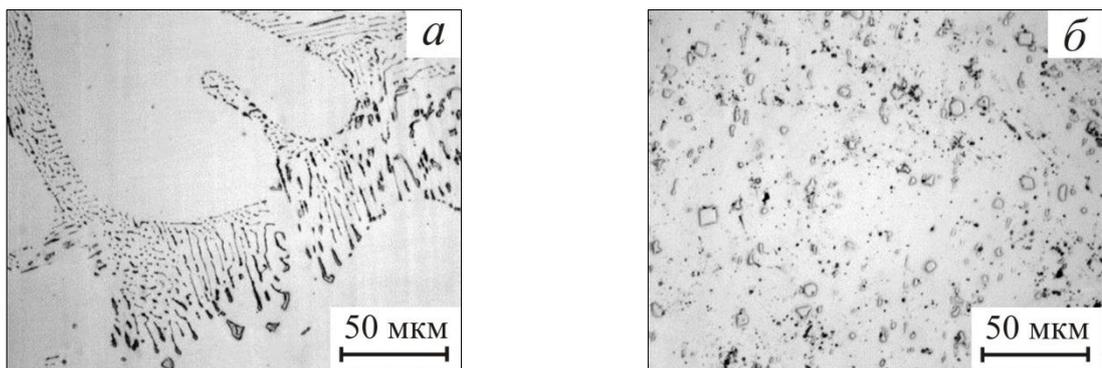


Рисунок 1.15 – Микроструктура сплава Ti-55,7 масс. % Ni (плавка №19), полученного методом ВИП:

- a* – исходная литая структура;
б – послековки и теплой прокатки до толщины листа 3 мм.

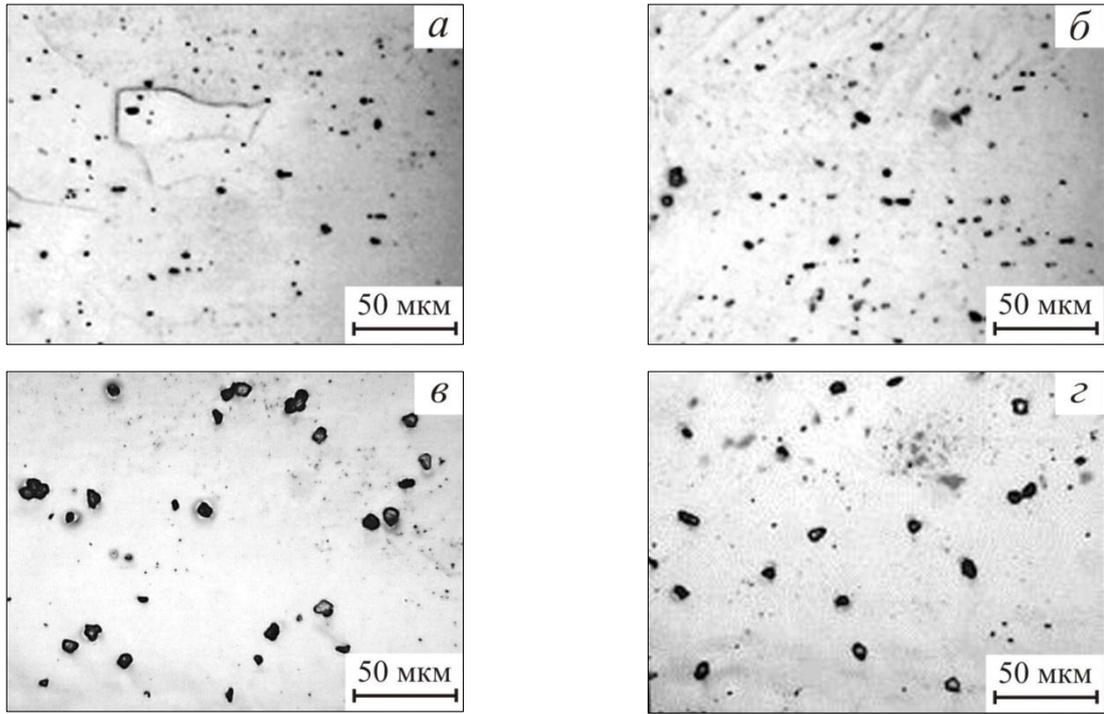


Рисунок 1.16 – Структура сплавов, полученных методом ВДПНЭ, послековки и тепловой прокатки до толщины листа 2 мм: *a* – плавка 3; *б* – плавка 4; *в* – плавка 5; *г* – плавка 6.

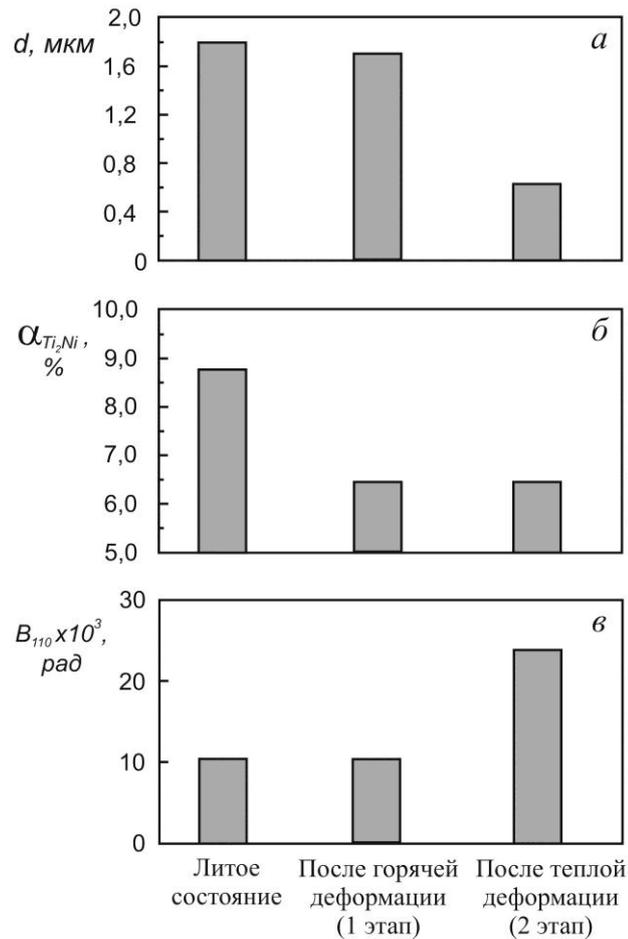


Рисунок 1.17 – Влияние горячей и тепловой деформации на средний размер d частиц Ti₂Ni (*a*), их объемную долю α (*б*) и полуширину B дифракционного максимума (110) В2-фазы (*в*) сплава Ti-56,0 масс. %Ni, полученного методом ВИП (плавка №21).

После деформации при температурах выше 850 °С структура представлена рекристаллизованными зернами В2-фазы. В интервале температур 850÷750 °С формируется частично рекристаллизованная структура как результат незавершенной динамической рекристаллизации. В интервале температур 700÷600 °С формируется полигонизованная структура, т.е. количество дефектов в В2-фазе возрастает, о чем свидетельствует повышение полуширины дифракционных максимумов В2-фазы (см. рис. 1.17, в).

В процессе теплой деформации дефектность структуры увеличивается не только в В2-матрице, но и в интерметаллидных частицах Ti_2Ni , в которых из-за их высокой твердости и хрупкости образуются микротрещины. На рис. 1.18, а приведено изображение ПЭМ частицы Ti_2Ni с трещинами, зародившимися на межфазной границе и распространившимися вглубь частицы. Дальнейший рост таких трещин приводит к фрагментации частиц на отдельные осколки (рис. 1.18, б). Если в процессе пластической деформации эти осколки смещаются относительно друг друга на значительные расстояния так, что со всех сторон становятся окруженными пластичной В2-матрицей, то такие частицы не оказывают существенного влияния на ухудшение механических свойств сплава. В противном случае, как это, например, показано на рис. 1.18, б, фрагментированные частицы, а также частицы с зародившимися в них трещинами (см. рис. 1.18, а) могут в дальнейшем представлять серьезную угрозу с точки зрения ухудшения механических свойств сплава. Так, например, образующиеся несплошности могут привести к снижению усталостной долговечности материала.

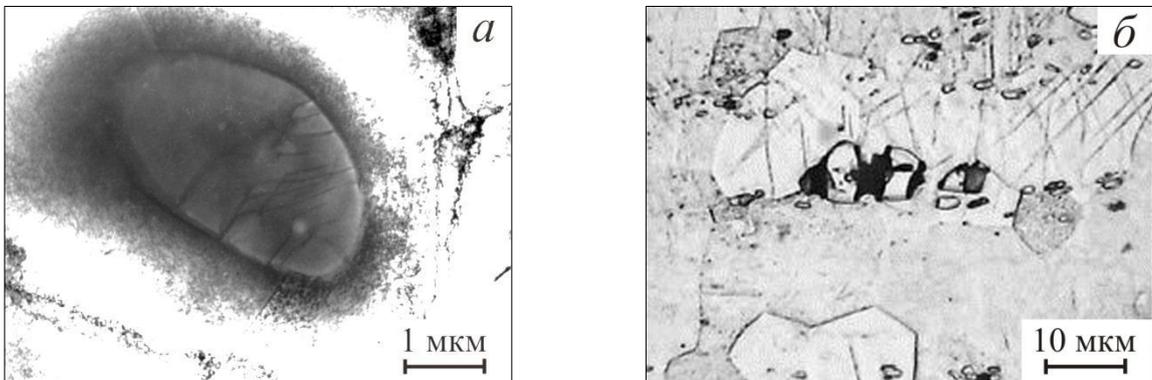


Рисунок 1.18 – Образование трещин (а) и разрушение (б) частиц Ti_2Ni в процессе теплой деформации полуфабрикатов из сплава на основе никелида титана (слиток, содержащий $Ti-55,7$ масс. %Ni, полученный методом ГРЭ+ВДП).

1.5. Влияние химического состава и структуры слитков из сплавов на основе никелида титана на температурные характеристики эффекта запоминания формы

Свою широкую известность и популярность сплавы на основе никелида титана получили из-за высокого уровня характеристик ЭЗФ и СУ [21, 60]. Важным критерием, по которому оценивают пригодность того или иного сплава, обладающего ЭЗФ, к данному конкретному практическому применению, является температурный интервал реализации ЭЗФ и СУ. Хорошо известно, что диапазон температур, в котором могут быть реализованы всевозможные разновидности ЭЗФ, определяется температурами прямого и обратного МП в сплаве, которые в свою очередь зависят от его химического состава и структуры. В этой связи при описании структуры и свойств сплавов на основе никелида титана исследователи всегда уделяют большое внимание температурам МП [21, 61].

С увеличением содержания никеля в сплаве температуры МП снижаются, рис. 1.19. Другие химические элементы, попадающие в сплав в качестве примесей или легирующих добавок, могут по-разному влиять на температуры МП, но в большинстве случаев также их понижают. Более конкретную информацию о характере влияния химических элементов на мартенситное превращение можно найти в работах [10, 21, 62].

Как показано на рис. 1.19, данные различных авторов о зависимости температур МП от содержания никеля сильно разнятся, что может быть обусловлено как различиями в структуре исследуемых сплавов, об особенностях которой авторы не всегда сообщают, так и различиями в методах определения [61] этих температур. Поэтому даже самого точного измерения содержания никеля в сплаве оказывается недостаточным для того, чтобы достоверно предсказать температуры МП. В каждом конкретном случае температуры фазовых переходов рекомендуется уточнять экспериментально. В еще более сложной ситуации оказываются производители сплавов на основе никелида титана, которым необходимо выбирать состав сплава, обеспечивающий требуемые для готового изделия температуры восстановления формы (ВФ).

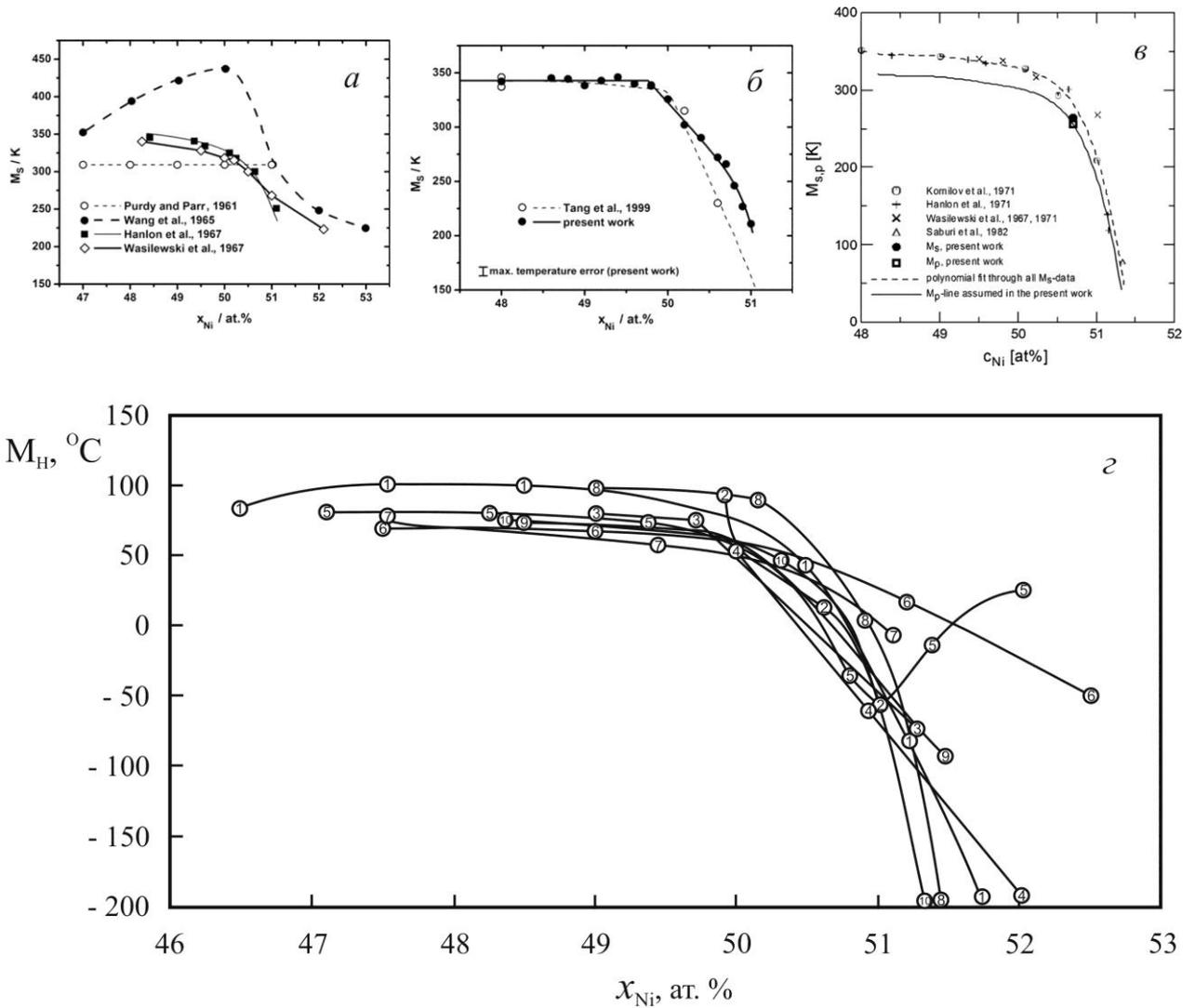


Рисунок 1.19 – Зависимости температуры начала прямого МП (M_H) от содержания никеля, взятые из разных литературных источников: *a*, *б* – из [63], *в* – из [64], *з* – из источников, обозначенных цифрами в кружках на графиках: 1, 4, 5 – [61], 2 – [62], 3 – [21], 6, 7 – [65], 8, 9 – [20], 10 – [29].

Следует учитывать также, что в зависимости от химического состава и структуры сплава МП может быть как одностадийным ($B2 \leftrightarrow V19'$), так и двухстадийным ($B2 \leftrightarrow R \leftrightarrow V19'$) [20, 27, 60, 66]. Таким образом, для описания температурных интервалов прямого и обратного МП в общем случае необходимо использовать набор из восьми температурных характеристик: R_H , R_K , M_H , M_K , R'_H , R'_K , A_H , A_K [67]. Эти характеристические температуры можно определить, например, методом дифференциальной сканирующей калориметрии (метод ДСК) [68]. Наиболее простым и экономичным способом определения температур обратного МП (R'_H , R'_K , A_H , A_K) является метод изгиба образца с последующим свободным восстановлением его формы при нагреве (метод ИСВ) [69]. При этом

выбор того или иного метода определения характеристических температур МП может оказывать значительное влияние на результат опыта. В качестве примера на рис. 1.20 приведены результаты измерения характеристических температур сплава на основе никелида титана эквипомного состава с помощью методов ДСК и ИСВ. Согласно полученным результатам эти методы дают расхождение в измерении температур обратного МП приблизительно 20 градусов.

С практической точки зрения в определении всех восьми упомянутых выше характеристических температур строгой необходимости нет. Это связано с тем, что при разработке конструкций с ЭЗФ в качестве основных температурных характеристик работоспособности целесообразно использовать температуры начала (A_n^B) и конца (A_k^B) восстановления формы при нагреве после предварительной деформации (изгибом, кручением, растяжением и т.д.) образца полуфабриката или изделия. Эти характеристики тесно связаны с температурами МП в сплаве и в первом приближении могут быть отождествлены с температурами начала и конца обратного МП, рис 1.21. Однако следует учитывать, что температуры A_n^B и A_k^B могут зависеть не только от химического состава и структуры сплава, но и от температуры, схемы и степени предварительной деформации материала.

В этой связи при дальнейшем рассмотрении температурных характеристик сплавов с памятью формы будут в основном использоваться температуры A_n^B и A_k^B , определенные методом ИСВ.

При производстве средне- и крупногабаритных слитков, масса которых достигает десятки и сотни килограмм, важнейшим критерием их качества является однородность структуры и функциональных свойств по объему. Так, например, в США при производстве слитков из никелида титана методами индукционной и дуговой плавки, несмотря на заявленные низкий уровень содержания кислорода и низкую объемную долю частиц Ti_2Ni , разброс химического состава по объему слитка остается достаточно высоким, что приводит к сильному разбросу температур МП (табл. 1.7). Однако в большинстве случаев это считается вполне приемлемым результатом. Следует обратить внимание и на то, что увеличение концентрации примесей (O и C) в сплавах приводит не только к увеличению объемной доли Ti_2Ni , но и к снижению температур МП при одинаковом усредненном по объему слитка содержании никеля (сравнение сплавов NiTi SEA1 и SE510).

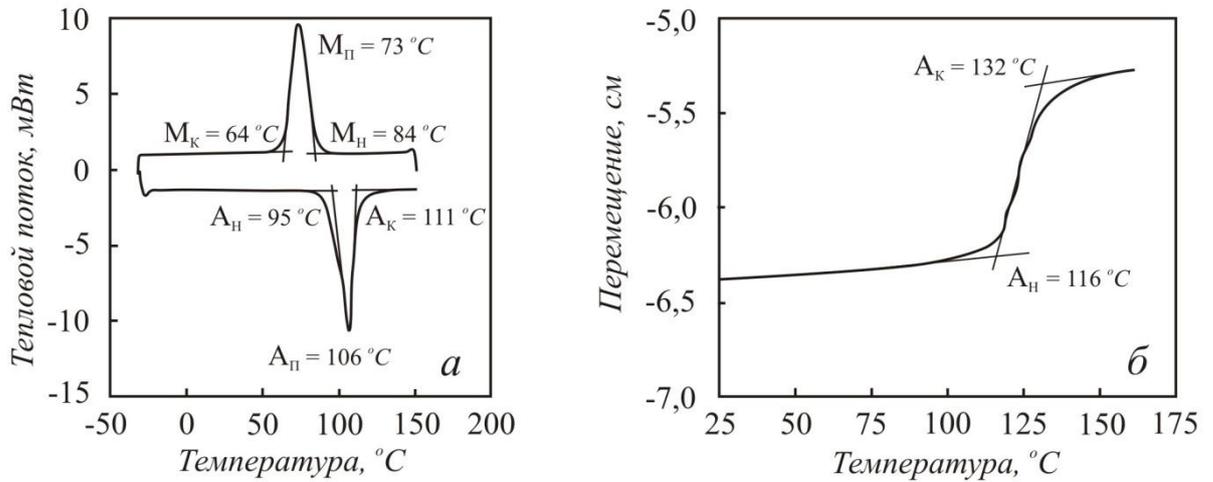


Рисунок 1.20 – Результаты определения характеристических температур мартенситного превращения в сплаве на основе никелида титана эквиатомного состава, производство фирмы ATI Nitinol™ (США), методами ДСК (а) и ИСВ (б).

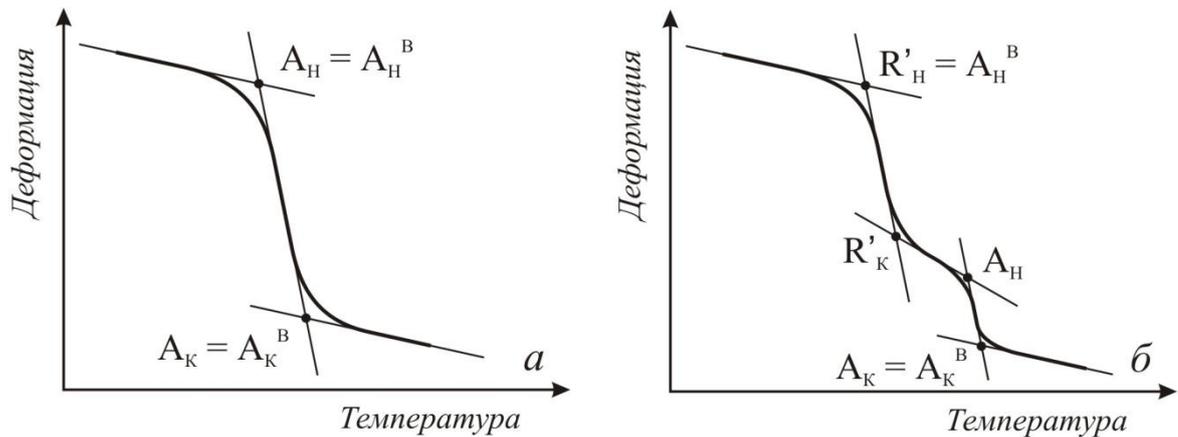


Рисунок 1.21 – Метод определения температур начала (A_H^B) и конца (A_K^B) ВФ при нагреве после предварительной деформации образца, а также температур обратного МП (R'_H , R'_K , A_H , A_K) по [69] при одностадийном (а) и двух-стадийном (б) превращении.

Таблица 1.7 – Температура конца обратного МП (A_K), химический состав и параметры структуры сплавов на основе никелида титана производства фирм ATI и NDC (США), заявленные производителями в технической документации на материал.

Производитель	ATI Nitinol™			
Сплав	NiTi SEA1	NiTi SEA2	NiTi SMA1	NiTi SMA2
Температура A_K , °С	-30 ÷ 0	0 ÷ 30	30 ÷ 75	75 ÷ 120
Ni, масс. % (не более)	56,0	55,7	54,0 ÷ 57,0	53,0 ÷ 56,0
C, масс. % (не более)	0,005	0,005	0,005	0,005
Co, масс. % (не более)	0,005	0,005	0,005	0,005
Cu, масс. % (не более)	0,005	0,005	0,005	0,005
Cr, масс. % (не более)	0,005	0,005	0,005	0,005
H, масс. % (не более)	0,002	0,002	0,002	0,002
Fe, масс. % (не более)	0,005	0,005	0,005	0,005
Nb, масс. % (не более)	0,005	0,005	0,005	0,005
N+O, масс. % (не более)	0,025	0,025	0,025	0,025
Ti, масс. % (не более)	баланс	баланс	баланс	баланс
Доля Ti_2Ni , % (не более)	1,5	1,5	–	–
Размер частиц Ti_2Ni , мкм (не более)	35,0	35,0	–	–
Производитель	NDC (Nitinol Devices & Components)			
Сплав	SE510	SE508	SE508ELI	SE506
Температура A_K , °С	-65 ÷ -25	-25 ÷ 5	-25 ÷ 5	5 ÷ 25
Ni, масс. % (не более)	56,0	55,8	55,8	55,6
C, масс. % (не более)	0,02	0,02	0,005	0,02
O, масс. % (не более)	0,05	0,05	0,01	0,05
Ti, масс. % (не более)	баланс	баланс	баланс	баланс
Доля Ti_2Ni , % (не более)	2,8	2,5	1,0	2,8

Анализ качества слитков, полученных в России методами ГРЭ+ВДП (масса слитков ~ 700 кг) и ВИП (масса слитков ~ 20÷30 кг), показывает на то, что эти методы позволяют обеспечить однородность температурных характеристик ЭЗФ во всем объеме полуфабриката на достаточно высоком уровне. Проанализируем свойства слитков, полученных упомянутыми выше методами, на примере сплавов Ti-54,3 масс. % Ni (плавка №13) и Ti-54,5 масс. % Ni (плавка №17), таблица 1.8.

Таблица 1.8 – Температуры восстановления формы образцов из слитков, полученных методами ГРЭ+ВДП и ВИП

Состояние сплава	Температуры ВФ (°С) в различных местах забора образцов					
	Литник		Середина		Дно	
	A_H^B	A_K^B	A_H^B	A_K^B	A_H^B	A_K^B
Сплав Ti-54,3 масс. % Ni (плавка №13), метод ГРЭ + ВДП						
1 этап выплавки (ГРЭ)	25	55	50	65	30	60
ГРЭ + ВДП	50	75	40	75	55	75
ГРЭ + ВДП + Отжиг*	45	110	40	75	50	80
Горячая ковка + Отжиг	50	95	60	110	80	110
Сплав Ti-54,5 масс. % Ni (плавка №17), метод ВИП						
Литое состояние	20	31	17	28	15	27
Литое состояние + Отжиг	18	30	15	26	12	24
Горячая ковка + Отжиг	35	41	34	40	32	38
<i>Примечание:</i> * Отжиг при 700°С в течение 1 часа						

Измерение температур ВФ образцов из слитка плавки №13 показало, что проведение ВДП после ГРЭ приводит к их небольшому росту, что связано с уменьшением объемной доли частиц Ti_2Ni . Так после первого этапа выплавки (ГРЭ) объемная доля Ti_2Ni составляла ~ 15 %, а после ВДП – ~ 13 %. Растворение частиц Ti_2Ni приводит к повышению содержания титана в В2-фазе и, как следствие, повышению температур ВФ. В образцах плавки №17 содержание никеля больше, поэтому температуры ВФ ниже. Последующий отжиг слитков в вакууме при 700°С практически не оказывает влияния на температуры A_H^B и A_K^B .

В обоих слитках наименьшие значения температур ВФ наблюдаются в приповерхностных участках, характеризующихся к тому же меньшим количеством фазы Ti_2Ni . В центральной области слитков температуры A_H^B и A_K^B несколько повышаются (в среднем на 10÷15 °С), одновременно повышается и объемная доля

Ti₂Ni. По-видимому, это связано с неоднородными температурно-скоростными условиями кристаллизации расплава.

Как уже было отмечено выше, в процессе горячей деформации слитков происходит частичное растворение частиц Ti₂Ni, что приводит к увеличению температур A_н^В и A_к^В.

Выплавка слитков сплавов с большим содержанием никеля принципиально не изменяет их структуры – объемная доля и морфология частиц Ti₂Ni остается практически неизменной. В тоже время увеличение содержания никеля в сплаве приводит к снижению температур МП. Кроме того в сплавах, богатых никелем, в процессе охлаждения слитка и при его теплой деформации возможно образование интерметаллидов типа Ti₂Ni₃ и Ti₃Ni₄ [20, 27]. Отжиг при 700÷900 °С приводит к растворению таких частиц в В2-фазе. В таблице 1.9 приведены температуры ВФ образцов слитков, полученных разными методами плавки и подвергнутых обработке давлением с последующими отжигом при 800°С (1 час, охлаждение в воде).

Если построить графики, описывающие зависимости температур ВФ от концентрации никеля в сплаве, рис. 1.22, то можно отметить, что зависимости с приемлемой корреляцией могут быть получены только для сплавов, выплавленных по одной технологии (метод выплавки, шихтовой материал) и, следовательно, содержащих приблизительно одинаковую объемную долю интерметаллида Ti₂Ni.

Рассматривая влияние содержания никеля на температуры A_н^В и A_к^В слитков, полученных методом ВДПНЭ с использованием иодидного титана (см. слитки плавок №№ 1 – 8 в таблице 1.9), можно выделить три концентрационной области (рис. 1.22, а). Первая область ограничена концентрацией ~ 55,3 масс. % Ni. В этой области температуры A_н^В и A_к^В наиболее высокие (A_к^В ≈ 105÷120°С) и практически не изменяются.

В интервале концентраций от 55,3 до 56,5 масс. % Ni наблюдается интенсивное снижение температур ВФ, которые достигают отрицательных температур по шкале Цельсия. При содержании никеля свыше 56,5 масс. % зависимость температур A_н^В и A_к^В от концентрации вновь становится незначительной. В этой области температура A_к^В составляет приблизительно – 15 ÷ –20 °С.

Таблица 1.9 – Химический состав, содержание Ti₂Ni и температуры восстановления формы образцов из сплавов на основе никелида титана

Номер плавки	Метод получения слитка	Химический состав, % по массе			Объемная доля Ti ₂ Ni, %	Температуры ВФ (°С) после закалки*	
		Ni	O	C		A _н ^B	A _к ^B
1	ВДПНЭ	54,5	0,06	0,007	8±1,5	100	120
2		55,1	0,07	0,007	4±1	98	118
3		55,3	0,05	0,008	5±1	92	106
4		55,5	0,06	0,007	5±1	66	78
5		55,8	0,07	0,006	6±1	46	50
6		56,1	0,04	0,008	6±1	8	12
7		56,5	0,05	0,006	5±1	-26	-14
8		57,0	0,03	0,007	4±1	-37	-20
9		55,5	0,10	0,011	10±2	10	17
10		56,0	0,09	0,012	9±2	-21	-13
11		55,7	0,49	0,018	21±3	-52	-31
12	ГРЭ+ВДП	53,5	0,16	0,015	15±1,5	105	116
13		54,3	0,14	0,010	11,5±1	80	93
14		54,7	0,16	0,023	14±1	20	30
15		55,7	0,17	0,018	13,5±2,5	-45	-30
16		56,4	0,15	0,017	12±2	-47	-37
17	ВИП	54,5	0,18	0,015	15±2	32	40
18		55,2	0,02	0,009	7±1,5	75	80
19		55,7	0,03	0,012	10±2	-15	-5
20		55,8	0,01	0,012	8±2	0	10
21		56,0	0,03	0,008	8±1,5	-10	-6
22		56,6	0,03	0,009	7±1,5	-38	-27
23		55,7	0,010	0,012	11±2	-37	-25
24		55,8	0,008	0,012	6±2	7	15

Примечание: * – отжиг при 800°С в течение 1 часа с последующей закалкой в воду.

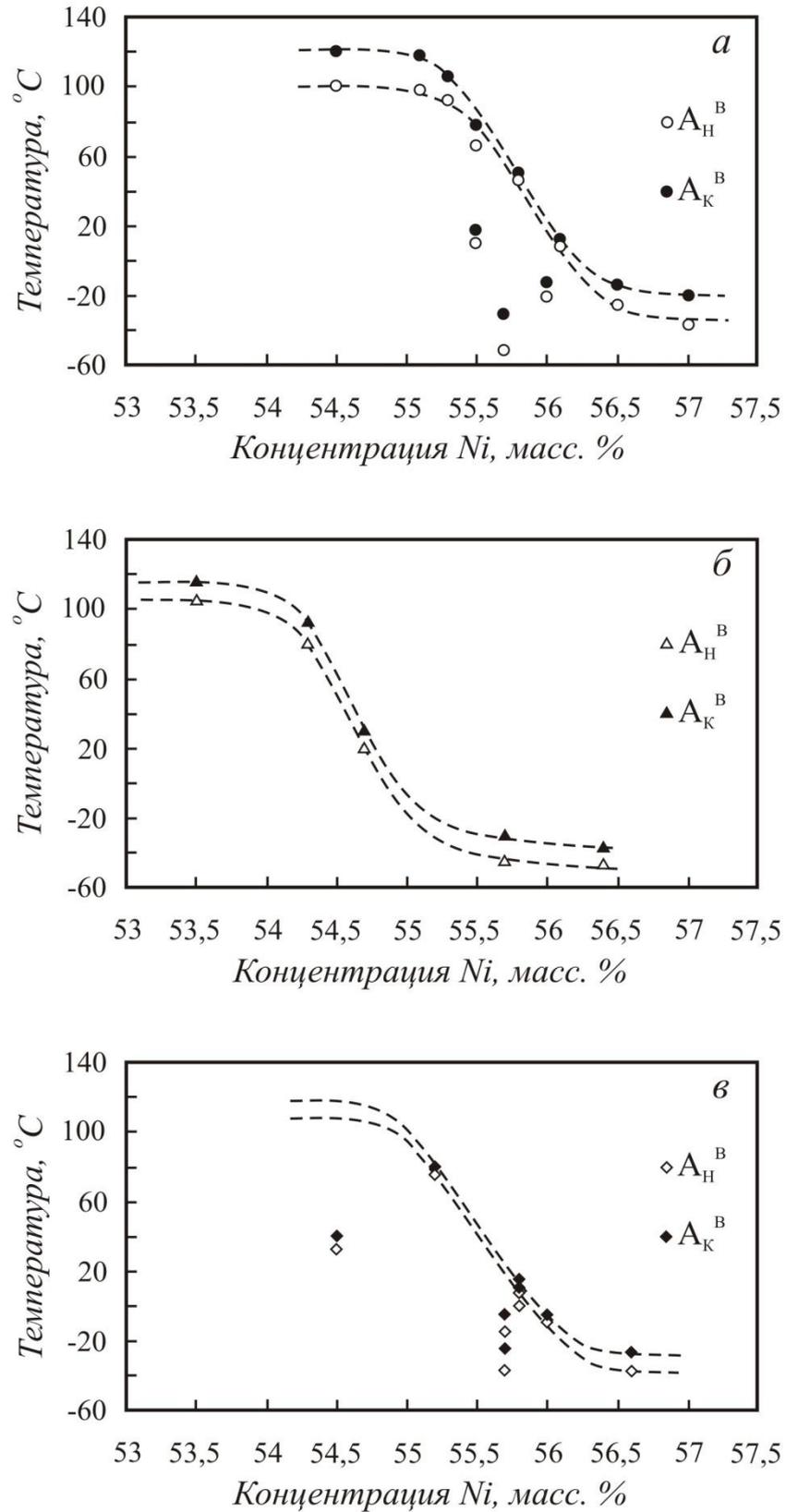


Рисунок 1.22 – Зависимость температур начала (A_H^B) и конца (A_K^B) восстановления формы (после закалки от 800 °C, 1 час) от концентрации никеля в сплавах на основе никелида титана, полученных разными методами: *а* – ВДПНЭ, *б* – ГРЭ+ВДП, *в* – ВИП.

Наблюдаемое изменение характеристических температур МП хорошо согласуется с результатами исследований, обобщенными на рис. 1.19. Вторая концентрационная область (от 55,3 до 56,5 масс. %Ni), в которой происходит резкое изменение характеристических температур, соответствует однофазной В2-области в высокотемпературной части (при 800 °С) диаграммы состояния системы Ti-Ni. Внутри этой области содержание никеля в В2-фазе зависит от химического состава сплава. При меньшем или большем содержании никеля сплавы должны иметь двухфазные структуры, для которых при изменении химического состава сплава характерно изменение соотношения объемных долей фаз при постоянстве в них содержания никеля. Поскольку в первой и третьей концентрационных областях содержание никеля в В2-фазе не изменяется, то не изменяются и температуры МП.

Однако здесь следует еще раз отметить, что во всех исследуемых сплавах (во всех трех концентрационных областях) всегда присутствует фаза Ti_2Ni , наличие которой, впрочем, не нарушает приведенные выше рассуждения.

В случае слитков, полученных с использованием в качестве шихтового материала губчатого титана (плавки №9 и 10) и лома полуфабрикатов из сплава ТН1 (плавка №11), указанная закономерность изменения температур ВФ нарушается (см. рис. 1.22 и табл. 1.9). Это выражается в том, что сплавы, имеющие приблизительно одинаковое содержание никеля, но различающиеся по содержанию примесей, в первую очередь кислорода, из-за разной чистоты шихтового материала, имеют разные температуры МП. Сравнение температур ВФ подобных сплавов показывает, что чем выше содержание кислорода, тем ниже температуры A_n^B и A_k^B . Объясняется это влиянием кислорода на количество частиц Ti_2Ni в структуре сплава: чем выше концентрация кислорода, тем больше объемная доля интерметаллида Ti_2Ni / Ti_4Ni_2O . Это приводит к связыванию титана в соединении Ti_2Ni , обеднению В2-матрицы титаном и обогащению никелем. Увеличение содержания никеля в В2-фазе приводит к снижению характеристических температур МП.

Анализ зависимостей температур ВФ от концентрации никеля в сплавах, полученных методами ГРЭ+ВДП и ВИП, показывает, что в целом они подобны, зависимости наблюдаемой у сплавов, полученных методом ВДПНЭ (см. рис. 1.22). Следует только отметить, что графики зависимостей температур ВФ сдвигаются в

ту или иную сторону, если изменяется содержание кислорода в сплаве, которое определяется не только качеством шихтового материала, но и методом выплавки слитков. Так, например, в слитках ГРЭ+ВДП, концентрация кислорода более высокая, чем в слитках ВДПНЭ. Соответственно в них больше объемная доля Ti_2Ni и ниже характеристические температуры превращения (см. табл. 1.9).

Метод ВИП, по сравнению с методом ГРЭ+ВДП, обеспечивает меньшее время нахождения металла в жидком состоянии, что минимизирует его насыщение кислородом. В результате объемная доля частиц интерметаллида Ti_2Ni в слитках, полученных методом ВИП, ниже, чем в слитках, полученных методом ГРЭ+ВДП, но превышает их долю в слитках ВДПНЭ, выплавленных с применением иодидного титана (см. табл. 1.9). Слитки плавок №№ 17 – 22 были выплавлены в России в печи с холодным тиглем, а слитки №№ 23 и 24 – в США. Сравнение структуры и свойств отечественных и зарубежных сплавов показывает, что по содержанию примесей и по объемной доле фазы Ti_2Ni они достаточно близки.

Слитки, полученные методом ВИП, с наиболее высокой объемной долей частиц Ti_2Ni (плавки №№ 17, 19 и 23) «выпадают» из общей зависимости температур восстановления от концентрации никеля. Как и у слитков, полученных методом ВДПНЭ, увеличение объемной доли интерметаллида Ti_2Ni приводит к заметному снижению температур ВФ.

Поскольку характеристические температуры МП в двухкомпонентных сплавах на основе никелида титана определяются содержанием титана и никеля в В2-матрице сплава, то необходимо иметь возможность определения этого содержания на основе анализа химического состава и структуры конкретного слитка или деформированного полуфабриката. Очевидно, что в случае многофазной структуры усредненное содержание никеля в сплаве может заметно отличаться от содержания никеля в В2-матрице. Химический состав В2-фазы можно определить, например, методом микрорентгеноспектрального анализа, или можно рассчитать его, если известна объемная доля интерметаллида Ti_2Ni . Сделать это можно из следующих соображений.

Никель в сплавах на основе никелида титана содержится в В2-матрице, в интерметаллиде Ti_2Ni (богатом титаном) и в интерметаллидах $TiNi_3$, Ti_2Ni_3 и Ti_3Ni_4 (богатых никелем) [20, 27, 66]. Считается, что интерметаллиды, богатые никелем,

встречаются в сплавах с содержанием никеля свыше 50,4 ÷ 50,5 ат. % (55,5 ÷ 55,6 масс. %) [70]. Благодаря наличию переменной растворимости никеля в В2-фазе эти интерметаллиды можно растворить в матрице или, наоборот, выделить из нее с помощью соответствующей термической обработки. Поэтому отжиг при температуре 700÷900 °С в течение 1 часа с последующим охлаждением в воде позволяет создать структуру, состоящую только из В2-матрицы и включений фазы Ti₂Ni. Таким образом, температуры МП закаленных сплавов будут зависеть от их номинального химического состава и от количества интерметаллида Ti₂Ni, поскольку оно будет оказывать влияние на содержание никеля в матрице сплава. Чем больше интерметаллида Ti₂Ni, тем больше никеля будет в матрице сплава.

Концентрацию никеля в В2-фазе (x_{Ni}^{B2}) после высокотемпературной закалки можно рассчитать, зная номинальное содержание никеля в сплаве (x_{Ni}), а также объемную долю соединения Ti₂Ni (α) и концентрацию никеля в этом соединении ($x_{Ni}^{Ti_2Ni} = 0,333$ ат. %), по формуле:

$$x_{Ni}^{B2} = \frac{x_{Ni} - \alpha \cdot x_{Ni}^{Ti_2Ni}}{1 - \alpha}. \quad (1.1)$$

Однако в настоящей работе расчет содержания никеля в В2-фазе проводили по уточняющей формуле [17]:

$$x_{Ni}^{B2} = \frac{\frac{x_{Ni}}{a_{B2}^3} - \frac{n_{Ni}}{2} \cdot \frac{\alpha}{a_{Ti_2Ni}^3}}{\frac{1}{a_{B2}^3} - \frac{n}{2} \cdot \frac{\alpha}{a_{Ti_2Ni}^3}} \cdot 100 \%, \quad (1.2)$$

где x_{Ni}^{B2} – атомная доля никеля в В2-матрице, x_{Ni} – усредненная атомная доля никеля в сплаве, a_{B2} – период решетки В2-фазы, a_{Ti_2Ni} – период решетки Ti₂Ni, α – объемная доля Ti₂Ni в сплаве, $n_{Ni} = 32$ – число атомов никеля в элементарной ячейке Ti₂Ni, $n = 96$ – общее число атомов титана и никеля в элементарной ячейке Ti₂Ni. При расчетах принимали $a_{B2} = 0,301$ нм, и $a_{Ti_2Ni} = 1,132$ нм. Подробный вывод уравнения (1.2) приведен в Приложении А.

В целом, результаты расчетов концентрации x_{Ni}^{B2} по формулам (1.1) и (1.2) показывают близкие результаты. Как правило, они отличаются друг от друга не более чем на 0,1÷0,2 ат. %. Однако для некоторых сплавов (с повышенной объемной долей фазы Ti₂Ni) различия более значительные и достигают разницы

около 0,5 ат.% и выше. При этом результаты расчета по формуле (1.1) всегда показывают более высокую концентрацию никеля в В2-фазе, чем расчеты по формуле (1.2). Поэтому предпочтение было отдано результатам расчетов по формуле (1.2).

После несложных математических преобразований из формулы (1.2) можно получить следующее выражение:

$$\begin{aligned} x_{Ni} &= x_{Ni}^{B2} \left(1 - \frac{n}{2} \cdot \frac{a_{B2}^3}{a_{Ti_2Ni}^3} \cdot \alpha \right) + \frac{n_{Ni}}{2} \cdot \frac{a_{B2}^3}{a_{Ti_2Ni}^3} \cdot \alpha = \\ &= x_{Ni}^{B2} (1 - 0,902 \cdot \alpha) + 0,301 \cdot \alpha \end{aligned} \quad (1.3)$$

Это выражение позволяет скорректировать выбор номинального состава сплава по требуемой концентрации x_{Ni}^{B2} и при известной объемной доле фазы Ti_2Ni , определяемой шихтовым материалом, методом выплавки и используемым оборудованием.

Расчетные значения содержания никеля в В2-фазе исследованных плавок при условии, что структура сплава состоит только из зерен В2-фазы и частиц Ti_2Ni , а интерметаллиды богатые никелем полностью растворены в матрице, что достигается закалкой от температур выше 700 °С, приведены в таблице 1.10.

Объемную долю частиц Ti_2Ni определяли методом количественной металлографии. Результаты измерений показали, что чем больше содержится в сплаве этих частиц, тем больше структурная неоднородность сплава и тем больше наблюдаемый разброс значений объемной доли Ti_2Ni . Этому разбросу отвечает соответствующий интервал концентраций никеля, содержащегося в В2-матрице. На рис. 1.23 приведены зависимости температур ВФ от расчетной концентрации никеля в В2-фазе, построенные с учетом погрешностей измерения объемной доли частиц Ti_2Ni . Полученные зависимости показали хорошую корреляцию для всех рассмотренных сплавов вне зависимости от метода их получения и от качества шихтового материала. Так, например, температуры восстановления формы образцов сплавов с повышенным содержанием кислорода с достаточно высокой точностью соответствуют температурам A_n^B и A_k^B для слитков, приготовленных из иодидного титана и электролитического никеля и содержащих наименьшую объемную долю интерметаллида Ti_2Ni .

Таблица 1.10 – Влияние объемной доли Ti_2Ni на содержание никеля в B2-матрице сплавов на основе никелида титана

Номер плавки	Среднее содержание Ni в сплаве		Объемная доля Ti_2Ni , %	Расчетное содержание Ni в B2-матрице		Температуры ВФ (°C)	
	масс. %	ат. %		ат. %	масс. %	A_H^B	A_K^B
1	54,5	49,4	8±1,5	50,7±0,3	55,7±0,3	100	120
2	55,1	50,0	4±1	50,6±0,2	55,7±0,2	98	118
3	55,3	50,2	5±1	51,0±0,2	56,1±0,2	92	106
4	55,5	50,4	5±1	51,2±0,2	56,3±0,2	66	78
5	55,8	50,7	6±1	51,7±0,2	56,8±0,2	46	50
6	56,1	51,0	6±1	52,0±0,2	57,1±0,2	8	12
7	56,5	51,4	5±1	52,3±0,2	57,3±0,2	-26	-14
8	57	51,9	4±1	52,6±0,2	57,7±0,2	-37	-20
9	55,5	50,4	10±2	52,1±0,4	57,2±0,4	10	17
10	56	50,95	9±2	52,5±0,4	57,5±0,4	-21	-13
11	55,7	50,6	21±3	54,7±0,7	59,7±0,7	-52	-31
12	53,5	48,4	15±1,5	50,8±0,3	55,8±0,3	105	116
13	54,3	49,2	11,5±1	51,1±0,2	56,1±0,2	80	93
14	54,7	49,6	14±1	52,0±0,2	57,0±0,2	20	30
15	55,7	50,6	13,5±2,5	53,0±0,5	58,1±0,5	-45	-30
16	56,4	51,3	12±2	53,5±0,4	58,5±0,4	-47	-37
17	54,5	49,4	15±2	51,9±0,4	57,0±0,4	32	40
18	55,2	50,1	7±1,5	51,3±0,3	56,3±0,3	75	80
19	55,7	50,6	10±2	52,3±0,4	57,4±0,4	-15	-5
20	55,8	50,7	8±2	52,1±0,4	57,1±0,4	0	10
21	56	50,9	8±1,5	52,3±0,3	57,3±0,3	-10	-6
22	56,6	51,5	7±1,5	52,8±0,3	57,8±0,3	-38	-27
23	55,7	50,6	11±2	52,5±0,4	57,6±0,4	-37	-25
24	55,8	50,7	6±2	51,7±0,4	56,8±0,4	7	15

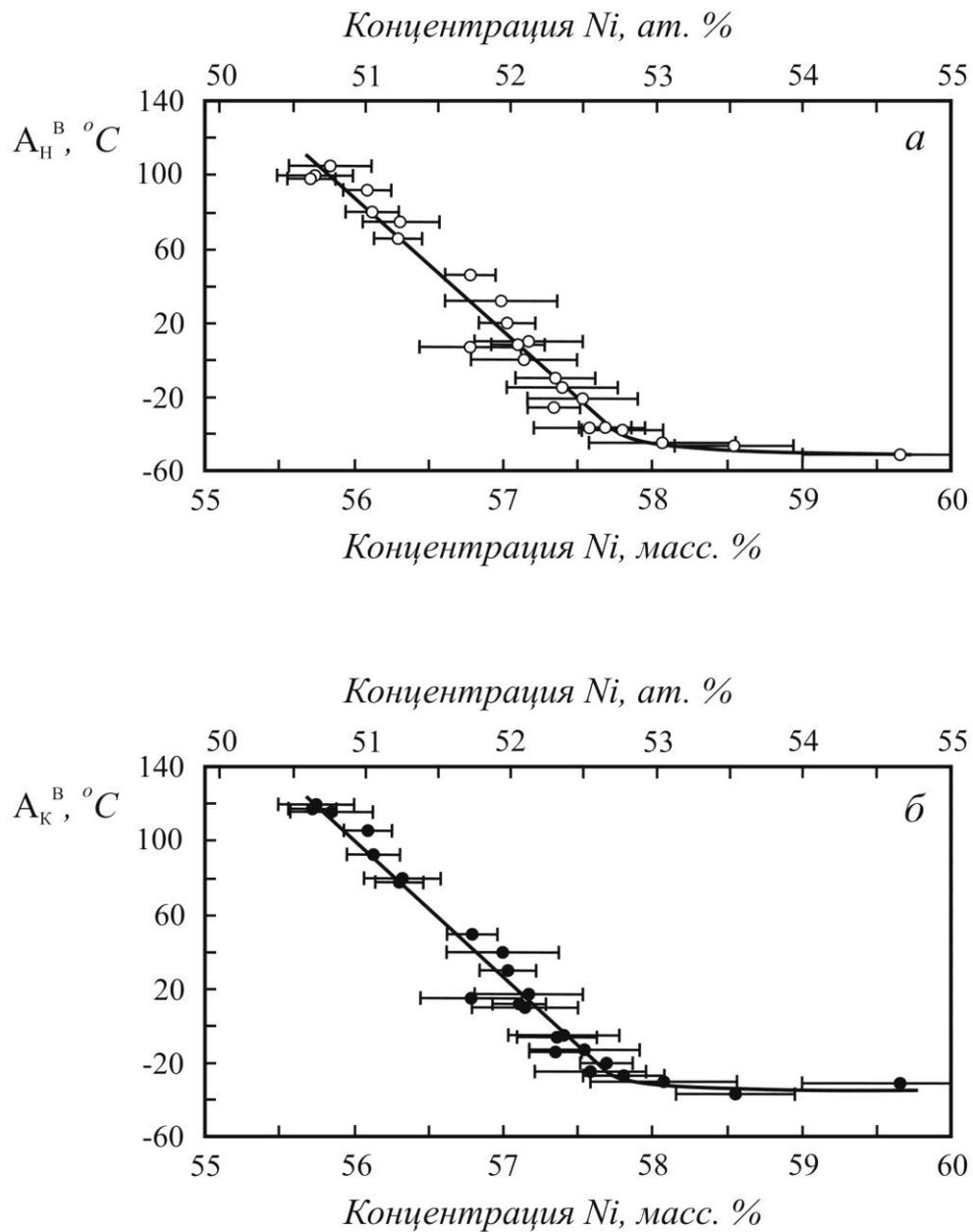


Рисунок 1.23 – Влияние расчетной концентрации никеля, содержащегося в B2-матрице, на температуры начала (а) и конца (б) восстановления формы в сплавах на основе никелида титана (расчет концентрации никеля проводили по формуле 1.2).

Достоверность полученных результатов подтверждается результатами измерения концентрации никеля в В2-фазе методом микро-рентгеноспектрального анализа. В качестве примера в таблице 1.11 приведено сравнение расчетных и экспериментальных данных по концентрации никеля в матрице образцов из слитка плавки № 15.

Таблица 1.11 – Содержание никеля в отожженных проволочных образцах, полученных из слитка плавки № 15

Концентрация	масс. %	ат. %
Усредненное содержание никеля в сплаве	55,7	50,6
Расчетное содержание никеля в В2-матрице	58,1±0,5	53,0±0,5
Измеренное содержание никеля в В2-матрице	57,9±0,3	52,8±0,3

Обработка результатов расчета концентрации никеля в В2-фазе исследуемых сплавов и анализ зависимости температур ВФ от этой концентрации (см. таблицу 1.10 и рис. 1.23) показали, что для интервала концентраций 50,5 ÷ 53,0 ат. % Ni (55,6 ÷ 58,1 масс. % Ni) зависимости температур ВФ от химического состава В2-фазы можно аппроксимировать следующими линейными уравнениями (достоверность аппроксимации $R^2 = 0,96$):

$$A_H^B = 3699,9 - 70,92 \cdot x_{Ni}^{B2}, \quad (1.4)$$

$$A_K^B = 3807,3 - 72,79 \cdot x_{Ni}^{B2}, \quad (1.5)$$

$$x_{Ni}^{B2} = 52,153 - 0,0135 A_H^B, \quad (1.6)$$

$$x_{Ni}^{B2} = 52,287 - 0,0132 A_K^B, \quad (1.7)$$

где x_{Ni}^{B2} – концентрация никеля в закаленной В2-фазе, не содержащей частиц богатых никелем интерметаллидов типа Ti_xNi_y , [ат. %], A_H^B и A_K^B – температуры начала и конца восстановления формы, [°C].

Следует отметить, что приведенные выше рассуждения можно привести и для соединений Ti_4Ni_2N , $Ti_4Ni_2(O,N)$ и TiC , которые также как Ti_4Ni_2O могут образовываться в структуре сплава вследствие содержания примесей [36]. В этом случае можно будет уточнить химический состав В2-фазы в зависимости от концентрации никеля и содержания всех неметаллических примесей в сплаве. Однако это требует дальнейших более детальных исследований. Сложность таких

исследований заключается в том, что при металлографическом анализе структуры сплавов на основе никелида титана отличить друг от друга фазы Ti_4Ni_2O , Ti_4Ni_2N , $Ti_4Ni_2(O,N)$ и TiC очень трудно. Однако, в первом приближении, объемную долю этих фаз можно оценить теоретически по содержанию примесей в сплаве.

Если полагать, что В2-матрица сплава характеризуется крайне низкой растворимостью в ней атомов кислорода, азота и углерода [63], то можно сделать допущение, что все упомянутые примесные атомы участвуют в образовании фаз типа Ti_2Ni (Ti_4Ni_2O , Ti_4Ni_2N , $Ti_4Ni_2(O,N)$) и TiC , изменяя, таким образом, содержание титана и никеля в В2-фазе. Кислород и азот при этом оказывают одинаковое влияние на состав В2-фазы, т.к. образуют с титаном и никелем схожие по структуре химические соединения (Ti_4Ni_2O и Ti_4Ni_2N). Кроме того возможно образование соединения, содержащего как атомы кислорода, так и атомы азота – $Ti_4Ni_2(O,N)$ [38]. При этом содержание азота и кислорода в этих соединениях не является постоянной величиной. Тоже можно сказать о соединении TiC , в котором содержание углерода может изменяться от 20 до 50 ат. % без существенного изменения параметра кристаллической решетки, приблизительно составляющего 0,43260 нм [71]. Это дает возможность замещения в карбиде TiC недостающих атомов углерода атомами кислорода и азота.

Минимальную объемную долю фаз типа Ti_2Ni (Ti_4Ni_2O , Ti_4Ni_2N , $Ti_4Ni_2(O,N)$) и TiC для ситуации, когда в их кристаллической решетке содержится максимально возможное количество атомов кислорода и азота (в первом случае) и углерода (во втором), можно рассчитать по следующим формулам:

объемная доля фаз типа Ti_2Ni (α):

$$\alpha = \frac{a_{Ti_2Ni}^3(x_o + x_N)}{a_{Ti_2Ni}^3(x_o + x_N) + 4 a_{TiC}^3 x_C + 8 \cdot a_{B_2}^3(x_{Ni} + x_{Ti} - 6(x_o + x_N) - x_C)}, \quad (1.8)$$

объемная доля фазы TiC (φ):

$$\varphi = \frac{a_{TiC}^3 x_C}{0,25 a_{Ti_2Ni}^3(x_o + x_N) + a_{TiC}^3 x_C + 2 \cdot a_{B_2}^3(x_{Ni} + x_{Ti} - 6(x_o + x_N) - x_C)}, \quad (1.9)$$

где x_{Ni} , x_{Ti} , x_O , x_N и x_C – это атомные доли компонентов сплава; a_{B_2} , a_{Ti_2Ni} , и a_{TiC} – параметры решетки соответствующих фаз. Подробный вывод уравнений (1.8) и (1.9) приведен в Приложении А.

Результаты расчета объемных долей фаз Ti_2Ni и TiC по формулам (1.8) и (1.9) приведены в таблице 1.12. Первое на что следует обратить внимание – это весьма низкая объемная доля карбида титана, не превышающая 0,2 %. Такой результат показывает, что наличие карбидов в структуре сплавов на основе никелида титана, из-за их малого количества, не оказывает существенного влияния на содержание никеля в В2-фазе, и что основную роль в данном случае играет фаза Ti_2Ni . Это, в свою очередь, подтверждает достоверность результатов расчетов, приведенных в таблице 1.10 и на рис. 1.23. Другим важным результатом является то, что расчетная объемная доля фаз типа Ti_2Ni ниже экспериментально наблюдаемых значений. Во-первых, это связано с тем, что сама методика расчета подразумевает определение минимального значения объемной доли выделяющихся фаз и основана на представлении о том, что в частицах фаз Ti_4Ni_2O , Ti_4Ni_2N , $Ti_4Ni_2(O,N)$ и TiC содержится максимально возможное количество атомов кислорода, азота и углерода. На самом деле в кристаллической решетке этих фаз может находиться меньшее количество атомов неметаллов из-за их переменной растворимости, что должно неизбежно приводить к увеличению объемной доли выделяющихся фаз. Во-вторых, формулы (1.8) и (1.9) не учитывают условий, в которых происходит кристаллизация слитков. Так, например, в сплавах на основе никелида титана, богатых титаном, образование фазы Ti_2Ni может происходить по перитектической реакции и без влияния кислорода и азота. Поэтому в сплавах с повышенным содержанием никеля, в которых фаза Ti_2Ni в соответствии с диаграммой состояния образовываться не должна, выделение частиц типа Ti_2Ni может происходить не только под влиянием примесей кислорода и азота, но и из-за химической неоднородности кристаллизующегося расплава, в котором могут быть объемы, как с высоким, так и с низким содержанием никеля. Так же следует учитывать, что металлографический метод определения объемных долей фаз, используемый в работе, может давать немного завышенные результаты из-за высокой склонности межфазных границ к химическому травлению.

Анализ результатов, полученных с использованием формул (1.8) и (1.9), позволил установить, что зависимость расчетного количества объемной доли фаз типа Ti_2Ni от концентрации кислорода имеет строго линейный характер и может быть аппроксимирована следующими выражениями: $\alpha = 22,2 \cdot w_O$ и $\alpha = 6,67 \cdot x_O$,

где α – это объемная доля Ti_2Ni (в %), а w_O и x_O – массовая и атомная концентрация кислорода (в %), соответственно.

Таблица 1.12 – Влияние химического состава на объемную долю фаз типа Ti_2Ni (Ti_4Ni_2O , Ti_4Ni_2N и $Ti_4Ni_2(O,N)$) и TiC в сплавах на основе никелида титана

Номер плавки	Метод получения слитка	Химический состав, % по массе				Объемная доля (эксп.)* Ti_2Ni , %	Расчетные значения объемной доли фаз, %	
		Ni	O	C	N		Ti_2Ni	TiC
1	ВДПНЭ	54,5	0,06	0,007	0,01	8±1,5	1,6	0,05
2		55,1	0,07	0,007	0,01	4±1	1,8	0,05
3		55,3	0,05	0,008	0,02	5±1	1,6	0,05
4		55,5	0,06	0,007	0,02	5±1	1,8	0,05
5		55,8	0,07	0,006	0,02	6±1	2,1	0,04
6		56,1	0,04	0,008	0,01	6±1	1,1	0,05
7		56,5	0,05	0,006	0,01	5±1	1,4	0,04
8		57,0	0,03	0,007	0,02	4±1	1,2	0,05
9		55,5	0,10	0,011	0,02	10±2	2,7	0,07
10		56,0	0,09	0,012	0,02	9±2	2,5	0,08
11		55,7	0,49	0,018	0,02	21±3	11,3	0,12
12	ГРЭ+ВДП	53,5	0,16	0,015	0,001	15±1,5	3,6	0,10
13		54,3	0,14	0,010	0,001	11,5±1	3,1	0,07
14		54,7	0,16	0,023	0,009	14±1	3,8	0,15
15		55,7	0,17	0,018	0,009	13,5±2,5	4,0	0,12
16		56,4	0,15	0,017	0,006	12±2	3,5	0,11
17	ВИП	54,5	0,18	0,015	-	15±2	4,0	0,10
18		55,2	0,02	0,009	-	7±1,5	0,4	0,06
19		55,7	0,03	0,012	-	10±2	0,7	0,08
20		55,8	0,01	0,012	-	8±2	0,2	0,08
21		56,0	0,03	0,008	-	8±1,5	0,7	0,05
22		56,6	0,03	0,009	-	7±1,5	0,7	0,06
23		55,7	0,010	0,012	0,005	11±2	0,3	0,08
24		55,8	0,008	0,012	0,006	6±2	0,3	0,08

Примечание: * – определено по результатам количественного металлографического анализа.

Согласно рис. 1.23 максимальный уровень температур ВФ наблюдается у сплавов с содержанием никеля в В2-фазе около 50,5 ат. % (55,6 масс. %). Снижение температур МП в рассматриваемых сплавах на основе никелида титана происходит при превышении этой концентрации, хотя согласно многим исследованиям,

посвященным МП $B2 \leftrightarrow B19'$, это снижение должно происходить при меньших концентрациях никеля [27, 63, 64]. Например, в работах [63, 72] показано, что снижение температур МП наблюдается при превышении концентрации $49,5 \div 50,0$ ат. % Ni, а в работе [64] – при $50,0 \div 50,5$ ат. % Ni (см. рис. 1.19).

В тоже время еще в 1961 году было показано [73], что равновесный стехиометрический состав интерметаллидного соединения TiNi отклонен от эквиатомного состава и содержит 49 ат. % Ti и 51 ат. % Ni. Возможность отклонения равновесного стехиометрического состава соединения TiNi от эквиатомного состава была также подтверждена на основе теоретических расчетов академиком Ильиным А.А. [60]. В 2014 году Д. Холек с соавторами [74] теоретически доказал смещение равновесного стехиометрического состава B2-фазы в соединении TiNi до концентрации 51 ат. % Ni по причине того, что для упорядоченной кристаллической B2-решетки такой химический состав энергетически более выгоден. По их утверждению, отклонение от стехиометрии вызвано присутствием в кристаллической решетке B2-фазы антиструктурных дефектов типа Ni(Ti), когда некоторые позиции атомов Ti заняты атомами Ni. Перед этим Лю и др. [75] рассчитали, что образование антиструктурных дефектов Ni(Ti) энергетически более предпочтительно, чем образование вакансий на месте атомов Ti. Несмотря на это известно [76], что вакансий в кристаллической решетке интерметаллидных соединений с B2-структурой достаточно много даже при нормальной температуре, что и обуславливает склонность к отклонению в B2-кристаллах равновесного стехиометрического состава от эквиатомного. С помощью компьютерного моделирования было установлено [77], что, поскольку в соединении NiTi образование одиночной вакансии в подрешетке Ti энергетически не выгодно, то удаление одного атома Ti сопровождается образованием одной вакансии подрешетке Ni и одного антиструктурного дефекта.

Таким образом, в результате того, что наличие относительно немногочисленных антиструктурных дефектов Ni(Ti) оказывается термодинамически благоприятным для кристалла NiTi, его равновесный стехиометрический состав смещается в сторону более высоких концентраций никеля (до 51 ат. % Ni), что хорошо согласуется с нашими экспериментальными данными. Снижение температур МП должно происходить вблизи именно этой

концентрации, а не вблизи эквипотенциального состава (50,0 ат. % Ni). Из-за наличия растворимости атомов Ti и Ni в В2-фазе оно должно начинаться приблизительно при концентрациях около 50,5 ат. % Ni, а не при 49,5÷50,0 ат. % Ni, как это обычно принято считать.

1.6. Заключение по главе 1

Фазовый состав, структура и температурные характеристики двухкомпонентных сплавов на основе никелида титана определяются не только соотношением титана и никеля, но и содержанием примесей в сплаве, которое в свою очередь зависит от чистоты исходной шихты и метода выплавки. В первую очередь, это относится к содержанию примеси кислорода.

Минимальное содержание примесей в сплаве обеспечивает использование в качестве шихты электролитического никеля и иодидного титана. В тех случаях, когда для повышения экономической эффективности процесса плавки используют шихтовые материалы более низкого качества, а также отходы от предыдущих плавки или лом полуфабрикатов, следует производить корректировку содержания основных компонентов сплава с учетом его загрязненности кислородом и соответствующим увеличением объемной доли частиц Ti_4Ni_2O . Чем больше загрязнение сплава кислородом, тем меньше должна быть концентрация никеля в сплаве, обеспечивающая заданные характеристические температуры МП. Кроме того следует учитывать, что частицы Ti_4Ni_2O ухудшают еще и технологическую пластичность сплава.

Те же соображения можно высказать и по отношению к примесям углерода, азота и водорода [10, 21]. Как и в случае с кислородом, снижение характеристических температур МП может быть связано с образованием богатых титаном карбидов, нитридов или гидридов и, соответственно, с обогащением В2-фазы никелем. Однако объемная доля таких частиц мала и поэтому не поддается

точному измерению, а суммарное влияние этих частиц на свойства сплава значительно ниже, чем влияние частиц Ti_4Ni_2O .

Другими причинами изменения структуры и свойств сплавов являются различия в химической неоднородности и в скорости кристаллизации слитков, зависящие от их массы и особенностей применяемого плавильного оборудования. Так, при использовании метода ГРЭ+ВДП для получения слитков массой 500÷700 кг скорость кристаллизации наиболее низкая, а неоднородность химического состава наиболее высокая. Отметим, что размер частиц Ti_4Ni_2O также во многом определяется методом выплавки слитков. Наиболее крупные частицы встречаются в слитках, полученных комбинированным способом ГРЭ + ВДП, а минимальные – наблюдаются в слитках с наименьшим весом, полученных методом ВДПНЭ.

Особенности выбора химического состава и методов получения слитков при производстве деформированных полуфабрикатов (листов, прутков, проволоки) из двухкомпонентных сплавов на основе никелида титана, удовлетворяющих требованиям к химическому составу сплавов ТН1 (ТУ 1-809-394-84) и Nitinol (ASTM F2063-12 [78]), должны базироваться на следующих принципах:

- 1) Необходимо определить характеристики, предъявляемые к слитку сплава:
 - требуемые характеристические температуры МП (температуры ВФ);
 - требования к содержанию примесей в сплаве;
 - экономическая эффективность производства.

Эти требования обусловлены особенностями применения данного полуфабриката. Например, для сплавов, предназначенных для производства медицинских имплантатов и инструментов, действует международный стандарт ASTM F2063-12 [78]. Согласно этому стандарту суммарное содержание кислорода и азота в сплаве не должно превышать 0,05 масс. %, объемная доля пор и неметаллических включений (в том числе частиц Ti_2Ni / Ti_4Ni_2O и TiC) не должна превышать 2,8 %, а размер этих частиц должен быть не более 39 мкм. Кроме того медицинское назначение сплава предполагает, что его характеристические температуры МП должны быть близки к температуре тела человека.

Для технического применения сплавов (термодатчики, исполнительные элементы, термомеханические соединения и др.) строгого ограничения по

примесям нет. Поэтому в этом случае на первое место выступают экономические факторы производства. Так, при производственной программе свыше 10 тонн в год полуфабриката целесообразно использовать метод ГРЭ+ВДП, с помощью которых можно получить слитки весом до 600÷700 кг. Если объемы производства слитков составляют от 0,2 до 10 тонн в год, то коэффициент загрузки промышленных вакуумных дуговых печей будет слишком низким. Поэтому экономически целесообразным становится получение слитков весом от 10 до 50 кг методом ВИП. Использование метода ВДПНЭ целесообразно только для опытного или мелкосерийного производства (менее 100 кг в год), а также для изготовления модельных сплавов при проведении исследовательских работ.

2) Исходя из требуемых температурных характеристик сплава, необходимо задать химический состав В2-матрицы сплава в отожженном (закаленном) состоянии. При этом для установления зависимости между температурами ВФ и химическим составом В2-матрицы для интервала концентраций 50,5 ÷ 53,0 ат. % Ni (55,6 ÷ 58,1 масс. % Ni) можно использовать уравнения (1.4) – (1.7).

3) Исходя из метода выплавки слитка, технологических возможностей металлургических печей конкретного производственного предприятия и химической чистоты используемой шихты рассчитывается содержание титана и никеля в сплаве (по шихте).

Например, при выплавке слитков методом ГРЭ + ВДП на оборудовании предприятия ОАО «ВИЛС» (Россия) объемная доля частиц интерметаллида Ti_2Ni достигает 10 ÷ 20 %, а при выплавке слитков методом ВДП на оборудовании предприятия ATI Nitinol™ (США) объемная доля Ti_2Ni составляет 0,5 ÷ 2 %. Следовательно, сплавы с одинаковым содержанием никеля, полученные на этих предприятиях, будут иметь разные характеристические температуры МП. Именно по этой причине диапазон изменения концентрации никеля в сплаве ТН1 производства ВИЛС согласно ТУ I-809-394-84 сдвинут на 0,5 ÷ 1,0 масс. % в сторону снижения концентрации никеля по сравнению с аналогичным американским сплавом Nitinol, соответствующим требованиям ASTM F2063–12. Поэтому расчет концентрации сплава по шихте следует проводить только с учетом опыта выплавки слитков металлургического предприятия. Расчет можно проводить с использованием формул (1.2) и (1.3).

Глава 2. ВЛИЯНИЕ СОДЕРЖАНИЯ НИКЕЛЯ В В2-ФАЗЕ НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ НИКЕЛИДА ТИТАНА

2.1. Введение к главе 2

Высокая чувствительность характеристических температур МП к химическому составу В2-фазы усложняет возможности практического использования сплавов на основе никелида титана, поскольку для обеспечения требуемых характеристик ЭЗФ необходимо осуществлять точный контроль содержания никеля и примесей в полуфабрикатах. В большинстве случаев это технически сложно и экономически затратно, что снижает привлекательность применения таких материалов в технике. С точки зрения организации технологических процессов на производстве наиболее благоприятной была бы ситуация, при которой температуры МП не зависели от химического состава сплава, но это сразу ограничивает области возможного применения материала, так как для различных технических задач конструктору требуются сплавы, способные проявлять ЭЗФ в различных температурных диапазонах. Поэтому более правильным является разработка таких технологий, которые позволяли бы регулировать температуры МП уже после того, как слиток был получен и переработан в полуфабрикат требуемого сортамента (плита, лист, прутки, проволока). В настоящее время наиболее оптимальными и эффективными методами управления свойствами сплавов на основе никелида титана считается термическая и термомеханическая обработки [27, 61, 66, 79].

В зависимости от предназначения, а также от условий нагрева и охлаждения полуфабрикатов термическую обработку сплавов на основе никелида титана можно разделить на следующие виды: отжиг, закалка, старение.

Отжиг предназначен для приведения структуры сплава в равновесное состояние или, по крайней мере, к состоянию максимально приближенному к равновесному. В зависимости от процессов, протекающих в материале, можно выделить следующие разновидности отжига сплавов на основе никелида титана:

- гомогенизационный отжиг, предназначенный для выравнивания химического состава полуфабриката и/или для растворения (полного или частичного) неравновесных интерметаллидных фаз;
- отжиг для снятия внутренних напряжений, которому подвергают полуфабрикаты или готовые изделия после обработки давлением;
- полигонизационный отжиг;
- рекристаллизационный отжиг.

Полигонизационный отжиг и отжиг для снятия внутренних напряжений не требуют применения высоких температур, которые, как правило, не превышают $450\div 500$ °С. Поэтому их обычно проводят в печах с воздушной атмосферой.

Гомогенизационный и рекристаллизационный отжики требуют нагрева до более высоких температур (выше 600 °С), при которых поверхность полуфабриката интенсивно взаимодействует с окружающей атмосферой, что приводит к образованию толстого слоя грубой и рыхлой окалины [80-84], которую впоследствии достаточно сложно удалить с поверхности. Тем не менее, гомогенизационный отжиг обычно проводят в воздушной атмосфере, т.к. он используется для устранения дефектов и неоднородности литой структуры и применяется, как правило, на слитках, которые после термической обработки подвергают механической обработке (обточке) для удаления поверхностных слоев и окалины. В случае рекристаллизационного отжига деформируемых полуфабрикатов или заготовок изделий из сплавов на основе никелида титана по возможности целесообразно использовать вакуумные электропечи.

В сплавах с повышенным содержанием никеля медленное охлаждение полуфабрикатов с печью может приводить к распаду пересыщенного твердого раствора с образованием частиц интерметаллидов, богатых никелем [85, 86]. Стехиометрический состав, морфология и объемная доля этих частиц зависят от химического состава, температуры нагрева и скорости охлаждения сплава. В тех случаях, когда образование таких частиц нежелательно, применяют закалку, которая по сути своей представляет тот же отжиг, при котором благодаря высокой скорости охлаждения сплава процессы диффузионного выделения частиц из В2-фазы протекать не успевают.

Благодаря наличию переменной растворимости никеля в В2-фазе в сплавах с его избыточным содержанием возможно применение термической обработки – старения. Процессы старения могут протекать при нагреве приблизительно до 300÷600 °С как в холоднодеформированных полуфабрикатах (в этом случае одновременно с процессами возврата), так и в отожженных (закаленных) сплавах с рекристаллизованной структурой [87]. Кроме того старение может быть изотермическим, когда его осуществляют при постоянной температуре, либо ступенчатым, когда термическую обработку разделяют на этапы, каждому из которых соответствует своя температура. В последнем случае возможно образование бимодальной структуры [86, 88], характеризующейся различной морфологией частиц интерметаллидов, богатых никелем.

В сочетании с изменением химического состава вариации температурно-временных условий нагрева и охлаждения сплавов с избыточным содержанием никеля определяют разнообразие структур, образующихся в процессе термической обработки. Поскольку функциональные свойства (в первую очередь характеристики ЭЗФ) сплавов на основе никелида титана являются сильно выражено структурно-чувствительными свойствами, то установление закономерностей влияния режимов термической обработки на структуру и комплекс функциональных свойств является весьма актуальной задачей, решению которой посвящен данный и последующие разделы работы.

Исследования проводили на листах (толщиной 1,5 ÷ 3,0 мм), прутках (Ø10 и 15 мм) и проволоке (Ø1,8÷3,5 мм) с различным содержанием титана и никеля в пределах состава сплава ТН1 согласно ТУ 1-809-394-84, табл. 2.1.

При изготовлении листовых полуфабрикатов из сплавов, полученных методом ВДПНЭ, от слитков, имеющих вид «блинов», отрезали боковые грани. Среднюю часть слитков ковали при температуре 950÷980 °С в сутунки (толщиной 10 мм). Сутунки выдерживали при температуре 800±50 °С в течение 30÷40 минут, а затем прокатывали в лист с промежуточными этапами. С уменьшением толщины листа температуру прокатки постепенно снижали до температуры 500÷600°С.

Процесс производства прутков и проволоки из сплавов, полученных методами ВДПНЭ, ВИП и ГРЭ+ВДП, также заключался в чередовании операций термической обработки, обработки давлением (ротационная ковка, волочение) и

обработки поверхности. Волочение проволоки осуществляли на волочильной машине VM3000 при температуре $350\div 400$ °С с шагом $0,1\div 0,15$ мм за один проход. Промежуточную термическую обработку полуфабрикатов проводили в муфельной печи при температуре 700 ± 20 °С в течение 1 часа. В качестве смазки победитовых фильер использовали жидкость АКВАДАГ на основе графита. Готовую проволоку отжигали в бухтах в печи с воздушной атмосферой при температуре $500\div 700$ °С.

Таблица 2.1. – Химический состав исследуемых сплавов на основе никелида титана.

Номер, обозначение плавки	Способ выплавки	Химический состав, % по массе				
		Ni	C	N	O	H
1	ВДПНЭ	54,5	0,007	0,01	0,06	0,003
2		55,1	0,007	0,01	0,07	0,003
3		55,3	0,008	0,02	0,05	0,002
4		55,5	0,007	0,02	0,06	0,004
5		55,8	0,006	0,02	0,07	0,002
6		56,1	0,008	0,01	0,04	0,003
7		56,5	0,006	0,01	0,05	0,002
8		57,0	0,007	0,02	0,03	0,003
23	ВИП	55,7	0,012	0,005	0,010	0,001
24		55,8	0,012	0,006	0,008	0,001
25	ГРЭ + ВДП	53,8	0,018	0,006	0,17	0,0015
26		54,7	0,023	0,005	0,12	0,0017
27		54,8	0,047	0,05	0,13	0,013
28		55,7	0,012	0,009	0,16	0,0011
29		56,0	0,023	0,009	0,16	0,0017
Требование ТУ 1-809-394-84		53,5÷56,5	≤0,1	≤0,05	≤0,2	≤0,13

Обработку поверхности заготовок осуществляли методом щелочного-кислотного травления, согласно которому предварительно нагретые до $300\div 350$ °С полуфабрикаты помещали в ванну с расплавом 4 частей каустической соды NaOH и 1 части азотного натрия NaNO_3 при температуре $430\div 460$ °С, выдерживали в течение 1 часа и промывали водой до полного удаления следов химреактивов. Затем производили травление в водном растворе азотной HNO_3 (25-30%) и плавиковой HF (2-4%) кислот при температуре 20°С в течение 15-20 минут.

Для приготовления образцов от бухты проволоки отрезали заготовки (длиной до 2,5 м) и выпрямляли их в вертикальном положении под нагрузкой прямым прохождением электрического тока (температура нагрева составляла 600-650°C). Затем образцы, вырезанные из заготовок, шлифовали на бесцентровом шлифовальном станке и подвергали термической обработке в печах с воздушной атмосферой или в вакууме при температурах 200-1100°C.

Результаты исследований, которым посвящена эта глава, отражены в работах [89-95].

2.2. Структура и свойства сплавов на основе никелида титана после отжига

Микроструктура полуфабрикатов и их свойства зависят от способа получения слитков сплава. Рассмотрим влияние режимов отжига на структуру и фазовый состав деформированных полуфабрикатов из сплавов, произведенных методами ГРЭ + ВДП (плавки №№ 25 – 29) и ВИП (плавки №23 и №24). Способ плавки в первую очередь сказывается на морфологии частиц интерметаллида Ti_2Ni , образующегося в процессе кристаллизации слитка и всегда присутствующего в структуре сплава. Наиболее благоприятную структуру имеют сплавы, полученные методом ВИП. Полуфабрикаты из слитков, полученных методом ГРЭ + ВДП, характеризуются более грубой морфологией и большей объемной долей частиц Ti_2Ni . В структуре полуфабрикатов кроме крупных частиц Ti_2Ni возможно присутствие дисперсных частиц интерметаллидов, богатых никелем (Ti_3Ni_4 , Ti_2Ni_3 и $TiNi_3$), выделяющихся из матрицы сплава при нагреве в процессе горячей или теплой обработки давлением (ковка, прокатка, прессование, волочение).

При нормальной температуре матрица сплавов представлена В2-фазой и небольшим количеством мартенсита В19' и/или R-фазы. С увеличением содержания никеля в сплаве объемная доля мартенсита уменьшается, а в сплавах с повышенным содержанием никеля (~ 54,8 масс. % Ni и более) мартенсит может вообще отсутствовать. При нагреве сплавов до температуры 50÷60 °C мартенсит в матрице всех исследуемых сплавов полностью исчезает. Если последним этапом технологии получения полуфабриката была теплая деформация со значительной

степенью обжата, то матрица сплава характеризуется высокой плотностью дефектов кристаллической решетки. В противном случае, структура В2-матрицы деформированных полуфабрикатов бывает либо полигонизованной, либо частично рекристаллизованной.

Образцы исследуемых сплавов подвергали отжигу в вакуумной печи при температурах $100 \div 1100$ °С в течение 1 часа, а затем проводили рентгеноструктурные и металлографические исследования, которые позволили выделить три температурных диапазона, в которых происходят разные процессы изменения структуры, а именно:

- 1) ниже 450°С ($T_{\text{отж}} < 0,45 T_{\text{пл}}$),
- 2) от 450 до 550°С ($0,45 T_{\text{пл}} < T_{\text{отж}} < 0,50 T_{\text{пл}}$),
- 3) выше 550°С ($T_{\text{отж}} > 0,50 T_{\text{пл}}$).

При отжиге в интервале температур ниже 450 °С существенных изменений в структуре и свойствах сплавов с относительно низким содержанием никеля в В2-матрице (менее 52,0 ат. %Ni или 57,1 масс. %Ni) не происходит: фазовый состав, содержание никеля в матрице сплава и размеры В2-зерен остаются неизменными. Так, на рис. 2.1, а приведена зависимость периода кристаллической решетки В2-фазы в сплаве Ti – 53,8 масс. %Ni (плавка № 25, содержание никеля в В2-матрице около 51,7 ат. %) от температуры отжига, из которой следует, что вплоть до 450 °С химический состав В2-фазы постоянен и никаких процессов растворения или выделения интерметаллидных частиц в матрице сплава не наблюдается.

Полезную информацию о процессах, происходящих в структуре сплава, могут дать аналогичные зависимости полуширины дифракционного максимума (110) В2-фазы (рис 2.1, б) и отношения интегральной интенсивности линий (110) В2-фазы и ($\bar{1}11$) В19'-фазы (рис 2.1, в). Первая позволяет судить об изменении структурного состояния В2-матрицы, например, о протекании в ней процессов возврата и рекристаллизации. Вторая же позволяет оценить изменение соотношения объемных долей В2-фазы и мартенсита, а также судить о положении температур ВФ (A_k^B и A_n^B) по отношению к температуре, при которой производили рентгеновскую съемку (21 ± 1 °С или 60 ± 5 °С). Эти зависимости также

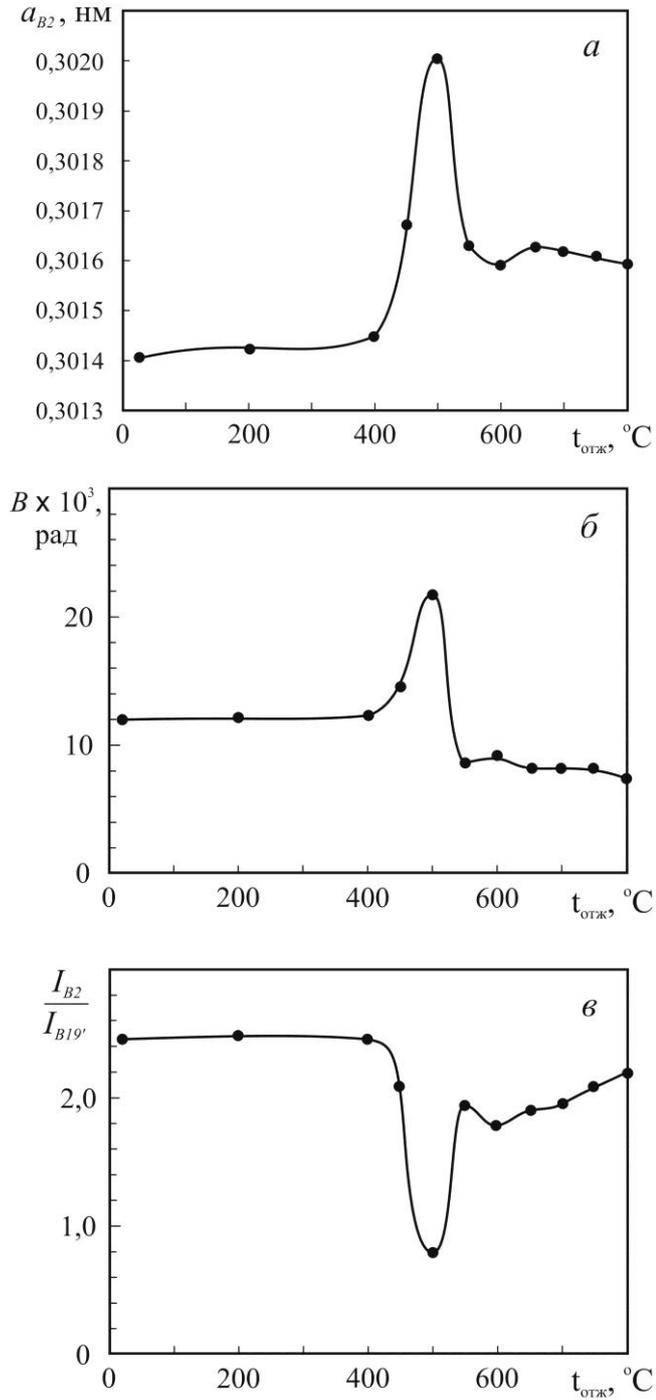


Рисунок 2.1 – Влияние температуры отжига на период кристаллической решетки (*a*) и полуширину дифракционного максимума (110) В2-фазы, а также на отношение интегральной интенсивности линий (110) В2-фазы и $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$ В19'-фазы (*в*) сплава Ti – 53,8 масс. %Ni (плавка № 25).

Температура рентгеновской съемки: *a*, *б* – 60 ± 5 °C, *в* – 21 ± 1 °C.

подтверждают, что при температуре отжига ниже 450 °С никаких изменений в структуре сплава и химическом составе В2-фазы не происходит.

Отжиг при температурах в интервале от 450 до 550 °С, а в сплавах с повышенным содержанием никеля в В2-фазе и при более низких температурах, приводит к выделению частиц интерметаллида Ti_3Ni_4 . В результате В2-фаза обедняется никелем, часть которого «уходит» в интерметаллид Ti_3Ni_4 , о чем свидетельствует увеличение периода кристаллической решетки (см. рис. 2.1, а): как известно [21, 27], уменьшение концентрации никеля в В2-фазе способствует увеличению параметра решетки. Кроме того, развитие процессов распада В2-фазы подтверждает и увеличение полуширины дифракционного максимума линии (110) В2-фазы (см. рис. 2.1, б), т.к. с выделением дисперсных частиц Ti_3Ni_4 на межфазных границах возникают поля упругих напряжений.

Обеднение матрицы сплавов никелем приводит к повышению характеристических температур МП. В итоге в сплавах с пониженным содержанием никеля объемная доля В2-фазы при нормальной температуре существенно уменьшается. Так в структуре сплава $Ti - 53,8$ масс. %Ni, в котором содержание никеля минимально по сравнению с другими сплавами, мартенсит В19' становится доминирующей фазой (см. рис. 2.1, в). В остальных сплавах также формируется двухфазная структура матрицы (В2 + В19'), но с преобладанием В2. При нагреве до 60 °С все сплавы по прежнему переходят в однофазное В2-состояние матрицы.

В результате отжига при температурах выше 550 °С (высокотемпературный отжиг) температуры МП снижаются по сравнению с отжигом при 450 ÷ 550 °С, что связано с уменьшением объемной доли интерметаллидов, богатых никелем. Поэтому при нормальной температуре матрица сплавов представлена в основном В2-фазой, хотя в сплавах с пониженным содержанием никеля в структуре может присутствовать небольшое количество В19'-фазы, а в сплавах с повышенным содержанием никеля – R-фаза. При этом происходит уменьшение полуширины линии (110) В2-фазы (см. рис. 2.1, б).

При высокотемпературном отжиге в В2-фазе сплавов протекают процессы рекристаллизации, полностью устраняются внутренние напряжения, возникшие во время предшествующей обработки давлением в местах скопления дефектов

кристаллической структуры и вокруг частиц интерметаллидных фаз, а также изменяется объемная доля частиц интерметаллидных фаз (Ti_2Ni , Ti_3Ni_4 , Ti_2Ni_3 , и др.). При температурах ниже $600\text{ }^\circ\text{C}$ процессы рекристаллизации и релаксации внутренних напряжений протекают не полно, а микроструктура сплавов не сильно отличается от структуры в исходном состоянии. При дальнейшем повышении температуры отжига процессы образования и роста рекристаллизованных зерен становятся более интенсивными (рис. 2.2).

После рекристаллизационного отжига в сплавах, полученных методом ГРЭ + ВДП, размер зерна В2-фазы меньше, чем в сплавах, полученных методом ВИП (см. рис. 2.2 и таблицу 2.2), в которых при температурах выше $800\text{ }^\circ\text{C}$ рост В2-зерен сильно увеличивается. Медленный рост зерен в сплавах ГРЭ + ВДП связан с большим количеством частиц интерметаллида Ti_2Ni , которые являются эффективным барьером для движения границ рекристаллизованных зерен.

Влияние высокотемпературного отжига на фазовый состав рассматриваемых сплавов может быть достаточно сложным. Особенно это характерно для сплавов, матрица которых обогащена никелем. Отличительной чертой высокотемпературного отжига является то, что при нагреве до $700 \div 900\text{ }^\circ\text{C}$ В2-матрица обогащается никелем из-за растворения в ней частиц интерметаллидов, богатых никелем, что приводит к сильному снижению температур МП. В тоже время высокотемпературный отжиг сплавов позволяет в некоторой степени преобразовать морфологию и изменить объемную долю частиц Ti_2Ni (таблица 2.2). С увеличением температуры отжига размер и объемная доля частиц уменьшается. Было обнаружено, что чем больше в сплаве исходное количество частиц Ti_2Ni , тем сильнее заметно это уменьшение. При этом следует отметить, что фазовый состав и свойства сплавов значительно зависят от объемной доли интерметаллида Ti_2Ni , т.к. она влияет на суммарную концентрацию никеля, содержащегося как в матрице сплава, так и в интерметаллидах, богатых никелем. Чем больше объемная доля Ti_2Ni , тем больше никеля в матрице сплава при том же химическом составе сплава.

Так, образцы сплавов №28 и №29 содержат большое количество никеля и имеют большую объемную долю частиц Ti_2Ni . Отжиг этих сплавов при $700 \div 800\text{ }^\circ\text{C}$ приводит к частичному растворению фазы Ti_2Ni , а при последующем охлаждении в

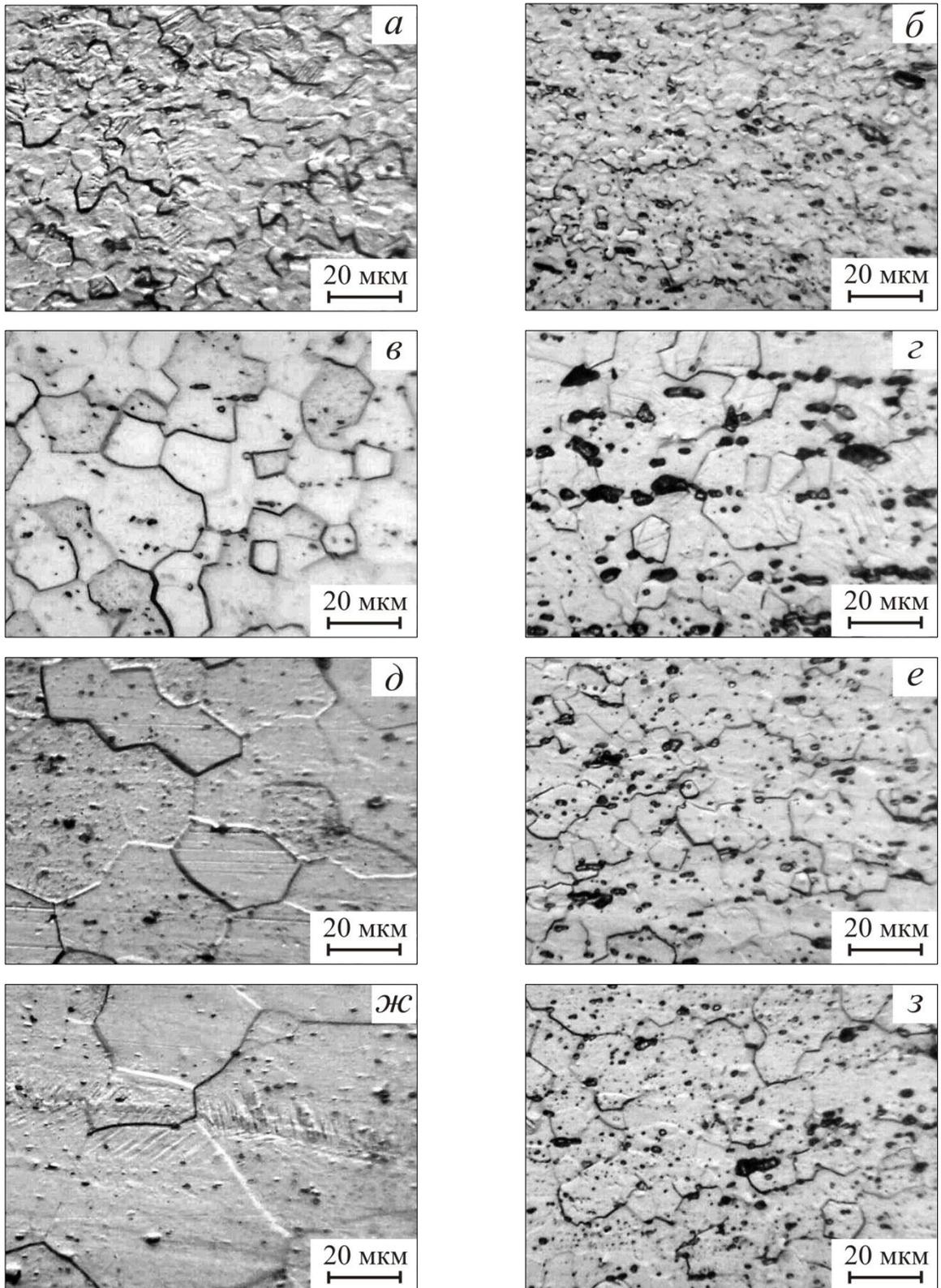


Рисунок 2.2 – Структура сплава № 23, полученного методом ВИП, (а, в, д, ж) и сплава № 27, полученного методом ГРЭ + ВДП, (б, г, е, з):
 а, б – исходное состояние; в, г – отжиг при 700 °С (1 час);
 д, е – отжиг при 800 °С (1 час); ж, з – отжиг при 900 °С (1 час).

Таблица 2.2 – Результаты металлографических исследований образцов из проволоки (\varnothing 1,8 мм) исследуемых сплавов.

№ плавки	Содержание Ni, масс. %	Температура отжига (1 час), °С	Объемная доля Ti_2Ni (α), %	Размер частиц Ti_2Ni , мкм	Размер зерна В2-фазы, мкм
23 (ВИП)	55,7	без отжига	11,0±2,0	3,4±0,5	10,8±4,3
		700	11,0±2,0	3,4±0,6	18±4,5
		800	7,0±1,0	3,1±0,6	26,3±4,3
		900	6,0±1,0	2,7±0,5	46,5±3,9
		1100	4,5±0,4	1,7±0,1	168,0±22,0
24 (ВИП)	55,8	без отжига	7,0±2,0	2,5±0,5	8,1±2,0
		700	7,0±2,0	2,7±0,5	22,9±3,0
		800	6,0±1,0	2,3±0,4	39,1±4,5
		900	5,0±1,0	2,1±0,6	39,9±3,5
		1100	5,0±0,6	1,4±0,1	139,0±14,0
27 (ГРЭ+ВДП)	54,8	без отжига	9,0±1,5	5,5±0,5	5,8±2,7
		700	7,0±1,5	4,5±0,5	8,8±3,3
		800	7,0±1,5	3,8±0,7	11,4±4,0
		900	6,0±1,5	3,9±0,5	15,1±3,8
		1100	4,0±0,7	3,3±0,2	47,0±6,0
29 (ГРЭ+ВДП)	56,0	без отжига	13,0±2,5	6,0±0,8	11,2±3,5
		700	11,0±1,7	6,4±0,7	12,2±3,7
		800	8,0±1,7	6,2±0,7	13,1±4,0
		900	7,0±1,6	4,2±0,5	19,5±3,5
		1100	9,0±1,1	3,4±0,2	39,0±4,4

В2-матрице происходит выделение небольшого количества частиц интерметаллида Ti_3Ni_4 , что хорошо согласуется с результатами работы [85]. В результате В2-матрица немного обогащается титаном, но эффект такого обогащения значительно ниже по сравнению с эффектом обогащения матрицы сплавов никелем при высокотемпературном нагреве из-за растворения в ней фаз Ti_3Ni_4 , Ti_2Ni_3 и $TiNi_3$.

Например, если не брать в расчет частицы интерметаллидов, богатых никелем, считая, что все они растворены, то в исходном состоянии в сплаве Ti – 56,0 масс. % Ni (50,9 ат. % Ni) B2-матрица, из-за присутствия в ней фазы Ti₂Ni, должна была бы содержать 53,3±0,4 ат. % Ni. В результате отжига при 700 °С объемная доля Ti₂Ni немного снижается (см. табл. 2.2) и от этого содержание никеля в B2-фазе должно стать равным 52,9±0,3 ат.% (табл. 2.3). Однако, согласно результатам микрорентгеноспектрального анализа, вследствие выделения при охлаждении от температуры отжига частиц Ti₃Ni₄, B2-матрица дополнительно обогащается титаном до состава около 52,7±0,1 ат. % Ni. Такая концентрация никеля в B2-фазе соответствует уровню температур МП, лежащих ниже 0 °С.

Таблица 2.3 – Расчетное содержание никеля в B2-фазе и характеристические температуры МП (определенные методом ДСК) исследуемых сплавов, отожженных при 700 °С в течение 1 часа.

№ плавки	Содержание Ni, масс. %	Объемная доля Ti ₂ Ni, %	Содержание Ni в B2-фазе с учетом объемной доли Ti ₂ Ni		Температуры мартенситного превращения, °С			
			масс. %	ат. %	M _H	M _K	A _H	A _K
23	55,7	11	57,6	52,5	-45	-60	-30	-12
24	55,8	7	57,0	51,9	0	-8	4	20
25	53,8	18	56,7	51,7	2	-9	11	25
26	54,7	15	57,2	52,2	-5	-15	5	15
27	54,8	14	57,1	52,1	–	–	11	18
28	55,7	20	59,4	54,4	-70	-95	-55	-40
29	56,0	11	57,9	52,9	-60	-80	-50	-30
30	54,5*	12	56,4	51,4	-10	-29	20	47

Примечание: * – сплав получен методом ВДПНЭ (подробно рассмотрен в Главе 3).

После отжига при 900 °С частиц, богатых никелем, в структуре сплавов №28 и №29 обнаружено не было. В отожженных при 700÷900 °С образцах сплавов №№ 23 и 24 (метод плавки – ВИП) частицы Ti₃Ni₄ также не обнаружены, что, по-видимому, связано с меньшим содержанием никеля в матрице по сравнению со сплавами №28 и №29. Сплавы №№ 25 – 27 по структуре и свойствам занимают

промежуточное положение между сплавами №№ 23 и 24 и сплавами №№ 28 и 29 (см. табл. 2.3).

Растворение при высокотемпературном отжиге частиц, богатых никелем, оказывает большее влияние на содержание никеля в В2-фазе по сравнению с небольшим растворением фазы Ti_2Ni . В целом высокотемпературная термическая обработка при температурах $700 \div 1100$ °С приводит к тому, что матрица сплава насыщается никелем так, что характеристические температуры МП в сплавах находятся вблизи или ниже нормальной температуры (20 °С). В сплавах с повышенным содержанием никеля ($55,7 \div 56,0$ масс. % Ni) и высокой объемной долей частиц Ti_2Ni температуры МП располагаются в отрицательной области температур (см. таблицу 2.3).

Количество частиц интерметаллидов, богатых никелем, выделяющихся (или растворяющихся) [27] при высокотемпературном отжиге зависит не только от химического состава сплава и температуры нагрева, но и от скорости охлаждения после изотермической выдержки, т.к. эти частицы могут выделяться и при охлаждении от температуры отжига [85]. Очевидно, чем выше скорость охлаждения, тем меньше таких частиц успевают выделиться из матрицы сплава во время его охлаждения. Если при охлаждении сплава диффузионные процессы выделения частиц не успевают протекать, то такой отжиг можно классифицировать, как закалку.

В описанных выше случаях при высокотемпературной термической обработке охлаждение сплава осуществляли вместе с вакуумной печью при скорости охлаждения $V_{охл} = 0,4$ °С/с, когда в матрице могли успеть выделиться новые частицы фазы Ti_3Ni_4 , объемная доля которых зависит от концентрации никеля в сплаве. Увеличение скорости охлаждения должно подавлять процессы выделения частиц Ti_3Ni_4 . На рис. 2.3 показана зависимость параметра решетки В2-фазы сплава $Ti - 53,8$ масс. % Ni (плавка № 25) от скорости охлаждения ($V_{охл}$) после высокотемпературного отжига. Для установления этой зависимости образцы отжигали при температуре 700 °С, в течении 1 часа в муфельной электропечи с воздушной атмосферой, а затем охлаждали их с разной скоростью: с печью ($V_{охл} = 0,03$ °С/с), на воздухе ($V_{охл} = 4$ °С/с), в воде ($V_{охл} = 150$ °С/с) и в 10% растворе NaCl ($V_{охл} = 300$ °С/с).

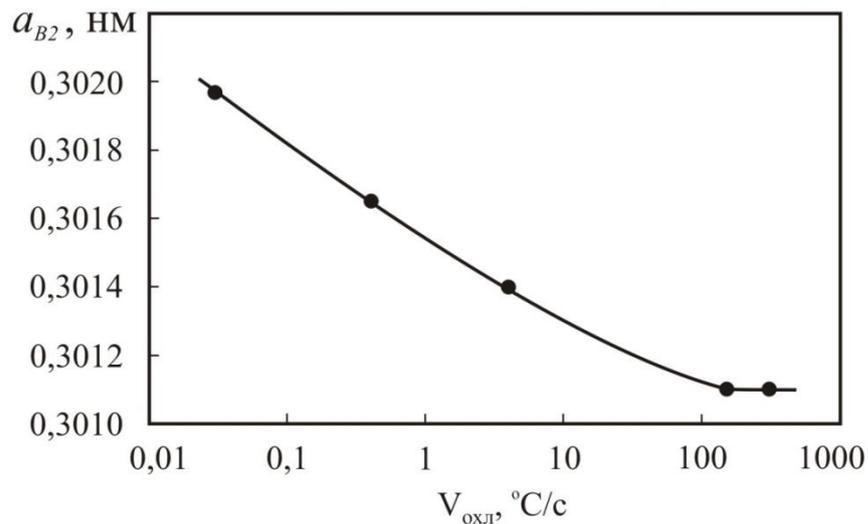


Рисунок 2.3 – Влияние скорости охлаждения на период кристаллической решетки B2-фазы сплава Ti – 53,8 масс. % Ni (плавка № 25) после отжига при 700 °C (1 час).
Температура рентгеновской съемки: 60±5 °C.

Измерение периода решетки позволяет делать выводы о процессах выделения дисперсных частиц интерметаллидных фаз типа Ti_xNi_y (при $y > x$). Выделение частиц, богатых никелем, приводит к увеличению периода B2-решетки. Так из полученной зависимости следует, что при охлаждении с муфельной печью B2-фаза значительно обогащается титаном, т.е. происходит выделение частиц интерметаллидов, богатых никелем. При охлаждении в вакуумной электропечи ($V_{охл} = 0,4$ °C/с) и при охлаждении на воздухе период решетки уменьшается, следовательно количество выделившихся частиц интерметаллидов типа Ti_xNi_y снижается. При охлаждении в воде и в соляном растворе выделение интерметаллида подавляется практически полностью, о чем свидетельствуют самые низкие значения периода решетки. Таким образом, для проведения закалки образцы исследуемых сплавов следует охлаждать в воде.

От соотношения между характеристическими температурами МП и температурой, при которой проводятся испытания, зависит механическое и термомеханическое поведение сплавов. Для описания этого поведения можно воспользоваться следующими характеристиками (рис. 2.4):

- температуры начала и конца восстановления формы (A_n^B и A_k^B);
- напряжение мартенситного сдвига (σ_m), которое на кривой деформации материала ($\sigma - \epsilon$) отвечает переходу от упругой области к области мартенситных

превращений под напряжением. Эту величину можно измерить, например, по методикам определения предела пропорциональности ($\sigma_{пл}$) или условного предела текучести ($\sigma_{0,2}$) для конструкционных материалов;

- величина деформации, которая исчезает после прекращения действия внешних сил и которую можно условно назвать деформацией, механически обратимой при разгрузке (ϵ_p). Эта деформация для материалов, обладающих ЭЗФ и СУ, должна включать в себя две компоненты: классическую упругую деформацию (ϵ_y), подчиняющуюся закону Гука, и сверхупругую деформацию (ϵ_{cy}), связанную с мартенситным превращением под напряжением: $\epsilon_p = \epsilon_y + \epsilon_{cy}$.

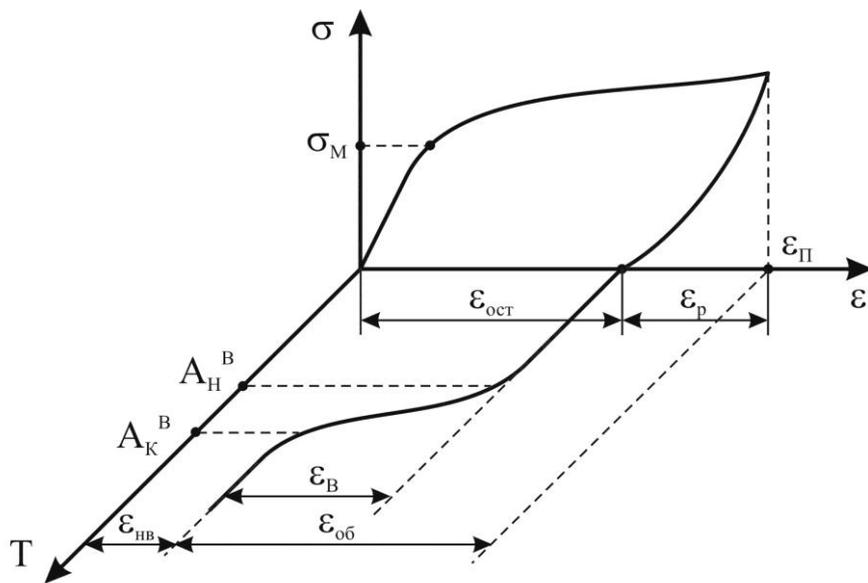


Рисунок 2.4 – Характеристики, описывающие термомеханическое поведение материалов с ЭЗФ и СУ при испытании образцов на растяжение, сжатие и изгиб.

- обратимая деформация ($\epsilon_{об}$), равная сумме деформации, восстановленной при разгрузке (ϵ_p), и деформации, восстановленной при последующем нагреве в свободном состоянии (ϵ_B). Таким образом, деформация ϵ_p является составной частью обратимой деформации $\epsilon_{об}$, а в случае абсолютно упругих (сверхупругих) тел равна ей. В отсутствие невосстановленной деформации ($\epsilon_{нв}$) величина $\epsilon_{об}$ равна полной деформации ($\epsilon_{п}$), которой подвергался образец во время испытаний. Если сплав находится не в сверхупругом состоянии, например, когда температура деформации ($T_{деф}$) ниже температуры M_K , то полная деформация состоит из деформации ϵ_p и остаточной деформации ($\epsilon_{ост}$), сохраняющейся после устранения

внешней нагрузки. Остаточная деформация может быть частично или полностью возвращена при последующем нагреве.

Более подробно деформационные и силовые характеристики материалов с ЭЗФ и СУ будут обсуждены в следующей главе.

При нормальной температуре (20 °С) образцы исследуемых сплавов в исходном состоянии (состоянии поставки) и после высокотемпературного отжига проявляют сверхупругие свойства. Однако, кривые деформации, полученные при испытании образцов на изгиб, у сплавов разных плавов сильно отличаются друг от друга, рис. 2.5. Поскольку образцы сплавов Ti – 55,7 масс. % Ni (плавка № 28) и Ti – 56,0 масс. % Ni (плавка №29) после отжига имеют самые низкие температуры МП, то при нормальной температуре напряжения мартенситного сдвига в них максимальны. У отожженных образцов сплава №28 величина σ_m составляет 1100 ± 50 МПа, а у сплава №29 – $\sigma_m = 1100 \pm 30$ МПа. После деформации изгибом на 4÷6% отожженные образцы этих сплавов почти полностью восстанавливают исходную форму сразу после устранения внешней нагрузки.

Сплавы Ti – 55,7 масс. % Ni (плавка № 23) и Ti – 55,8 масс. % Ni (плавка № 24) занимают промежуточное положение по уровню напряжений МП. У этих сплавов, как и у сплава Ti – 56,0 масс. % Ni, напряжение мартенситного сдвига незначительно изменяется от режима высокотемпературного отжига, и составляет $\sigma_m = 940 \pm 20$ МПа и $\sigma_m = 680 \pm 20$ МПа, соответственно. В тоже время при изгибе на 6% у этих образцов появляется остаточная деформация (~1%), которая при последующем нагреве может быть полностью восстановлена. Таким образом, эти сплавы обладают более низкими сверхупругими характеристиками, по сравнению со сплавом Ti – 56,0 масс. % Ni.

Сплавы №№ 25 – 27 в отожженном состоянии имеют самые низкие значения напряжения мартенситного сдвига σ_m . Например, у сплава Ti – 54,8 масс. % Ni (плавка № 27) величина $\sigma_m = 450 \pm 20$ МПа. Поскольку характеристические температуры МП у этого сплава наиболее близки к температуре испытаний, то ширина гистерезиса, т.е. разница между напряжениями сдвига прямого (при нагружении) и обратного (при разгрузке) МП, шире, чем у сплавов с повышенным содержанием никеля. При этом все образцы этого сплава полностью восстанавливают деформацию изгибом, равную 6%, после их разгрузки.

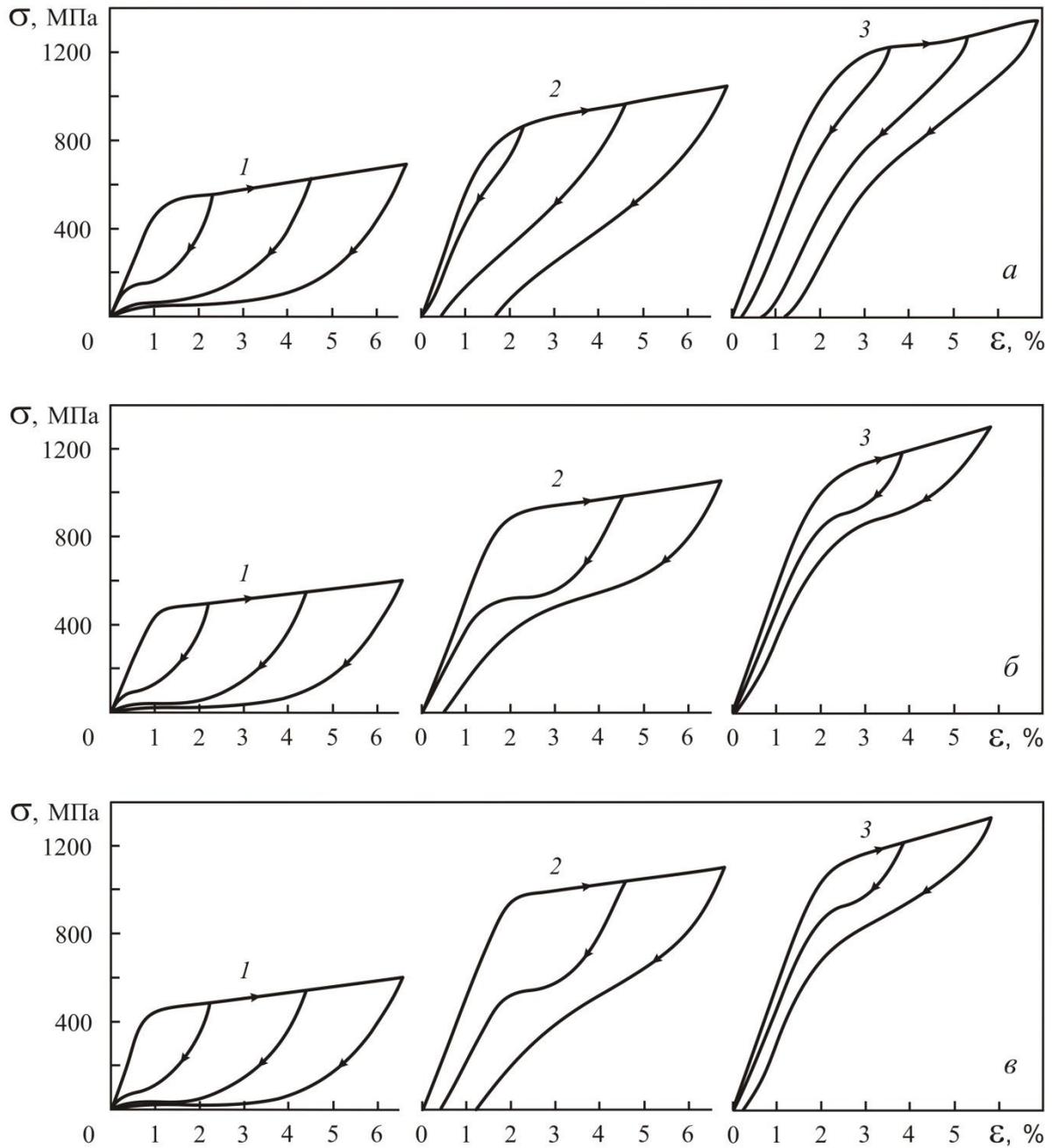


Рисунок 2.5 – Кривые деформации сплавов на основе никелида титана, полученные при испытании проволоочных образцов на трехточечный изгиб при 20 °С

(*a* – в исходном состоянии, *б* – после отжига 700 °С, 1 час,

в – после отжига 900 °С, 1 час):

1 – Ti – 54,8 масс. % Ni, плавка № 27,

2 – Ti – 55,7 масс. % Ni, плавка № 23

3 – Ti – 56,0 масс. % Ni, плавка №29.

Рассмотрим термомеханическое поведение отожженных при различных температурах листовых образцов из сплавов №№ 2 – 8, полученных методом ВДПНЭ, с концентрацией никеля от 55,1 до 57,0 масс. %. После прокатки сплавы с содержанием 55,1 ÷ 55,3 масс. % Ni при нормальной температуре имеют структуру мартенсита B19'. Сплавы с повышенным содержанием никеля (55,5 ÷ 55,8 % Ni) содержат фазы B2 и B19', а матрица сплавов 56,1 ÷ 57,0 масс. % Ni представлена B2-фазой. Кроме того, в сплавах 56,1 и 57,0 масс. % Ni рентгеноструктурный анализ подтвердил присутствие соединения Ti_3Ni_4 , объемная доля которого возрастает с увеличением концентрации никеля.

Листовые образцы отжигали в вакуумной печи в течение одного часа при температурах от 350 до 900 °С. После термической обработки образцы были подвергнуты деформации изгибом на 7,5 %, с последующим определением механически обратимой (ϵ_p) и остаточной ($\epsilon_{ост}$) деформаций, и нагреву до температуры 150 °С, с определением температур начала (A_n^B) и конца (A_k^B) ВФ и невозстановленной деформации ($\epsilon_{нв}$), таблица 2.4. Образцы деформировали в интервале температур от -40 до +25 °С. Следует отметить, что температура деформации образцов является важным фактором, оказывающим влияние на дальнейшее термомеханическое поведение сплавов. В том случае, если температура деформации сплава близка к температуре A_k или выше, то сплав проявляет сверхупругие свойства. Этому состоянию сплава соответствуют большие значения величины ϵ_p и малые $\epsilon_{ост}$. Для реализации ЭЗФ температуру деформации следует выбирать ниже температуры A_n . Поэтому, во время испытаний, температуру деформации образцов выбирали исходя из их способности накапливать остаточную деформацию, восстанавливаемую при последующем нагреве. Так, образцы из сплавов с содержанием никеля от 55,1 до 55,5 масс. % способны накапливать при нормальной температуре значительную остаточную деформацию (5 ÷ 7%), а величина механически обратимой деформации (ϵ_p) у этих образцов равна 0,5 ÷ 2,5 %. Сплавы с более высоким содержанием никеля (особенно после высокотемпературных режимов отжига) при нормальной температуре частично или полностью проявляют сверхупругие свойства. Поэтому, для определения температур A_n^B и A_k^B , образцы из этих сплавов деформировали при более низких температурах.

Таблица 2.4 – Свойства ЭЗФ сплавов на основе никелида титана, полученных методом ВДПНЭ, после отжига (образцы деформировали изгибом на 7,5 %).

Содержание никеля, масс. %	Температура отжига, °С	A_{H}^{B} , °С	A_{K}^{B} , °С	ϵ_{p} , %	$\epsilon_{\text{ост}}$, %	$\epsilon_{\text{об}}$, %	$\epsilon_{\text{нв}}$, %
55,1	без отжига	85	90	2,0	5,5	5,3	2,2
	350	87	92	1,5	6,0	5,3	2,2
	550	93	96	0,2	7,3	4,4	3,1
	700	105	112	1,8	5,7	4,4	3,1
	900	88	93	0,5	7,0	3,9	3,6
55,3	без отжига	78	83	1,1	6,4	4,7	2,8
	350	78	83	1,0	6,5	5,7	1,8
	550	82	85	0,7	6,8	4,6	2,9
	700	96	102	1,1	6,4	4,6	2,9
	900	77	82	0,8	6,7	4,7	2,8
55,5	без отжига	61	66	2,0	5,5	6,3	1,2
	350	62	67	1,7	5,8	6,9	0,6
	550	66	71	1,3	6,2	7,5	0
	700	70	75	2,5	5,0	7,1	0,4
	900	49	58	1,3	6,2	6,7	0,8
55,8	без отжига	51	57	2,8	4,7	7,4	0,1
	350	54	63	2,0	5,5	7,4	0,1
	550	58	67	1,5	6,0	7,3	0,2
	700	47	52	2,1	5,4	6,9	0,6
	900	44	49	3,4	4,1	5,8	1,7
56,1	без отжига	37	44	3,2	4,3	7,3	0,2
	350	37	43	2,2	5,3	7,0	0,5
	550	32	35	2,1	5,4	6,8	0,7
	700	10	16	2,1	5,4	5,6	1,9
	900	4	9	2,1	5,4	3,7	3,8
57,0	без отжига	22	28	4,5	3,0	6,9	0,6
	350	21	26	4,5	3,0	6,8	0,7
	550	12	17	4,3	3,2	6,9	0,6
	700	-3	3	2,6	4,9	6,1	1,4
	900	-45	-40	7,0	0,5	7,1	0,4

По-видимому, в сплавах, содержащих менее 56,1 масс. % Ni выделения и растворения в В2-фазе частиц Ti_3Ni_4 не происходит, а наблюдаемое у отожженных образцов этих сплавов небольшое изменение температур ВФ (на $10\div 25^\circ$) связано с протеканием процессов полигонизации и рекристаллизации. В сплавах, богатых

никелем (свыше 55,8 масс. %), во время обработки давлением при температурах $550 \div 400$ °С происходит выделение частиц интерметаллида Ti_3Ni_4 . Поэтому при высокотемпературном отжиге из-за растворения частиц Ti_3Ni_4 температуры A_n^B и A_k^B значительно снижаются. Причем, чем выше содержание никеля в сплаве, тем значительней уменьшение A_n^B и A_k^B . Например, для сплава 57,0 масс. % Ni снижение температур восстановления формы после отжига при 900 °С приводит к тому, что, даже при охлаждении до -40 °С сплав остается сверхупругим ($\epsilon_p = 7$ %).

С точки зрения полноты восстановления наведенной деформации (ϵ_n) наилучшие свойства ЭЗФ проявляют сплавы с концентрацией $55,5 \div 57,0$ масс. % Ni.

2.3. Структура и свойства сплавов на основе никелида титана после изотермического старения

Сплавы на основе никелида титана характеризуются сильной зависимостью функциональных свойств от химического состава, благодаря чему возможно получение композиций с разными характеристическими температурами МП. Однако одинаковый химический состав не всегда гарантирует одинаковые температуры МП и свойства ЭЗФ материала. Температуры МП у сплавов с одинаковым составом могут колебаться в пределах нескольких десятков градусов. Причиной этому являются процессы, приводящие к изменению фазового состава и структуры сплавов. Поэтому чтобы минимизировать влияние технологических процессов производства, сплавы после обработки давлением целесообразно подвергать отжигу при температуре $700 \div 900$ °С (в течение 1 часа), который позволяет получить рекристаллизованную структуру В2-фазы и растворить богатые никелем интерметаллиды, выделившихся на предыдущих этапах получения полуфабрикатов. Поскольку при таком отжиге объемная доля интерметаллида Ti_2Ni изменяется не сильно, то при выборе материала с требуемыми температурами МП необходимо учитывать не только содержание никеля в сплаве, но и количество упомянутой выше фазы.

При последующей термической обработке – старении – происходит выделение интерметаллидов, богатых никелем, и, как следствие, изменение состава

В2-фазы. По чувствительности к термической обработке сплавы на основе никелида титана можно разделить на две группы: 1) сплавы с низким содержанием никеля в В2-фазе, в которых не происходят процессы старения, и 2) сплавы, в которых возможно растворение и выделение частиц интерметаллидов, богатых никелем. Считается, что границей между этими группами сплавов является концентрация $50,4 \div 50,5$ ат. % ($55,5 \div 55,6$ масс. %) Ni [60]. Однако по нашим данным эта критическая концентрация должна смещаться в область более высокого содержания никеля.

Согласно рентгеноструктурным исследованиям старение при температурах до 550 °С приводит к выделению частиц интерметаллида Ti_3Ni_4 , а при $550 \div 600$ °С – частиц Ti_2Ni_3 . При этом в сплавах с меньшим содержанием никеля и малой объемной долей Ti_2Ni при старении выделяется меньшая объемная доля богатого никелем интерметаллида, чем в сплавах с большим содержанием никеля и большей объемной долей Ti_2Ni .

Об объемной доле интерметаллидов, выделяющихся при старении, можно судить по изменению температур ВФ, которые за счет обеднения матрицы сплавов никелем должны повышаться. Для наглядности проиллюстрируем это на примере сплава Ti – 55,7 масс.% Ni (плавка № 28). Кроме частиц Ti_2Ni сплав содержит частицы интерметаллида Ti_3Ni_4 , которые при отжиге при 700 °С в течение 1 часа полностью растворяются в В2-матрице. Однако при последующем охлаждении с вакуумной печью (со скоростью $0,4$ °С/с) небольшое количество этих частиц вновь успевает выделиться. В результате отожженные образцы из сплава Ti – 55,7 масс.% Ni после деформации кручением (полная деформация $\gamma_{II} = 8$ %) при температуре -65 °С восстанавливают свою форму в интервале температур от -42 до -22 °С. В процессе старения при температурах от 350 до 550 °С (в течение 1 часа) в В2-фазе выделяются новые частицы интерметаллида Ti_3Ni_4 , что приводит к закономерному повышению температур ВФ (рис. 2.6 и 2.7). Наиболее интенсивный рост температур A_n^B и A_k^B наблюдается при старении в интервале температур от 400 до 500 °С. При более высоких температурах старения объемная доля частиц интерметаллидов значительно уменьшается в соответствии с повышением растворимости никеля в В2-фазе, а температуры ВФ снижаются.

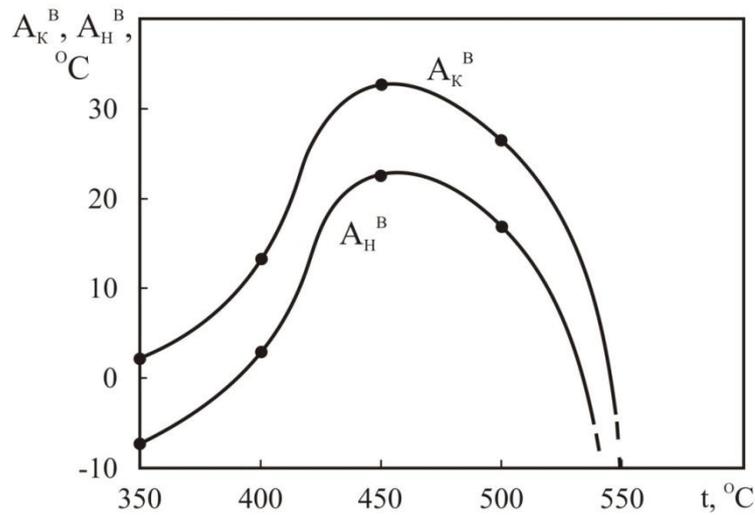


Рисунок 2.6 – Влияние температуры старения (1 час) на температуры восстановления формы сплава Ti – 55,7 масс.% Ni (плавка № 28). Образцы деформировали кручением ($\gamma_{II} = 8\%$) при температурах от -65 до $+2^\circ\text{C}$ и нагревали до 100°C .

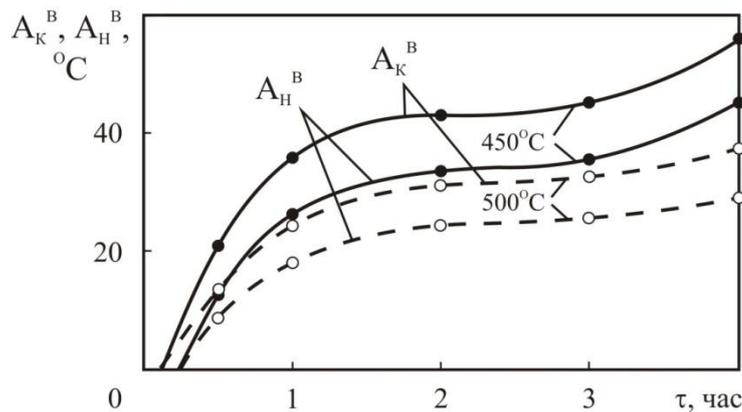


Рисунок 2.7 – Влияние длительности старения при 450 и 500°C (после отжига при 700°C , 1 час) на температуры ВФ сплава Ti – 55,7 масс.% Ni (плавка № 28).

На повышение характеристических температур МП может оказывать влияние не только сам факт выделения частиц интерметаллида Ti_3Ni_4 , приводящего к обеднению матрицы никелем, но и то, что на начальных этапах старения происходит образование дисперсных когерентных частиц, вокруг которых образуются поля упругих напряжений, дополнительно стимулирующие образование мартенсита. Поэтому кривые зависимости температур ВФ от длительности старения (см. рис. 2.7) можно разделить на два участка. На первом участке, соответствующем длительности старения, приблизительно, до 1 часа, скорость изменения температур ВФ значительно больше, чем на втором.

Таким образом, изменяя температурно-временные режимы старения, можно управлять температурами ВФ в достаточно широком интервале [95], величина которого так же зависит и от химического состава сплава и объемной доли Ti_2Ni . Минимальные значения температур A_H^B и A_K^B достигаются после высокотемпературного отжига или закалки, а верхний предел температур ВФ зависит от количества выделившихся при старении частиц интерметаллидов Ti_3Ni_4 и Ti_2Ni_3 .

Для исследования структуры сплавов на основе никелида титана плавов №№ 23, 24, 26 и 28 в состаренном состоянии были применены методы просвечивающей электронной микроскопии. Для этого проволочные образцы подвергали прокатке при температурах $500 \div 600$ °С до получения фольги толщиной 0,5 мм. После этого проводили закалку в воду от температуры нагрева $800 \div 820$ °С с последующим старением при температурах 450, 500 и 550°С.

В закаленном состоянии матрица сплавов плавов №№ 23 – 28 представлена В2-фазой (рис. 2.8). Следов присутствия в матрице сплавов частиц интерметаллидов, богатых никелем, после закалки обнаружено не было.

При анализе структуры методами электронной микроскопии наблюдается различная стабильность (устойчивость) кристаллической решетки В2-фазы в зависимости от характеристических температур МП. Так после закалки в сплавах с высоким содержанием никеля и высокой объемной долей частиц Ti_2Ni (например, плавка №28) характеристические температуры МП расположены глубоко в отрицательной области температур. При этом температура конца обратного МП (A_K) в таких сплавах, как правило, не превышает -30 °С. Поэтому В2-фаза при нормальной температуре находится в стабильном состоянии, а на элетронограммах этих сплавов наблюдаются четкие рефлексy, характерные для данного типа решетки (см. рис. 2.8, *d*, *e*). В сплавах с пониженным содержанием никеля и/или с меньшей объемной долей Ti_2Ni (например, плавки №№ 24 и 26) характеристические температуры обратного МП расположены в положительной области температур. При этом температура A_K у таких сплавов, как правило, лежит в интервале $0 \div 20$ °С. В этом случае при нормальной температуре В2-фаза находится в предмартенситном состоянии [20, 96], что подтверждается появлением на электронограммах сплошных диффузных тяжей, проходящих через рефлексy

В2-фазы (см. рис. 2.8, *a – z*). Появление диффузного рассеяния электронов указывает на неустойчивость В2-решетки. Нестабильность В2-решетки и обусловленные этой нестабильностью диффузные тьжи, наблюдаемые на микродифрактограммах, могут также быть усилены действием полей упругих напряжений, возникающих вокруг дислокаций и их скоплений [97, 98], присутствующих в структуре.

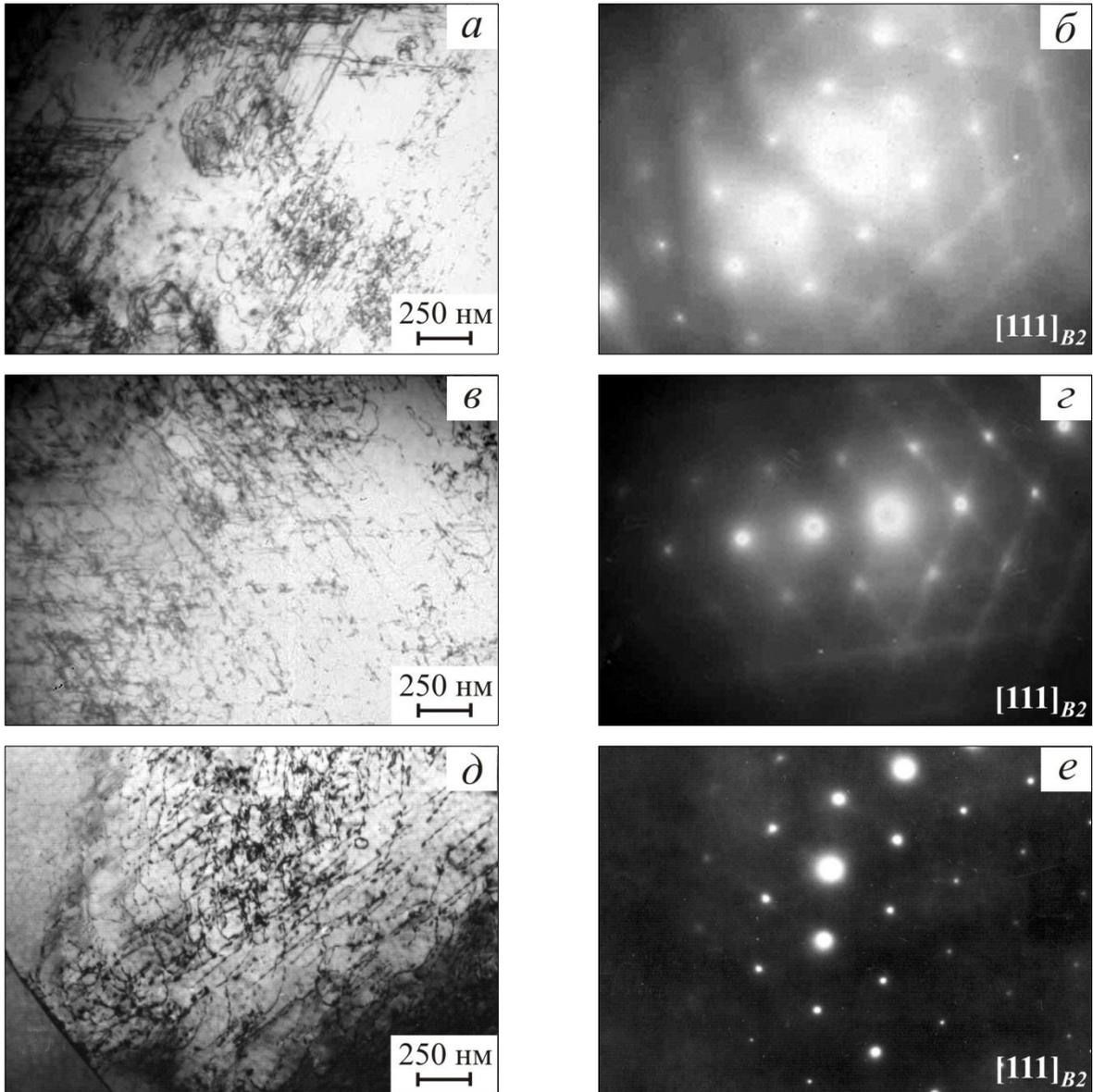


Рисунок 2.8 – Микроструктура сплавов на основе никелида титана после закалки (800 °С, 1 час): *a, б* – Ti-55,7 масс. %Ni (плавка №23, ВИП), *в, z* – Ti-54,7 масс. %Ni (плавка №26, ГРЭ + ВДП), *д, e* – Ti-55,7 масс. %Ni (плавка №28, ГРЭ + ВДП); *a, в, д* – светлопольные изображения, *б, z, e* – электронограммы с *a, в, д*.

В результате старения происходит распад В2-фазы с выделением дисперсных частиц, богатых никелем. В зависимости от температуры и времени нагрева стадийность распада В2-матрицы может быть различной, но в общем случае последовательность выделения дисперсных частиц по мере роста температуры и/или времени старения можно представить в виде схемы, показанной на рис. 2.9 [20, 27, 60, 99].

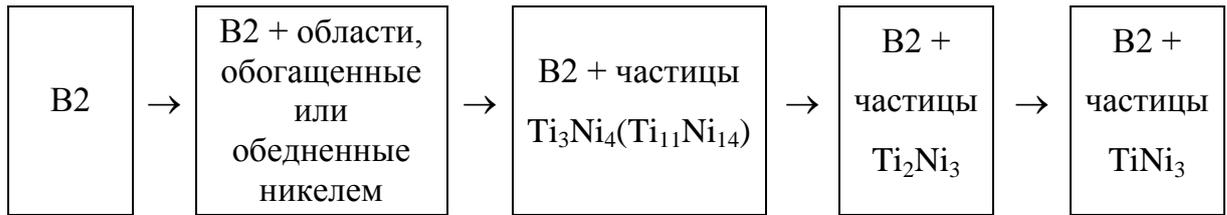


Рисунок 2.9 – Последовательность распада В2-фазы при старении в сплавах на основе никелида титана с повышенным содержанием никеля.

В настоящее время механизмы начальных этапов распада В2-фазы с образованием дисперсных частиц Ti_xNi_y (при $y > x$) в сплавах на основе никелида титана до конца не изучены. Этому процессу должно предшествовать перераспределение компонентов сплава, развитие химической микронеоднородности и, как следствие, образование микрообъемов с пониженным и повышенным содержанием никеля. В последних создаются благоприятные условия для образования зародыша новой фазы. По мнению академика Ильина А.А. [60] при фазовых превращениях I рода (как бездиффузионных, так и диффузионных) зародыши новой фазы критического размера должны образовываться по сдвиговому механизму. Поэтому логично предположить, что зародыши интерметаллидных частиц Ti_3Ni_4 также могут образовываться в В2-фазе по сдвиговому механизму на флуктуациях химического состава в областях, обогащенных никелем. При этом местами с наиболее благоприятными условиями для такого зарождения могут служить дислокации и их скопления. Дальнейший рост частиц будет определяться диффузионными механизмами. Скорость зарождения и роста частиц зависит от температуры нагрева и количества избыточного никеля, содержащегося в В2-матрице после закалки. Известно [20, 27, 60], что наиболее интенсивно процессы старения протекают в сплавах с

содержанием никеля более 51 ат. % (56 масс. %) в интервале температур $400 \div 550$ °С, когда распад В2-фазы происходит с образованием частиц интерметаллида Ti_3Ni_4 ($Ti_{11}Ni_{14}$). В таких сплавах выделение частиц Ti_3Ni_4 ($Ti_{11}Ni_{14}$) происходит в течение $0,5 \div 2$ часов. В случае сплавов с пониженным содержанием никеля скорость выделения дисперсных частиц замедляется, поэтому продолжительность изотермического распада при температурах $400 \div 550$ °С может достигать десятков часов. Так, например, на рис. 2.10 приведена структура сплава Ti – 54,8 масс. % Ni (плавка № 27) после старения при температуре 450 °С в течение 20 часов. На светлопольных изображениях (см. рис. 2.10, б и в) хорошо видны равномерно распределенные по телу В2-зерен частицы Ti_3Ni_4 , имеющие линзовидную форму.

Выделение частиц Ti_3Ni_4 приводит к двум важным последствиям: во-первых, это приводит к обеднению матрицы никелем, о чем уже многократно упоминалось выше, и, во-вторых, это приводит к возникновению в матрице на межфазной границе полей упругих напряжений [100]. В свою очередь поля напряжений стимулируют (В2 → R)-фазовое превращение – на поверхности частиц Ti_3Ni_4 происходит образование зародышей R-фазы, поскольку фазы R и Ti_3Ni_4 имеют схожее кристаллическое строение с ромбоэдрической (тригональной) решеткой [101-106]. Поэтому на микродифрактограммах кроме рефлексов отражений, характерных для В2-фазы, наблюдаются слабые рефлексы типа $1/3 \langle 111 \rangle^*$, $1/3 \langle 112 \rangle^*$ и $1/3 \langle 110 \rangle^*$, характерные для R-фазы, и очень слабые рефлексы типа $1/7 \langle 321 \rangle^*$, характерные для частиц Ti_3Ni_4 [107-109]. Пример расшифровки микродифрактограммы для сплава Ti – 54,8 масс. % Ni, подвергнутого старению, приведен на рис. 2.10, д.

Структура матрицы сплавов с относительно низким исходным содержанием никеля в В2-фазе (сплавы №24 и №26) после старения при 450 °С в течение 1 часа существенно не изменяется по сравнению с закаленным состоянием – характер дислокационной структуры остается прежним, а частицы избыточных фаз не обнаружены (рис. 2.11), т.к. их размеры и/или объемная доля не велики. На электроннограммах по-прежнему присутствуют диффузные тьжи, свидетельствующие о нестабильности В2-фазы.

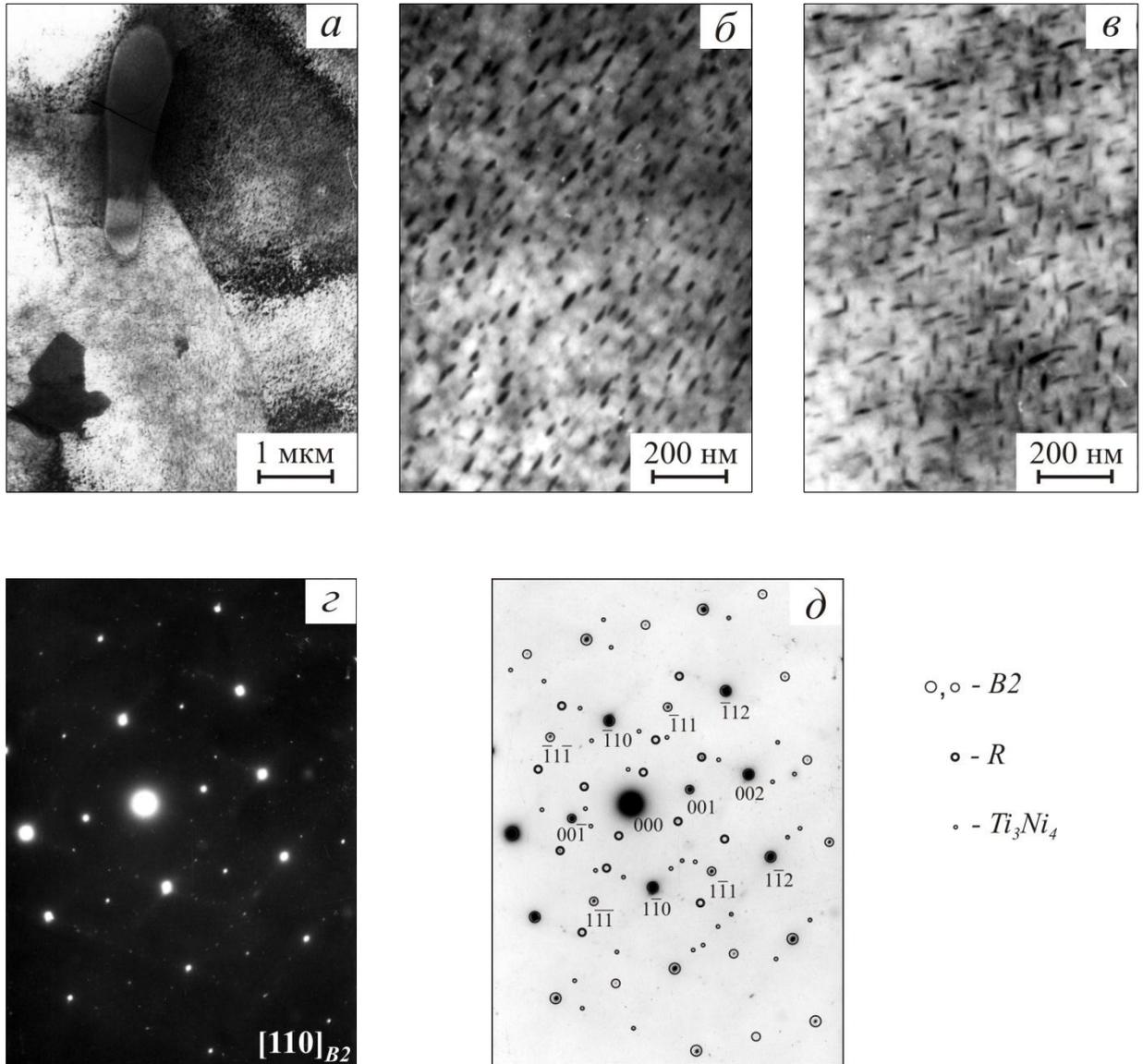


Рисунок 2.10 – Структура сплава Ti – 54,8 масс. % Ni (плавка № 27) после старения при температуре 450 °С в течении 20 часов: *a*, *б*, *в* – светопольные изображения; *г* – электронограмма с *a*; *д* – расшифровка электронограммы.

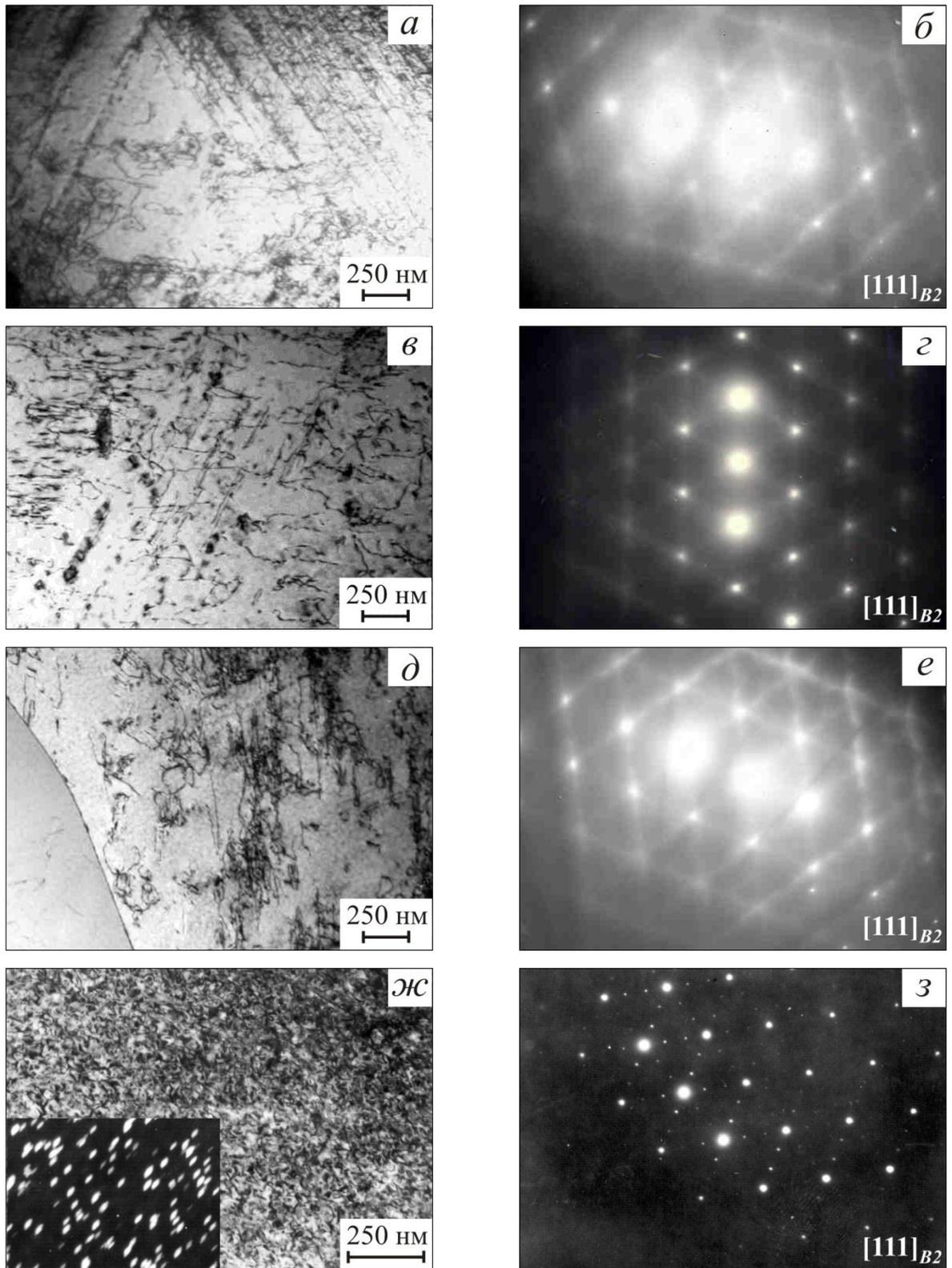


Рисунок 2.11 – Структура сплавов после закалки и старения при 450 °С (1 час):
a, б – Ti-55,7 масс. %Ni (плавка №23), *в, з* – Ti-55,8 масс. %Ni (плавка №24),
д, е – Ti-54,7 масс. %Ni (плавка №26), *ж, з* – Ti-55,7 масс. %Ni (плавка №28);
a, в, д, ж – светлопольные изображения, *б, з, е, з* – электронограммы с *a, в, д, ж*.

О протекании в образцах этих сплавов процессов старения можно судить по тому, что в результате термической обработки образцов при 450 °С (1 час) температуры восстановления формы (A_n^B и A_k^B) повышаются на 15÷20 градусов так, что температуры A_k^B достигают значений +20 ÷ +30 °С и выше. По-видимому, образовавшиеся при старении частицы настолько дисперсны, что они не выявляются на микродифрактограммах, полученных с помощью ПЭМ.

В сплаве Ti-55,7 масс. %Ni (плавка №23, ВИП), имеющем промежуточные свойства между сплавами Ti-55,7 масс. %Ni (плавка №28, ГРЭ+ВДП) и Ti-55,8 масс. %Ni (плавка №24, ВИП), после старения при 450 °С (1 час) температуры обратного МП смещаются из отрицательной области температур в положительную (от $A_k = -12$ °С до $A_k = 26$ °С). Для этого сплава наиболее характерна структура, показанная на рис. 2.11, а. При этом в центральных областях В2-зерен обнаруживаются протяженные участки «игольчатой» формы, имеющие кристаллическую структуру мартенсита В19' (рис. 2.12, а и б). О том, что эти образования являются мартенситом В19', свидетельствует появление на микродифрактограммах рефлексов отражений типа $1/2 \langle 110 \rangle^*$. Длина таких участков может достигать нескольких микрон, а ширина – 200 ÷ 400 нм.

Следует отметить, что в упомянутом выше сплаве средний размер В2-зерна составляет, приблизительно, 20÷30 мкм. Что более чем в два раза больше по сравнению со сплавом Ti-55,7 масс. %Ni (плавка №28, ГРЭ+ВДП), в котором размер В2-зерен составляет 5÷15 мкм. В свою очередь больший размер зерен В2-матрицы способствует росту химической неоднородности внутри зерна. Поэтому, если в центральных областях В2-зерен в результате старения образуются участки богатые титаном, претерпевающие В2→В19'-превращение, то по границам зерен формируются участки, богатые никелем, где выделяются частицы Ti_3Ni_4 , которые, судя по наличию характерного контраста вокруг них, окружены R-фазой (рис. 2.12, в и г). На электроннограммах, полученных от этих участков, рефлексы отражений сильно размыты и смещены.

После старения при 450 °С признаки пластинчатой или «игольчатой» структуры мартенсита В19' были обнаружены и в сплавах Ti-55,8 масс. %Ni (плавка №24, ВИП) и Ti-54,7 масс. %Ni (плавка №26, ГРЭ+ВДП), рис. 2.13, в и г.

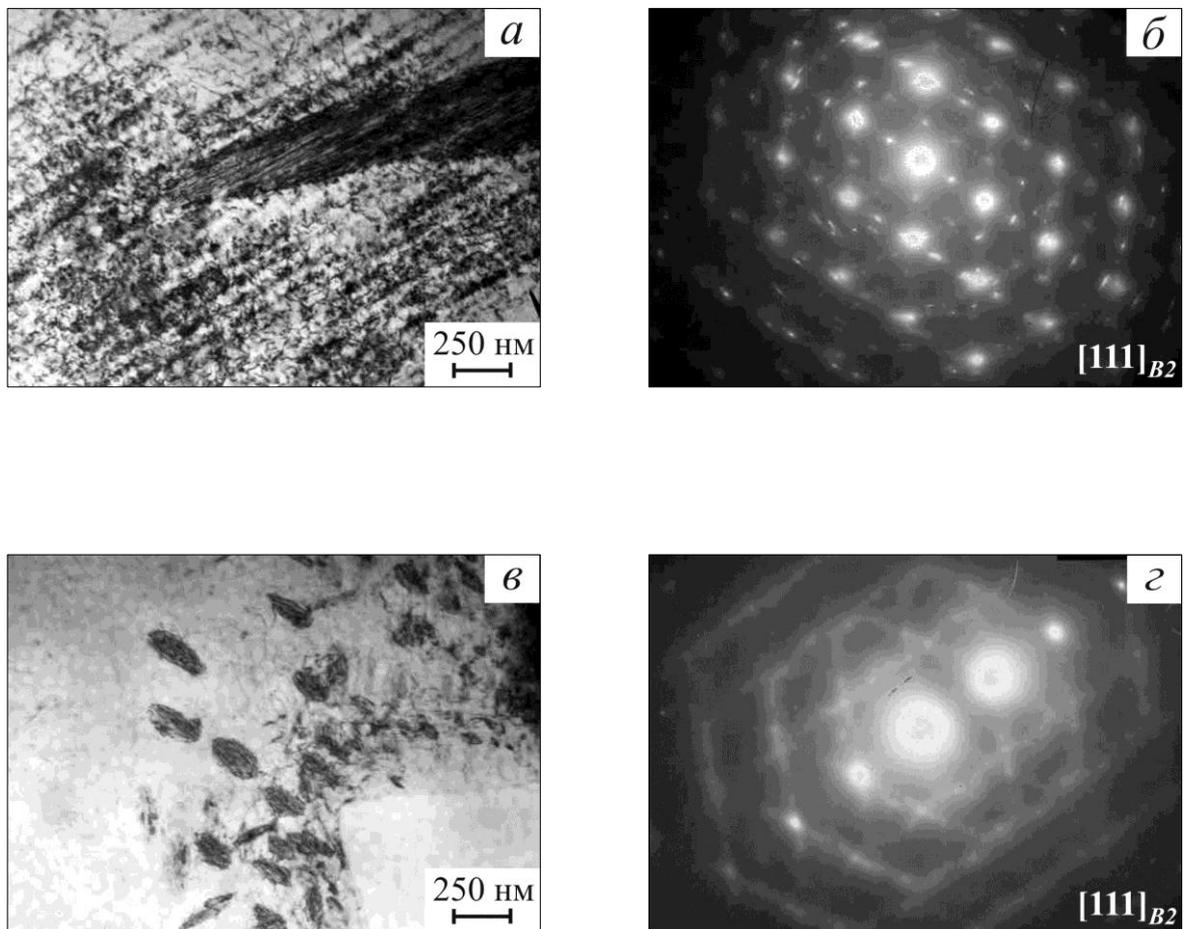


Рисунок 2.12 – Мартенсит $B19'$ в $B2$ -зерне (*a* и *б*) и частицы Ti_3Ni_4 на границе зерна (*в* и *г*) в сплаве Ti-55,7 масс. %Ni (плавка №23, ВИП) после закалки и старения при 450 °С, 1 час;
a, в – светлопольные изображения, *б, г* – электронограммы с *a* и *в*.

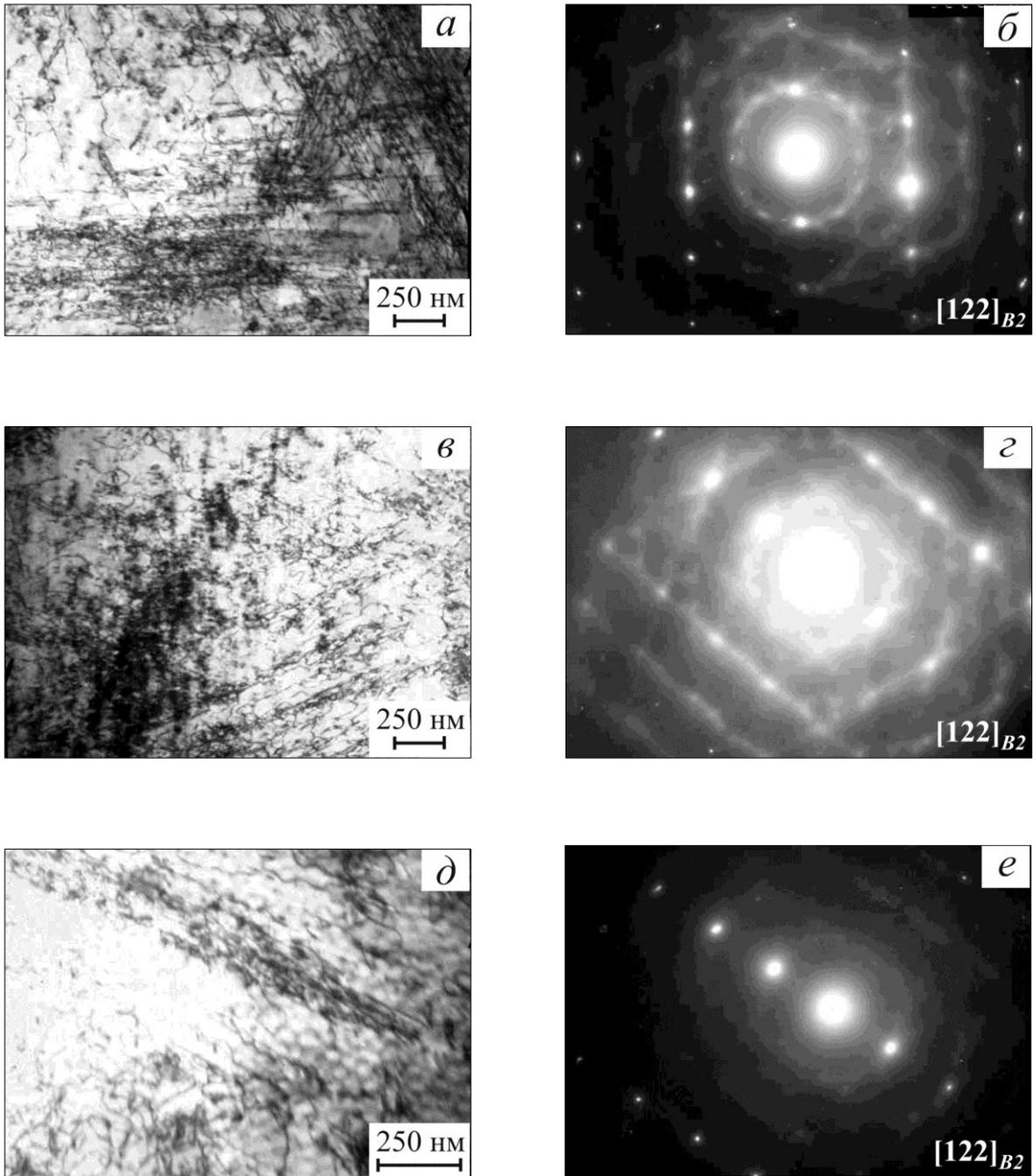


Рисунок 2.13 – Структура мартенсита: *a, в, д* – светлопольные изображения, *б, з, e* – электронограммы с *a, в* и *д* :

a, б – сплав Ti-55,8 масс. %Ni (№24) после закалки и старения при 500 °С, 1 час;
в, з – сплав Ti-54,7 масс. %Ni, (№26) после закалки и старения при 450 °С, 1 час;
д, e – сплав Ti-54,7 масс. %Ni, (№26) после закалки и старения при 500 °С, 1 час.

Структура состаренного при 450 °С сплава Ti-55,7 масс. %Ni (плавка №28), матрица которого после закалки была сильно обогащена никелем, существенно отличается от предыдущих. На светлопольных изображениях обнаружен характерный твидовый контраст (см. рис. 2.11, ж), появление которого связывают с выделением высокодисперсных частиц Ti_3Ni_4 и образованием вокруг них R-фазы [20]. На микродифрактограммах диффузных тяжей нет, однако присутствуют рефлексы отражений типа $1/3 \langle 110 \rangle^*$ (см. рис. 2.11, з), свидетельствующие о присутствии в структуре сплава R-фазы. Темнопольные изображения, полученные в рефлексах R-фазы (см. вставку в нижнем левом углу рис. 2.11, ж), позволяют наблюдать домены этой фазы, образовавшиеся вокруг дисперсных частиц Ti_3Ni_4 . Размер этих доменов, имеющих линзовидную форму, в длину не превышает 50 нм, поэтому находящиеся внутри них частицы Ti_3Ni_4 должны иметь еще меньшие размеры. Рефлексы отражений от самих частиц Ti_3Ni_4 на микродифрактограммах очень слабы и почти не заметны.

Изменение структуры сплава в результате старения при 450 °С (1 час) приводит не только к росту характеристических температур МП, но и изменяет механизмы его реализации. Если в закаленном состоянии превращение было одностадийным ($B2 \leftrightarrow B19'$), то в состаренном состоянии оно становится двухстадийным ($B2 \leftrightarrow R \leftrightarrow B19'$). Например, если в сплаве Ti-55,7 масс. %Ni (плавка №28) после закалки от 800 °С температура эндотермического пика на ДСК-кривой при нагреве, соответствующая обратному мартенситному превращению $B19' \rightarrow B2$ (A_{II}), составляет – 30 °С. После старения при 450 °С (1 час) на ДСК-кривой появляется два эндотермических пика – один соответствует превращению $B19' \rightarrow R$, а второй – превращению $R \rightarrow B2$. При этом температура R'_{II} , соответствующая обратному мартенситному превращению $B19' \rightarrow R$, составляет +20 °С, температура A_{II} , соответствующая превращению $R \rightarrow B2$, составляет +40 °С.

Старение сплавов Ti-55,8 масс. %Ni (плавка №24, ВИП) и Ti-54,7 масс. %Ni (плавка №26, ГРЭ+ВДП) при температуре 500 °С в течение 1 часа приводит к тем же результатам, что и при старении при 450 °С (см. рис. 2.13). Структура сплавов идентична той, которая показана на рис. 2.11, в и д, соответственно. В B2-зернах этих сплавов также обнаруживаются участки с мартенситной структурой подобно

тому, как это наблюдалось в сплавах №24 и №26 после старения при 450 °С (1 час). Это свидетельствует о том, что в сплавах с относительно низким исходным содержанием никеля в В2-матрице в результате часовой выдержки при 500 °С процессы старения протекают достаточно медленно, и повышение температуры конца восстановления формы (до $A_k^B \approx 28 \div 35$ °С) в данном случае вызвано выделением небольшого количества высокодисперсных частиц, богатых никелем.

В сплавах с повышенным содержанием никеля в В2-матрице процессы старения протекают быстрее. Так в результате старения сплава Ti-55,7 масс. %Ni (плавка №23, ВИП) при температуре 500 °С в течение 1 часа происходит выделение дисперсных частиц интерметаллида Ti_3Ni_4 (рис. 2.14), о чем свидетельствуют характерные для этой фазы рефлексy отражений типа $1/7 \langle 321 \rangle^*$. Эти частицы имеют линзовидную форму, а их длина колеблется в пределах от 50 до 200 нм. Если сравнивать структуру этого сплава со структурами, показанными на рис. 2.10 и 2.11, *ж*, то сразу становится заметным существенное различие в характере распределения частиц по телу зерна. Вместо равномерного распределения частиц внутри зерна в структуре наблюдаются своеобразные колонии этих частиц, которые как бы выстраиваются вдоль некоторого направления. Таким образом, внутри тела В2-зерна формируются протяженные области, свободные от этих частиц, и области, где их количество весьма высоко. Такую структуру можно объяснить наличием сильной химической неоднородности в достаточно крупных В2-зернах, характерных для отожженных сплавов с небольшой объемной долей Ti_2Ni . Так как в относительно крупных зернах В2-фазы расслоение матрицы сплава на области с повышенным и пониженным содержанием никеля происходит более полно, чем в малых зернах, то при дальнейшем развитии процессов старения в областях с повышенным содержанием никеля и образуются «цепочки» линзовидных частиц фазы Ti_3Ni_4 .

Старение сплава Ti-55,7 масс. %Ni (плавка №28, ГРЭ+ВДП) при 500 °С (1 час) приводит к достаточно равномерному выделению по всему телу В2-зерен частиц Ti_3Ni_4 (рис. 2.15), размер которых значительно превышает размеры частиц, выделившихся в результате старения при 450 °С. При этом объемная доля частиц значительно больше, чем в сплаве Ti-55,7 масс. %Ni (плавка №23). Рефлексy В2-матрицы сплава на электронограммах размыты и смещены.

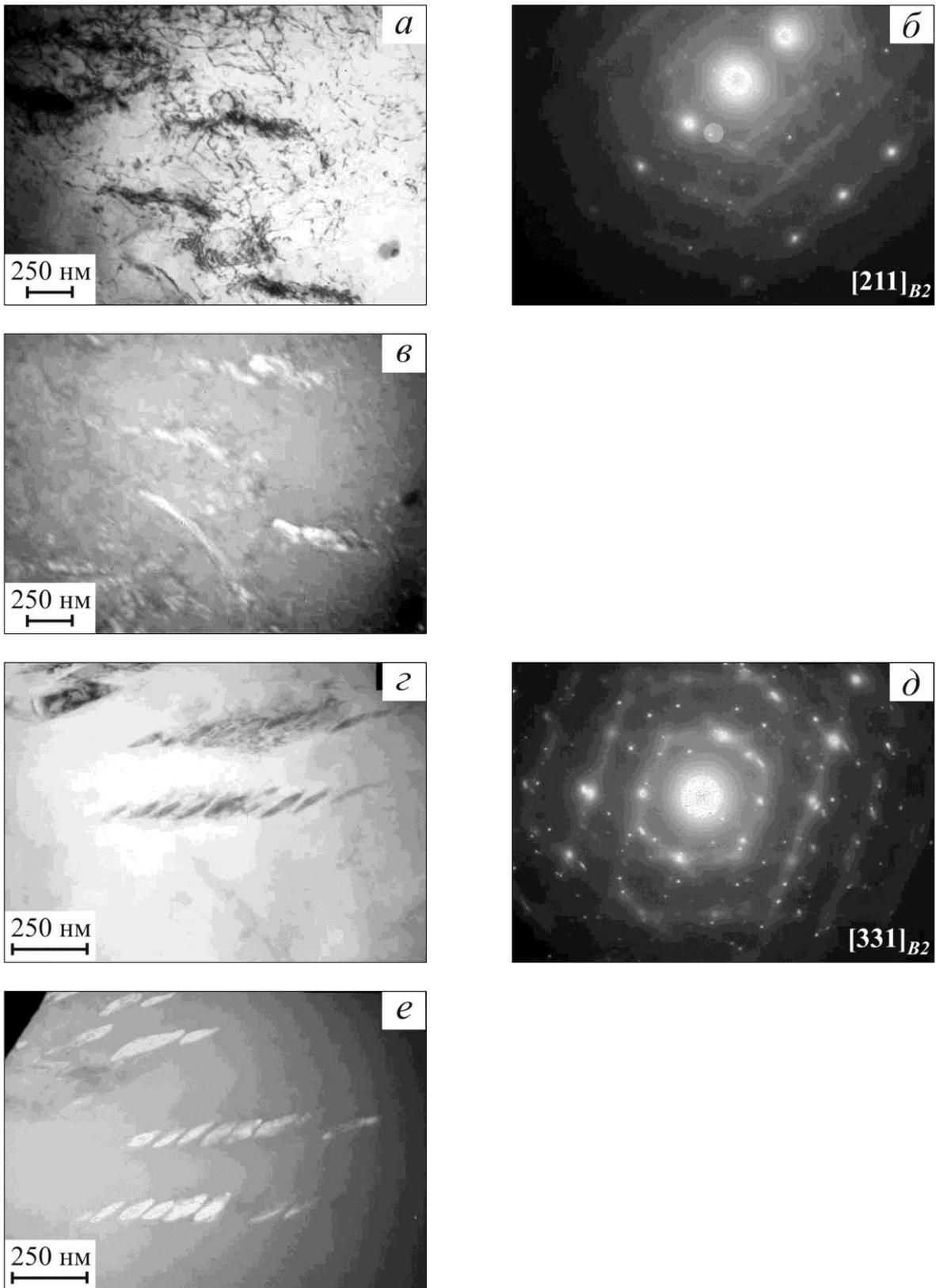


Рисунок 2.14 – Структура сплава Ti-55,7 масс. %Ni (плавка №23) после закалки и старения при 500 °С, 1 час (*a* и *б*):
a, *г* – светлопольные изображения; *б*, *д* – электронограммы с *a* и *г*;
в, *е* – темнопольные изображения в рефлексах вторичной фазы.

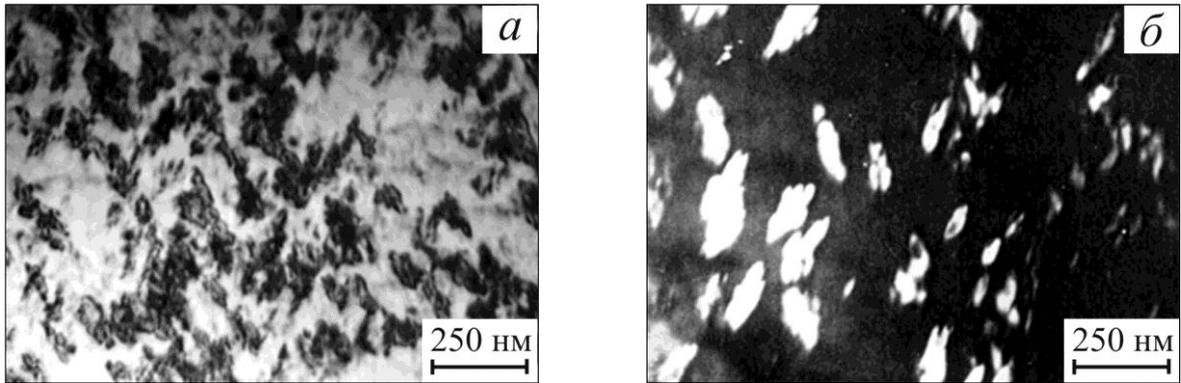


Рисунок 2.15 – Структура сплава Ti-55,7 масс. %Ni (плавка №28, ГРЭ+ВДП) после закалки и старения при 500 °С, 1 час: *а* – светлопольное изображение, *б* – темнопольное изображение в рефлексе вторичной фазы Ti₃Ni₄.

Увеличение температуры старения до 550 °С приводит к замедлению процессов выделения частиц Ti₃Ni₄ в сплавах с пониженным содержанием никеля в В2-матрице. После часовых выдержек при 550 °С в этих сплавах наблюдается неоднородность химического состава (рис. 2.16), приводящая к появлению областей со структурой мартенсита В19' – на электроннограммах, полученных от этих областей, присутствуют слабые рефлексы типа $1/2 \langle 110 \rangle^*$ от мартенситной фазы (см. рис. 2.16, *з*).

В сплаве Ti-55,7 масс. %Ni (плавка №28, ГРЭ+ВДП) в результате старения при 550 °С (1 час) выделяются достаточно крупные частицы Ti₃Ni₄, равномерно распределенные по телу зерна (см. рис. 2.16, *д* и *е*). Размер частиц в длину может достигать 250 нм. С увеличением размера частицы теряют когерентность с В2-матрицей, что приводит к уменьшению упругих напряжений на межфазной границе. Поэтому R-фаза вокруг частиц Ti₃Ni₄ не образуется (на микродифрактограммах рефлексов от R-фазы не обнаружено). Это приводит к тому, что при охлаждении и нагреве сплава МП вновь становится одностадийным. Кроме того, из-за меньшей объемной доли выделившихся частиц Ti₃Ni₄, характеристические температуры МП ниже, чем после старения при 500 °С. Так, если после старения сплава Ti-55,7 масс. %Ni (плавка №28) при 500 °С на ДСК-кривой наблюдаются два эндотермических пика с температурами обратного превращения R'_П = +43 °С и А_П = 50 °С, то после старения при 550 °С – только один при температуре А_П = 10 °С.

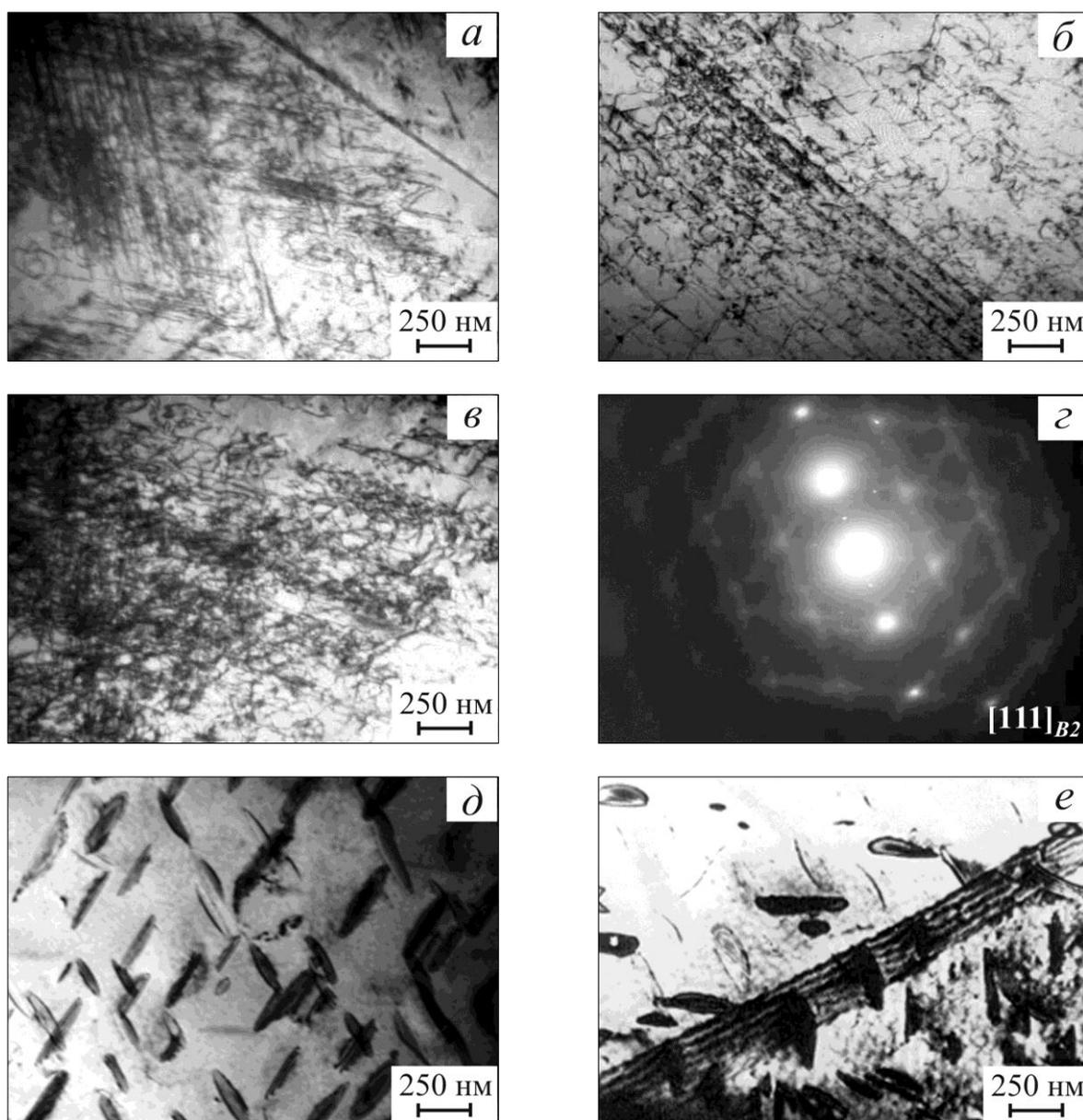


Рисунок 2.16 – Структура сплавов после закалки и старения при 550 °С (1 час):

a – Ti-55,7 масс. %Ni (плавка №23), *б* – Ti-55,8 масс. %Ni (плавка №24),
в, г – Ti-54,7 масс. %Ni (плавка №26), *д, е* – Ti-55,7 масс. %Ni (плавка №28).

С учетом описанных выше особенностей изменения структуры проанализируем теперь, как влияет термическая обработка, включающая старение, на фазовый состав и характеристики ЭЗФ на примере сплавов, полученных методом ВДПНЭ (сплавы №№ 1 – 8) и содержащих от 50,0 до 52,0 ат. % Ni (от 55,1 до 57,0 масс. % Ni). Фазовый состав после термической обработки некоторых из этих сплавов приведен в таблице 2.5.

Таблица 2.5 – Фазовый состав сплавов, полученных методом ВДПНЭ, после термической обработки (по результатам рентгеноструктурного и металлографического исследований) при нормальной температуре.

Содержание Ni, масс. % (№ плавки)	Содержание Ni в B2-фазе после закалки, ат. %	После закалки от 900 °С (1 час)	После старения	
			Температура старения (1 час), °С	Выделяющаяся при старении фаза
55,1 (№2)	50,6	B19' + Ti ₂ Ni	450	–
			600	–
55,8 (№5)	51,7	B2 + Ti ₂ Ni	Ниже 600	–
			600÷650	Ti ₂ Ni ₃
			Выше 650	–
56,1 (№6)	52,0	B2 + Ti ₂ Ni	450÷550	Ti ₃ Ni ₄
			600÷750	Ti ₂ Ni ₃
			выше 750	–
57,0 (№8)	52,6	B2 + Ti ₂ Ni	450÷550	Ti ₃ Ni ₄
			600÷800	Ti ₂ Ni ₃ , TiNi ₃
			800÷850	TiNi ₃

После прокатки при нормальной температуре сплав 55,1 масс. % Ni (плавка №2) имеет мартенситную структуру B19'. Закалка и последующее старение этого сплава не приводит к изменению его фазового состава, т.к. из-за низкого содержания никеля в B2-фазе (50,6 ат. %) сплав термически стабилен и не чувствителен к процессам старения. Увеличение содержания никеля приводит к постепенной замене мартенсита B2-фазой.

Старение сплавов при температурах ниже 600 °С в течение 1 часа приводит к выделению частиц Ti₃Ni₄ только в сплавах с содержанием никеля в B2-фазе более 51,7 ат. %, что хорошо согласуется с представленными выше результатами исследования структуры сплавов методами ПЭМ. В сплавах с более низким содержанием никеля в B2-матрице выделение вторичных фаз в результате часовых выдержек при 450 ÷ 600 °С не наблюдается.

В сплавах, богатых никелем, при температурах старения около 600 °С и выше выделяются частицы интерметаллида Ti_2Ni_3 . Причем, чем больше содержится в сплаве никеля, тем больше температурный интервал, в котором выделяются эти частицы. Так в сплаве $Ti - 55,8$ масс. % Ni (плавка №5) этот интервал ограничен температурами $600 \div 650$ °С, а в сплаве $Ti - 57,0$ масс. % Ni (плавка №8) – $600 \div 800$ °С. Кроме того в сплаве $Ti - 57,0$ масс. % Ni (плавка №8) в интервале температур $600 \div 850$ °С происходит также выделение частиц интерметаллида $TiNi_3$.

Для измерения температурных свойств ЭЗФ листовые образцы сплавов №№ 1 – 8 были подвергнуты при отрицательных температурах деформации изгибом на 7% с последующим нагревом в свободном состоянии. Полученные результаты испытаний были сравнены с термомеханическими свойствами проволочных образцов сплавов №№ 23 – 29, подвергнутых аналогичным испытаниям (рис. 2.17).

У образцов сплавов №№ 1 – 8 в закаленном состоянии наблюдается сильно выраженная зависимость температур восстановления формы от содержания никеля в сплаве (см., рис. 2.17, а). Напомним, что при анализе этой зависимости следует учитывать, что, из-за содержащихся в структуре сплавов частиц $Ti_2Ni/Ti_4Ni_2O_x$, концентрация никеля в матрице сплавов возрастает по сравнению с их номинальным химическим составом. Поэтому уже при небольшом отклонении номинального состава сплавов от эквиатомного в сторону большей концентрации никеля происходит снижение температур ВФ. Чем больше это отклонение, тем больше снижаются температуры A_n^B и A_k^B .

Поскольку наиболее высокая скорость выделения частиц, богатых никелем, после закалки наблюдается при температурах $400 \div 550$ °С, то на рис. 2.17 показано влияние содержания никеля на температурные свойства ЭЗФ на примере образцов, состаренных при 450 °С (1 час). В сплавах №№1-4, с содержанием никеля в В2-фазе менее 51,7 ат.%, процессы старения не протекают. В интервале концентраций от 51,7 до 52,0 ат.% Ni (сплавы №5 и №6) эффект старения отсутствует или незначителен. У этих сплавов в закаленном состоянии температуры ВФ лежат выше нормальной температуры, и в результате старения возрастают не существенно, поскольку избыточного никеля в В2-фазе содержится мало.

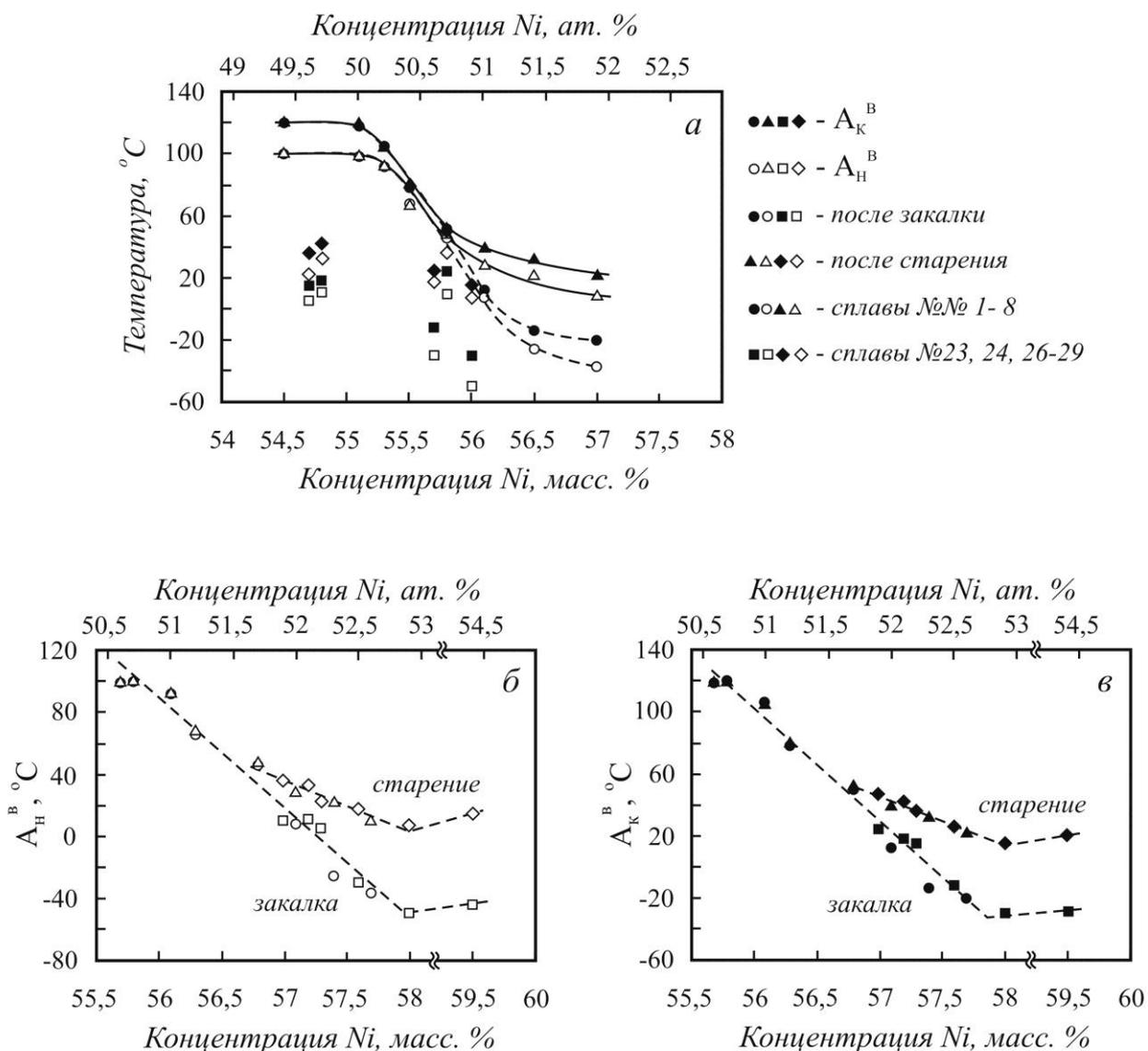


Рисунок 2.17 – Влияние содержания никеля в сплаве (а) и в В2-матрице (б и в) на температуры ВФ образцов из листовых полуфабрикатов (сплавы №№ 1 – 8) и проволоки (сплавы №№ 23, 24, 26 – 29) после закалки от 800÷900 °С и последующего старения при 450 °С (1 час): а – температуры A_H^B и A_K^B ; б – температура A_H^B ; в – температура A_K^B .

Наиболее сильно эффект старения выражен у сплавов с содержанием никеля не менее 52,0 ат. % (сплавы плавки №№ 7-8), когда разница между температурами ВФ в закаленном и состаренном состояниях может достигать сорока градусов и более. Поэтому меняя температурно-временные режимы термической обработки этих сплавов можно управлять их температурными свойствами в достаточно широких пределах, что позволяет использовать этот материал на практике для решения разнообразных конструкторских и инженерных задач.

В сплавах с низким содержанием никеля в В2-фазе (менее 51,7 ат.%) температурные свойства ЭЗФ в первую очередь определяются концентрацией никеля и не могут существенно изменяться методами термической обработки. Поскольку температуры ВФ у этих сплавов находятся в интервале от 50 до 120 °С, то область их практического применения более узкая по сравнению со сплавами, с высоким содержанием никеля. Однако несомненным достоинством этих сплавов является более высокая стабильность их температурных характеристик, которые менее чувствительны к изменению технологических режимов их обработки.

Сравнение свойств сплавов №№ 23 – 29 со свойствами сплавов №№ 1 – 8 (см. рис. 2.17, а) показывает, что, также как и в закаленном состоянии, после старения их температурные характеристики ЭЗФ имеют сильный разброс по своим значениям и не укладываются в единую зависимость от номинального содержания никеля в сплавах. Поэтому на рис. 2.17, б и в приведены зависимости температур ВФ исследуемых сплавов (в закаленном состоянии и после старения) от содержания никеля в В2-матрице после высокотемпературной закалки, на которых разброс температурных характеристик резко уменьшается. Эти зависимости подтверждают, что процессы старения могут протекать только в сплавах, в которых после закалки содержание никеля в В2-матрице превышает некоторую критическую концентрацию ($x_{кр1}$), соответствующую 51,7 ат. % Ni. Чем больше превышение этой концентрации, тем более интенсивно протекают процессы старения и больше объемная доля частиц Ti_3Ni_4 , выделившихся при одинаковой температуре и длительности старения.

Количество выделившихся при старении частиц фазы Ti_3Ni_4 можно приблизительно оценить по формуле:

$$\beta = \frac{(x_{Ni}^{B2})_{зак} - x_{Ni}^{B2}}{x_{Ni}^{Ti_3Ni_4} - x_{Ni}^{B2}}, \quad (2.1)$$

где β – объемная доля фазы Ti_3Ni_4 , x_{Ni}^{B2} – атомная доля никеля в В2-фазе, $(x_{Ni}^{B2})_{зак}$ – атомная доля никеля в В2-фазе в закаленном состоянии, $x_{Ni}^{Ti_3Ni_4}$ – атомная доля никеля в фазе Ti_3Ni_4 , равная 57,14 ат. %.

При этом

$$x_{Ni}^{B2} = \frac{(x_{Ni}^{B2})_{зак} - \beta \cdot x_{Ni}^{Ti_3Ni_4}}{1 - \beta} \quad (2.2)$$

Содержание никеля в В2-матрице после различных режимов термической обработки можно рассчитать по соответствующей температуре $A_{к}^B$, используя выражение (1.7). Результаты расчетов по формулам (1.7) и (2.1) приведены в таблице 2.6.

Таблица 2.6 – Содержание никеля в В2-матрице, температуры восстановления формы ($A_{н}^B$ и $A_{к}^B$) и объемная доля частиц Ti_3Ni_4 (β) в сплавах на основе никелида титана после закалки от 800÷900 °С и старения при 450 °С (1 час).

Сплав	Номинальный состав, масс. / ат. % Ni	Содержание никеля в В2-матрице, ат. % Ni		Температуры ВФ после старения, °С		Объемная доля Ti_3Ni_4 β , %
		закалка	старение	$A_{н}^B$	$A_{к}^B$	
1	54,5 / 49,4	50,7	50,7	100	119	0
2	55,1 / 50,0	50,6	50,6	98	120	0
3	55,3 / 50,2	51,0	51,0	92	104	0
4	55,5 / 50,4	51,2	51,2	68	80	0
5	55,8 / 50,7	51,7	51,60	48	52	1,8
6	56,1 / 51,0	52,0	51,77	28	39	4,2
7	56,5 / 51,4	52,3	51,86	22	32	8,3
8	57,0 / 51,9	52,6	52,0	10	22	11,7
23	55,7 / 50,6	52,5	51,94	18	26	10,7
24	55,8 / 50,7	51,9	51,67	36	47	4,3
26	54,7 / 49,6	52,2	51,81	22	36	7,3
27	54,8 / 49,7	52,1	51,73	33	42	6,8
28	55,7 / 50,6	54,4	52,02	14	20	46,5
29	56,0 / 50,9	52,9	52,09	7	15	16,1

Анализ результатов, обобщенных на рис. 2.17 и в таблице 2.6, показывает, что помимо первой критической концентрации ($x_{кp1} = 51,7$ ат. % Ni) существует вторая критическая концентрация ($x_{кp2}$), оказывающая влияние на процессы структурообразования в сплавах. Эта концентрация находится вблизи содержания

52,9 ÷ 53,0 ат. % Ni. При ее превышении у сплавов в закаленном состоянии снижение температур МП останавливается, что, по-видимому, связано с сильным пересыщением В2-твердого раствора никелем и достижением предельной растворимости никеля в В2-фазе при высоких температурах. В результате последующего старения в сплавах с концентрацией никеля более $x_{кр2}$ резко увеличивается объемная доля фазы Ti_3Ni_4 , которая может достигать пятидесяти и более процентов.

Таким образом, исследование влияния термической обработки на структуру, содержание никеля в В2-фазе и температурные характеристики ЭЗФ сплавов на основе никелида титана на примере сплавов плавов №№ 1 – 8 и 23 – 29 показало, что при концентрации никеля в В2-фазе свыше 56,8 масс. % (51,7 ат.%) возможно управление температурами МП методами термической обработки. При концентрации никеля свыше 58,0 масс. % (52,9 ат.%) процессы выделения богатых никелем интерметаллидов протекают при старении наиболее интенсивно.

2.4. Структура и свойства сплавов на основе никелида титана после ступенчатого старения

На основе существования переменной растворимости никеля в В2-фазе сплавов с повышенным содержанием никеля Хорикавой с соавторами в 1988 году был предложен метод регулировки характеристических температур МП на основе выбора температурно-временных режимов ступенчатого старения сплава [110]. Было обнаружено, что если осуществлять поэтапное старение сплава при двух разных температурах, то температуры МП будут зависеть от того, какой была температура на последнем этапе старения. Переход от одной температуры старения к другой приводит к соответствующему изменению температур МП и почти не зависит от числа таких этапов. Считается [27, 111, 112], что характер изменения температур МП зависит от концентрации никеля в В2-фазе, которую можно определить по линии сольвуса, описывающей равновесие между В2-фазой и фазой Ti_3Ni_4 (рис. 2.18). Частицы интерметаллида Ti_3Ni_4 должны растворяться при повышении температуры старения и выделяться при ее понижении. Поэтому на

низкотемпературной ступени старения в процессе выделения частиц Ti_3Ni_4 содержание никеля в В2-матрице должно уменьшаться и, как следствие, должны возрастать характеристические температуры МП. Их рост будет происходить с увеличением длительности старения до тех пор, пока не наступит термодинамическое равновесие между фазами Ti_3Ni_4 и В2. Дальнейшее выдержка сплава на низкотемпературной ступени старения, не должна приводить к изменению химического состава В2-матрицы и температур МП. Переход к высокотемпературной ступени старения приводит к развитию процессов, приводящих к установлению нового термодинамического равновесия между фазами Ti_3Ni_4 и В2 и к новым значениям температур МП, как правило более низким, чем после низкотемпературного старения, из-за уменьшения объемной доли фазы Ti_3Ni_4 . Последующее снижение температуры старения должно вызвать снова повышение температур МП и т.д.

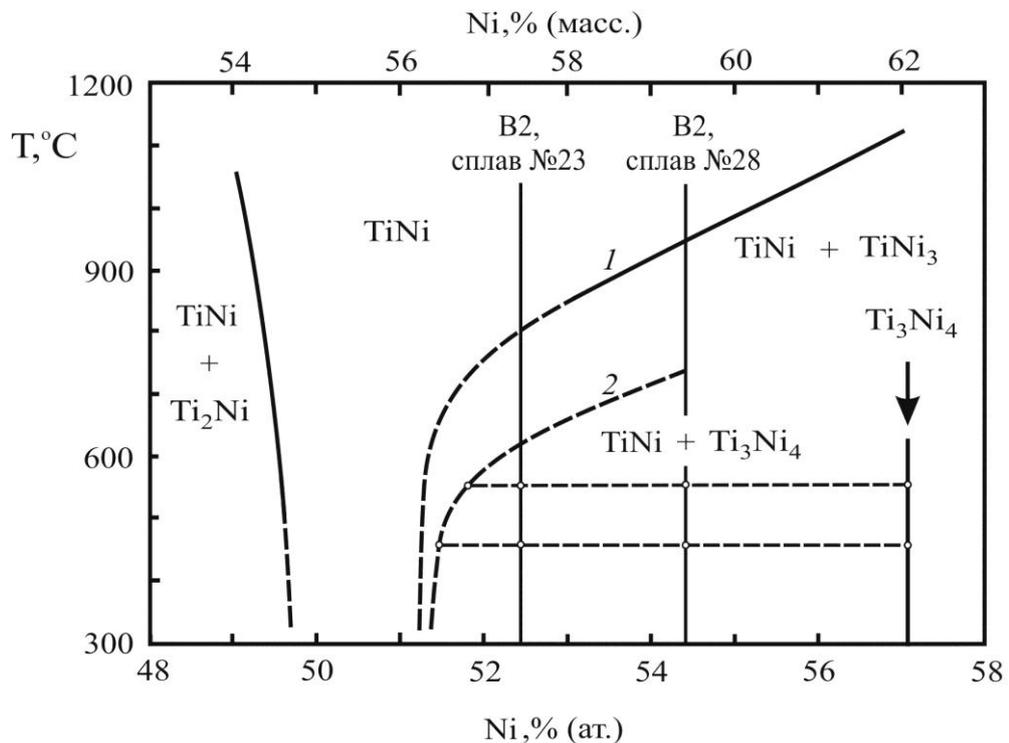


Рисунок 2.18 – Фрагмент диаграммы состояния Ti-Ni [27] и схема, иллюстрирующая изменение содержания никеля в В2-матрице при ступенчатом старении (1 – линия сольвуса, описывающая равновесие $B2 \leftrightarrow TiNi_3$, 2 – линия сольвуса, описывающая равновесие $B2 \leftrightarrow Ti_3Ni_4$).

Самое главное, что, согласно предложенному подходу, после продолжительного старения, когда устанавливается термодинамическое равновесие между фазами Ti_3Ni_4 и В2, температуры МП не должны зависеть от химического состава сплава, а должны зависеть только от температуры старения, которая определяет химический состав В2-матрицы в соответствии с кривой сольвуса [27]. Однако для того, чтобы можно было воспользоваться этим методом для решения практических задач, необходимо точно знать, как проходит на диаграмме состояния Ti-Ni упомянутая линия сольвуса.

К недостаткам данного метода управления температурами МП, можно отнести следующее:

1) нет достаточных данных о том, как расположена линия сольвуса, описывающая равновесие между фазами В2 и Ti_3Ni_4 (см. рис. 2.18);

2) для установления термодинамического равновесия между фазами В2 и Ti_3Ni_4 требуются большие времена старения, достигающие десятки часов (если, конечно, это равновесие вообще возможно достигнуть, поскольку фаза Ti_3Ni_4 является метастабильной и одновременно с ней возможно выделение или растворение частиц других интерметаллидов с высоким содержания никеля);

3) данная модель не дает исчерпывающих объяснений, почему при переходе к новой ступени старения температуры МП могут существенно измениться даже после небольшой длительности термообработки (5 – 20 мин), ведь за столь малое время диффузионные процессы растворения/выделения частиц интерметаллидов не должны успевать протекать.

4) предложенный метод не учитывает влияния на процессы старения структурного состояния В2-фазы, в частности, концентрацию дефектов кристаллического строения, которая должна влиять на скорость выделения и характер распределения по объему В2-зерен частиц Ti_3Ni_4 .

Указанные недостатки приводят к тому, что использовать данный метод управления характеристическими температурами МП без регулярного контроля этих температур у обрабатываемых полуфабрикатов и последующей корректировки (при необходимости) полученных результатов представляется невозможным.

Объемная доля формирующихся в процессе такого ступенчатого старения частиц Ti_3Ni_4 должна определяться температурой последней ступени старения. В этом случае вообще отпадает необходимость в проведении ступенчатого старения, т.к. вполне достаточно ограничиться длительным старением при одной конкретной температуре, обеспечивающей необходимый уровень температур МП. При этом в результате старения при относительно высоких температурах должна формироваться структура с крупными частицами Ti_3Ni_4 , а при старении при более низких температурах – с дисперсными частицами.

В тоже время хорошо известно [86], что ступенчатое старение может приводить к формированию бимодальной структуры в том случае, если частицы, образовавшиеся на предыдущей ступени, не успели полностью раствориться и/или изменить свою морфологию при старении на последующей ступени. Другими словами формирование бимодальной структуры происходит в условиях отсутствия достижения термодинамического равновесия между фазами В2 и Ti_3Ni_4 при относительно малых временах старения. Несомненно, что такая структура представляет интерес для исследований, поскольку при ее формировании расширяются возможности по управлению функциональными свойствами сплавов.

Согласно нашим исследованиям, благодаря формированию бимодальной структуры можно существенно сократить продолжительность термической обработки, обеспечивающей требуемый уровень температурных характеристик ЭЗФ. В таблице 2.7 приведены температуры ВФ проволочных образцов из сплава $Ti - 55,7$ масс. % Ni (плавка № 28), подвергнутых деформации изгибом на 5,3 % при температуре $0 \div 3$ °С. После отжига при 700 °С (1 час) сплав при температуре 0 °С проявляет сверхупругие свойства. В результате изотермического старения сплава при температурах $450 \div 530$ °С в течение двух часов температура конца ВФ не превышает 32 °С. Причем, чем выше температура старения, тем меньше объемная доля частиц Ti_3Ni_4 , выделяющихся за тоже самое время, и, следовательно, ниже температуры ВФ. Однако, если после старения сплава при температурах $500 \div 530$ °С в течение 30 ÷ 60 минут применить вторую ступень старения при 450 °С в течение 5 ÷ 20 минут, то температуры ВФ резко возрастут по сравнению с температурами A_n^B и A_k^B на первой ступени старения.

Таблица 2.7 – Влияние температуры и длительности старения на температуры начала (A_H^B) и конца (A_K^B) ВФ образцов сплава Ti – 55,7 масс.% Ni (плавка № 28)

№ п/п	Режим старения после отжига 700 °С, 1 час	A_H^B , °С	A_K^B , °С
1	450 °С, 60 мин	14	16
2	450 °С, 120 мин	20	32
3	500 °С, 60 мин	15	17
4	500 °С, 120 мин	24	28
5	500 °С, 30 мин + 450 °С, 5 мин	22	23
6	500 °С, 30 мин + 450 °С, 20 мин	33	35
7	500 °С, 60 мин + 450 °С, 5 мин	26	30
8	500 °С, 60 мин + 450 °С, 20 мин	34	36
9	530 °С, 60 мин	13	17
10	530 °С, 120 мин	16	18
11	530 °С, 30 мин + 450 °С, 5 мин	17	19
12	530 °С, 30 мин + 450 °С, 20 мин	30	33
13	530 °С, 60 мин + 450 °С, 5 мин	20	23
14	530 °С, 60 мин + 450 °С, 20 мин	34	35

Переход к режимам старения при 450 °С после термообработки при 500 ÷ 550 °С приводит к образованию частиц интерметаллида Ti_3Ni_4 с бимодальным распределением по размерам. Между крупными кристаллами, выделившимися при 500 ÷ 550 °С, располагаются дисперсные частицы, образовавшиеся при более низких температурах старения, размеры которых на порядок меньше [86]. Изменение распределения частиц по размерам оказывает влияние на МП в сплавах. При таком ступенчатом старении достигается более высокая скорость изменения температур МП (и связанных с ними температур ВФ), чем при изотермическом старении (см. табл. 2.7). Таким образом, с помощью правильного выбора режима ступенчатого старения можно не только сократить время термической обработки сплава, но и достичь более высоких значений температур ВФ.

Кроме того, ступенчатое старение с малыми временами выдержки на каждой ступени старения также позволяет обратимо изменять температуры ВФ, как и при ступенчатом старении с большими выдержками, таблица 2.8.

Таблица 2.8 – Влияние режимов ступенчатого старения после отжига при 700°C (1 час) на температуру A_K^B сплавов на основе никелида титана

Режимы ступенчатого старения	Температура A_K^B , °C	
	Ti-54,8 масс.%Ni (плавка № 27)	Ti-55,7 масс.%Ni (плавка № 28)
500 °C, 30 мин	26	8
500 °C, 30 мин+450 °C, 5 мин	29	25
500 °C, 30 мин + 450 °C, 30 мин	33	42
500 °C, 30 мин + 450 °C, 30 мин + + 500 °C, 30 мин	28	18
500 °C, 30 мин + 450 °C, 30 мин + + 500 °C, 30 мин + 450 °C, 5 мин	30	28
500 °C, 30 мин + 450 °C, 30 мин + + 500 °C, 30 мин + 450 °C, 30 мин	35	42
<i>Примечание:</i> проволочные образцы деформировали кручением на 8 % при 0 °C.		

Можно предположить, что зарождение в твердом растворе дисперсных частиц при 450 °C происходит по сдвиговому механизму в микрообъемах с нарушениями кристаллической структуры матрицы за счет химических микронеоднородностей или полей упругих напряжений в местах скопления дислокаций. Это предположение подтверждает тот факт, что для образования таких частиц в сплавах, богатых никелем, требуются очень маленькие выдержки – от 3 до 20 мин. О выделении таких частиц можно судить косвенно по скачкообразному изменению температур ВФ.

При нагреве до более высоких температур (500 ÷ 550 °C) некоторая доля дисперсных частиц Ti_3Ni_4 , образовавшихся при 450 °C, растворяется в В2-матрице, а остальные частицы начинают расти и при достижении определенных размеров теряют когерентность межфазной границы. Отбор частиц для роста связан с тем, в каких условиях происходило их зарождение. Те частицы, которые зарождались на дефектах кристаллического строения, таких как дислокации и их скопления, являются более термически стабильными и не растворяются при нагреве до 500 ÷ 550 °C. Частицы, которые образовывались на флуктуациях химического состава, не связанных с дефектами структуры, менее стабильны и поэтому при

нагреве растворяются первыми и при более низких температурах. Из-за растворения этих частиц происходит временное обогащение В2-фазы никелем и понижение температур МП. При последующем росте оставшихся частиц Ti_3Ni_4 , по мере увеличения времени выдержки, матрица сплавов снова обедняется никелем. Поэтому с увеличением длительности старения при $500 \div 550^\circ C$ (более 1 часа) происходит повышение температур МП, но его скорость не велика.

Обратный переход к режимам старения при $450^\circ C$, после кратковременной выдержки при $500 \div 550^\circ C$ (около 30 мин) и соответствующего понижения температур МП, приводит к новому образованию дисперсных частиц интерметаллида и повышению температур МП.

Фазовый состав сплавов и морфология выделяющихся частиц после относительно непродолжительного ступенчатого старения зависит не только от температурно-временных условий старения, но и от усредненного химического состава сплава и объемной доли фазы $Ti_2Ni / Ti_4Ni_2(O, N)$, которые оказывают непосредственное влияние на степень обогащения В2-матрицы никелем. В сплавах, с обедненной никелем матрицей, процессы выделения частиц интерметаллида протекают с меньшей скоростью. Поэтому при температуре $500 \div 550^\circ C$ (при малых временах выдержки) крупные частицы интерметаллида Ti_3Ni_4 могут не образовываться.

Так, например, старение по режиму $450^\circ C$ (1 час) + $550^\circ C$ (1 час) закаленного сплава Ti-55,7 масс. % Ni (плавка №28), характеризующегося повышенным содержанием никеля в В2-фазе, приводит к образованию структуры (рис. 2.19), во многом напоминающей однократное старение при $550^\circ C$ (см. рис. 2.16, *д* и *е*). Это связано с тем, что в сплавах с более высоким содержанием никеля при $550^\circ C$ происходит коалесценция дисперсных частиц Ti_3Ni_4 . Некоторые из частиц, образовавшихся в результате выдержки при $450^\circ C$ (см. рис. 2.11, *ж*), при нагреве до $550^\circ C$ становятся нестабильными и поэтому растворяются. Остальные частицы начинают расти, трансформируясь в более крупные частицы, имеющие форму неправильной вытянутой линзы длиной от 100 до 300 нм. В результате гомогенный характер распада В2-фазы на низкотемпературной ступени старения сменяется гетерогенным характером на высокотемпературной ступени. В это время

в В2-матрице сплава на электронограммах наблюдаются интенсивные диффузные смещения (см. рис. 2.19, з).

Растворение дисперсных частиц Ti_3Ni_4 , когерентных В2-матрице, и образование более крупных частиц с некогерентной межфазной границей приводит к закономерным изменениям не только температур, но и стадийности МП. Если после первой ступени старения при $450\text{ }^\circ\text{C}$ (1 час) МП протекало в две стадии, и на ДСК-кривых было два эндотермических пика – один соответствовал превращению $B19' \rightarrow R$ ($R'_\Pi = +20\text{ }^\circ\text{C}$), а второй – превращению $R \rightarrow B2$ ($A_\Pi = +40\text{ }^\circ\text{C}$), то после второй ступени старения при $550\text{ }^\circ\text{C}$ (1 час) с потерей когерентности межфазной границы частиц образование R-фазы подавляется и МП становится одностадийным: $B19' \rightarrow B2$. Поскольку объемная доля интерметаллида Ti_3Ni_4 после второй ступени уменьшилась, то эндотермические пики превращения $B19' \rightarrow B2$ сместились в область более низких температур ($A_\Pi = +17\text{ }^\circ\text{C}$).

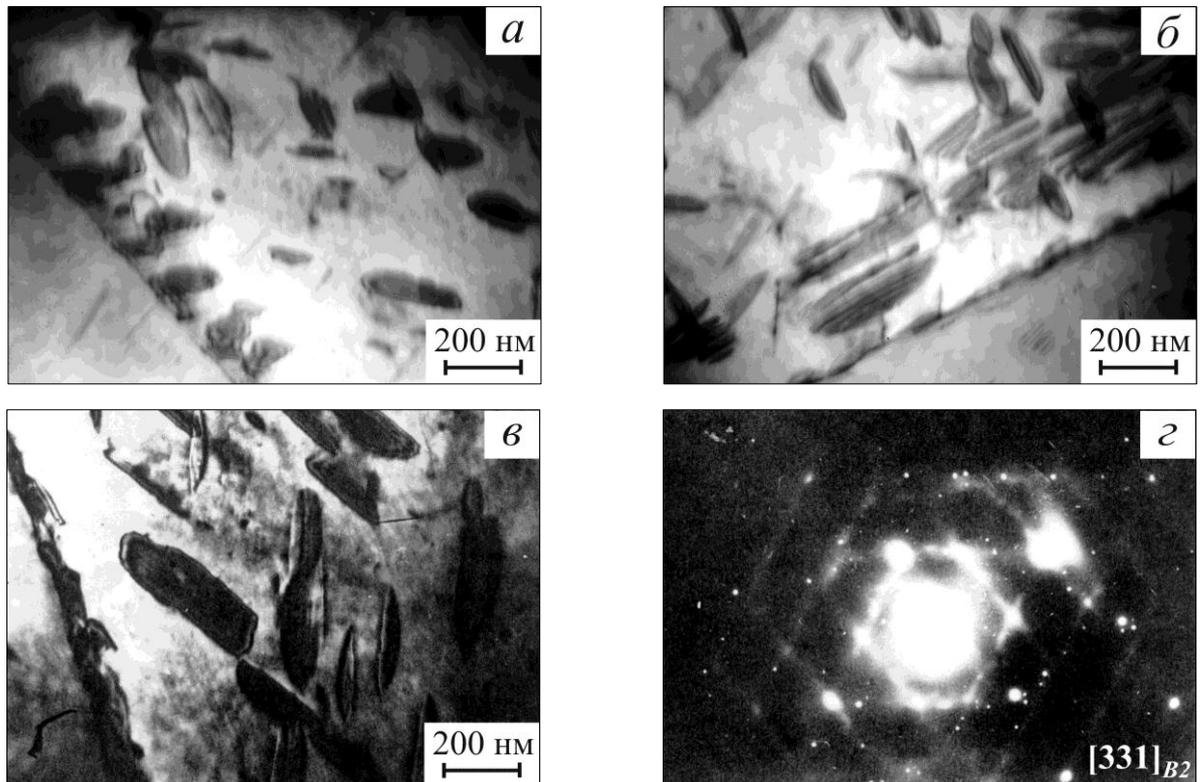


Рисунок 2.19 – Микроструктура сплава Ti-55,7 масс. %Ni (плавка №28) после закалки ($800\text{ }^\circ\text{C}$, 1 час) и старения $450\text{ }^\circ\text{C}$, 1 час + $550\text{ }^\circ\text{C}$, 1 час:
а – в – светлое поле, з – электронограмма с в.

В сплавах Ti-55,8 масс. %Ni (плавка №24) и Ti-54,7 масс. %Ni (плавка №26) с меньшим содержанием никеля в В2-фазе частицы Ti_3Ni_4 , образующиеся на первой ступени старения (при 450 °С, 1 час), высокодисперсны и, поэтому, не всегда могут быть обнаружены (см. рис. 2.11). На второй ступени старения при нагреве до 550 °С процессы распада В2-фазы продолжаются, что приводит к формированию частиц Ti_3Ni_4 , характеризующихся размером менее 10 нм и когерентной межфазной границей (рис. 2.20). В сплаве Ti-55,7 масс. %Ni (плавка №23), в котором содержание никеля в В2-фазе более высокое, чем в сплавах №24 и №26, процессы распада В2-фазы идут более интенсивно, а частицы Ti_3Ni_4 успевают достичь более крупных размеров.

По-видимому, как и в сплаве №28 с повышенным содержанием никеля в В2-фазе, не все высокодисперсные частицы Ti_3Ni_4 , образовавшиеся при 450 °С (на первой ступени) продолжают расти при повышении температуры до 550 °С. Некоторая их часть растворяется, что приводит к увеличению концентрации никеля в В2-матрице и снижению температур МП.

Ступенчатое старение сплава Ti-55,7 масс. %Ni (плавка №28) по режиму 550°С (1 час) + 450°С (1 час) приводит к формированию бимодальной структуры, в которой между крупными частицами Ti_3Ni_4 , выделившимися на первой ступени, располагаются мелкие частицы, образовавшиеся при более низкой температуре второй ступени старения (рис. 2.21). Матрицей сплава при нормальной температуре является мартенсит В19' со следами R-фазы. Как и при одноступенчатом старении, причиной появления R-фазы являются когерентные частицы Ti_3Ni_4 , образовавшиеся при 450 °С. После второй ступени старения мартенситное превращение становится двухстадийным, а характеристические температуры МП значительно возрастают от $A_{II} = +10$ °С после первой ступени старения до $R'_{II} = +44$ °С и $A_{II} = +53$ °С после второй ступени.

Структура сплавов Ti-55,7 масс. %Ni (плавка №23) и Ti-54,7 масс. %Ni (плавка №26) после аналогичной термической обработки 550°С (1 час) + 450°С (1 час) содержит только крупные линзовидные частицы Ti_3Ni_4 со средней длиной около 200 ÷ 250 нм (рис. 2.22 и рис. 2.23), расположенные на относительно большом расстоянии друг от друга. Поскольку эти частицы сформировались не на

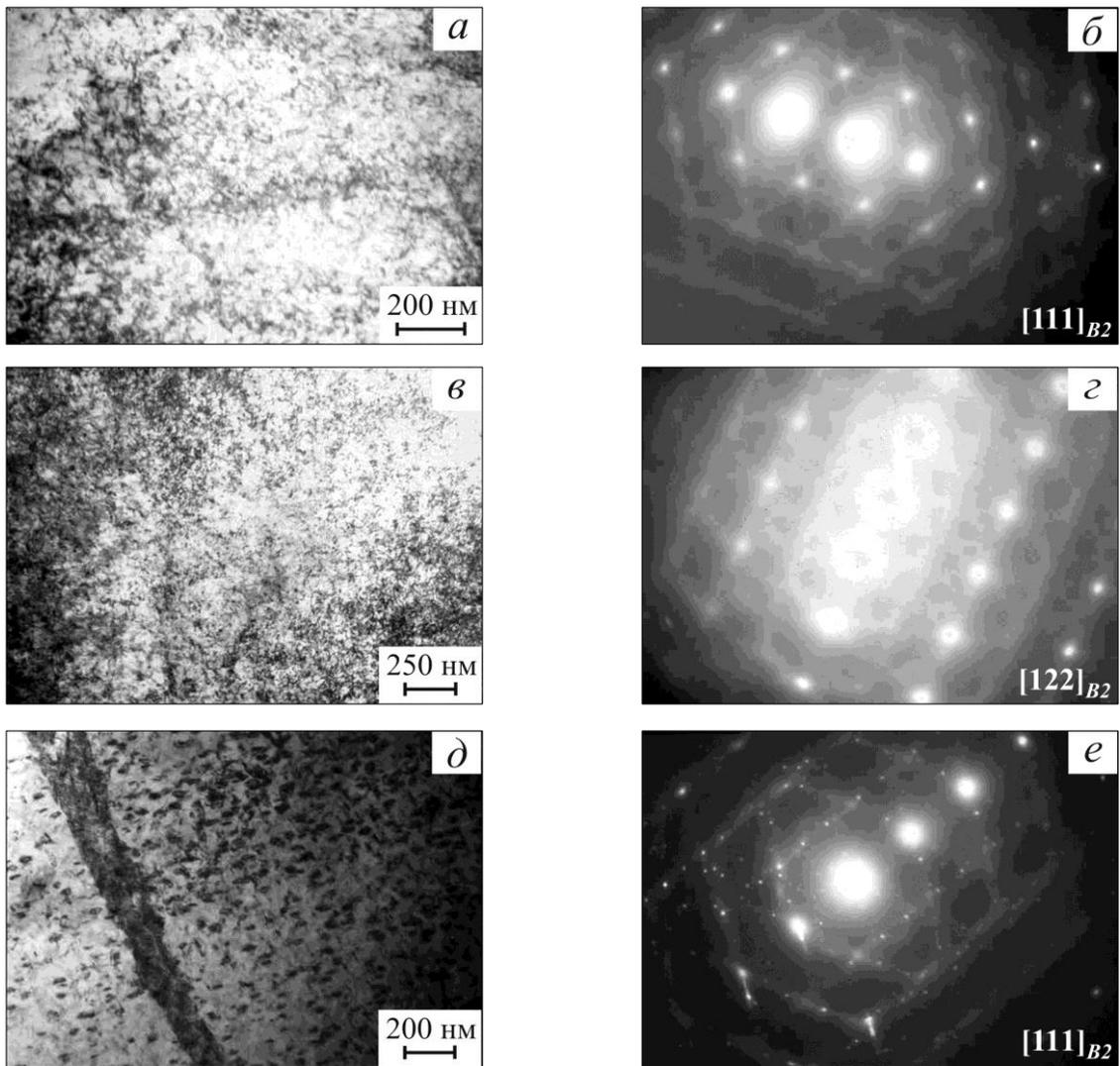


Рисунок 2.20 – Микроструктура сплавов Ti-55,8 масс. %Ni (плавка №24) (*a*, *б*), Ti-54,7 масс. %Ni (плавка №26) (*в*, *г*) и Ti-55,7 масс. %Ni (плавка №23) (*д*, *е*) после закалки (800 °С, 1 час) и старения 450 °С, 1 час + 550 °С, 1 час (*a*, *в* и *д* – светлое поле; *б*, *г* и *е* – электронограммы с *a*, *в* и *д*).

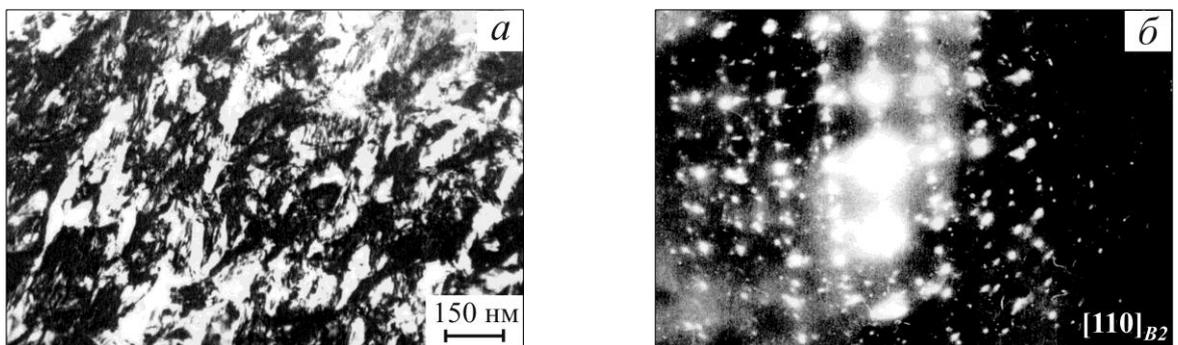


Рисунок 2.21 – Микроструктура сплава Ti-55,7 масс. %Ni (плавка №28, ГРЭ+ВДП) после закалки (800°С, 1 час) и старения 550°С, 1 час + 450°С, 1 час: *a* – светлое поле, *б* – электронограмма с *a*.

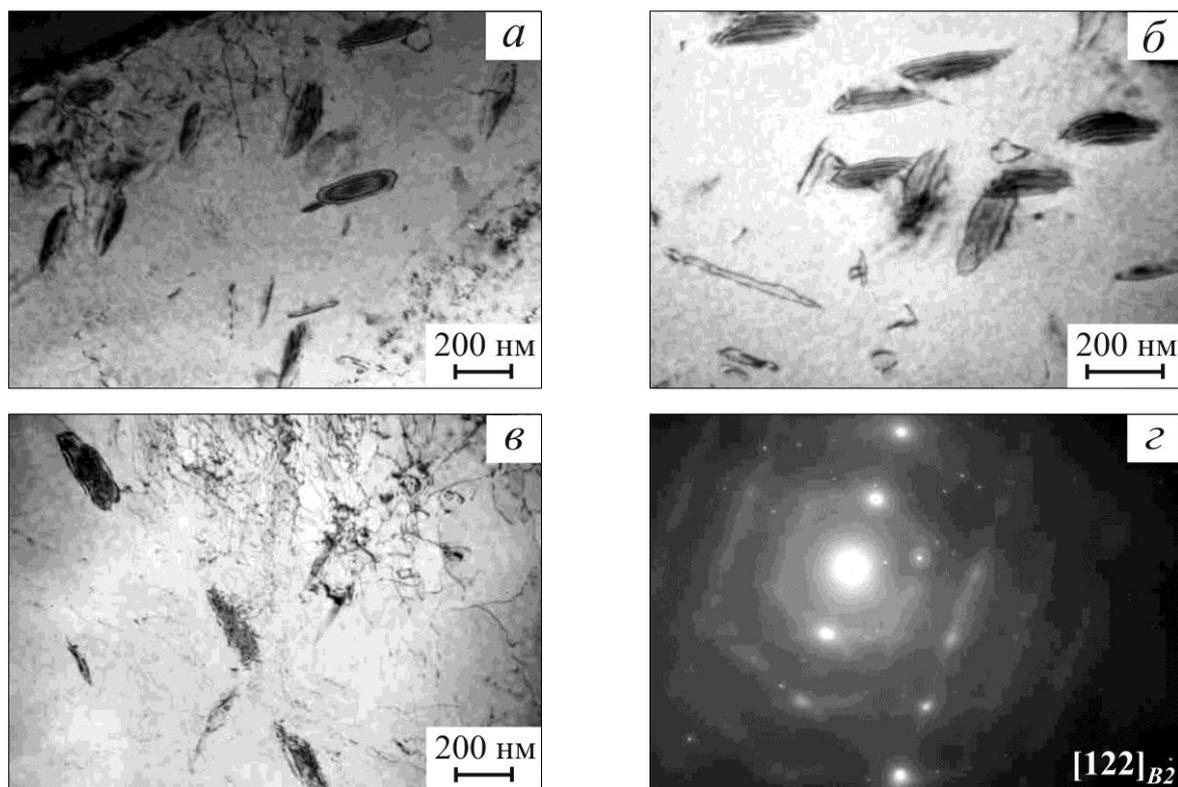


Рисунок 2.22 – Микроструктура сплава Ti-55,7 масс. %Ni (плавка №23, ВИП) после закалки (800°C, 1 час) и старения 550°C, 1 час + 450°C, 1 час:
a – *б* – светлое поле, *г* – электронограмма с *в*.

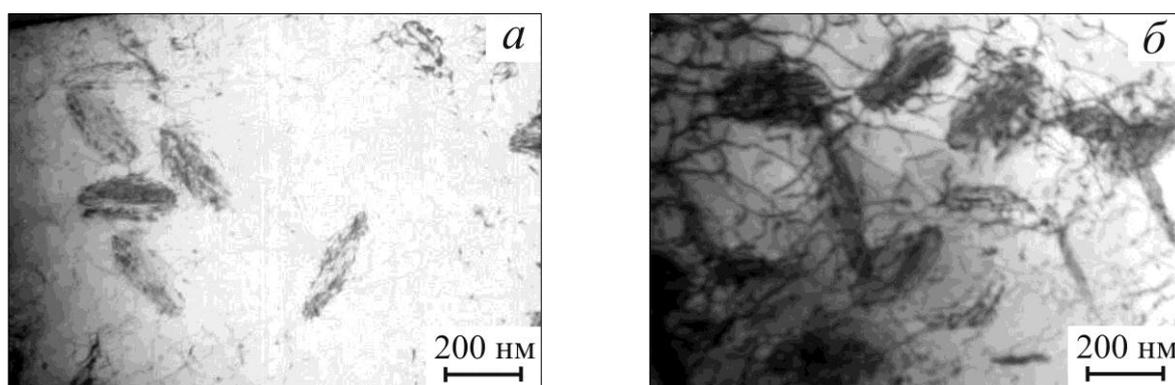


Рисунок 2.23 – Микроструктура сплава Ti-54,7 масс. %Ni (плавка №26, ГРЭ+ВДП) после закалки (800°C, 1 час) и старения 550°C, 1 час + 450°C, 1 час.

первой (высокотемпературной) ступени старения, а на второй, то можно заключить, что снижение температуры старения на второй ступени повлияло лишь на морфологию и скорость выделения этих частиц, но не смогло создать бимодальной структуры.

Таким образом, в случае сплавов с относительно низким содержанием никеля в В2-фазе имеется значительно меньше возможностей управлять морфологией частиц Ti_3Ni_4 , по сравнению со сплавами с более высоким содержанием никеля. Так в этих сплавах очень сложно или почти невозможно получить бимодальную структуру при кратковременном ступенчатом старении, в то время как в сплавах с повышенным содержанием никеля бимодальная структура является наиболее вероятной при использовании комбинированных режимов термической обработки. Анализ структуры сплавов с разным содержанием никеля и различной объемной долей фазы Ti_2Ni позволяет сделать вывод о том, что существует некоторая критическая концентрация никеля в закаленной В2-фазе, разделяющая сплавы на две группы. К первой группе относятся сплавы (с относительно низким содержанием никеля), характеризующиеся образованием в результате ступенчатого старения частиц Ti_3Ni_4 с однотипной морфологией, а ко второй – сплавы (с высоким содержанием никеля), характеризующиеся бимодальной структурой. Расчеты содержания никеля в матрице исследуемых сплавов с учетом объемной доли интерметаллидной фазы Ti_2Ni (см. Главу 1) показывают, что критическая концентрация, при которой наблюдается переход от одной группы сплавов к другой, лежит в интервале концентраций никеля в В2-фазе от 52,5 до 53,0 ат.% (57,6 ÷ 58,1 масс.%). Таким образом, концентрационной границей, разделяющей сплавы с однотипной и бимодальной структурой, является критическая концентрация $x_{кр2}$ (см. в предыдущий раздел 2.3).

Температурно-временные режимы старения оказывают влияние и на термомеханическое поведение сплавов. Рассмотрим это на примере результатов испытаний проволочных образцов сплавов Ti-55,7 масс. %Ni (плавка №23, ВИП) и Ti-55,7 масс. %Ni (плавка №28, ГРЭ+ВДП), характеризующихся одинаковым номинальным содержанием никеля, но имеющих разную объемную долю частиц интерметаллида Ti_2Ni , составляющую 11 ± 2 % и 20 ± 3 %, соответственно. Образцы обоих сплавов были подвергнуты рассмотренным выше режимам термической

обработки с последующим измерением температурных характеристик ЭЗФ (таблица 2.9). По результатам этих измерений рассчитывали содержание никеля в В2-фазе, используя формулу (1.7).

Таблица 2.9 – Влияние термической обработки на температуру конца восстановления формы (A_k^B), расчетное содержание никеля в В2-матрице (x_{Ni}^{B2}) и объемную долю фазы Ti_3Ni_4 в сплавах №23 и №28.

№	Режим термической обработки	Сплав №23			Сплав №28		
		A_k^B , °C	x_{Ni}^{B2} , ат.%	Доля Ti_3Ni_4 (%)	A_k^B , °C	x_{Ni}^{B2} , ат.%	Доля Ti_3Ni_4 (%)
1	Закалка от 800 °C (1 час)	-12	52,45	0	-30	54,4	0
2	Закалка, старение 450 °C (1 час)	26	51,94	11,5	22	52,0	46,7
3	Закалка, старение 550 °C (1 час)	3	52,25	5,1	-8	52,39	42,2
4	Закалка, старение 450 °C (1 час) + 550 °C (1 час)	5	52,22	6,1	-3	52,33	43,4
5	Закалка, старение 550 °C (1 час) + 450 °C (1 час)	48	51,65	14,7	37	51,8	48,7

Изменение в результате старения содержания никеля в В2-фазе обусловило не только изменение температур ВФ, но и повлияло на механическое поведение этих сплавов (рис. 2.24). В первую очередь термическая обработка влияет на величину напряжений, при которых в В2-матрице развивается МП. При этом в сплаве №23 напряжения, необходимые для деформации, всегда ниже по сравнению со сплавом №28.

После закалки образцы обоих сплавов проявляют сверхупругие свойства и характеризуются высоким уровнем напряжений σ_M . При деформации изгибом на 6% образцы накапливают невосстановленную деформацию, что свидетельствует о развитии в сплаве процессов скольжения. Старение при 550 °C и повышение температур МП приводит к снижению уровня деформирующих напряжений. Однако, несмотря на это снижение, величина невосстановленной деформации увеличивается приблизительно в 2 раза. При этом величина не восстановленной деформации образцов сплава №23 приблизительно в два раза больше, чем у образцов сплава №28.

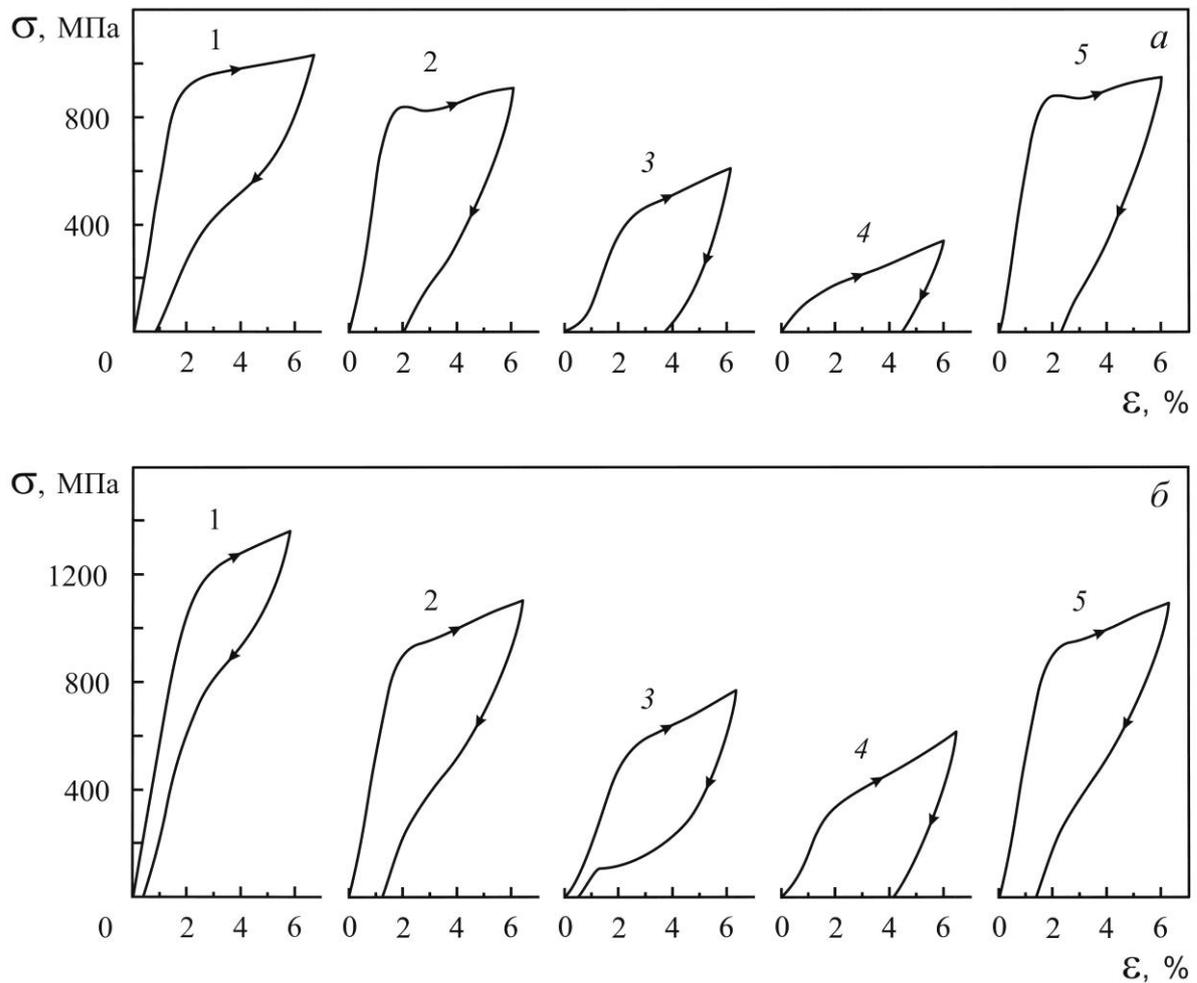


Рисунок 2.24 – Влияние режимов термической обработки на механическое поведение сплава №23 (а) и сплава №28 (б) при изгибе:

- 1 – закалка от 800 °С; 2 – старение при 550 °С; 3 – старение при 450 °С;
4 – старение при 550 °С + 450 °С; 5 – старение при 450 °С + 550 °С.

После старения при 450 °С образцы сплава №23 становятся пластичным и при температуре испытаний накапливают остаточную деформацию, которая при последующем нагреве в свободном состоянии полностью восстанавливается, что указывает на отсутствие значительного влияния процессов скольжения на термомеханическое поведение сплава. Образцы сплава №28, напротив, по прежнему сохраняют сверхупругие свойства, но в отличие от образцов, состаренных при 550 °С, характеризуются относительно не высокими напряжениями МП и небольшой остаточной деформацией после разгрузки, которая устраняется при нагреве.

Ступенчатое старение по режиму $550\text{ }^{\circ}\text{C} + 450\text{ }^{\circ}\text{C}$ позволяет достичь наиболее сильного повышения температур МП и, как следствие, наибольшего снижения напряжений МП в сплавах при нормальной температуре. Образцы обоих сплавов при температуре $21 \pm 1\text{ }^{\circ}\text{C}$ пластичны. При этом накопленная при изгибе образцов деформация восстанавливается при последующем нагреве. Старение образцов по режиму $450\text{ }^{\circ}\text{C} + 550\text{ }^{\circ}\text{C}$ привело практически к тем же результатам, что и одноступенчатое старение при $550\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Следует отметить, что выделение в результате старения при $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ дисперсных частиц Ti_3Ni_4 , когерентных матрице, приводит к возникновению на межфазной границе полей упругих напряжений [100], которые стимулируют (B2→R)-фазовое превращение. Это сказывается не только на структуре сплавов, но и на их механическом поведении, особенно на начальном участке диаграммы деформации, где вместо классического упругого участка наблюдается криволинейная зависимость напряжений от деформации с аномально низким модулем упругости (см. рис. 2.24).

Содержание никеля в B2-фазе рассмотренных выше сплавов различно, т.к. оно зависит от объемной доли фазы Ti_2Ni . Несмотря на то, что суммарное содержание никеля в сплавах №23 и №28 одинаково, матрица сплава №28 содержит больше никеля из-за большей объемной доли Ti_2Ni . Количество никеля в B2-фазе закаленного сплава можно оценить по формуле (1.2). Согласно расчетам в закаленном состоянии содержание никеля в B2-матрице сплава №23 составляет приблизительно $52,4 \div 52,5$ ат. % ($57,5 \div 57,6$ масс.%), т.е. ее химический состав меньше критической концентрации ($x_{\text{кр}2} = 52,9 \div 53,0$ ат.% Ni), при превышении которой процессы старения протекают наиболее интенсивно. Сплав №28 после закалки обогащен никелем гораздо больше так, что в B2-фазе содержится $54,4$ ат.% ($59,5$ масс.%) Ni. Для наглядности на рис. 2.18 содержание никеля в закаленной B2-матрице сплавов №23 и №28 показано вертикальными линиями.

Из-за большего содержания в B2-матрице никеля, в сплаве №28 процессы старения протекают быстрее, что сказывается на морфологии и объемной доле частиц Ti_3Ni_4 . В частности, в сплаве №23 выделившиеся частицы Ti_3Ni_4 или более дисперсны, чем в сплаве №28, или же вместо этих частиц успевают образоваться лишь только зоны с повышенным содержанием никеля. Кроме того, по причине

более высокого содержания никеля в В2-фазе за время старения $\tau = 1$ час температуры мартенситного превращения в сплаве №28 не успевают достигнуть тех же значений, что и в сплаве №23, который характеризуется более высоким уровнем температур прямого и обратного мартенситного превращения.

Результаты расчетов объемной доли частиц Ti_3Ni_4 с использованием формул (1.7) и (2.1) показывают (см. таблицу 2.9), что в сплаве №28 она в несколько раз больше, чем в сплаве №23, что хорошо согласуется с результатами электронной микроскопии. Это позволяет объяснить причину более высокого уровня напряжений мартенситного превращения (помимо влияния разницы между температурой испытаний и температурой A_k^B) и меньшую величину остаточной деформации, сохраняющейся при разгрузке у образцов сплава №28. Такие особенности механического поведения обусловлены высокой объемной долей дисперсных частиц Ti_3Ni_4 , затрудняющих развитие в этом сплаве как мартенситного превращения под напряжением, так и скольжения (более подробно эти вопросы будут рассмотрены в следующей главе).

Как следует из рисунка 2.18, с увеличением длительности старения в образцах обоих сплавов должны были бы достигнуть одинаковые температуры МП, поскольку в результате старения химический состав В2-фазы должен изменяться в соответствии с линией сольвуса, описывающей термодинамическое равновесие между фазами В2 и Ti_3Ni_4 . Однако за время старения в течении 1 часа этого не происходит. В образцах сплава №23 при одних и тех же режимах обработки температуры восстановления формы оказываются всегда выше, чем в образцах сплава №28. Это означает, что для приведения В2-матрицы к одинаковому химическому составу образцы сплава №28 следует подвергать более длительному старению, несмотря на то, что скорость распада В2-фазы в них гораздо выше. Следует также отметить, что для сплава №28 расчетные значения объемной доли фазы Ti_3Ni_4 , указанные в таблице 2.9, могут быть немного завышены, т.к. наблюдаемый рост температур МП может быть связан не только с количеством этой фазы, но и с образованием полей упругий напряжений вокруг дисперсных частиц, что не учитывалось при расчетах.

Таким образом, проведенные исследования показывают, что сплавы на основе никелида титана по возможностям к структурообразованию при термической обработке можно разделить на три группы:

1) сплавы, которые после закалки от температуры выше 700 °С содержат никеля в В2-фазе менее 51,7 ат. % (56,8 масс. %), являются термически стабильными и в них выделения интерметаллидов, богатых никелем, при термической обработке не происходит.

2) сплавы, которые после закалки от температуры выше 700 °С содержат никеля в В2-фазе в интервале от 51,7 ат. % (56,8 масс. %) до 52,9 ÷ 53,0 ат.% (58,0 ÷ 58,1 масс. %) склонны к распаду В2-фазы в процессе старения, но при ступенчатом старении в них не формируется бимодальная структура частиц Ti_3Ni_4 .

3) сплавы, которые после закалки от температуры выше 700 °С содержат никеля в В2-фазе более 52,9 ÷ 53,0 ат. % (58,0 ÷ 58,1 масс. %), наиболее чувствительны к изменению температурно-временных режимов термической обработки и, кроме того, могут иметь бимодальную структуру, образующуюся в результате ступенчатого строения в интервале температур 450 ÷ 550 °С.

2.5. Заключение по главе 2

Склонность сплавов на основе никелида титана к структуроизменению в результате термической обработки зависит от содержания никеля в В2-матрице. В этой связи для сплавов на основе никелида титана с повышенным содержанием никеля можно ввести понятия о первой и второй критических концентрациях никеля, определенных для закаленного (от температур выше 700 °С) состояния В2-матрицы. В сплавах, в которых В2-фаза после высокотемпературной закалки содержит никеля менее первой критической концентрации ($x_{кр1}$), равной 51,7 ат. % (56,8 масс. %) Ni выделения богатых никелем интерметаллидов при последующей термообработке при температурах 450 ÷ 550 °С не происходит, и, поэтому, изменения температур восстановления формы не наблюдается.

В сплавах, у которых концентрация никеля в В2-фазе выше первой критической ($x_{кр1}$), температуры МП после закалки от температуры 700÷900 °С

достигают своего минимального значения, а в сплавах с содержанием никеля в В2-фазе более 52,3 ат. % (57,3 масс. %) находятся в области отрицательных температур. Последующее старение этих сплавов при температурах 450 ÷ 550 °С позволяет повысить температуры МП так, что они могут располагаться в интервале от 10 °С до 50 °С. Чем больше никеля содержится в В2-фазе и ниже температуры МП в закаленном состоянии сплава, тем больше необходимо выделить при старении частиц интерметаллидов, богатых никелем, (Ti_3Ni_4 , Ti_2Ni_3) для обеспечения заданного уровня температур начала (A_n^B) и конца (A_k^B) ВФ при реализации ЭЗФ.

Наиболее интенсивно процессы распада В2-фазы при старении протекают в сплавах при концентрации никеля в матрице выше второй критической ($x_{кр2}$), равной 58,0÷58,1 масс. % (52,9÷53,0 ат.%) Ni. При этом богатые никелем интерметаллиды могут иметь бимодальную структуру, образующуюся в результате ступенчатого старения в интервале температур 450 ÷ 550 °С. При температурах старения 450 ÷ 470 °С в В2-фазе выделяются когерентные мелкодисперсные частицы Ti_3Ni_4 , а при температурах 500 ÷ 550 °С – крупные глобулярные частицы. Использование ступенчатого старения, включающего предварительное старение при температуре 500 ÷ 550 °С (20 ÷ 40 мин) и окончательное старение при температуре 450 ÷ 470 °С, позволяет обеспечить в сплавах с содержанием никеля в В2-фазе более 57,6 масс. % (52,5 ат.%) Ni требуемый уровень температур ВФ в интервале температур от 10 °С до 40 °С за относительно не большое время, необходимое для проведения термической обработки. При этом время выдержки при низкотемпературной ступени старения зависит от степени легирования В2-фазы никелем. Так, например, для сплава Ti-55,7 масс. % Ni (плавка №28) время выдержки может составлять около 50 ÷ 60 мин, а для сплава Ti-54,8 масс. % Ni (плавка №27) оно уменьшается приблизительно до 10 ÷ 15 мин.

Рассуждая о ступенчатом старении сплавов на основе никелида титана, следует отметить, что целесообразно разделять старение со ступенями большой длительности и старение с кратковременными выдержками. При этом подходы к выбору режимов старения должны корректироваться с учетом влияния времени выдержки при такой термической обработке на особенности формирования структуры сплавов. Исследования влияния режимов ступенчатого старения с

длительными временами на температуры МП [27, 111, 112] показали, что уровень этих температур практически не зависит от химического состава сплава и определяется только температурой нагрева. Правда, здесь стоит сделать оговорку, что в этих исследованиях время старения варьировали в интервалах от нескольких часов до нескольких десятков часов.

Ступенчатое старение при малых временах выдержки при температурах $450 \div 550$ °С дает больше возможностей в изменении морфологии и характера распределения частиц типа Ti_3Ni_4 , что позволяет управлять температурами МП в сплаве с учетом его химического состава и выбора длительности старения на каждой ступени.

При выборе режимов старения сплавов на основе никелида титана необходимо учитывать и количество интерметаллидной фазы Ti_2Ni (Ti_4Ni_2O), всегда присутствующей в структуре сплава. Поскольку объемная доля этой фазы оказывает существенное влияние на количество и морфологию частиц интерметаллидов, богатых никелем, таких как Ti_3Ni_4 , выделяющихся при старении, то это объясняет причину того, что сплавы, имеющие близкий или даже совершенно идентичный химический состав, после одной и той же обработки могут существенно различаться по своим эксплуатационным характеристикам.

Высокотемпературная закалка, применяемая перед ступенчатым старением для растворения в матрице сплава частиц интерметаллидов, богатых никелем, может также оказывать влияние и на объемную долю и морфологию фазы Ti_2Ni (Ti_4Ni_2O). Частичное растворение фазы Ti_2Ni происходит при температурах выше 700 °С. Однако с повышением температуры нагрева неизбежно происходит рост зерна В2-фазы. При этом, чем меньше объемная доля фазы Ti_2Ni , тем более интенсивно увеличивается размер зерна.

Глава 3. ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРЫ НА МЕХАНИЗМЫ ФОРМОИЗМЕНЕНИЯ ПРИ РЕАЛИЗАЦИИ ЭЗФ И СУ СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ НИКЕЛИДА ТИТАНА

3.1. Введение к главе 3

Для того чтобы корректно описать характеристики ЭЗФ и СУ, удобные для применения в конструкторских расчетах, необходимо, прежде всего, выявить сходства и различия в механическом поведении конструкционных материалов и материалов с термоупругим МП.

Как хорошо известно, упругое поведение твердых тел характеризуется полной обратимостью наведенной в материале деформации (рис. 3.1, а) и описывается законом Гука. В этом случае полная деформация в образце (ε_n), возникающая по действием внешних сил, численно равна механически обратимой при разгрузке деформации (ε_p), возвращаемой образцом при устранении внешней силы. Обозначим упругую деформацию как ε_y , тогда при чисто упругом поведении материала: $\varepsilon_y = \varepsilon_n = \varepsilon_p$.

При упруго-пластическом поведении материала (рис. 3.1, б) полная деформация включает в себя две компоненты: упругую (ε_y) и пластическую ($\varepsilon_{пл}$), накапливаемую в конструкционных материалах по механизмам скольжения и двойникования. Если в сплаве возможно МП под напряжением при условии, что напряжения МП ниже напряжений, при которых в материале развивается скольжение, то кривая деформации имеет вид, показанный на рис. 3.1, в. Наведенная в образце полная деформация (ε_n) в этом случае также имеет две компоненты: пластическую (или остаточную) деформацию ($\varepsilon_{ост}$), накапливаемую по мартенситному механизму, и деформацию (ε_p), восстанавливаемую образцом при разгрузке.

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

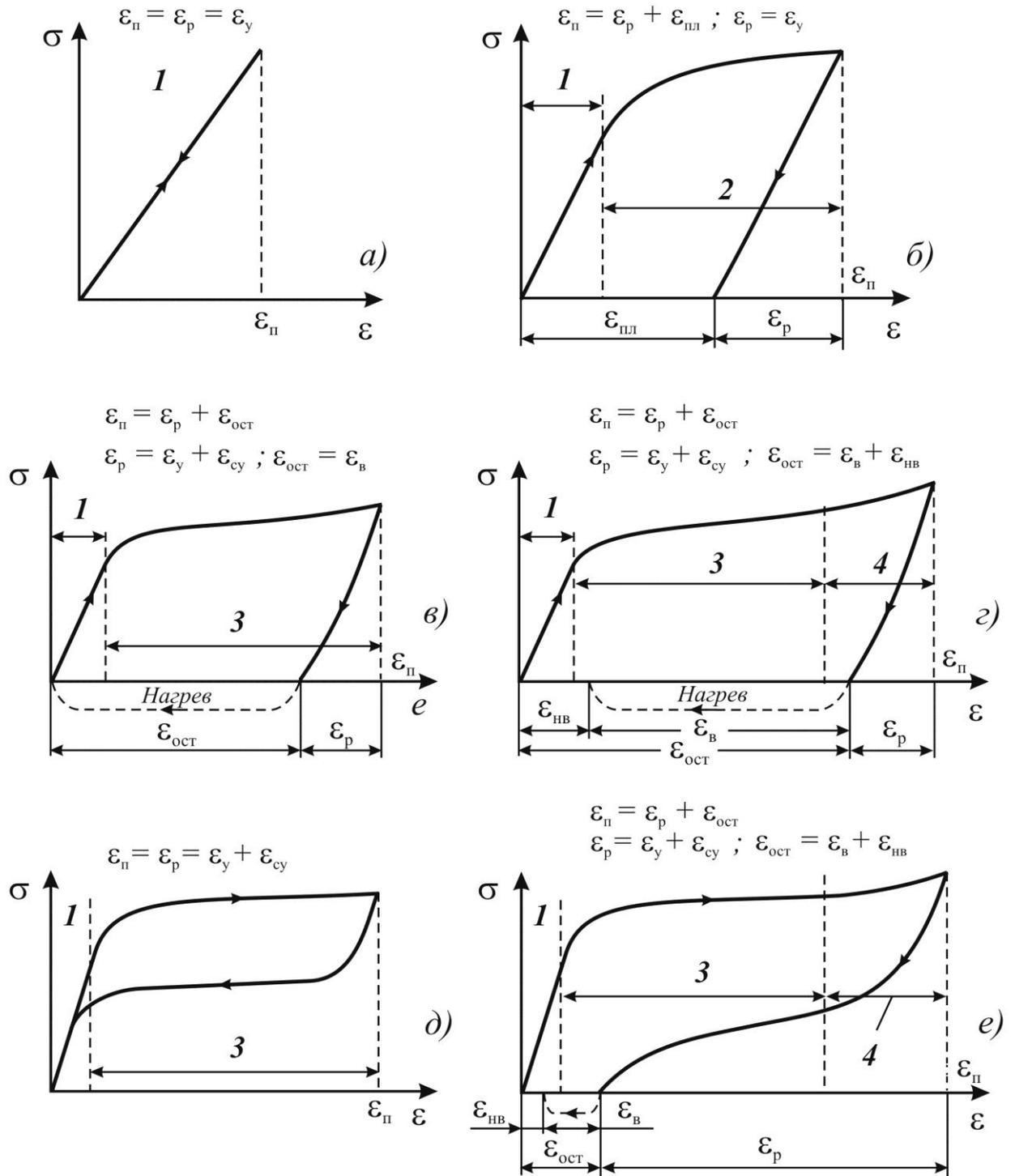


Рисунок 3.1 – Механическое поведение сплавов в упругом (а), упруго-пластическом (б), мартенситном (в и г) и сверхупругом (д и е) состояниях:

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

полностью необратима, т.е. после снятия нагрузки она не исчезает (остается), как это показано на рис 3.1, в. Однако в сплавах с термоупругим МП эта пластическая деформация является «кажущейся», поскольку она может быть полностью восстановлена при нагреве выше температуры обратного МП (A_K). Поскольку мартенситная деформация удовлетворяет только первому условию (следует за упругой деформацией) и 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 $\sigma_{0,2}$), характеризующем в конструкционных материалах начало накопления необратимой деформации, применять для описания механических свойств материалов с ЭЗФ не корректно.

Более корректно пластическую деформацию, накопленную по мартенситному механизму и оставшуюся после разгрузки, называть просто *остаточной деформацией* ($\epsilon_{ост}$). При этом деформацию, остающуюся при разгрузке и восстанавливаемую при последующем нагреве, можно назвать *восстановленной деформацией* (ϵ_B).

Такой же подход следует использовать и при анализе механически обратимой деформации при разгрузке (ϵ_p). Традиционно, деформацию, восстанавливаемую после устранения внешней нагрузки, называют упругой деформацией. Однако в сплавах с термоупругим МП часть этой деформации восстанавливается по закону Гука (ϵ_y), а другая ее часть, которую обычно называют *сверхупругой деформацией* (ϵ_{cy}), обусловлена действием уравнения Клаузиуса – Клапейрона [20] и связана с развитием обратного МП: $\epsilon_p = \epsilon_y + \epsilon_{cy}$.

В том случае, если напряжения, необходимые для реализации МП под напряжением достигают уровня напряжений, при которых в сплаве развивается скольжение, то в материале реализуется смешанный механизм формоизменения: мартенситное превращение + скольжение (см. рис. 3.1, з). После разгрузки и последующего нагрева остаточная деформация будет восстановлена лишь частично и образец сохранит невосстановленную деформацию ($\epsilon_{нв}$), обусловленную скольжением.

Сплавы в сверхупругом состоянии, характеризуются тем, что деформация, накапливаемая по упругому механизму и по механизмам сверхупругости,

полностью возвращается при разгрузке (см. рис. 3.1, δ и e). Как и в предыдущем случае, при достижении в материале напряжений, вызывающих скольжение, 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.

Таким образом, механическое поведение сплавов с ЭЗФ и СУ можно описать с помощью следующих деформационных характеристик:

- полная деформация (ϵ_n), которая состоит из механически обратимой деформации при разгрузке (ϵ_p) и остаточной деформации ($\epsilon_{ост}$);
- механически обратимая деформация при разгрузке (ϵ_p) имеет упругую (ϵ_y) и сверхупругую (ϵ_{cy}) составляющие;
- остаточная деформация ($\epsilon_{ост}$) включает в себя восстановленную (ϵ_B) и невосстановленную ($\epsilon_{нв}$) деформацию;
- обратимая деформация ($\epsilon_{об}$), которая включает в себя механически обратимую деформацию при разгрузке (ϵ_p) и восстановленную (ϵ_B) деформацию.

В зависимости от сочетания протекающих в материале образца механизмов формоизменения некоторые из упомянутых выше деформационных характеристик могут быть равны нулю.

Приведенные выше обозначения соответствуют «текущим» деформационным характеристикам, с помощью которых можно описать термомеханическое поведение материала в данный текущий момент испытаний, т.е. эти характеристики не являются постоянными величинами. В зависимости от изменения условий испытаний (например, величины полной деформации и/или температуры испытаний) соотношение между этими характеристиками будет изменяться. Поскольку эти характеристики не определяют максимальные возможности реализации материалом ЭЗФ и СУ, то их нельзя использовать при проведении конструкторских расчетов изделий, что является их недостатком.

При конструкторских расчетах изделий с ЭЗФ и СУ необходимо учитывать, что помимо температурного интервала мартенситных превращений, изучению которого были посвящены предыдущие главы работы, важным критерием, характеризующим ЭЗФ и СУ, является полнота восстановления наведенной

деформации. Накопление в сплаве невосстановленной деформации в результате внешнего воздействия на материал обусловлено развитием процессов скольжения при достижении в нем соответствующих критических напряжений. Поэтому, как правило, для изделий с термомеханической памятью строго регламентируют температурные и деформационно-силовые условия их эксплуатации так, чтобы избежать этих процессов. В этой связи, данная глава посвящена исследованию влияния структуры и условий испытаний на механизмы формоизменения и характеристики ЭЗФ и СУ в сплавах на основе никелида титана. Результаты исследований, которым посвящена эта глава, отражены в работах [113-118].

3.2. Влияние структурного состояния В2-фазы на механизмы деформации и характеристики ЭЗФ сплавов на основе никелида титана

Механизмы накопления и восстановления деформации в сплавах на основе никелида титана зависят от их фазового состава, структуры и условий испытаний. К числу наиболее важных параметров структуры сплава следует отнести, во-первых, строение исходной высокотемпературной В2-фазы (деформированное, полигонизованное или рекристаллизованное состояние, размер зерен или субзерен, дислокационное строение) и, во-вторых, наличие и морфологию частиц интерметаллидных соединений. Поэтому термическая обработка сплавов на основе никелида титана оказывает существенное влияние на их механическое и термомеханическое поведение. Для полного описания особенностей поведения материала, кроме упомянутых выше температурных и деформационных характеристик, необходимо использовать также силовые и энергетические характеристики. Силовые характеристики сплавов на основе никелида титана можно рассмотреть на примере кривых деформации сплавов, находящихся в сверхупругом состоянии, которое можно достичь, если температура деформации будет выше температуры конца обратного МП (A_K). Для описания сверхупругих свойств материала необходимо использовать комплекс характеристик, методика определения которых схематично показана на рис. 3.2.

В этот комплекс входят:

- 1) деформационные характеристики (ϵ_y и ϵ_{cy}), которые уже обсуждали выше;
- 2) силовые характеристики:

- напряжение мартенситного сдвига (σ_m), определяемое по методике измерения предела пропорциональности конструкционных материалов,

- ширина петли сверхупругого гистерезиса ($\Delta\sigma$), соответствующая заданной величине полной деформации ϵ_{II} и определяемая по кривой нагружения-разгрузки при деформации, соответствующей половине величины ϵ_{cy} ;

- 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.

Эти же характеристики (за исключением величины $\Delta\sigma$) можно использовать и при описании механического поведения сплавов, находящихся в мартенситном состоянии.

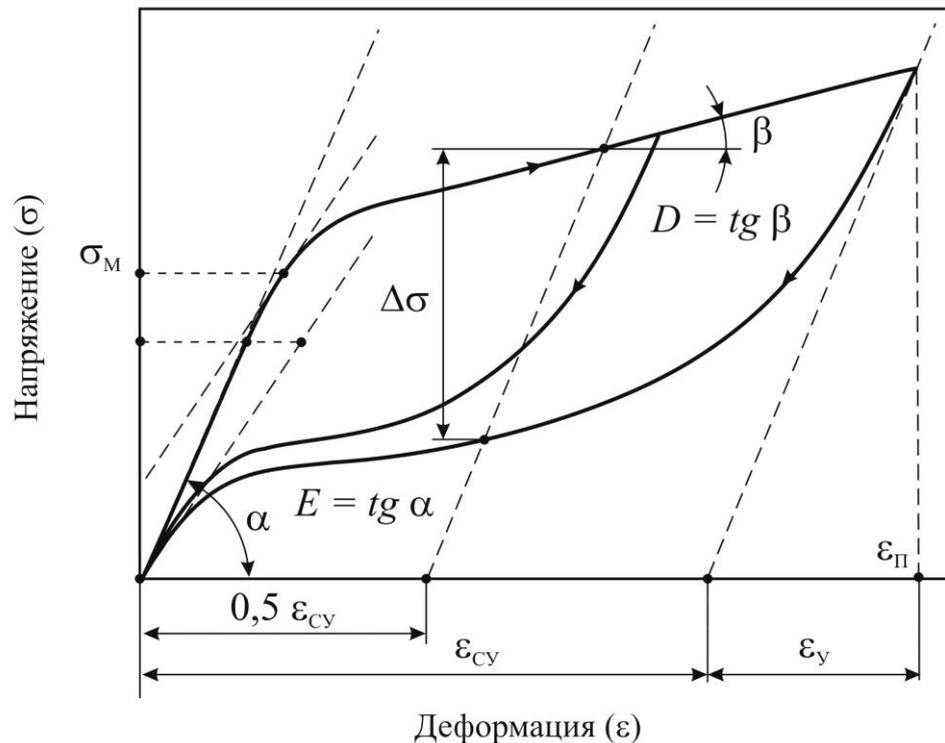


Рисунок 3.2 – Диаграмма деформации сверхупругого материала и механические характеристики, описывавшие сверхупругость.

Результаты испытания на изгиб при нормальной температуре образцов сплавов №№ 23 – 29 показывают (рис. 3.3), что их сверхупругое поведение может существенно изменяться в зависимости от режимов высокотемпературного отжига (или закалки) и последующего старения. Наиболее сильным фактором оказывающим влияние на механические характеристики сплавов, конечно же, является соотношение температур МП и температуры деформации. Однако это не единственный фактор. В зависимости от химического состава и исходной структуры сплава, а также конкретных режимов термической обработки, морфология интерметаллидных частиц, выделяющихся при старении, и характер их распределения по объему В2-зерен могут существенно различаться [27, 87]. Эти различия обуславливают изменение условий, в которых происходит МП под напряжением в процессе деформирования материала, и, как результат, – изменение механических свойств.

Поскольку старение сплавов при 450÷500 °С существенно повышает температуры ВФ, то при нормальной температуре напряжения мартенситного сдвига (σ_m) после такой обработки снижаются, а ширина гистерезиса ($\Delta\sigma$) увеличивается (рис. 3.3, а) по сравнению с отожженным состоянием. Уменьшается также и модуль упругости сплавов (рис. 3.3, б). Причиной наблюдаемого снижения модуля упругости может служить так называемое «смягчение решетки» в предмартенситном состоянии [20, 60, 119] из-за неустойчивости В2-фазы к сдвиговому превращению вблизи характеристических температур МП.

Кроме того наличие в структуре состаренных сплавов мелкодисперсных частиц Ti_3Ni_4 , равномерно распределенных по объему В2-матрицы, затрудняет движение межфазных границ В2/В19', поэтому для развития МП под напряжением необходимо постоянно увеличивать внешнюю нагрузку, что приводит к заметному росту коэффициента сопротивления деформации (D), см. рис. 3.3, б и в.

На рис. 3.3, в приведены кривые деформации образцов сплава Ti – 55,7 масс.% Ni (плавка № 28) в отожженном и состаренном состояниях. Старение сплава при 450 °С приводит к формированию структуры, характеризующейся наличием в ней дисперсных частиц Ti_3Ni_4 , когерентных матрице. Возникающие вокруг частиц поля упругих напряжений стимулируют

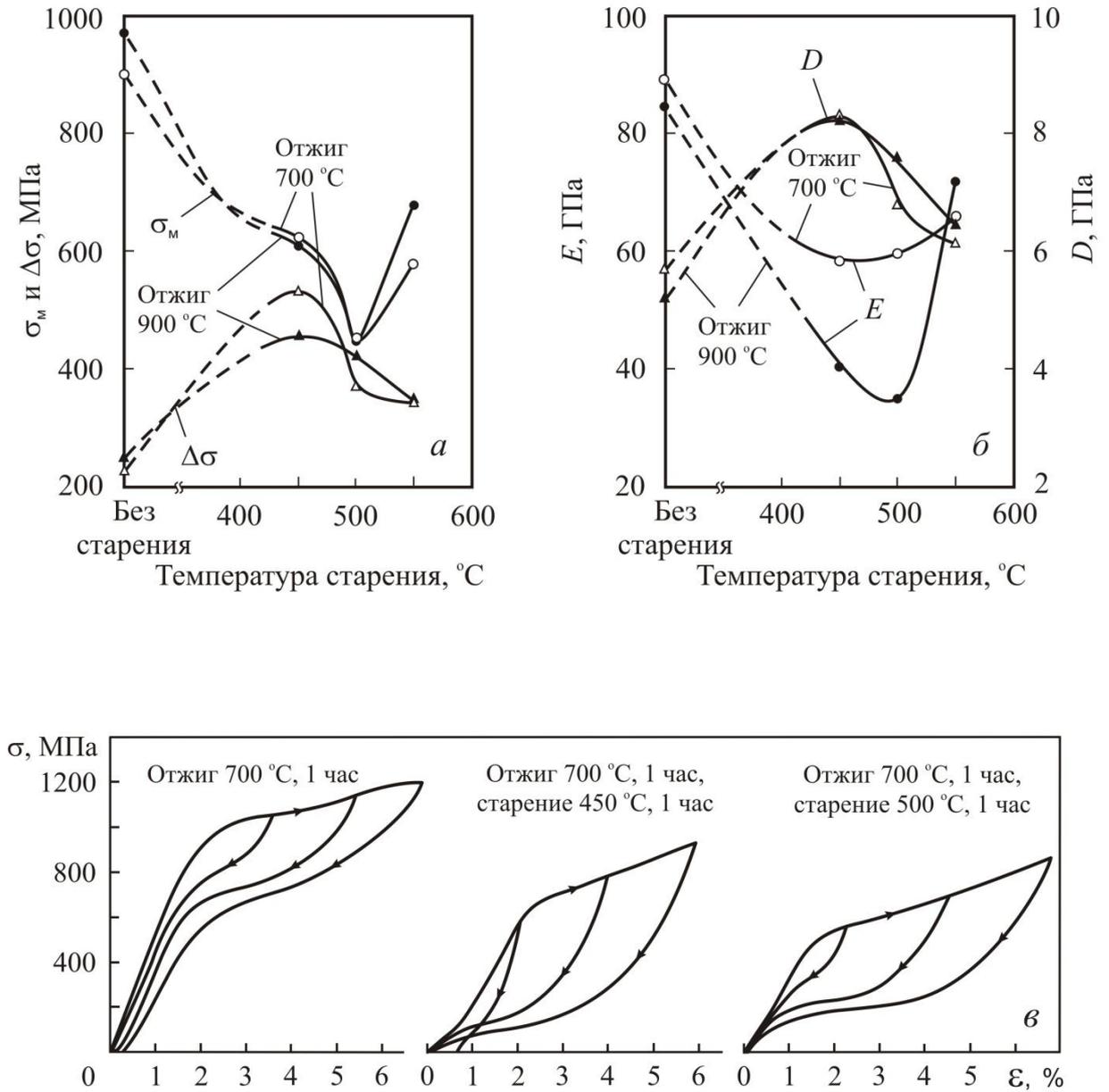


Рисунок 3.3 – Влияние температуры старения после высокотемпературного отжига на механические характеристики (а, б) и кривые деформации (в) при изгибе проволоочных образцов из сплава Ti – 55,7 масс.% Ni (плавка № 28).
Температура испытаний $21 \pm 1^\circ\text{C}$.
Отжиги и старение проводили в течение 1 часа.

образование R-фазы [100, 102]. Поэтому в процессе механических испытаний МП происходит в две стадии $B2 \rightarrow R \rightarrow B19'$ [66], и на начальных этапах нагружения образца сплав характеризуется очень низким сопротивлением деформации. При дальнейшем нагружении, по завершении $B2 \rightarrow R$ -превращения, жесткость образца увеличивается, достигая значений, близких к жесткости образцов, подвергавшихся старению при 500 °С.

Следует отметить, что некоторые механические свойства сплавов, например модуль упругости E , не всегда зависят от соотношения температур МП и температуры деформации (рис. 3.4). Так, у отожженных при 700 °С (1 час) образцов сплавов №№ 23 – 29 модуль упругости имеет приблизительно одинаковые значения ($E = 84 \pm 3$ МПа) и не зависит от температур ВФ, которые у сплавов с различным содержанием никеля изменяются в достаточно широких пределах (от -35 до +45 °С). Высокими значениями модуля упругости характеризуются даже образцы с низким содержанием никеля, которые при температуре испытаний (21 ± 1 °С) находятся в мартенситном состоянии и не проявляют сверхупругих свойств.

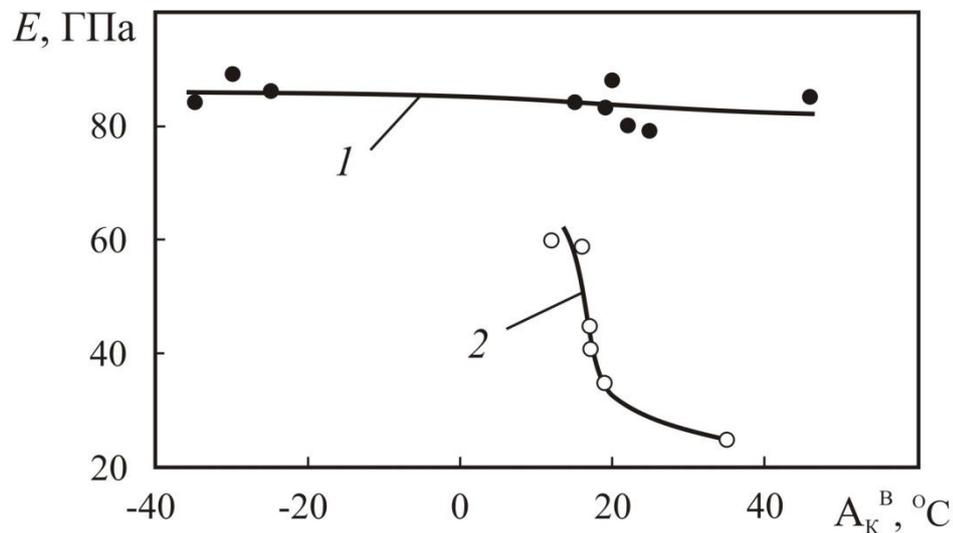


Рисунок 3.4 – Зависимость модуля упругости от температуры конца восстановления формы (A_K^B) в сплавах на основе никелида титана с разным содержанием никеля (плавки №№ 23 – 29): 1 – после отжига при 700 ÷ 900 °С, 2 – после последующего старения при 450 ÷ 550 °С. Температура испытаний 21 ± 1 °С.

У образцов, подвергнутых старению, напротив, зависимость модуля упругости от температур ВФ выражена очень ярко. По-видимому, это связано с тем, что в структуре отожженных образцов объемная доля частиц интерметаллидов, богатых никелем, обычно не велика. Поэтому их присутствие практически ни как не оказывает влияния на внешний вид кривых деформации сплавов, в том числе и на начальный упругий участок. После старения объемная доля частиц Ti_3Ni_4 существенно возрастает, и, следовательно, возрастает влияние создаваемых ими полей упругих напряжений на упругое поведение сплава.

Поэтому, для того чтобы установить основные закономерности влияния условий испытаний (в первую очередь соотношение температуры испытаний и характеристических температур МП) на различные типы сдвиговых механизмов формоизменения, а также на их взаимодействие между собой, целесообразно сначала рассмотреть термомеханическое поведение сплава, в котором отсутствуют дисперсные частицы интерметаллидов, богатых никелем, усложняющих рассматриваемые процессы. Это можно сделать на примере сплава $Ti - 54,5$ масс. % Ni (плавка №30), полученного методом вакуумно-дугового переплава с нерасходуемым электродом (ВДПНЭ). Слиток сплава был изготовлен сплавлением губчатого титана и электролитического никеля в вакуумной электродуговой печи с нерасходуемым вольфрамовым электродом в атмосфере очищенного гелия на медном водоохлаждаемом поду с шестикратным переплавом. Химический состав сплава приведен в таблице 3.1.

Таблица 3.1 – Химический состав сплава на основе никелида титана (плавка №30).

Сплав	Химические элементы, % по массе					
	Ti	Ni	C	N	O	H
Ti – 54,5 % Ni	основа	54,5	0,006	0,02	0,07	0,002

Слиток сплава подвергали гомогенизационному отжигу при температуре 900 °С в течение 3 часов, затем перековывали в прутки при температуре 900–800 °С. Полученные прутки механически обрабатывали и волочили при температуре 600 ÷ 700 °С до получения проволоки диаметром 1,5 мм. Затем

следовала операция холодного волочения с суммарной деформацией $15 \div 20$ %. Конечный диаметр проволоки составил 1,3 мм.

Для приготовления образцов от бухты проволоки отрезали заготовки и выпрямляли их под нагрузкой пропусканием электрического тока (температура нагрева составляла 600-650 °С, время нагрева ≈ 20 -30 сек). Затем образцы, вырезанные из заготовок, подвергали термической обработке – часовому отжигу в интервале температур $400 \div 900$ °С. После термообработки образцы подвергали электрополировке с целью удаления с поверхности оксидных слоев.

Присутствие в сплаве примеси кислорода способствует образованию в нем фазы Ti_2Ni (Ti_4Ni_2O), из-за которой В2-матрица сплава обогащается никелем. Результаты металлографических исследований показывают, что объемная доля этой фазы составляет 12 ± 1 %, поэтому в В2-фазе содержится 51,4 ат.% (56,4 масс. %) Ni. Методом ДСК было установлено, что отжиг сплава при температурах $400 \div 900$ °С (1 час) приводит к практически одним и тем же температурам МП ($M_H = -10 \pm 5$ °С, $M_K = -29 \pm 4$ °С, $A_H = 20 \pm 3$ °С и $A_K = 47 \pm 3$ °С), что указывает на отсутствие в сплаве процессов выделения или растворения частиц интерметаллидов, богатых никелем, типа Ti_3Ni_4 и Ti_2Ni_3 .

В исходном состоянии структура сплава содержит большое количество дефектов кристаллического строения. Во время термической обработки в В2-матрице могут протекать процессы возврата или рекристаллизации. В качестве иллюстрации на рис. 3.5 и 3.6 показаны участки дифрактограмм и ДСК-кривые образцов сплава Ti – 54,5 масс. % Ni с разным структурным состоянием В2-фазы. На дифрактограмме исходного деформированного состояния (рис. 3.5, а) пики В2-фазы размыты из-за высокой дефектности кристаллической структуры. Отжиг приводит к увеличению интенсивности и сужению пиков В2-фазы, что свидетельствует о развитии процессов полигонизации (рис. 3.5, б) и рекристаллизации (рис. 3.5, в), в результате которых плотность дислокаций в В2-фазе снижается.

Поскольку в исходном деформированном состоянии структура сплава содержит большое количество дефектов кристаллического строения, то пики на температурных зависимостях теплового эффекта фазовых превращений в интервале температур прямого и обратного МП очень размыты (рис. 3.6, а).

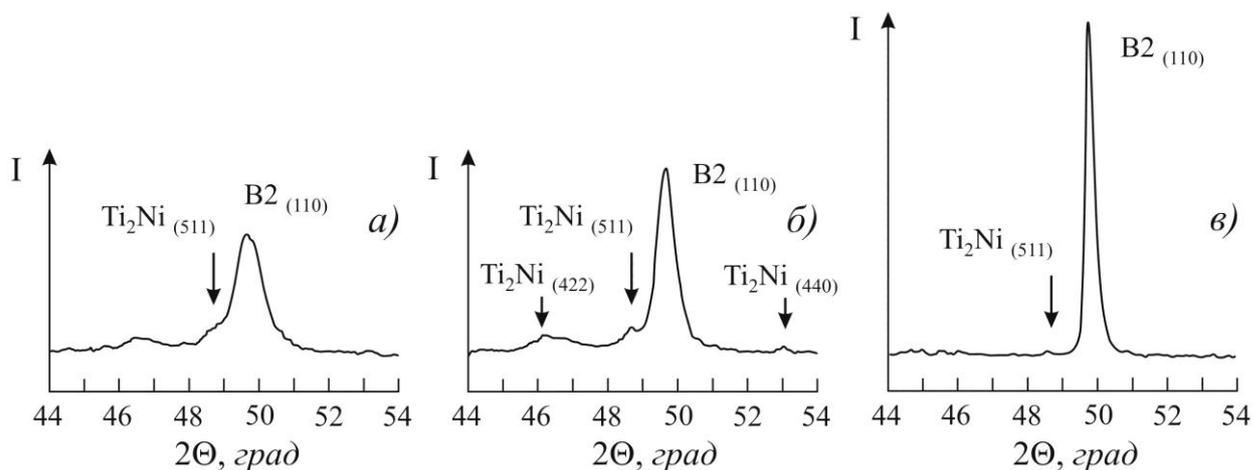


Рисунок 3.5 – Участки дифрактограмм образцов из сплава Ti – 54,5 масс. % Ni: *a* – исходное состояние (без термической обработки); *б* – отжиг 450 °C (1 час); *в* – отжиг 700 °C (1 час). Съемку дифрактограмм осуществляли в кобальтовом K_{α} излучении при температуре 40 °C.

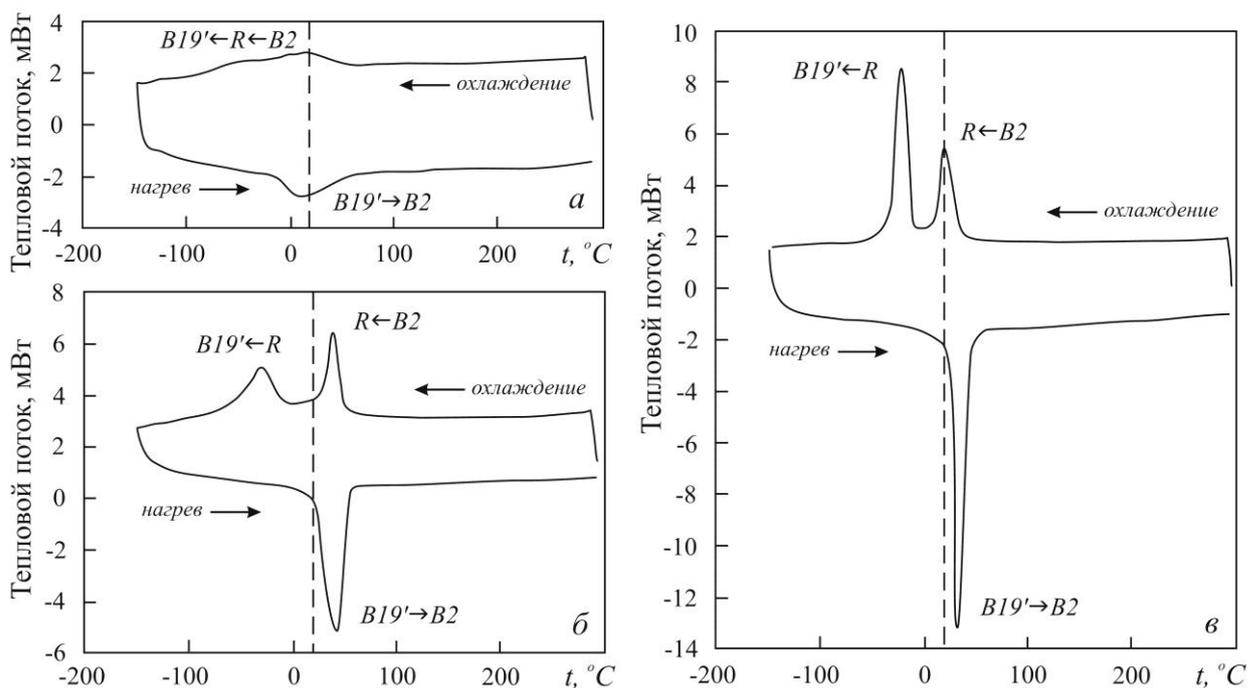


Рисунок 3.6 – ДСК-кривые образцов сплава Ti – 54,5 масс. % Ni (плавка №30): *a* – исходное состояние, *б* – после отжига при 400 °C (1 час), *в* – после отжига при 500 °C (1 час). Пунктирной линией отмечена температура 20 °C.

Вокруг скоплений дислокаций генерируются поля упругих напряжений, которые стимулируют образование R-фазы [27]. Поэтому в исходном состоянии при нормальной температуре сплав имеет смешанный фазовый состав с преобладанием R-фазы (при охлаждении) и B2-фазы (при нагреве). При охлаждении МП протекает в две стадии: $B2 \rightarrow R \rightarrow B19'$, а при нагреве – в одну стадию: $B19' \rightarrow B2$.

В результате применения полигонизационного отжига (при температурах $400 \div 550$ °С) плотность дислокаций снижается, а оставшиеся дислокации образуют конфигурации, обеспечивающие минимум свободной энергии в кристалле. Однако поля упругих напряжений вблизи стенок дислокаций, образующих малоугловые границы, остаются достаточно высокими и по-прежнему вызывают при охлаждении образование R-фазы.

Чем выше температура полигонизационного отжига, тем совершеннее субструктура и ниже поля упругих напряжений. Поэтому с ростом температуры отжига количество образующейся R-фазы уменьшается. Так на ДСК-кривых, полученных при охлаждении образцов с полигонизованной структурой (рис. 3.6, б и в), выявляются два четких пика, один из которых (высокотемпературный) обусловлен превращением $B2 \rightarrow R$, а второй (низкотемпературный) – $R \rightarrow B19'$. При этом с повышением температуры отжига интенсивность пика « $B2 \rightarrow R$ » уменьшается, а интенсивность пика « $R \rightarrow B19'$ » растет.

Повышение температуры отжига до температур, при которых в сплаве развиваются процессы рекристаллизации, приводит к устранению внутренних напряжений, вызывающих образование R-фазы. Поэтому в образцах с рекристаллизованной структурой R-фаза при охлаждении не образуется, а на ДСК-кривых присутствует только один пик, соответствующий превращению $B2 \rightarrow B19'$.

Поскольку температура начала прямого МП (M_H) в этом сплаве всегда ниже 0 °С, то при нормальной температуре при приложении к образцам внешних напряжений в сплаве должно происходить МП под напряжением. При этом образовавшийся мартенсит термически стабилен, поскольку температура начала обратного мартенситного превращения (A_H) находится вблизи 20 °С.

Для дальнейшего исследования термомеханического поведения сплава Ti – 54,5 масс. % Ni были выбраны четыре структурных состояния (рис. 3.7), которые были обеспечены соответствующими режимами термической обработки:

- деформированное состояние (без термической обработки);
- полигонизованное состояние (отжиг при 450 °С, 1 час);
- рекристаллизованное состояние с мелким зерном В2-фазы (отжиг при 570 °С, 1 час);
- рекристаллизованное состояние с крупным зерном В2-фазы (отжиг при 900 °С, 1 час).

После охлаждения исследуемых образцов до нормальной температуры матрица сплава с деформированной и полигонизованной структурой представлена В2 и R-фазой, а у образцов, отожженных при 570 и 900 °С – только В2-фазой. Наблюдаемые на микроструктуре (см. рис. 3.7) пластины мартенсита образуются на поверхности образцов под действием внешних напряжений в процессе их механической шлифовки.

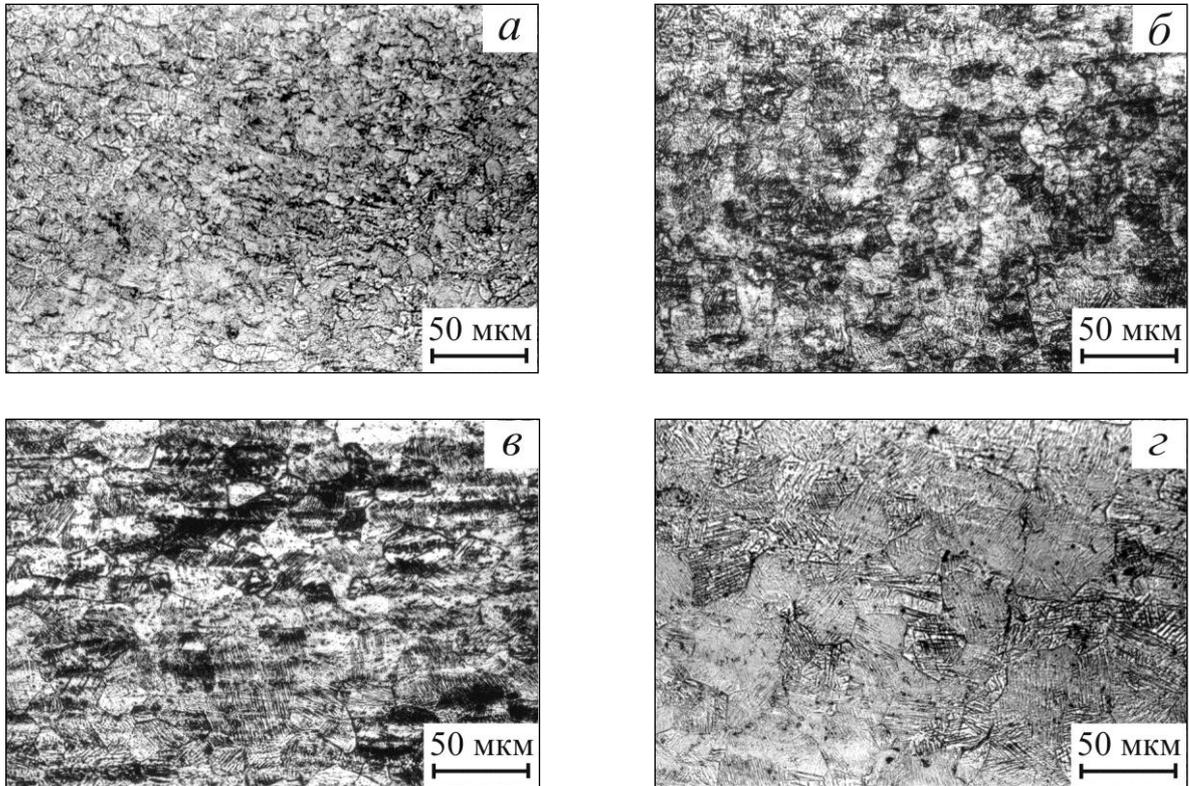


Рисунок 3.7 – Микроструктура сплава Ti – 54,5 масс. % Ni: деформированное состояние (а); после отжига в течении 1 часа при 450 (б), 570 (в) и 900°С (г).

Проволочные образцы после термообработки были подвергнуты испытаниям, при которых их деформировали кручением на разную степень деформации в интервале от 1 до 25 % при нормальной температуре. Деформацию кручением осуществляли на приборе кручения, конструкция которого представляла собой обратный крутильный маятник. В нижней части прибора, где закреплялся исследуемый образец, находилась электропечь, с помощью которой осуществляли нагрев образца в свободном состоянии после его деформации. В процессе нагрева образца строили зависимость величины восстановленной деформации от температуры, по которой определяли температуры ВФ и деформационные характеристики ЭЗФ.

Диаграмма деформации сплава в исходном деформированном состоянии приведена на рис. 3.8, *a*. На диаграмме можно выделить три характерных участка. На первом происходит линейное увеличение касательных напряжений с ростом приложенной нагрузки в соответствии с законом Гука. На втором образуется относительно пологая «площадка текучести», обусловленная накоплением деформации по мартенситному механизму в результате протекания $R(B2) \rightarrow B19'$ превращения. При этом напряжение мартенситного сдвига (τ_M), определенное тем же методом, что и величина σ_M на рис. 3.2, в данном случае составляет 210 МПа. На третьем участке наблюдается сильный рост касательных напряжений, вызванный истощением МП под напряжением. Поэтому коэффициент сопротивления деформации (D) на втором и третьем участках диаграммы различаются приблизительно в три раза.

По мере увеличения полной деформации (γ_n) увеличивается остаточная деформация (см. рис 3.8, *a*). Следует отметить, что после устранения внешней нагрузки образцы всегда сохраняли остаточную деформацию ($\gamma_{ост}$). Небольшая остаточная деформация сохранялась даже после деформации образцов на 1 – 3 %, несмотря на то, что в соответствии с диаграммой деформации, нагружение осуществляли в линейной области (на первом участке). Однако эта остаточная деформация была полностью восстановлена при последующем нагреве. Из чего следует, что мартенситный механизм деформации реализуется в сплаве при напряжениях ниже напряжений τ_M и первоначальный линейный участок кривой деформации не является чисто упругим.

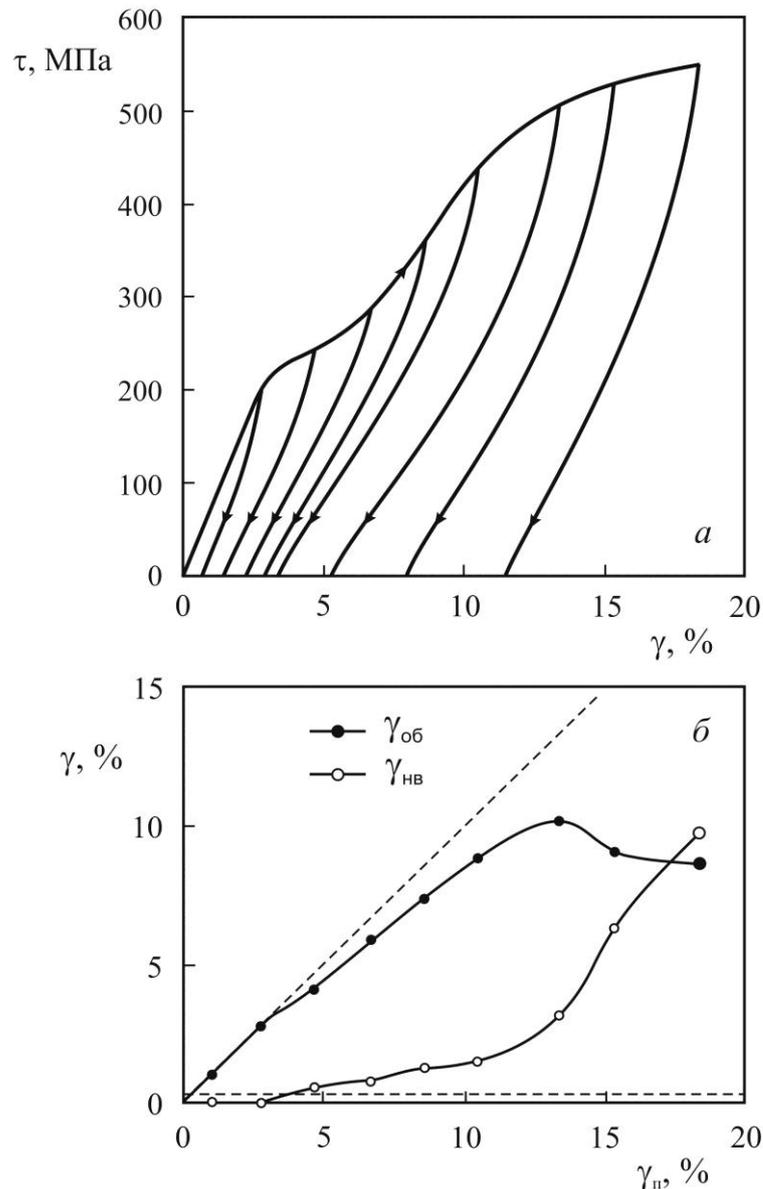


Рисунок 3.8 – Термомеханическое поведение образцов сплава Ti – 54,5 масс. % Ni в деформированном состоянии при кручении: *a* – диаграмма деформации кручением; *б* – зависимость деформационных характеристик ЭЗФ от полной деформации ($\gamma_{п}$).

С ростом деформации $\gamma_{п}$ происходит изменение деформационных характеристик ЭЗФ. С точки зрения анализа механизмов формоизменения материала, наибольший интерес представляют зависимость невосстановленной деформации ($\gamma_{нв}$) от $\gamma_{п}$, а также зависимость обратимой деформации ($\gamma_{об}$), равной сумме $\gamma_{р} + \gamma_{в}$, от величины $\gamma_{п}$ (рис. 3.8, *б*).

Невосстановленная деформация, возникающая в процессе нагружения образца, вызвана необратимыми механизмами формоизменения материала. Главную роль в необратимом формоизменении играют дислокационные

механизмы. В том случае, если необратимые механизмы деформации отсутствуют, то наведенная в образце деформация будет полностью восстановлена при его разгрузке и последующем нагреве, т.е. $\gamma_{п} = \gamma_{об}$. Если при нагружении образца в материале развивается скольжение или какой-либо иной необратимый механизм формоизменения, то $\gamma_{п} = \gamma_{об} + \gamma_{нв}$.

На рис. 3.8, б пунктирной линией, проведенной под $\angle 45^\circ$ к оси абсцисс, показана зависимость обратимой деформации ($\gamma_{об}$) от $\gamma_{п}$ для материала, в котором отсутствуют какие-либо необратимые механизмы деформации. Отклонение от этой линейной зависимости в сторону уменьшения величины $\gamma_{об}$ свидетельствует о развитии в материале необратимых механизмов формоизменения и появлении невосстановленной деформации. Для сплава в деформированном состоянии такое отклонение возникает при величине деформации $\gamma_{п}$ выше 3 %.

При дальнейшем увеличении наведенной деформации формоизменение материала реализуется по смешанному механизму (МП под напряжением + скольжение). Чем больше $\gamma_{п}$, тем больший вклад в суммарную деформацию дают необратимые механизмы, и не восстановленная деформация растет. Однако обратимая деформация также будет продолжать расти, т.к. мартенситные и двойниковые механизмы формоизменения пока что еще не исчерпаны.

По мере развития скольжения увеличивается плотность дефектов кристаллического строения. Образующиеся скопления дефектов являются препятствием как для движения межфазных и двойниковых границ, так и для перемещения дислокаций. Это приводит к росту напряжений (τ) и росту коэффициента сопротивления деформации (D). Когда возможности для реализации мартенситного и двойникового механизмов деформации полностью исчерпываются, дислокационные механизмы начинают доминировать. В итоге невосстановленная деформация резко возрастает, а на зависимости $\gamma_{об}$ от $\gamma_{п}$ появляется перегиб и обратимая деформация начинает уменьшаться. У образцов в деформированном состоянии такой перегиб наблюдается при $\gamma_{п} = 13 \div 13,5$ %, а максимальное значение обратимой деформации равно $10,0 \div 10,5$ %.

Отжиг исследуемых образцов оказывает значительное влияние на их термомеханическое поведение. Однако общая закономерность влияния полной наведенной деформации на характеристики ЭЗФ остается той же.

В результате отжига сплава при температуре 450 °С на кривых деформации кручением наблюдается снижение модуля сдвига (G) и напряжений мартенситного сдвига (τ_m), а так же увеличение протяженности пологого участка (рис. 3.9, *a*), что обусловлено уменьшением количества дефектов кристаллической решетки в полигонизованной R (B2)-матрице и, следовательно, облегчением мартенситных и двойниковых механизмов деформации.

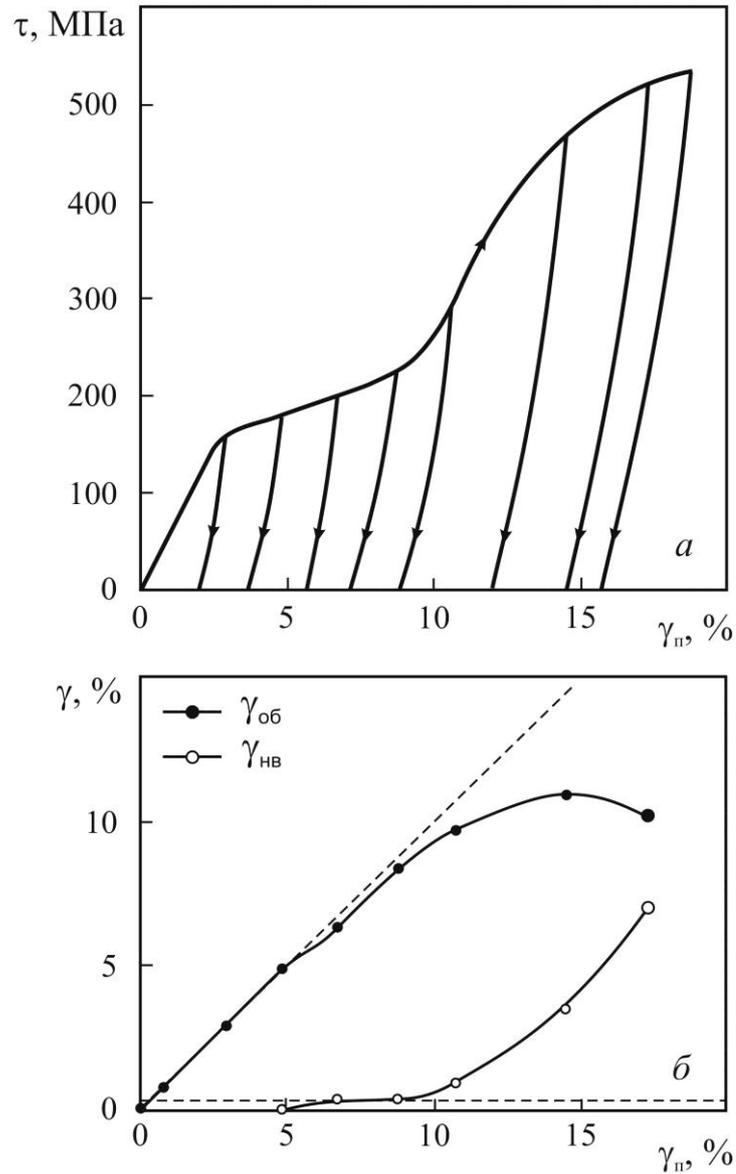


Рисунок 3.9 – Термомеханическое поведение образцов сплава Ti – 54,5 масс. % Ni после отжига при температуре 450°С (1 час):

a – диаграмма деформации кручением;

б – зависимость деформационных характеристик ЭЗФ от полной деформации ($\gamma_{п}$).

В исходном состоянии из-за высокой дефектности структуры сплава на межфазной границе образующихся пластин мартенсита возникают высокие упругие напряжения, которые при устранении внешней нагрузки обеспечивают дополнительный вклад в сверхупругое восстановление наведенной в образце деформации. Поэтому величина механически обратимой деформации при разгрузке (γ_p) у таких образцов была достаточно высокой. Формирование в сплаве полигонизованной структуры приводит к тому, что после деформации образцов соотношение между γ_p и $\gamma_{ост}$ изменяется в пользу последней.

Измерения невосстановленной деформации ($\gamma_{нв}$) показали (рис. 3.9, б), что при деформации $\gamma_{п}$ менее 5 % происходит полное восстановление формы. Невосстановленная деформация ($\gamma_{нв}$ менее 0,5 %) появляется при $\gamma_{п} > 5$ %, а ее интенсивный рост ($\gamma_{нв}$ более 1%) наблюдается при полной деформации свыше 10%. Восстановленная и обратимая деформации в интервале до $\gamma_{п} = 14 \div 14,5$ % возрастают, а при дальнейшем росте полной деформации начинают снижаться. Если в исходном состоянии максимальные значения γ_v и $\gamma_{об}$ составляли 2 и 10,5 %, соответственно, то после отжига при 450 °С они составили 8,5 и 11 %.

Увеличение температуры отжига приводит к более сильному снижению напряжения мартенситного сдвига и увеличению протяженности пологого участка на кривой деформации (рис. 3.10 и 3.11). Поскольку в рекристаллизованном сплаве количество дефектов кристаллического строения минимально, то образующиеся пластины мартенсита растут без заметного сопротивления движению межфазной границы до тех пор, пока В2-фаза полностью не превратится в мартенсит, благоприятно ориентированный по отношению к внешнему напряжению. Дальнейшее накопление деформации в образце возможно благодаря движению двойниковых границ в пластинах мартенсита [120, 121]. Изменение двойниковой структуры мартенсита может осуществляться раздвойникованием, междвойниковым ростом и передвойникованием. По мере исчерпания обратимой деформации, обусловленной мартенситным превращением и двойникованием мартенсита, происходит постепенный переход от мартенситного механизма формоизменения к скольжению.

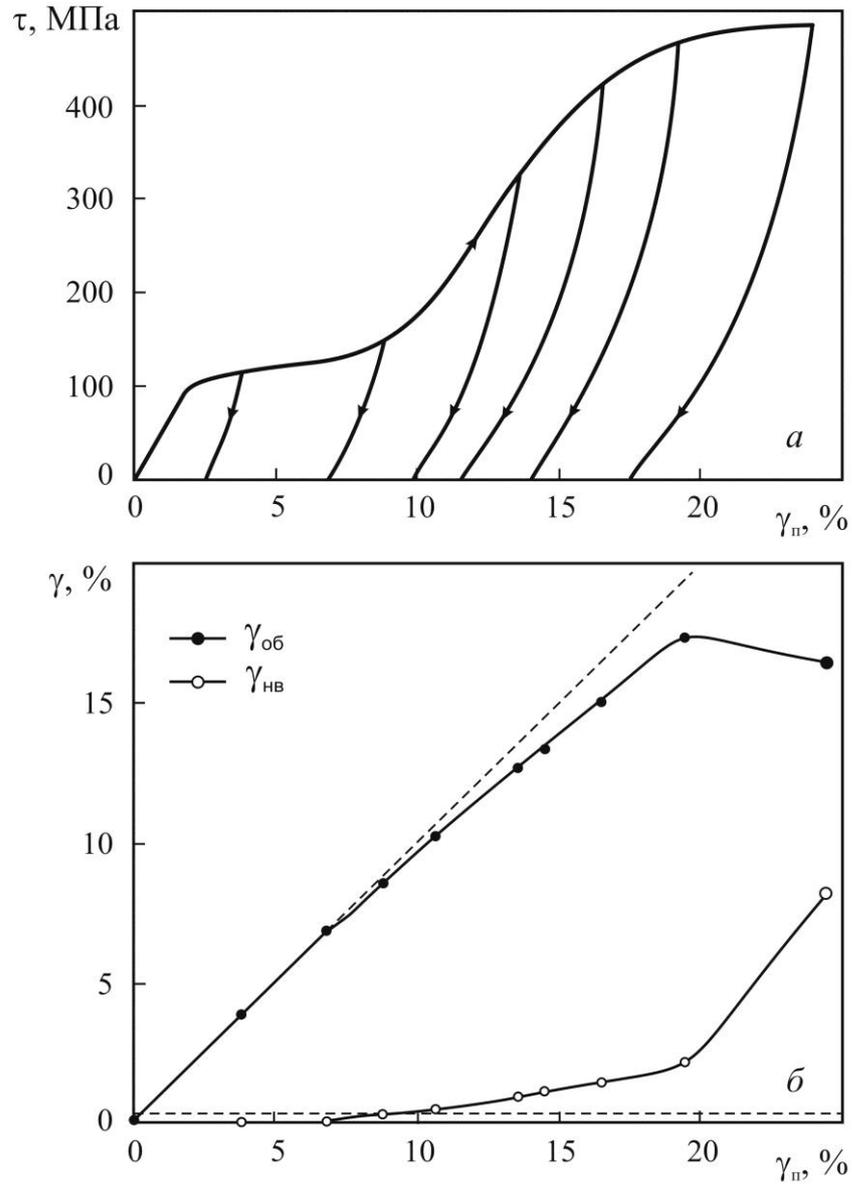


Рисунок 3.10 – Термомеханическое поведение образцов сплава Ti – 54,5 масс. % Ni после отжига при температуре 570°C (1 час):
a – диаграмма деформации кручением;
б – зависимость деформационных характеристик ЭЗФ от полной деформации ($\gamma_{п}$).

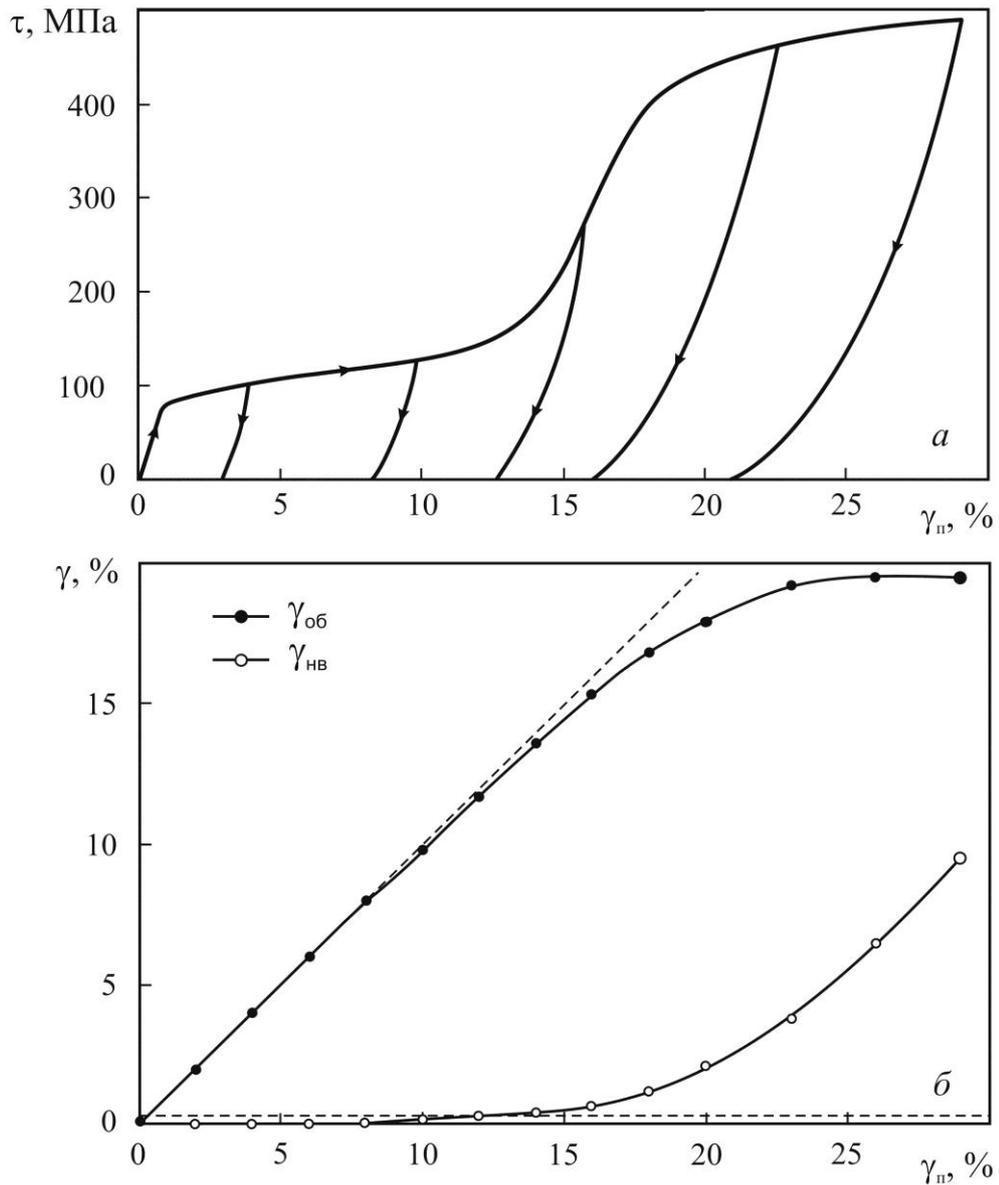


Рисунок 3.11 – Термомеханическое поведение образцов сплава Ti – 54,5 масс. % Ni после отжига при температуре 900°C (1 час):
a – диаграмма деформации кручением;
б – зависимость деформационных характеристик ЭЗФ от полной деформации ($\gamma_{пл}$).

В сплаве, отожженном при 570 °C размер сформировавшихся рекристаллизованных зерен меньше, чем после отжига при 900 °C. Это обуславливает более высокие напряжения течения на всех участках кривой деформации, т.к. в мелкозернистой структуре препятствий как для движения межфазных и двойниковых границ, так и для скольжения дислокаций больше. Более быстрый рост напряжений течения на пологом участке кривой деформации

приводит к более раннему развитию в материале процессов скольжения, в результате чего у образцов, отожженных при 570 °С, пологий участок на кривой деформации короче, а не восстановленная деформация появляется при меньших значениях полной деформации по сравнению с образцами, отожженными при 900 °С.

После отжига сплава при температуре 570 °С невосстановленная деформация ($\gamma_{\text{нв}}$ менее 0,5 %) обнаруживается у образцов, деформированных на величину $\gamma_{\text{п}} = 7 - 11\%$, а интенсивный рост невосстановленной деформации ($\gamma_{\text{нв}}$ более 1%) наблюдается при полной деформации свыше 20 % (см. рис. 3.10, б). Максимальное значение $\gamma_{\text{об}}$ составляет 17,5 % при $\gamma_{\text{п}} = 19,5$ %. Повышение температуры отжига до 900 °С приводит к увеличению $\gamma_{\text{об}}$ до 19,5 % при $\gamma_{\text{п}} = 23 - 26\%$. Невосстановленная деформация ($\gamma_{\text{нв}}$) у образцов, отожженных при 900 °С, появляется при полной деформации, превышающей 8 – 12 %.

Как следует из приведенных выше результатов испытаний, термомеханическое поведение сплавов на основе никелида титана сильно зависит от их структурного состояния В2-фазы. Однако, несмотря на существующие различия в термомеханическом поведении исследуемых образцов, можно выделить общие закономерности в изменении деформационно-силовых свойств сплава. Для описания этих закономерностей удобно использовать понятие о критических напряжениях и деформациях, по достижении которых в материале происходит изменение механизмов формоизменения.

Впервые понятия о критических напряжениях и деформациях было использовано при изучении микропластичности [122] и амплитудных зависимостей внутреннего трения [62, 123] конструкционных металлов и сплавов. Впоследствии представление о критических деформациях было предложено использовать при изучении механизмов формоизменения в сплавах с ЭЗФ на основе титана и никелида титана. Так, в работе [124] были введены понятия о первой ($\epsilon_{\text{кр1}}$ или $\gamma_{\text{кр1}}$) и второй ($\epsilon_{\text{кр2}}$ или $\gamma_{\text{кр2}}$) критических деформациях. Первая критическая деформация соответствует полной деформации, по достижении которой в материале начинается накопление невосстановленной при разгрузке или нагреве деформации, а вторая – равняется полной деформации, которой соответствует максимальная обратимая

деформация. При этом предполагалось, что уровень критических деформаций $\varepsilon_{кр1}$ и $\varepsilon_{кр2}$ зависит от того, как скоро напряжения, действующие в материале достигнут уровня напряжений скольжения ($\sigma_{ск}$). Однако, соглашаясь с принятым подходом в целом, следует отметить, что у него имеются существенные недостатки:

1) критические деформации $\varepsilon_{кр1}$ и $\varepsilon_{кр2}$, используемые для описания механизмов формоизменения материалов с ЭЗФ, зависят не только от структуры материала и схемы его деформации, как это утверждают авторы работы [124], но и от уровня напряжений, при которых в материале развивается МП под напряжением. Эти напряжения должны изменяться с температурой испытания и, следовательно, условия для достижения в материале критических деформаций $\varepsilon_{кр1}$ и $\varepsilon_{кр2}$ также должны изменяться.

2) если вторая критическая деформация ($\varepsilon_{кр2}$) имеет достаточно четкое определение и ее измерение не вызывает методологических затруднений, то при измерении величины первой критической деформации ($\varepsilon_{кр1}$) возникает главный вопрос: а как определить тот самый момент, когда в материале начинается накопление невосстановленной деформации? Например, хорошо известно, что начало развития скольжения в конструкционных материалах описывается целым набором предельных характеристик, каждая из которых зависит от точности измерения деформаций и допуска на величину невосстановленной (остаточной) деформации.

Критическая деформация $\varepsilon_{кр1}$ ($\gamma_{кр1}$) представляет наибольший интерес для описания механизмов деформации в сплавах с памятью формы, поскольку при ней в материале достигаются напряжения, вызывающие интенсивное развитие процессов скольжения. Такие критические напряжения следует обозначить, как $\sigma_{кр1}$ ($\tau_{кр1}$). При этом метод определения этих критических величин достаточно трудоемкий, а точность их измерения зависит от допуска на невосстановленную деформацию, по которому устанавливают, что образец не восстановил свою форму полностью. По нашему мнению [114] в качестве такого допуска для определения критических величин $\sigma_{кр1}$ и $\varepsilon_{кр1}$ при испытаниях на растяжение, сжатие или изгиб удобно использовать макроскопическую величину невосстановленной деформации, равную 0,2 %. Эта величина (0,2 %) находится в пределах допусков на пластическую деформацию для большинства видов изделий, выполненных из

конструкционных материалов, и, в то же время, может быть достаточно точно измерена в процессе исследований.

Что касается допуска для определения критической деформации $\gamma_{кр1}$ при испытании на кручение, то он должен быть выбран так, чтобы его значение было эквивалентно соответствующей деформации при растяжении/сжатии. Обычно для конструкционных материалов допуск на величину остаточной (невосстановленной) деформации при кручении увеличивают в 1,5 раза по сравнению с испытаниями на растяжение, т.е. $\gamma_{ост} = 1,5 \varepsilon_{ост}$. Поэтому при определении критической деформации $\gamma_{кр1}$ допуск по относительному сдвигу γ , отвечающий невосстановленному относительному удлинению $\varepsilon = 0,2 \%$, следует принять равным $0,3 \%$.

Измеренные таким методом критические деформации целесообразно обозначить $\gamma_{кр}^{0,3}$ (при кручении) и $\varepsilon_{кр}^{0,2}$ (при растяжении, сжатии и изгибе), а соответствующие им критические напряжения – $\tau_{кр}^{0,3}$ и $\sigma_{кр}^{0,2}$. По своему физическому смыслу величина $\varepsilon_{кр}^{0,2}$ ($\gamma_{кр}^{0,3}$) представляет собой ту же самую критическую деформацию $\varepsilon_{кр1}$ ($\gamma_{кр1}$). Различие между этими величинами заключается только в том, каким способом было определено начало интенсивного скольжения дислокаций в материале, приводящее к необратимому изменению формы образца.

Величину критической деформации $\gamma_{кр}^{0,3}$ ($\varepsilon_{кр}^{0,2}$) при заданной температуре испытаний можно определить методом последовательного нагружения и разгрузки образца при этой температуре с последующим его нагревом в свободном состоянии. Для этого образец следует нагрузить до некоторой заданной полной деформации, которая должна быть заведомо ниже предполагаемой величины $\gamma_{кр}^{0,3}$ ($\varepsilon_{кр}^{0,2}$). После выдержки в течение 10 – 12 секунд образец следует разгрузить и нагреть выше температуры A_k^B , чтобы дать возможность образцу восстановить (частично или полностью) остаточную деформацию. Дальнейшее нагружение–разгружение–нагрев следует проводить «ступенями» с заданным приращением полной деформации при заданной температуре испытаний (рис. 3.12, а). Испытание прекращают, когда невосстановленная деформация в образце превысит заданную предельно допустимую величину $\gamma_{нв} = 0,3\%$ (рис. 3.12, б).

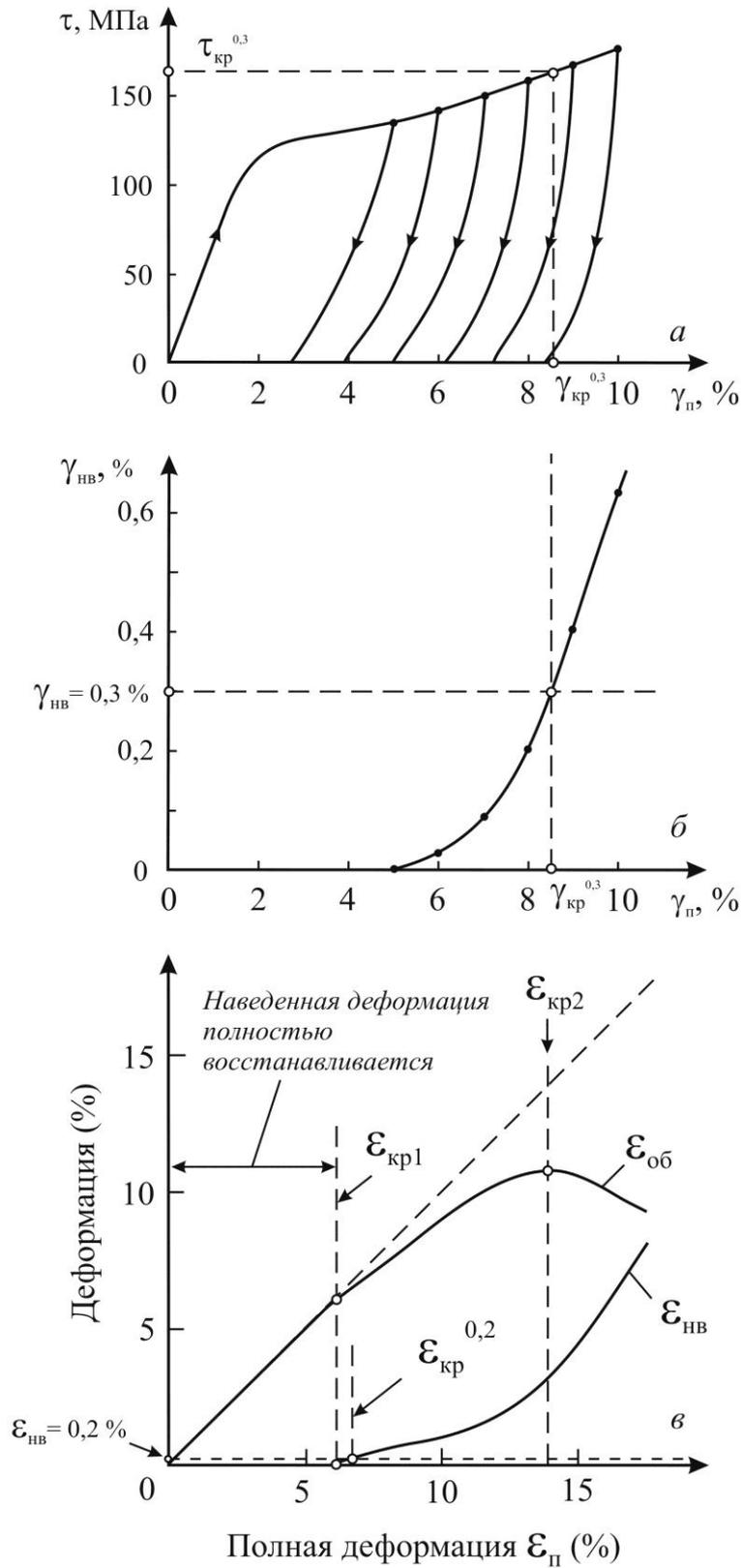


Рисунок 3.12 – Метод определения критических напряжений и деформаций в сплавах с ЭЗФ: *a*, *б* – схема определения критического напряжения $\tau_{кр}^{0.3}$ и критической деформации $\gamma_{кр}^{0.3}$ при испытании на кручение; *в* – критические деформации $\epsilon_{кр1}$, $\epsilon_{кр}^{0.2}$ и $\epsilon_{кр2}$ при испытании на растяжение, сжатие и изгиб ($\epsilon_{об}$ – обратимая деформация, $\epsilon_{нв}$ – невозстановленная деформация).

Для наглядности, на рис. 3.8, б – 3.11, б проведены горизонтальные пунктирные линии, соответствующие деформации кручением γ , равной 0,3 %. Точка пересечения этих линий с кривыми зависимостей невосстановленной деформации от полной ($\gamma_{\text{нв}} = f(\gamma_{\text{п}})$) позволяет определить величины полной деформации, которым соответствует невосстановленная деформация, равная 0,3 %, т.е. величины критической деформации $\gamma_{\text{кр}}^{0,3}$.

Такой же метод определения критической деформации при испытании на растяжение, сжатие или изгиб с допуском на не восстановленную деформацию $\varepsilon_{\text{нв}} = 0,2$ % показан на рис. 3.12, в. На этом рисунке так же показан метод определения критической деформации $\varepsilon_{\text{кр}2}(\gamma_{\text{кр}2})$ по экспериментально построенной зависимости обратимой деформации от полной деформации.

Критические напряжения $\tau_{\text{кр}}^{0,3}$, соответствующие деформации $\gamma_{\text{кр}}^{0,3}$, можно определить по диаграмме деформации, построенной при заданной температуре испытаний, как это показано на рис. 3.12, а. Таким же способом по кривой деформации определяются критические напряжения $\tau_{\text{кр}1}$ и $\tau_{\text{кр}2}$, соответствующие критическим деформациям $\gamma_{\text{кр}1}$ и $\gamma_{\text{кр}2}$.

В таблице 3.2 приведены величины критических деформаций и напряжений, определенные по результатам испытаний исследуемых образцов сплава Ti – 54,5 масс. % Ni (плавка №30), а также указаны величины максимальной обратимой деформации $\gamma_{\text{об}}^{\text{max}}$, модуля сдвига G и коэффициента сопротивления деформации D (минимальное значение D определено на пологом участке диаграммы деформации, а максимальное значение – на третьем участке).

Величина $\varepsilon_{\text{кр}}^{0,2}(\gamma_{\text{кр}}^{0,3})$ зависит от соотношения между собой напряжений МП и напряжений, вызывающих скольжение. В случае сохранения в структуре материала высокой концентрации дефектов кристаллического строения (в исходном состоянии или после полигонизационного отжига) удастся получить высокие значения напряжений скольжения. Если материал имеет рекристаллизованную структуру, то напряжения скольжения снижаются. Следует отметить, что $\varepsilon_{\text{кр}}^{0,2}(\gamma_{\text{кр}}^{0,3})$ зависит как от структуры сплава, так и от температуры испытания (точнее от разности между температурой испытания и температурами МП). С ростом температуры деформации напряжения МП должны увеличиваться и поэтому быстрее достигать критической величины $\tau_{\text{кр}}^{0,3}(\sigma_{\text{кр}}^{0,2})$. Однако в

рассматриваемом сплаве разница между температурой испытаний и температурами МП практически не изменяется от режимов термической обработки. Поэтому основным фактором, влияющим на $\varepsilon_{кр}^{0,2}$ ($\gamma_{кр}^{0,3}$) и $\sigma_{кр}^{0,2}$ ($\tau_{кр}^{0,3}$) в образцах сплава №30, является структурное состояние В2-фазы.

Таблица 3.2 – Критические деформации и напряжения в сплаве Ti – 54,5 масс. % Ni (плавка №30) после различных режимов термообработки.

Характеристика	Режим отжига			
	Исходное состояние	450 °С, 1 час	570 °С, 1 час	900 °С, 1 час
$\gamma_{кр1}$, %	≈ 3,0	≈ 5,0	≈ 7,0	≈ 8,0
$\tau_{кр1}$, МПа	≈ 205	≈ 180	≈ 125	≈ 120
$\gamma_{кр}^{0,3}$, %	3,8	6,7	9,0	12,0
$\tau_{кр}^{0,3}$, МПа	230	200	150	145
$\gamma_{кр2}$, %	13,3	14,5	19,5	26,0
$\tau_{кр2}$, МПа	510	470	475	480
$\gamma_{об}^{max}$, %	10,2	11,0	17,5	19,5
G , ГПа	7,3	6,0	5,0	8,9
D , ГПа	1,5÷4,0	1,0÷6,0	0,5÷4,6	0,4÷6,7

Сравнение численных значений $\gamma_{кр1}$ и $\gamma_{кр}^{0,3}$ показывает, что эти характеристики по своей величине могут существенно отличаются друг от друга и что разность между ними может достигать 1 ÷ 3 % (т.е. 15 ÷ 25 % от их абсолютного значения).

Анализируя полученные результаты измерения критических деформаций, следует учитывать схему деформации (например, неоднородность распределения напряжений и деформаций по сечению образца), а также кристаллогеометрические возможности накопления обратимой деформации по мартенситному механизму и механизмам двойникования. Так, теоретические расчеты показывают [60, 62], что в зависимости от кристаллографических направлений решетки В2-фазы максимальные значения кристаллографически обратимой деформации растяжением лежат в интервале от 1,9 до 10,5 %, а при деформации сжатием – от

4,2 до 6,6 %. Для бестекстурного поликристалла усредненное значение максимальной кристаллографически обратимой деформации составляет 5,0 % при сжатии и 7,0 % при растяжении.

Однако уже при меньших деформациях в сплаве может развиваться скольжение, если напряжения мартенситного превращения будут превышать напряжения скольжения. И те и другие зависят от структуры сплава, а напряжения мартенситного превращения зависят также и от температуры испытаний, а границей раздела между чисто мартенситным механизмом формоизменения и смешанным (мартенситный механизм + скольжение) служат критические деформации $\gamma_{кр1}$ и $\gamma_{кр}^{0,3}$ и соответствующие им критические напряжения.

В образцах с деформированной и полигонизованной структурой критические напряжения, при которых начинается скольжение выше, чем в образцах с рекристаллизованной структурой (см. табл. 3.2). Но в то же время, эти критические напряжения $\tau_{кр}^{0,3}$ в образцах с рекристаллизованной структурой достигаются при больших деформациях, т.к. и напряжения мартенситного превращения в них тоже ниже, по сравнению с образцами с деформированной и полигонизованной структурой. Поэтому у образцов с рекристаллизованной структурой величины $\gamma_{кр1}$ и $\gamma_{кр}^{0,3}$ имеют самые большие значения.

По мере увеличения деформации мартенситный и двойниковый механизмы будут исчерпываться, а дислокационный механизм будет приобретать все большую роль. Развитие деформации по механизмам скольжения в интервале деформаций от $\gamma_{кр}^{0,3}$ до $\gamma_{кр2}$ приводит к росту коэффициента сопротивления деформации D (см. рис. 3.11, а – 3.14, а). При этом будет возрастать величина невосстановленной деформации ($\gamma_{нв}$). Однако, несмотря на развитие скольжения, величина обратимой деформации ($\gamma_{об}$), тоже будет возрастать, поскольку мартенситный механизм деформации пока еще не исчерпан. При дальнейшем росте полной деформации величина $\gamma_{об}$ достигает своего максимального значения, а затем начинает снижаться или остается приблизительно на том же уровне. Деформация, при которой останавливается рост обратимой деформации в связи с исчерпанием мартенситного и двойникового механизмов формоизменения, соответствует критической деформации $\varepsilon_{кр2}$ ($\gamma_{кр2}$), см. рис. 3.8, б – 3.11, б. При превышении этой величины преобладающим механизмом формоизменения материала является скольжение.

Минимальная величина $\gamma_{кр2}$ наблюдается в образцах с деформированной структурой, когда в ней высока плотность дефектов кристаллического строения. Наибольшие значения $\gamma_{кр2}$ и $\gamma_{об}$ были получены у образцов с рекристаллизованной структурой, в которой содержание дефектов кристаллического строения минимально. Вследствие того, что эти образцы характеризуются низкими напряжениями мартенситного превращения, а размер зерна в них достаточно большой, то скорость увеличения плотности дислокаций в них меньше, чем в образцах с холоднодеформированной и полигонизованной структурой. Поэтому подавление мартенситного механизма формоизменения скольжением в них происходит при больших деформациях. Критические напряжения $\tau_{кр2}$ от структурного состояния В2-фазы зависят не сильно и составляют $470 \div 510$ МПа (см. табл. 3.2).

Таким образом, проведенные исследования показали, что условия смены механизмов деформации во многом зависят от структурного состояния материала. Процесс накопления деформации в образце можно разделить на три стадии, на каждой из которых преобладает свой механизм. На первой стадии формоизменение происходит за счет образования и переориентации пластин мартенсита — по мартенситному механизму, при этом не наблюдается существенного накопления дефектов кристаллического строения. По достижении первой критической степени деформации ($\gamma_{кр1}$ или $\gamma_{кр}^{0,3}$) вклад в формоизменение материала начинают давать дислокационные механизмы, т.е. наступает вторая стадия — смешанная, где сосуществуют и конкурируют между собой оба механизма накопления деформации (мартенситный механизм + скольжение). На этой стадии происходит увеличение количества дефектов кристаллического строения. В начале третьей стадии (при достижении второй критической деформации $\gamma_{кр2}$) мартенситный механизм формоизменения исчерпывается и дальнейшее накопление деформации реализуется, в основном, по механизмам скольжения; происходит значительный рост количества дефектов кристаллического строения.

3.3. Структурный механизм управления деформационными характеристиками ЭЗФ сплавов на основе никелида титана

Перспективы широкого использования сплавов на основе никелида титана во многом определяются возможностью обеспечения заданного уровня комплекса характеристик ЭЗФ, к которым в первую очередь относятся температуры начала (A_n^B) и конца (A_k^B) ВФ, а также критическая деформация ($\varepsilon_{кр}^{0,2}$ или $\gamma_{кр}^{0,3}$). Эти характеристики определяются химическим и фазовым составом сплава и его структурой, формирующейся на стадии производства полуфабриката и изделия. При этом описание структуры и функциональных свойств сплавов необходимо связывать с температурами МП. Так, высокотемпературное (или аустенитное) состояние сплавов необходимо анализировать при температурах испытания выше температуры A_k , а низкотемпературное (или мартенситное) – ниже температуры M_k . В интервале этих температур фазовый состав образцов может быть смешанным и зависит не только от конкретной температуры, но и от предыстории ее достижения (нагрев, охлаждение и т.п.). Поэтому, как и в предыдущем разделе, во избежание возможных противоречий, при описании структуры исследуемых сплавов в качестве отправной точки будем использовать их высокотемпературное (аустенитное) состояние В2-матрицы.

Влияние химического состава В2(В19')-матрицы сплавов на основе никелида титана и режимов термической обработки на структуру и деформационные характеристики ЭЗФ можно продемонстрировать на примере испытаний проволоки диаметром 1,3 ÷ 2,3 мм, полученной на конечной стадии производства волочением при температурах 550÷600 °С ротационно-кованных прутков из сплавов различных плавок, химический состав которых приведен в таблице 3.3. Следует отметить, что по структуре и свойствам сплав №31 близок к сплаву №30 (см. предыдущий раздел), а сплав №32 – к сплаву № 23 (см. Главу 2). Сплав №29 уже обсуждался в Главе 2.

Характеристики ЭЗФ проволочных образцов определяли на обратном крутильном маятнике при деформации кручением при температурах –50÷120 °С и последующем нагреве в свободном состоянии.

Таблица 3.3 – Химический состав плавок сплава ТН1

Номер плавки и метод получения	Содержание Ni и примесей, % по массе							
	Ni	Fe	Si	Co	C	N	O	H
№ 29 (ГРЭ+ВДП)	56,0	0,1	0,15	0,01	0,023	0,009	0,16	0,0017
№ 31 (ВДПНЭ)	54,7	0,1	0,1	0,01	0,006	0,02	0,07	0,0017
№ 32 (ВИП)	55,8	0,05	0,01	0,016	0,012	0,006	0,013	0,0011
ТУ I-809-394-84	53,5 -56,5	<0,3	<0,15	<0,2	<0,1	<0,05	<0,2	<0,13

В высокотемпературном состоянии (при температурах выше A_K) исходный фазовый состав образцов проволоки плавок №29, №31 и №32 (после волочения и выпрямления) представлен В2-фазой и интерметаллидом Ti_2Ni (Ti_4Ni_2O), который в виде равноосных или вытянутых частиц размером от 2 до 10 мкм распределен в В2-матрице. Кроме того в В2-матрице сплавов №29 и №32 содержатся частицы интерметаллида Ti_3Ni_4 . Исходная структура В2-матрицы сплавов характеризуется вытянутыми вдоль направления волочения зернами, имеющими высокую концентрацию дефектов кристаллического строения, рис. 3.13. По-видимому, температура деформации материала (волочение проволоки при $550 \div 600$ °С) недостаточна для интенсивного развития процессов динамической полигонизации и рекристаллизации. В сплаве Ti – 54,7 масс. % Ni (плавка №31) процессы полигонизации активно развиваются при последующем отжиге образцов в интервале температур $400 \div 500$ °С. Это подтверждается, например, уменьшением при проведении рентгеноструктурных исследований полуширины дифракционных максимумов В2-фазы, связанном со снижением концентрации дефектов кристаллического строения. Часовая выдержка при температуре 550 °С и выше приводит к формированию рекристаллизованной В2-структуры. Повышение температуры рекристаллизационного отжига приводит к закономерному увеличению размеров зерен В2-фазы (550 °С - $5 \div 15$ мкм; 700 °С - $15 \div 30$ мкм, 800 °С - $20 \div 50$ мкм).

В образцах сплавов Ti – 56,0 масс. % Ni (плавка №29) и Ti – 55,8 масс. % Ni (плавка №32) процессы рекристаллизации протекают при более высоких

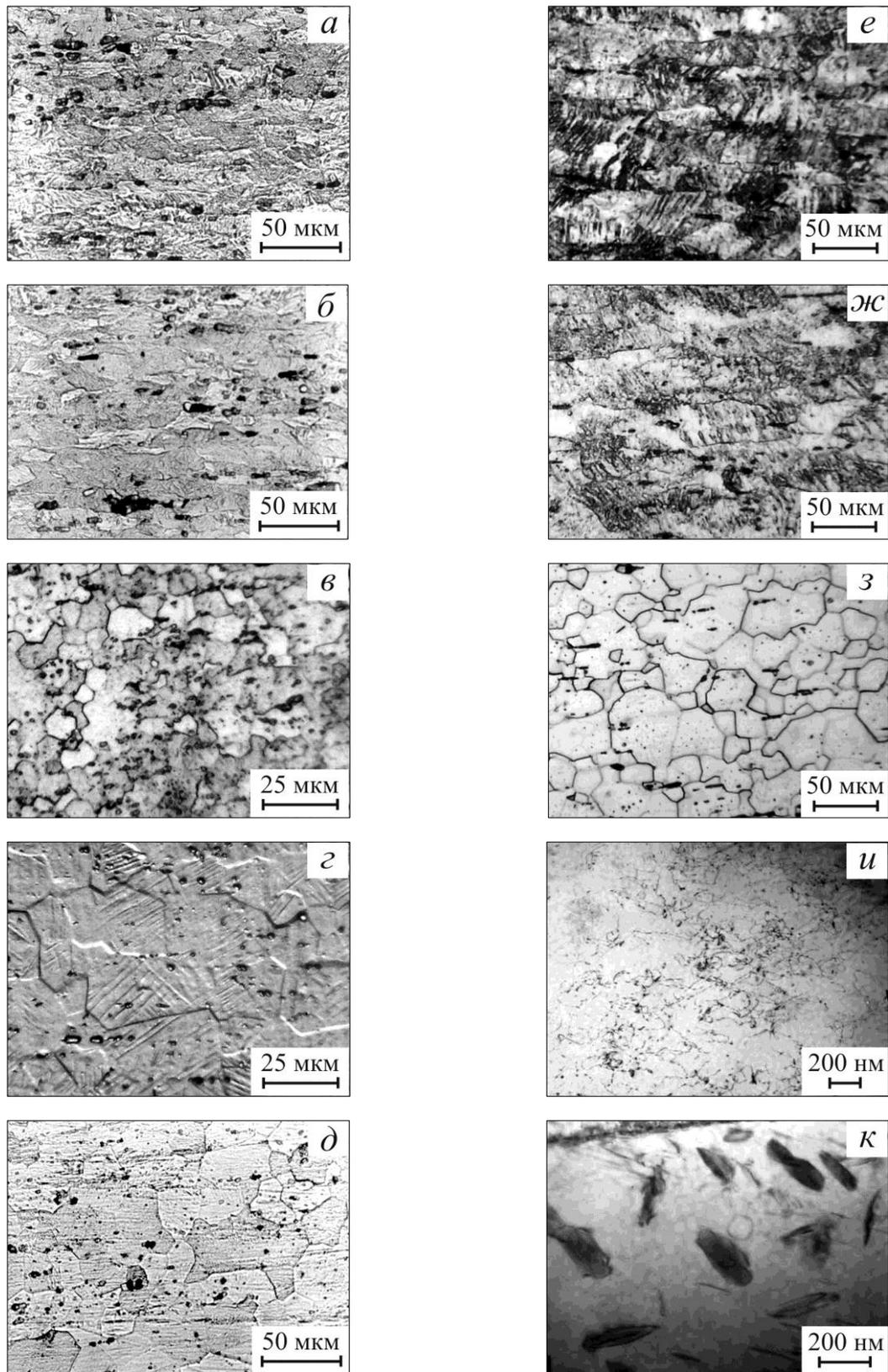


Рисунок 3.13 – Структура образцов сплавов на основе никелида титана:
a – д – сплав Ti – 54,7 масс. % Ni (плавка №31, диаметр проволоки 1,3 мм);
e – к – сплав Ti – 55,8 масс. % Ni (плавка №32, диаметр проволоки 2,3 мм);
 в исходном состоянии (*a, e*) и после отжигов при 450 (*б, ж*), 550 (*в, з*), 700 (*г, и*),
 800 °C (*д, з*) и последующего старения при 450 (*и*) и 520 °C (*к*).

Время выдержки при термообработке – 1 час.

(приблизительно, на 50 °С) температурах по сравнению со сплавом Ti – 54,7 масс. % Ni (плавка №31). По-видимому, это связано с тем, что в деформированной В2-матрице выделение частиц интерметаллида Ti_3Ni_4 в первую очередь должно происходить на дефектах кристаллического строения и их скоплениях, образующихся в процессе пластической деформации сплава [91]. Благодаря образованию этих частиц в матрице сплава происходит релаксация полей упругих напряжений вокруг скоплений дефектов, что приводит к снижению термодинамического стимула для процессов рекристаллизации.

При последующем нагреве до температур выше 550°С интерметаллидные частицы, богатые никелем, должны растворяться. При этом дефекты кристаллического строения должны «освободиться», что в свою очередь должно приводить к более интенсивному развитию процессов рекристаллизации в В2-фазе. Однако, в случае выделения частиц на дефектах структуры непосредственно в процессе деформации при температурах 550 ÷ 600°С, стабильность таких частиц оказывается более высокой, поскольку их растворение должно было бы приводить к росту упругой энергии в В2-фазе (из-за наследуемых в процессе растворения частиц дефектов кристаллического строения). Поэтому температура растворения этих частиц возрастает, и полигонизованная структура может сохраняться до более высоких температур.

По данным металлографического и рентгеноструктурного анализа фазовый состав образцов сплава Ti – 54,7 масс. % Ni (плавка №31) при отжигах в интервале температур 300÷800 °С не меняется, а температуры ВФ ($A_n^B = 34\div 38$ °С; $A_k^B = 44\div 46$ °С) не зависят от термической обработки. Из-за относительно низкого содержания никеля в В2-матрице выделения или растворения частиц интерметаллидов типа Ti_3Ni_4 и Ti_2Ni_3 при отжиге в течение часовых выдержек не происходит. В этом сплаве объемная доля фазы Ti_2Ni составляет 12 ± 1 %, поэтому в В2-фазе содержится 51,6 ат.% (56,7 масс. %) Ni, т.е. менее первой критической концентрации $x_{кр1} = 51,7$ ат. % Ni. Для сравнения отметим, что в близком по свойству сплаве Ti – 54,5 масс. % Ni (плавка №30) в В2-матрице содержится никеля около 51,4 ат. %. Поэтому температуры ВФ у образцов сплава №30 лежат немного выше ($A_n^B = 36\div 40$ °С; $A_k^B = 53\div 56$ °С). Таким образом, все изменения свойств ЭЗФ в обоих сплавах определяются только процессами полигонизации и

рекристаллизации, происходящими при термической обработке и, соответственно, их влиянием на развитие МП и скольжения при нагружении.

В исходном состоянии образцы сплава Ti – 54,7 масс. % Ni (плавка №31) характеризуются высокой концентрацией дефектов кристаллического строения. Поэтому развитие в них МП под действием внешних напряжений затруднено из-за сложности движения межфазной границы в искаженной кристаллической решетке, что обуславливает наиболее высокие напряжения мартенситного сдвига (τ_m) и коэффициента сопротивления деформации (D), рис. 3.14. Судя по виду кривой деформации, сплав №31 в исходном состоянии содержит большее количество дефектов кристаллического строения по сравнению со сплавом №30 (см. рис. 3.8). Поэтому у образцов сплава №31 сверхупругие свойства немного выше, чем у сплава №30. После кручения при нормальной температуре на 7,0 % вся наведенная деформация возвращается при разгрузке (около 6,0 %) и последующем нагреве. При деформации свыше 7,5 % образцы накапливают невосстановленную деформацию.

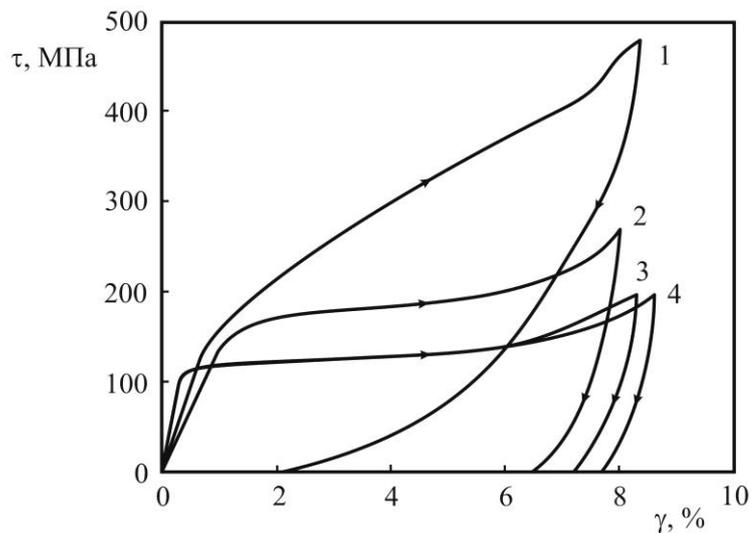


Рисунок 3.14 – Кривые деформации при испытании на кручение образцов сплава Ti – 54,7 масс. % Ni (плавка №31) в исходном состоянии (1) и после отжигов при температурах 450 (2), 550 (3) и 800 °C (4). Температура испытаний 21 ± 1 °C.

Минимальная величина τ_m и наименьший коэффициент D наблюдается у образцов, отожженных при температурах 550÷800 °С. Из наведенной кручением деформации, равной $\gamma_{\text{п}} = 8,0$ %, только около 1 % устраняется при разгрузке, а большая часть (около 7 %) полностью возвращается при последующем нагреве в интервале 35÷46 °С.

Изменение структурного состояния В2-фазы оказывает влияние на деформационные ($\gamma_{\text{кр}}^{0,3}$) и силовые ($\tau_{\text{кр}}^{0,3}$) характеристики ЭЗФ сплава Ti – 54,7 масс. % Ni (таблица 3.4). Максимальные критические напряжения $\tau_{\text{кр}}^{0,3}$ наблюдаются у образцов в исходном (деформированном) состоянии. По мере снижения дефектности кристаллической решетки В2-фазы и устранения ее деформационного упрочнения при отжиге в процессе полигонизации и рекристаллизации величина $\tau_{\text{кр}}^{0,3}$ уменьшается. При этом наибольшая критическая деформация $\gamma_{\text{кр}}^{0,3}$ характерна для образцов, отожженных при 450÷550 °С и имеющих полигонизованную или частично рекристаллизованную структуру.

Таблица 3.4 – Характеристики ЭЗФ образцов сплава Ti – 54,7 масс. % Ni (плавка №31) после отжига при различных температурах (выдержка 1 час).

№ п/п	Температура отжига, °С	Характеристики				
		τ_m , МПа	$\tau_{\text{кр}}^{0,3}$, МПа	$\gamma_{\text{кр}}^{0,3}$, %	A_H^B , °С	A_K^B , °С
1	–	150	460	8,0	34	46
2	450	140	335	10,8	37	46
3	500	140	325	10,5	36	45
4	550	110	315	10,6	38	46
5	700	110	220	9,0	37	45
6	800	110	230	9,0	35	44

Примечание: характеристики τ_m , $\tau_{\text{кр}}^{0,3}$ и $\gamma_{\text{кр}}^{0,3}$ определяли при температуре испытаний 21±1°С.

В сплаве Ti – 55,8 масс. % Ni (плавка №32) характер изменения структуры и свойств от температуры отжига значительного отличается от предыдущего. В этом сплаве объемная доля фазы Ti_2Ni составляет 9±1 %, поэтому в В2-фазе после высокотемпературной закалки содержится 52,3 ат.% (57,3 масс. %) Ni, что

превышает первую критическую концентрацию $x_{кр1}$. За время часовых выдержек при термообработке в В2-матрице возможно растворение и выделение частиц интерметаллида Ti_3Ni_4 . Это в первую очередь отражается в сильной зависимости температур ВФ от температуры отжига (таблица 3.5). Так если в исходном состоянии образцы имеют температуры ВФ, равные $A_H^B = 6$ °С и $A_K^B = 21$ °С, то после отжига при 400 °С образцы имеют температуры $A_H^B = 10$ °С и $A_K^B = 23$ °С, а после отжига при 500 °С они увеличиваются до 36 °С и 45 °С, соответственно. После высокотемпературного отжига при 700÷800 °С температуры восстановления формы снижаются до $A_H^B = -5$ °С и $A_K^B = 1$ °С. Это связано с тем, что при отжиге в интервале температур 400÷550 °С в образцах сплава Ti – 55,8 масс. % Ni происходит выделение частиц интерметаллида Ti_3Ni_4 , а при температурах отжига выше 550 °С происходит их растворение. При последующем после высокотемпературного отжига старении при 450 и 520 °С (1 час) происходит выделение частиц Ti_3Ni_4 , размеры которых определяются температурой нагрева. Так после часовой выдержки при 450 °С эти частицы имеют средний размер менее 20 нм, а после обработки при 520 °С – около 200 нм, см. рис.3.13, и и к.

Таблица 3.5 – Характеристики ЭЗФ образцов сплава Ti – 55,8 масс. % Ni (плавка №32) после отжига при различных температурах (выдержка 1 час)

№ п/п	Режим обработки, °С	x_{Ni}^{B2} , ат. %	Доля Ti_3Ni_4 в В2, %	Характеристики				
				A_H^B , °С	A_K^B , °С	τ_m , МПа	$\tau_{кр}^{0,3}$, МПа	$\gamma_{кр}^{0,3}$, %
1	–	52,01	5,7	6	21	380	460	8,0
2	450	51,85	8,5	20	33	150	330	8,5
3	500	51,69	11,1	36	45	160	340	9,0
4	550	51,94	6,9	18	26	200	350	8,5
5	700	52,27	0,5	-5	1	200	380	8,5
6	800	52,27	0,5	-5	1	200	370	8,5
7	700 + 450	51,65	11,8	42	48	75	400	10,5
8	700 + 520	51,72	10,7	39	43	80	330	10,3

Примечание: характеристики τ_m , $\tau_{кр}^{0,3}$ и $\gamma_{кр}^{0,3}$ определяли при температуре испытаний 21 ± 1 °С.

Такие особенности формирования структуры в сплаве Ti – 55,8 масс. % Ni (плавка №32) отражаются на его механическом поведении (рис. 3.15). Сплав в исходном состоянии при нормальной температуре находится в сверхупругом состоянии (образцы способны сверхупруго восстанавливать до 8 % деформации без появления невосстановленной деформации), характеризуется высоким уровнем напряжения мартенситного сдвига τ_m и относительно небольшим коэффициентом D . После отжига при температурах 450 и 500 °С величина τ_m и напряжения превращения снижаются, приближаясь к соответствующим напряжениям в образцах сплава Ti – 54,7 масс. % Ni (плавка №31). При этом сверхупругое поведение при нормальной температуре сменяется накоплением по мартенситному механизму остаточной деформации, устраняемой при последующем нагреве. Отжиг при температуре 550 °С и выше приводит к снижению характеристических температур мартенситного превращения, росту величины τ_m и проявлению сверхупругости. Однако величина τ_m меньше, чем у сплава в исходном состоянии, а полное сверхупругое восстановление формы при деформации на 8 % уже не реализуется. Образцы, подвергнутые высокотемпературному отжигу с последующим старением при 450 и 520 °С, характеризуются самыми низкими значениями величины τ_m , а после разгрузки имеют значительную остаточную деформацию, устраняемую при нагреве (см. рис. 3.15, в).

Использование формул (1.2), (1.7) и (2.1) позволяет рассчитать содержание никеля и объемную долю частиц Ti_3Ni_4 в В2-матрице сплава (см. таблицу 3.5). Частицы, выделяющиеся во время низкотемпературного отжига или старения (после высокотемпературного отжига), должны способствовать дисперсионному упрочнению матрицы и повышать напряжения скольжения. При этом наибольшая объемная доля частиц Ti_3Ni_4 (8,5÷11,8 %) достигается при отжиге или старении в интервале температур 450÷520 °С. Однако, критические напряжения $\tau_{кр}^{0,3}$ после отжига при этих температурах ниже по сравнению с исходным (деформированным) и рекристаллизованным состояниями несмотря на наличие дисперсных частиц. По-видимому, это связано как с процессами возврата, протекающими в матрице сплава при отжиге, так и с повышением температур ВФ.

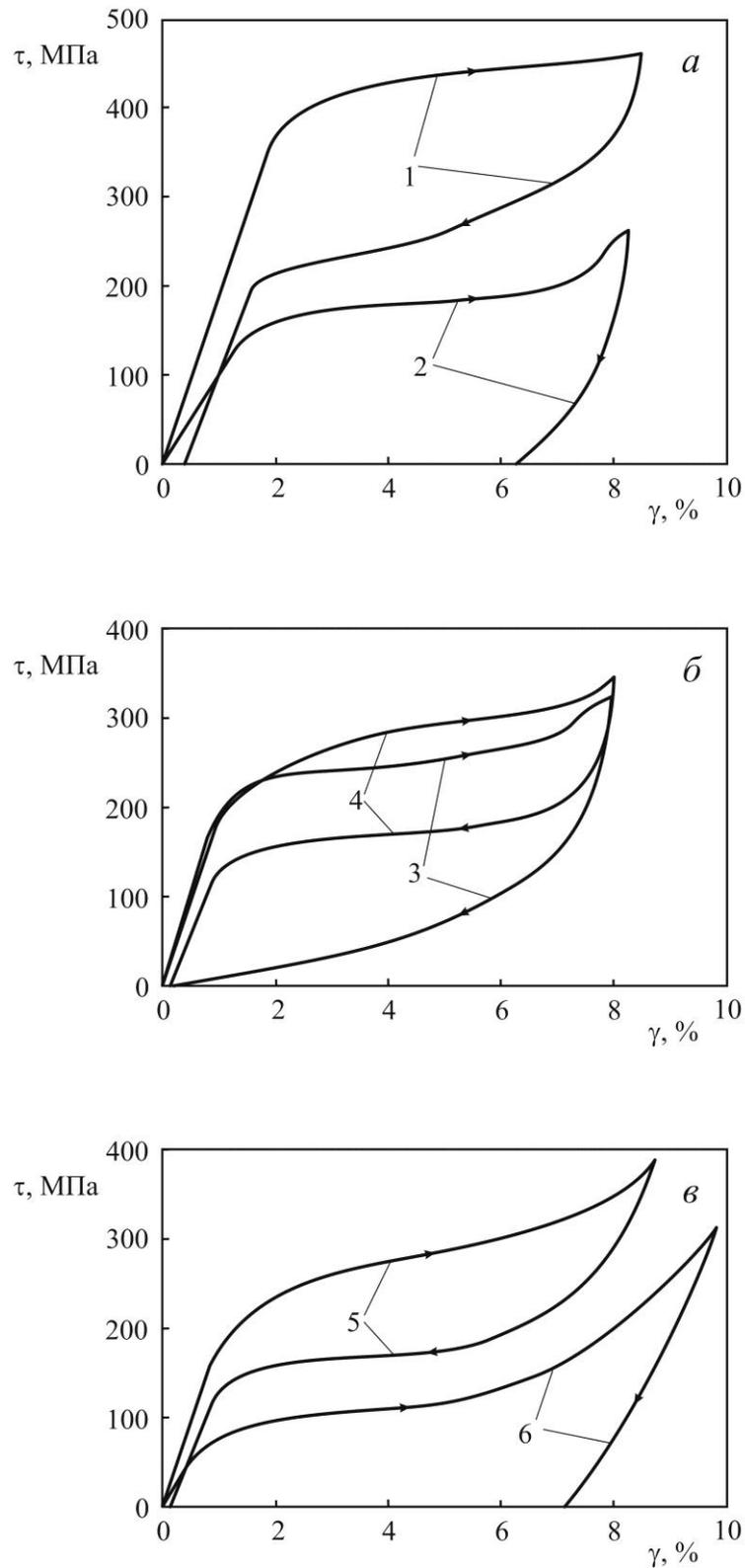


Рисунок 3.15 – Кривые деформации при испытании на кручение образцов сплава Ti – 55,8 масс. % Ni (плавка №32) в исходном состоянии (1) и после отжигов при температурах 450 (2), 550 (3), 700 (5) и 800 °C (4), а также после отжига при 700 °C и последующего старения при 450 °C (6). Температура испытаний 21 ± 1 °C.

Так, образцы с исходной и рекристаллизованной структурой при температуре испытаний проявляют сверхупругое поведение, т.к. у них $A_{\text{к}}^{\text{В}} \leq 21$ °С, а у образцов, отожженных при $450 \div 500$ °С, температуры $A_{\text{н}}^{\text{В}}$ и $A_{\text{к}}^{\text{В}}$ выше температуры испытаний. Повышение температур ВФ приводит к тому, что критические напряжения $\tau_{\text{кр}}^{0,3}$ после отжига при $450 \div 550$ °С в сплавах №31 и №32 очень близки несмотря на дисперсионное упрочнение в сплаве №32.

В тоже время, высокотемпературный отжиг ($700 \div 800$ °С, 1 час), при котором почти все частицы Ti_3Ni_4 растворяются в В2-фазе, приводит к тому, что напряжения скольжения в сплаве №32 ($\tau_{\text{кр}}^{0,3} = 370 \div 380$ МПа) из-за эффекта твердорастворного упрочнения матрицы становятся выше, чем в сплаве №31 ($\tau_{\text{кр}}^{0,3} = 220 \div 230$ МПа). Чем больше отклонение состава сплава от стехиометрического, тем больше нарушений в упорядоченном строении решетки В2-фазы. В свою очередь нарушение упорядочения увеличивает сопротивление движению дислокаций в В2-фазе и повышает критические напряжения.

Высокий уровень критических напряжений ($\tau_{\text{кр}}^{0,3} \approx 400$ МПа) достигается также в результате старения при 450 °С, во время которого в В2-матрице равномерно выделяются дисперсные частицы Ti_3Ni_4 размером менее 20 нм, препятствующие скольжению. При повышении температуры старения до 520 °С, из-за увеличения размера выделяющихся при старении частиц, происходит снижение критических напряжений ($\tau_{\text{кр}}^{0,3} \approx 330$ МПа).

На величину критических напряжений ($\tau_{\text{кр}}^{0,3}$) влияет не только исходная структура сплава, но и соотношение между температурами МП и температурой испытаний. Например, в сплаве $\text{Ti} - 54,7$ масс. % Ni (плавка №31) с рекристаллизованной структурой при температуре испытаний 21 °С напряжение $\tau_{\text{кр}}^{0,3}$ равно 225 ± 10 МПа, а при температуре $80 \div 100$ °С критическое напряжение увеличивается до 300 ± 10 МПа. Поскольку напряжения скольжения в кристаллах не могут иметь такой сильной температурной зависимости, то можно утверждать, что увеличение критических напряжений связано с изменением структурного состояния сплава при изменении температуры и степени деформации образцов. Так, температура испытаний 21 °С для сплава №31 находится выше температуры $M_{\text{н}}$, но ниже температуры $A_{\text{н}}$. Поэтому при деформации образцов В2-фаза

претерпевает мартенситное превращение B2→B19' при относительно низких деформирующих напряжениях ($\tau_M = 110 \pm 10$ МПа). К моменту достижения критической деформации $\gamma_{кр}^{0,3} = 9$ % деформированный объем образцов, в котором могут быть достигнуты напряжения скольжения, должен иметь мартенситную структуру. Поэтому напряжение $\tau_{кр}^{0,3} = 230$ МПа должно отвечать скольжению в B19'.

При температурах испытаний выше A_K (например, при 90 °С) напряжения мартенситного превращения увеличиваются ($\tau_M = 290 \pm 10$ МПа) и становятся близкими к напряжениям скольжения. Это приводит к тому, что критическая деформация уменьшается ($\gamma_{кр}^{0,3} = 1,5 \pm 0,2$ % при 80÷100 °С) и, следовательно, накопление деформации скольжением должно осуществляться преимущественно в B2-фазе. Поэтому критические напряжения, измеренные при температурах ниже A_N , отвечают «мартенситному» состоянию матрицы сплава, а при температурах выше A_K – «аустенитному».

Измерение критических напряжений $\tau_{кр}^{0,3}$ в «мартенситном» и «аустенитном» состояниях показывает, что эффект твердорастворного упрочнения матрицы сплава при ее легировании никелем проявляет себя в B2- и B19'-фазах по-разному (рис. 3.16). Так в сплавах с небольшим отклонением от стехиометрического состава критические напряжения $\tau_{кр}^{0,3}$ в мартенсите ниже, чем в B2-фазе (см. рис. 3.16, а). Однако влияние концентрации никеля на напряжения скольжения в мартенсите более сильное, чем в высокотемпературной фазе. Это должно привести к тому, что при превышении концентрации $\approx 51,7$ ат. % Ni (56,8 масс. %) критические напряжения в мартенсите должны стать выше, чем в аустените. Кроме того рис. 3.16, а показывает, что в сплавах стехиометрического состава напряжения скольжения в мартенсите должны быть очень низкими. Это объясняет причину небольшой величины обратимой деформации при реализации одностороннего ЭЗФ в этих сплавах (см. таблицу 2.4). Так, например, наименьшие значения обратимой деформации наблюдаются в сплавах Ti – 55,1 масс. % Ni (плавка №2) и Ti – 55,3 масс. % Ni (плавка №3), в матрице которых содержится 50,6 и 51,0 ат. % Ni, соответственно.

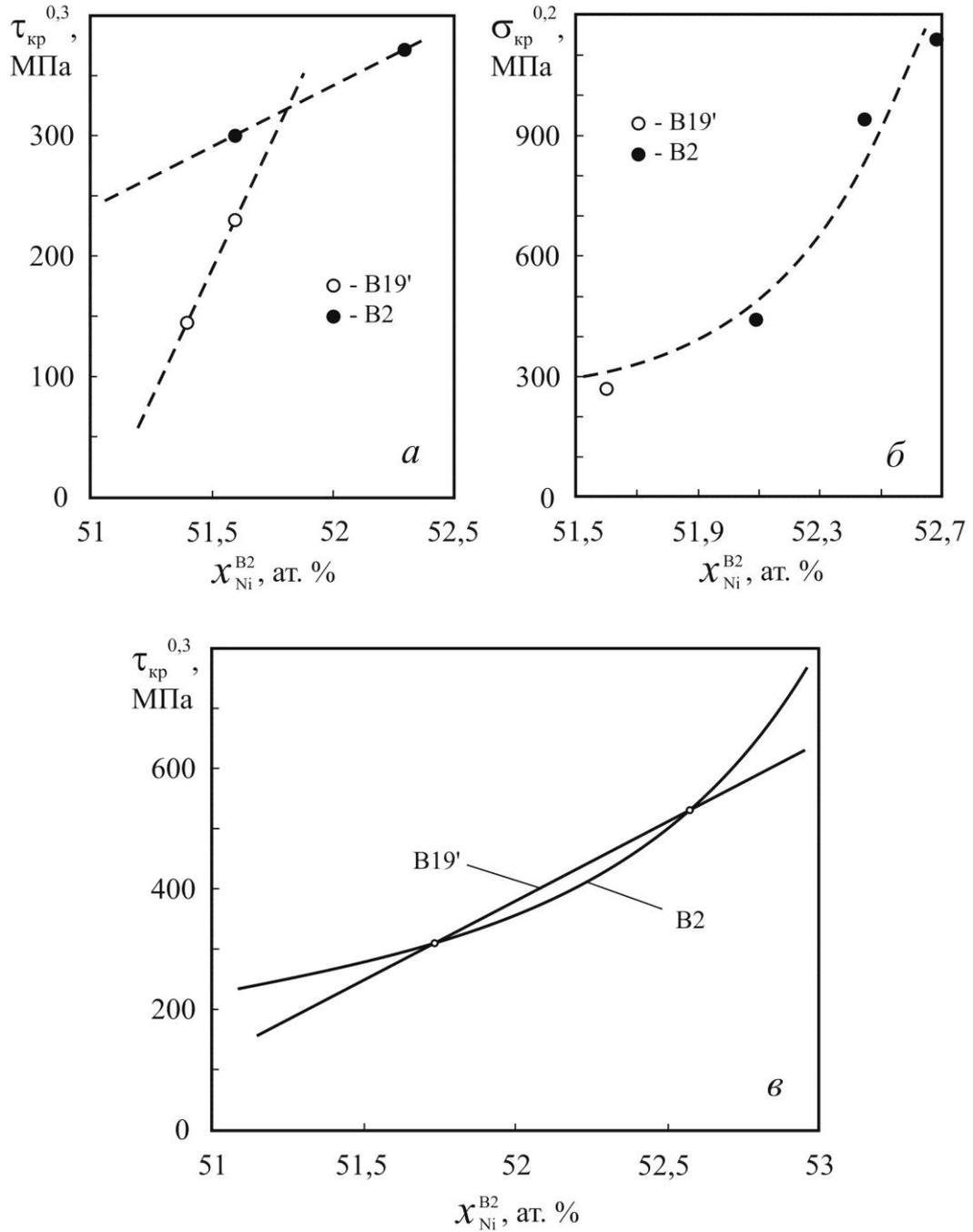


Рисунок 3.16 – Влияние концентрации никеля, содержащегося в матрице сплавов на основе никелида титана, на критические напряжения $\tau_{кр}^{0,3}$ в мартенситной и аустенитной фазах:

- a* – результаты испытаний на кручение отожженных образцов сплавов №№ 30, 31 и 32;
б – результаты испытаний на изгиб закаленных образцов сплавов №№ 23, 26, 28 и 31;
в – предполагаемый вид концентрационных зависимостей $\tau_{кр}^{0,3}$ в B19' и B2-фазах.

В тоже время, результаты измерения критических напряжений на проволочных образцах закаленных сплавов №№ 23, 26, 28 и 31 при их деформации изгибом показывают, что, по мере увеличения концентрации никеля, роль твердорастворного упрочнения в В2-фазе возрастает и критические напряжения $\tau_{кр}^{0,3}$ в ней сильно увеличиваются (см. рис. 3.16, б). Сравнение результатов, показанных на рис. 3.16, а и 3.16, б позволяет предположить, что зависимости критических напряжений в В2- и В19'-фазах от содержания никеля пересекаются дважды так, что в сплавах с повышенным содержанием никеля величина $\tau_{кр}^{0,3}$ в В2-фазе вновь будет выше, чем в В19' (см. рис. 3.16, в).

В целом в сплавах на основе никелида титана можно выделить четыре основных механизма, приводящих к повышению напряжений скольжения – это твердорастворное, дисперсионное, деформационное и зернограничное упрочнение матрицы сплава. Сравнение уровня критических напряжений $\tau_{кр}^{0,3}$ образцов сплавов Ti – 54,7 масс. % Ni (плавка №31) и Ti – 55,8 масс. % Ni (плавка №32) в аустенитном состоянии позволяет выявить роль отдельных механизмов упрочнения материала (табл. 3.6). В качестве отправной точки целесообразно принять критические напряжения ($\tau_{кр}^{0,3} = 300$ МПа), измеренные на отожженных при 700 °С образцах сплава №31, находящихся в аустенитном состоянии, когда температура испытаний выше A_k^B . Для этих образцов характерно низкое твердорастворное (т.к. $(x_{Ni}^{B2})_{зак} = 51,6$ ат.% Ni) и зернограничное (размер рекристаллизованных В2-зерен равен $\approx 15 \div 30$ мкм) упрочнение, а также отсутствуют деформационное и дисперсионное упрочнение. Например, образцы этого же сплава в исходном деформированном состоянии из-за наклепа при теплом волочении имеют существенно более высокие критические напряжения: $\tau_{кр}^{0,3} = 440$ МПа, т.е. эффект деформационного упрочнения в данном случае составляет величину $\Delta\tau_{уп} = 140$ МПа.

В образцах сплава №32 в отожженном при 700 °С состоянии также отсутствует деформационное и дисперсионное упрочнение, а наблюдаемое повышение $\tau_{кр}^{0,3}$ до 380 МПа ($\Delta\tau_{уп} = 80$ МПа) может быть обусловлено только твердорастворным упрочнением за счет более высокой концентрации никеля в В2-фазе: $(x_{Ni}^{B2})_{зак} = 52,27$ ат.% Ni.

Таблица 3.6 – Влияние термической обработки на термомеханические характеристики и упрочняющий эффект ($\Delta\tau_{уп}$) повышения критических напряжений $\tau_{кр}^{0,3}$ в образцах сплавов Ti – 54,7 масс. % Ni (плавка №31) и Ti – 55,8 масс. % Ni (плавка №32).

Номер сплава	Режим обработки, °C (1 час)	Температуры ВФ, °C		Деформационно-силовые характеристики					
				В мартенситном состоянии (при температуре 21 °C)				В аустенитном состоянии	
		A_H^B	A_K^B	τ_M , МПа	D , ГПа	$\tau_{кр}^{0,3}$, МПа	$\gamma_{кр}^{0,3}$, %	$\tau_{кр}^{0,3}$, МПа	$\Delta\tau_{уп}$, МПа
31	–	34	46	150	4,0	460	8,0	440	140
	700	37	45	110	0,31	220	9,0	300	0
32	–	6	21	–	–	–	–	460	160
	520	35	44	180	0,5	320	9,5	390	90
	700	-5	-1	–	–	–	–	380	80
	700 + 450	42	48	75	1,0	400	10,5	430	130
	700 + 520	39	43	80	0,75	330	10,3	370	70

Дисперсионное упрочнение может быть выявлено, если сравнивать состаренные образцы сплава №32 и отожженные при 700 °C образцы сплава №31. Для этих образцов характерно примерное равенство температур обратного МП ($A_K^B = 43 \div 48$ °C), а, следовательно, и содержания никеля в В2-фазе. Поскольку все образцы были подвергнуты предварительному отжигу при 700 °C и имеют рекристаллизованную структуру можно утверждать об отсутствии деформационного упрочнения. Таким образом, структура состаренных образцов сплава №32 отличается от образцов сплава №31 только частицами Ti_3Ni_4 , которые могут обеспечивать дисперсионное упрочнение. Величина этого упрочнения зависит от объемной доли выделяющихся частиц, их морфологии и размеров.

Если сравнивать образцы сплава №32, состаренные при 450 и 520°C, то объемная доля частиц Ti_3Ni_4 в них примерно одинаковы (11,8 и 10,7 %, соответственно). Различие наблюдается в основном в размерах частиц (см. рис. 3.13). В результате, в образцах, состаренных при 450 °C и имеющих значительно меньший размер частиц Ti_3Ni_4 , достигается более высокий уровень критических напряжений ($\tau_{кр}^{0,3} = 430$ МПа, $\Delta\tau_{уп} = 130$ МПа), чем в образцах, состаренных при

520 °С ($\tau_{кр}^{0,3} = 370$ МПа, $\Delta\tau_{уп} = 70$ МПа) и отличающихся более крупными частицами Ti_3Ni_4 .

Таким образом, максимальное повышение величины $\tau_{кр}^{0,3}$ в исследуемых образцах дает деформационное упрочнение, которому несколько уступают дисперсионное и твердорастворное. Следует отметить, что при совместном действии нескольких механизмов упрочнения ситуация не столь однозначна. При одновременном действии нескольких механизмов можно наблюдать как усиление, так и ослабление суммарного эффекта упрочнения ($\Delta\tau_{уп}$). Так в образцах сплава №32 в исходном состоянии, когда по сравнению с образцами сплава №31, отожженными при 700 °С, одновременно действуют твердорастворное, деформационное и дисперсионное упрочнение, величина $\tau_{кр}^{0,3}$ достигает 460 МПа ($\Delta\tau_{уп} = 160$ МПа). Это значительно меньше, чем должна была бы обеспечивать сумма эффектов отдельных упрочняющих механизмов. Аналогичная закономерность наблюдается и при старении образцов сплава №32 без предварительного отжига при 700 °С. Такие образцы сохраняют высокую концентрацию дефектов кристаллического строения, характерную для исходных деформированных образцов. Однако суммарное деформационное и дисперсионное упрочнение повышает величину $\tau_{кр}^{0,3}$ всего на 10–20 МПа, по сравнению с образцами, подвергнутыми перед старением отжигу при 700°С. По-видимому, в этих случаях необходимо говорить о частичной компенсации упрочняющих эффектов, когда искажения кристаллической решетки от действия одного механизма уменьшаются действием другого. Например, выделение дисперсных частиц Ti_3Ni_4 происходит на скоплениях дислокаций и снижает упругие искажения от дефектов кристаллической решетки.

Искажения кристаллической решетки, обуславливающее повышение напряжений скольжения, также влияют и на развитие МП при деформации. В данном случае важно учитывать разность между напряжениями начала превращения (τ_m) и критическими напряжениями $\tau_{кр}^{0,3}$ в мартенситном состоянии, а также коэффициент D , зависящий от сопротивления росту мартенситных кристаллов или их передвойникования со стороны дефектов кристаллического строения. Чем выше искажения кристаллической решетки в результате действия различных механизмов упрочнения, тем больше должен быть коэффициент D и тем

быстрее при деформации должны достигаться критические напряжения $\tau_{кр}^{0,3}$. Это должно приводить к уменьшению критической деформации ($\gamma_{кр}^{0,3}$) материала в мартенситном состоянии.

Действительно, коэффициент сопротивления развитию МП при деформации (D) максимален для образцов с деформационным упрочнением и минимален для образцов сплава №31, отожженных при 700 °С и имеющих рекристаллизованную структуру, см. таблицу 3.6. Для образцов, в структуре которых действуют другие упрочняющие факторы (кроме деформационного), величина коэффициента D увеличивается не сильно по сравнению с отожженными образцами сплава №31. Это обеспечивает повышение критической деформации таких образцов, т.к. МП при нагружении может развиваться в большей степени до достижения напряжений скольжения, которые находятся на высоком уровне. Так в сплаве №32 максимальное значение $\gamma_{кр}^{0,3}$ (10,5 %) наблюдается у образцов, отожженных при 700 °С и состаренных при 450 °С, когда действие дисперсного механизма упрочнения обеспечивает достаточно высокий уровень $\tau_{кр}^{0,3}$, но не приводит к значительному росту сопротивления развитию МП. В сплаве №31 максимальные критические деформации (10,5 ÷ 10,8 %) достигаются в образцах с полигонизованной структурой, см. табл. 3.4.

Одним из наиболее эффективных методов управления температурными и деформационно-силовыми характеристиками ЭЗФ сплавов с повышенным содержанием никеля является старение. При этом температурно-временные условия старения определяют объемную долю, размеры, морфологию и характер распределения частиц по телу В2-зерен, которые в свою очередь оказывают влияние на развитие тех или иных механизмов формоизменения материала. В результате величина критической деформации $\gamma_{кр}^{0,3}$ может изменяться в довольно широких пределах. Рассмотрим влияние режимов старения на критическую деформацию ($\gamma_{кр}^{0,3}$) на примере сплава Ti – 56,0 масс. % Ni (плавка №29) с рекристаллизованной В2-матрицей, содержащей в отожженном состоянии повышенную (около 52,68 ат. %) концентрацию никеля (таблица 3.7). Следует также отметить, что, согласно расчетам, в закаленном состоянии концентрация никеля в В2-фазе этого сплава достигает $(x_{Ni}^{B2})_{зак} = 52,9$ ат. % Ni, что соответствует второй критической концентрации ($x_{кр2}$).

Таблица 3.7 – Характеристики ЭЗФ образцов сплава Ti – 56,0 масс. % Ni (плавка №29) после отжига при 700 °С (1 час) и различных режимов старения.

№ п/п	Режим термической обработки	x_{Ni}^{B2} , ат. %	Доля Ti ₃ Ni ₄ в B2, %	Характеристики		
				$\gamma_{кр}^{0,3}$, %	A _H ^B , °С	A _K ^B , °С
1	Отжиг 700 °С (1 час)	52,68	4,9	–	– 45	– 30
2	Отжиг + старение при 450 °С (1 час)	51,93	18,6	2,5	8	27
3	Отжиг + старение при 450 °С (2 часа)	51,79	20,8	3,0	21	38
4	Отжиг + старение при 450 °С (3 часа)	51,71	22,0	4,0	29	44
5	Отжиг + старение при 500 °С (1 час)	51,85	19,8	5,5	12	33
6	Отжиг + старение при 500 °С (2 часа)	51,79	20,8	7,0	22	38
7	Отжиг + старение при 500 °С (3 часа)	51,63	23,1	6,5	33	50
8	Отжиг + старение при 550 °С (1 час)	52,22	13,8	3,5	– 10	5
9	Отжиг + старение при 550 °С (2 часа)	51,76	21,2	6,5	24	40
10	Отжиг + старение при 550 °С (3 часа)	51,69	22,2	6,5	30	45
11	Отжиг + старение при 500 °С (0,5 часа) и 450 °С (0,25 часа)	51,81	20,4	11,0	25	36
<i>Примечание:</i> величину $\gamma_{кр}^{0,3}$ определяли при температуре испытаний 5±1 °С.						

Поскольку после термической обработки (старения) температуры конца ВФ в этом сплаве изменяются в интервале от 5 до 50 °С, то температуру, при которой измеряли деформационные характеристики сплава снизили до 5±1 °С. Во время испытаний полную деформацию, накапливаемую образцом, постепенно увеличивали от 2 до 12 %.

Как следует из приведенных в таблице 3.7 температурных характеристик ЭЗФ, после рекристаллизационного отжига при 700 °С и старения при 450 °С в течение 1 часа сплав №29 при температуре деформации 5 °С находится в аустенитно-мартенситном состоянии. Величина механически обратимой при

разгрузке деформации γ_p составляет $\sim 1\%$ (при полной деформации от 2 до 12 %), остальная деформация частично восстанавливается за счет обратного мартенситного превращения при нагреве. Однако при достижении полной деформации $\gamma_{п} \approx 2\%$ уже накапливается невосстановленная деформация ($\gamma_{нв}$), которая интенсивно увеличивается по мере роста полной деформации. Поэтому в сплаве, состаренном при 450 °С (1 час), величина $\gamma_{кр}^{0,3}$ составляет $\sim 2,5 \pm 0,5\%$.

Старение сплава Ti – 56,0 масс. % Ni (плавка №29) при 450 °С приводит к выделению мелкодисперсных когерентных с матрицей частиц интерметаллида Ti_3Ni_4 , расстояние между которыми очень мало. Эти частицы затрудняют протекание МП при деформации и способствуют росту напряжений превращения и увеличению коэффициента D . Кроме того, вокруг мелкодисперсных частиц действуют поля упругих напряжений, обусловленных когерентностью межфазной границы. В результате напряжения скольжения достигаются при меньших величинах деформации, а критическая деформация $\gamma_{кр}^{0,3}$ имеет столь низкие значения.

После старения сплава №29 при 500 °С (1 час) восстановление формы образцов, деформированных при 5 °С, начинается при более высоких температурах. Механически обратимая деформация ϵ_p лежит в интервале от 1 до 2,5 %, возрастая по мере увеличения полной деформации. Полное восстановление формы реализуется при деформациях не более 5 %, а величина $\gamma_{кр}^{0,3}$ составляет $\sim 5,5 \pm 0,5\%$. Увеличение критической деформации по сравнению с температурой старения 450 °С связано с тем, что при температуре 500 °С в сплаве образуются частицы Ti_3Ni_4 более крупных размеров. Расстояние между этими частицами значительно больше, чем в предыдущем случае. Поэтому частицы Ti_3Ni_4 создают меньше препятствий для движения двойниковых и межфазных границ при протекании мартенситного превращения под напряжением и/или при переориентации пластин мартенсита.

С увеличением длительности старения до 2÷3 часов температуры восстановления формы и критическая деформация возрастают, см. табл. 3.7. Повышение величины $\gamma_{кр}^{0,3}$ в результате увеличения времени старения при температурах 450 и 500 °С, в первую очередь, вызвано коалесценцией частиц

интерметаллида Ti_3Ni_4 . В результате укрупнения частиц происходит потеря их когерентности с матрицей и уменьшение количества препятствий для роста и переориентации пластин мартенсита. Увеличение длительности старения более трех часов не приводит к существенному росту критической деформации.

Исследования формовосстановления сплава $Ti - 56,0$ масс. % Ni , состаренного при 550 °C (1 час), показали, что величина критической деформации $\gamma_{кр}^{0,3}$ равна $\sim 3,5 \pm 0,5$ %. Значительная часть полной деформации возвращается сразу же после устранения внешней нагрузки (деформация ε_p лежит в пределах от 2 до 3 %), т.е. сплав при температуре деформации 5 °C частично проявляет сверхупругое поведение, т.к. температура деформации лежит вблизи температуры A_K (см. табл. 3.7). Доля восстановленной при нагреве деформации невелика, ее значения составляют около $1,0 \div 1,5$ %.

Увеличение времени старения сплава при температуре 550 °C до двух часов приводит к повышению критической деформации $\gamma_{кр}^{0,3}$ до $6,5$ %. В основном, это связано с повышением температур МП. Если после старения при 550 °C в течение 1 часа температура A_K^B составляла ~ 5 °C, и сплав при температуре деформирования 5 °C находился в аустенитном состоянии и проявлял сверхупругие свойства, то после старения в течение 2 и 3 часов температура A_K^B составляла 40 °C и 45 °C, соответственно, т.е. при температуре деформации 5 °C сплав находится в мартенситном состоянии. Увеличение длительности старения от 2 до 3 часов не приводит к повышению критической деформации, так как частицы интерметаллида Ti_3Ni_4 , сформировавшиеся в результате часовой выдержки при температуре 550 °C, довольно крупные и с увеличением времени изотермической выдержки заметного роста частиц не происходит.

Таким образом, приведенные выше результаты показывают, что изменение объемной доли и морфологии частиц интерметаллидов, богатых никелем, выделяющихся при старении, оказывают влияние не только на температуры ВФ, но и на критические деформации. Чем меньше размер частиц интерметаллидов и расстояние между ними, тем ниже критическая деформация $\gamma_{кр}^{0,3}$. Присутствие в структуре мелкодисперсных частиц Ti_3Ni_4 затрудняет протекание МП под напряжением и вызывает рост напряжений превращения, в результате чего

процессы скольжения начинаются при меньших деформациях. При повышении температуры и/или длительности старения размер частиц интерметаллидов и расстояние между ними увеличиваются и, соответственно, повышаются значения критической деформации.

С практической точки зрения большой интерес могут представлять структуры с бимодальным распределением частиц по размеру [86, 117]. Для формирования бимодальной структуры в сплаве необходимо использовать ступенчатые режимы старения. Регулируя температуру и время старения на каждой ступени можно управлять объемной долей и морфологией выделяющихся фаз. Температуру первой ступени старения целесообразно выбирать равной $490 \div 520$ °С, так как при этих температурах выделение частиц, как правило, происходит гетерогенно, преимущественно на дефектах кристаллического строения или вблизи границ В2-зерен, что вызывает снижение уровня внутренних напряжений в матрице сплава и уменьшает интенсивность роста напряжений МП в процессе деформирования. Температура второй ступени старения должна подбираться таким образом, чтобы происходило гомогенное выделение новых дисперсных частиц интерметаллидов. Эта температура должна лежать в интервале $450 \div 470$ °С.

В результате в сплаве формируется структура, в которой между крупными частицами Ti_3Ni_4 , выделившимися на первой ступени старения, располагаются мелкие частицы, образовавшиеся при более низкой температуре на второй ступени старения. Варьируя температурой и временем выдержки на каждой ступени старения можно изменять количественное соотношение крупных и дисперсных частиц, и тем самым изменять значения критической деформации.

Так, например, в сплаве Ti – 56,0 масс. % Ni (плавка №29) температура A_K^B после рекристаллизационного отжига составляла -30 °С. После первой ступени старения при температуре 500 °С в течение 30 минут температура конца восстановления формы достигает значений $A_K^B = +28$ °С, что соответствует выделению в В2-фазе достаточно крупных частиц Ti_3Ni_4 с расчетной объемной долей около 18,8 %. После второй ступени старения при температуре 450 °С в течение 15 мин температура конца ВФ повышается до $A_K^B = +36$ °С. При этом объемная доля частиц Ti_3Ni_4 увеличивается приблизительно на 1,6 %. Выделившиеся на второй ступени старения дисперсные частицы создают

дополнительные препятствия для протекания МП под напряжением и для скольжения дислокаций. Однако степень влияния этих частиц на движение межфазных границ и блокировку дислокаций разная. В результате у образцов, подвергнутых ступенчатому старению, критическая деформация при температуре 5 °С увеличивается до $\gamma_{кр}^{0,3} = 11,0 \pm 0,5$ %. При этом после деформации образцов изгибом на 2÷12 % при 5 °С механически обратимая при разгрузке деформация (γ_p) лежит в пределах от 1 до 2 %, а остаточная деформация частично или полностью восстанавливается при последующем нагреве за счет обратного МП.

Таким образом, формирование в сплаве Ti – 56,0 масс. % Ni структуры с бимодальным распределением частиц по размерам позволило повысить критическую деформацию $\gamma_{кр}^{0,3}$ (если сравнивать образцы после разных режимов старения, но с близким уровнем температур ВФ). Это связано в первую очередь с тем, что в сплаве с бимодальной структурой рост напряжений МП в процессе деформирования происходит менее интенсивно, поэтому механизм МП может быть реализован до больших степеней деформации.

3.4. Влияние структуры и условий испытаний на температурные зависимости критических деформаций и напряжений в сплавах на основе никелида титана

Поскольку сплавы, имеющие разный химический состав и термообработанные по разным режимам, имеют разные характеристические температуры МП, то сравнение их деформационных характеристик ЭЗФ при одинаковой температуре испытаний является не совсем корректным, поскольку в момент деформирования эти сплавы находятся в разных структурных состояниях. Для корректного сравнения сплавов, необходимо выбирать температуру испытаний таким образом, чтобы разница между температурой испытаний и их температурами МП была приблизительно одинаковой. С другой стороны в процессе эксплуатации изделий температура, при которой происходит их деформация, может изменяться. Например, имплантаты с памятью формы для их установки пациенту деформируют в мартенситном состоянии, а свою рабочую функцию компрессии или дистракции они выполняют в аустенитном (сверхупругом) состоянии. Поэтому для полного

понимания работоспособности материалов с ЭЗФ в тех или иных условиях необходимо знать, как изменяются их деформационные характеристики при изменении разницы между температурой эксплуатации (испытаний) и характеристическими температурами МП.

В предыдущих разделах главы было показано, что сравнение термомеханического поведения сплавов с различным химическим составом и в разном структурном состоянии целесообразно проводить по критической деформации $\gamma_{кр}^{0,3}$, критическому напряжению $\tau_{кр}^{0,3}$ и напряжению мартенситного сдвига τ_m , т.к. эти характеристики связаны с механизмами деформации, протекающими при нагружении образцов.

Величина τ_m характеризует напряжения, при которых в материале начинается интенсивное образование мартенсита или его передвойникование [20]. При этом следует учитывать, что в процессе деформирования сплава напряжения МП возрастают по сравнению с первоначальной величиной напряжения мартенситного сдвига (τ_m). Характер изменения этих напряжений зависит от температуры испытаний, химического состава и структуры сплава и, в конечном итоге, определяет конкретный вид диаграммы деформации (τ - γ). В тот момент, когда напряжения, необходимые для развития процессов МП и двойникования, достигнут величины $\tau_{кр}^{0,3}$ начинается накопление невозстановленной деформации. Чем выше температура, тем выше напряжения МП и тем быстрее достигается уровень критических напряжений.

Ранее было установлено, что содержание никеля в В2-фазе сплава Ti – 54,7 масс. % Ni (плавка №31) меньше первой критической концентрации $x_{кр1}$, поэтому при его термической обработке не происходит выделения или растворения богатых никелем интерметаллидов (Ti_2Ni_3 или Ti_3Ni_4), а изменение характеристик ЭЗФ этого сплава может быть связано только с процессами полигонизации и рекристаллизации. В тоже время такие сплавы как Ti – 54,8 масс. % Ni (плавка №27), Ti – 55,7 масс. % Ni (плавка №28) и Ti – 55,8 масс. % Ni (плавка №32), наоборот, имеют избыточное содержание никеля, по сравнению с первой критической концентрацией. Поэтому из-за переменной растворимости никеля в В2-фазе в них возможно растворение или выделение богатых никелем интерметаллидов, что влияет не только на температурные, но и на

деформационные характеристики ЭЗФ сплавов. Однако, как это будет показано ниже, деформационные характеристики ЭЗФ сплавов зависят не только от их структуры, но и от температуры испытаний.

Так, в исходном состоянии (после волочения проволоки) сплав Ti – 54,7 масс. % Ni (плавка №31) характеризуется высокой концентрацией дефектов кристаллического строения и при нормальной температуре демонстрирует сверхупругое поведение (рис. 3.17), а его критические напряжения и деформация равны: $\tau_{кр}^{0,3} = 460 \pm 20$ МПа и $\gamma_{кр}^{0,3} = 8,0$ %. В процессе деформирования кристаллы мартенсита, образующиеся или переориентирующиеся под действием напряжения, взаимодействуют с дефектами кристаллической решетки В2-фазы. Во время движения межфазной границы пластины мартенсита либо смещают либо поглощают эти дефекты, на что требуется дополнительные затраты энергии, обуславливающие высокий уровень напряжений, необходимых для реализации мартенситного механизма формоизменения. В тоже время высокая концентрация дефектов затрудняет и процессы скольжения.

Повышение температуры испытаний приводит к еще большему росту напряжений МП (к росту напряжения τ_m и коэффициента D), которые становятся близки по своей величине к критическим напряжениям $\tau_{кр}^{0,3}$. Поэтому критическая деформация $\gamma_{кр}^{0,3}$ с ростом температуры уменьшается, достигая при температуре 60 °С величины 4,0 %, а при 100 °С – величины 2,2 %.

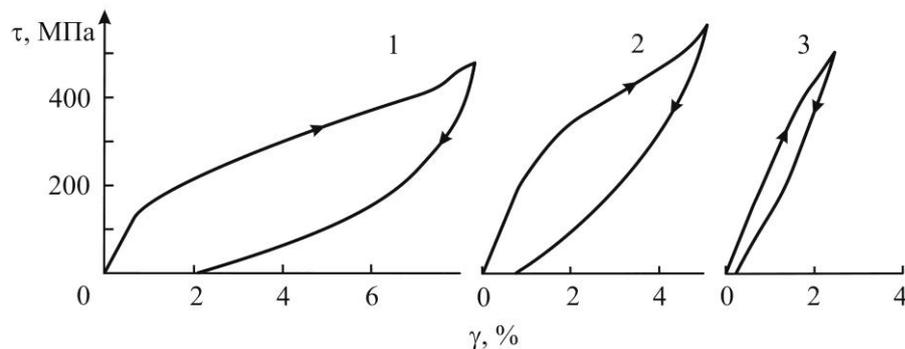


Рисунок 3.17 – Механическое поведение образцов сплава Ti – 54,7 масс. % Ni (плавка №31) в исходном состоянии при различных температурах:

1 – 20 °С, 2 – 60 °С, 3 – 100 °С.

Следует отметить, что охлаждение образцов до температуры $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ показало, что сверхупругое поведение материала сохраняется и при температурах значительно ниже температур прямого МП ($M_H \approx 10\text{ }^{\circ}\text{C}$, $M_K \approx -5\text{ }^{\circ}\text{C}$). Такая широкая температурная область сверхупругого поведения образцов в исходном состоянии, по-видимому, связана с тем, что передвойнивающийся в процессе деформации мартенсит упруго взаимодействует с дефектами кристаллического строения. Если это взаимодействие не вызывает скольжение дислокаций, то при разгрузке образца избыток упругой энергии мартенсита будет вызывать его обратное передвойникование и возвращение к исходной ориентации.

При снижении дефектности кристаллической решетки в процессе развития процессов полигонизации (отжиг при $450\text{ }^{\circ}\text{C}$) и рекристаллизации (отжиг при $550\text{ }^{\circ}\text{C}$) образцы при температурах ниже температур ВФ ($A_n^B \approx 35\div 38\text{ }^{\circ}\text{C}$, $A_k^B \approx 44\div 46\text{ }^{\circ}\text{C}$) начинают проявлять ЭЗФ. Поэтому после отжига при температурах 450 и $550\text{ }^{\circ}\text{C}$ образцы сплава $Ti - 54,7\text{ масс. \% Ni}$ (плавка №31) при нормальной температуре пластичны (рис. 3.18). Однако при температурах выше $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ они снова проявляют сверхупругое поведение. При этом напряжение мартенситного сдвига, как и в исходном состоянии, с ростом температуры увеличивается. В результате сильного возрастания коэффициента сопротивления деформации (D) напряжения МП очень быстро достигают уровня критических напряжений $\tau_{кр}^{0,3}$. Поэтому критическая деформация $\gamma_{кр}^{0,3}$ резко уменьшается, и при температурах более $70\div 90\text{ }^{\circ}\text{C}$ образцы деформируются, преимущественно, по смешанному механизму, включающему упругую, мартенситную и пластическую деформацию, обусловленную скольжением. При температуре испытаний выше $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ напряжения мартенситного сдвига и критические напряжения $\tau_{кр}^{0,3}$ становятся настолько близки, что механизмы скольжения развиваются в материале практически сразу после достижения величины τ_m (рис. 3.19). Можно отметить, что в области температур $60\div 100\text{ }^{\circ}\text{C}$ у полигонизованных образцов снижение $\gamma_{кр}^{0,3}$ происходит более медленно, чем у образцов с частично рекристаллизованной структурой (см. рис. 3.19). Это связано с тем, что в указанном диапазоне температур в первом случае критические напряжения $\tau_{кр}^{0,3}$ несколько выше, чем во втором, а напряжения мартенситного сдвига в обоих случаях достаточно близки.

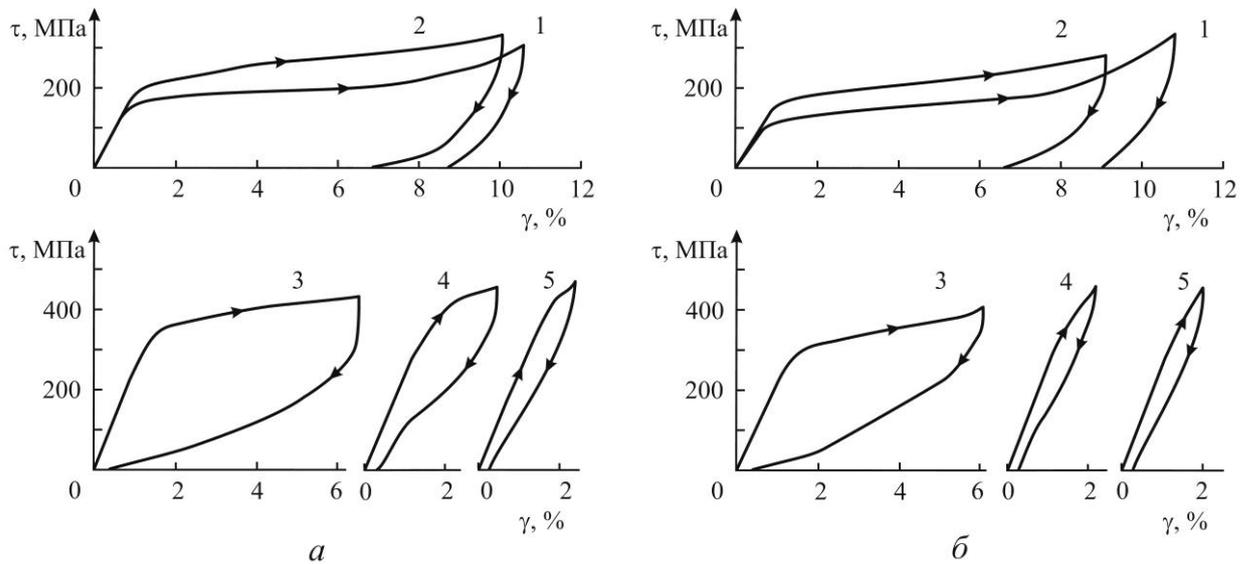


Рисунок 3.18 – Механическое поведение образцов сплава Ti – 54,7 масс. % Ni (плавка №31) после отжига при 450 (а) и 550 °С (б) при различных температурах: 1 – 20 °С, 2 – 40 °С, 3 – 60 °С, 4 – 80 °С, 5 – 100 °С.

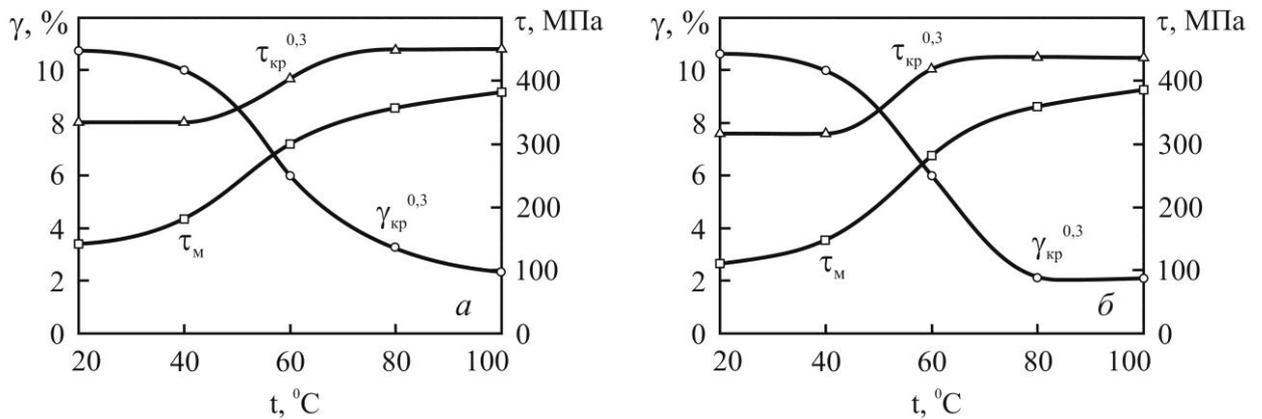


Рисунок 3.19 – Зависимость напряжения мартенситного сдвига (τ_M), критического напряжения ($\tau_{кр}^{0,3}$) и деформации ($\gamma_{кр}^{0,3}$) сплава Ti – 54,7 масс. % Ni (плавка №31) от температуры испытания после отжига при 450 °С (а) и 550 °С (б).

На изменение критических напряжений $\tau_{кр}^{0,3}$ от температуры испытаний (см. рис. 3.19) следует обратить отдельное внимание. Так, при деформации отожженных образцов при температурах 20 и 40 °С величина $\tau_{кр}^{0,3}$ составляет 315÷335 МПа, а при температурах 80 и 100 °С – 435÷450 МПа. В предыдущем разделе уже было отмечено, что напряжения скольжения в интервале температур 20÷100 °С существенно изменяться не должны. На этом основании было сделано

предположение, что наблюдаемое изменение величины $\tau_{кр}^{0,3}$ связано с развитием скольжения в разных фазах сплава, а именно в мартенсите при низких температурах и в В2-фазе при высоких. В интервале температур 20÷40 °С величина $\gamma_{кр}^{0,3}$ у отожженных образцов достигает 10÷11 %. При такой деформации структура сплава должна быть полностью мартенситной, поэтому наблюдаемое критическое напряжение следует связывать с развитием процессов скольжения в мартенсите. В интервале 80÷100 °С критическая деформация равна ~ 2÷3%, т.е. при начале интенсивного развития скольжения преобладающей фазой в структуре сплава является В2-фаза, а объемная доля образовавшихся под действием напряжений пластин мартенсита не велика. Если скольжение в мартенситных пластинах и происходило, то его вкладом в суммарную невосстановленную деформацию образца можно пренебречь из-за малой величины. Поэтому измеренное при этих температурах критическое напряжение характеризует скольжение в В2-фазе.

При температуре 60 °С критическое напряжение у отожженных образцов составляет 400÷420 МПа, т.е. занимает промежуточное значение между приведенными выше величинами $\tau_{кр}^{0,3}$. По-видимому это связано с более сложными смешанными механизмами формоизменения материала, протекающими при деформации $\gamma_{п} \approx 6\%$, когда в структуре сплава одновременно присутствует в больших количествах мартенсит напряжения и некоторое количество исходной В2-фазы.

В сплаве Ti – 55,8 масс. % Ni (плавка №32) после отжига при 700 °С (1 час) формируется структура с рекристаллизованной В2-фазой, пересыщенной никелем. Поэтому температуры обратного мартенситного превращения у этих образцов ниже –10 °С, а механическое поведение при нормальной температуре отвечает сверхупругости. После старения при 450 и 520 °С (1 час) избыток никеля из В2-фазы выделяется в виде богатого никелем интерметаллида Ti_3Ni_4 , что приводит к повышению температур конца восстановления формы A_k^B до 38 ± 2 °С и 42 ± 2 °С, соответственно. Поэтому при нормальной температуре состаренные образцы сплавов пластичны и проявляют ЭЗФ, а при температурах свыше 40 °С проявляют сверхупругое поведение, которое сохраняется до температуры 80÷100 °С (рис. 3.20). При этом после старения при низкой температуре (450 °С) критические

напряжения ($\tau_{кр}^{0,3}$) выше, чем после старения при 520 °С (рис. 3.21). Кроме того, у образцов, состаренных при 450 °С, сверхупругое поведение сохраняется до более высоких температур, а деформация материала по механизму скольжения начинается только свыше 100 °С несмотря на то, что температуры ВФ у них немного ниже, чем после старения при 520 °С.

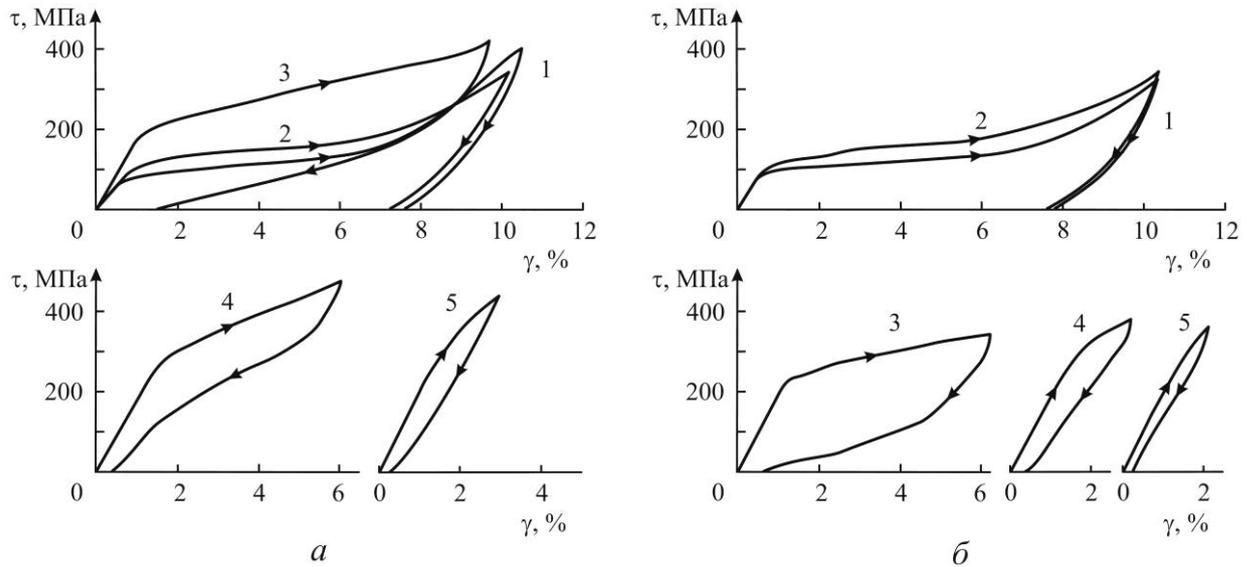


Рисунок 3.20 – Механическое поведение образцов сплава Ti – 55,8 масс. % Ni (плавка №32) после отжига при 700 °С и старения при 450 (а) и 520 °С (б) при различных температурах: 1 – 20 °С, 2 – 40 °С, 3 – 60 °С, 4 – 80 °С, 5 – 100 °С.

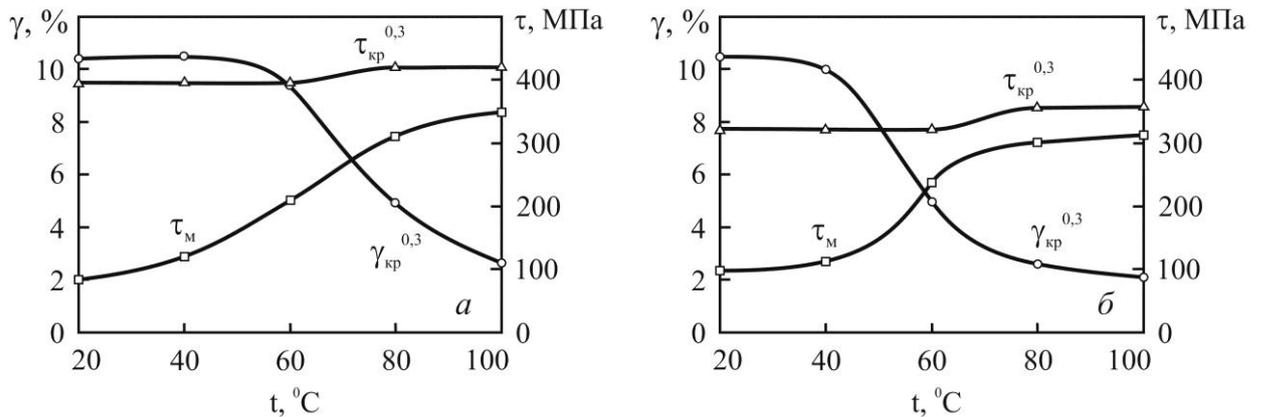


Рисунок 3.21 – Зависимость напряжения мартенситного сдвига (τ_m), критического напряжения ($\tau_{кр}^{0,3}$) и деформации ($\gamma_{кр}^{0,3}$) сплава Ti – 55,8 масс. % Ni (плавка №32) от температуры испытания после отжига при 700 °С и старения при 450 °С (а) и 520 °С (б).

Если сравнивать температурные зависимости критических напряжений у сплавов Ti – 54,7 масс. % Ni (плавка №31) и Ti – 55,8 масс. % Ni (плавка №32), то оказывается, что максимальный уровень величины $\tau_{кр}^{0,3}$, соответствующей «мартенситному» состоянию матрицы, наблюдается у сплава Ti – 55,8 масс. % Ni после рекристаллизационного отжига и низкотемпературного старения при 450 °С (таблица 3.8). Причиной такого роста критических напряжений является как твердорастворное, так и дисперсионное упрочнение матрицы сплава частицами Ti_3Ni_4 .

Таблица 3.8 – Критические напряжения $\tau_{кр}^{0,3}$ сплавов на основе никелида титана.

Термическая обработка	A_k^B , °С	x_{Ni}^{B2} , ат. %	Доля Ti_3Ni_4 в B2, %	$\tau_{кр}^{0,3}$, МПа	
				в B19'	в B2
Сплав Ti – 54,7 масс. % Ni (плавка №31, ВДПНЭ)					
Деформированное состояние	46	51,6	0	–	460±20
Отжиг при 450 °С	46	51,6	0	335±10	450±10
Отжиг при 550 °С	46	51,6	0	315±10	435±10
Сплав Ti – 55,8 масс. % Ni (плавка №32, ВИП)					
Отжиг при 700 °С + старение при 450 °С	38	51,79	9,6	400±5	425±10
Отжиг при 700 °С + старение при 520 °С	42	51,73	10,5	320±10	360±10
Сплав Ti – 54,8 масс. % Ni (плавка №27, ГРЭ + ВДП)					
Отжиг (старение) при 500 и 450 °С	35	51,83	5,2	240±10	290±10
Отжиг при 700 °С + старение при 500 и 450 °С	35	51,83	5,2	300±20	270±15
Сплав Ti – 55,7 масс. % Ni (плавка №28, ГРЭ + ВДП)					
Отжиг (старение) при 500 и 450 °С	35	51,83	48,4	360±10	380±20
Отжиг при 700 °С + старение при 500 и 450 °С	35	51,83	48,4	420±15	340±10
<i>Примечание:</i> концентрация x_{Ni}^{B2} и объемная доля фазы Ti_3Ni_4 были рассчитаны с использованием формул (1.2), (1.7) и (2.1).					

Твердорастворное упрочнение обусловлено тем, что температура A_k^B , у образцов сплава №31 приблизительно на восемь градусов выше, чем в сплаве №32. Следовательно, концентрация никеля в матрице сплава №32 больше. Дисперсионное упрочнение вызвано тем, что по расчетам в матрице сплава №32 содержится 9,6 % объемной доли частиц Ti_3Ni_4 .

Если сравнивать образцы, подвергнутые старению при 450 и 520 °С, то оказывается, что, согласно расчетам, после старения при 520 °С объемная доля частиц Ti_3Ni_4 должна быть равной 10,5 %. Но несмотря на большую объемную долю частиц Ti_3Ni_4 , критические напряжения $\tau_{кр}^{0,3}$ у образцов, подвергнутых старению при 520 °С не увеличились, а, наоборот, снизились и в «мартенситном», и в высокотемпературном состояниях. Это может быть объяснено как меньшим эффектом твердорастворного упрочнения (т.к. в результате старения концентрация никеля в В2-фазе снизилась), так и различиями в морфологии и характере распределения дисперсных частиц в матрице сплава. Однако благодаря тому, что при нормальной температуре сплав с такой структурой характеризуется низким уровнем напряжений мартенситного превращения, обуславливающим малую величину коэффициента сопротивления деформации D , пологий участок на кривых деформации оказывается весьма протяженным (см. рис. 3.20, б). Поэтому критическая деформация $\gamma_{кр}^{0,3}$ достигает достаточно высоких значений (более 10 %). Но с ростом температуры испытаний ее уровень резко снижается.

Рассмотрим теперь температурные зависимости критических напряжений и деформаций сплавов с бимодальной структурой, сформированной в результате ступенчатого старения, на примере сплавов Ti – 54,8 масс. % Ni (плавка №27) и Ti – 55,7 масс. % Ni (плавка №28). В структуре сплава №27 содержится 14 % объемной доли фазы Ti_2Ni . Поэтому по химическому составу В2-матрицы в закаленном состоянии (52,1 ат.% Ni) он близок к сплаву №32. В сплаве №28 содержание никеля в В2-фазе значительно выше так, что в закаленном состоянии оно существенно превышает вторую критическую концентрацию $x_{кр2}$. Эти различия сплавов обуславливают разные объемные доли частиц Ti_3Ni_4 , выделяющихся при старении (около 5 % в сплаве №27 и около 50 % в сплаве №28). Строго говоря, сплав №27 из-за относительно низкого содержания никеля в закаленной В2-фазе (менее $x_{кр2} = 52,9$ ат. % Ni) не склонен к образованию бимодальной структуры при

ступенчатом старении. Однако, для соблюдения одинаковых условий, образцы сплавов №27 и №28 были подвергнуты одним и тем же температурно-временным режимам термической обработки.

Для формирования бимодальной структуры была использована термическая обработка, включающая в себя рекристаллизационный отжиг при температуре 700 °С (1 час) и двухступенчатое старение при температурах 500 и 450 °С. Длительность выдержек на последней ступени старения выбирали так, чтобы у всех образцов температура конца ВФ (A_k^B) была равна 35 ± 1 °С. Часть образцов подвергали старению без предварительного отжига при 700 °С.

После термообработки оба сплава при температурах деформации $5 \div 20$ °С «пластичны» и накапливают значительную во величине обратимую остаточную деформацию, а при температуре 35 °С и выше сплавы демонстрируют сверхупругое поведение (рис. 3.22). Предварительный рекристаллизационный отжиг не оказывает существенного влияния на характер кривых деформации τ - γ . Более того, эти кривые для образцов с рекристаллизованной и не рекристаллизованной структурой практически совпадают.

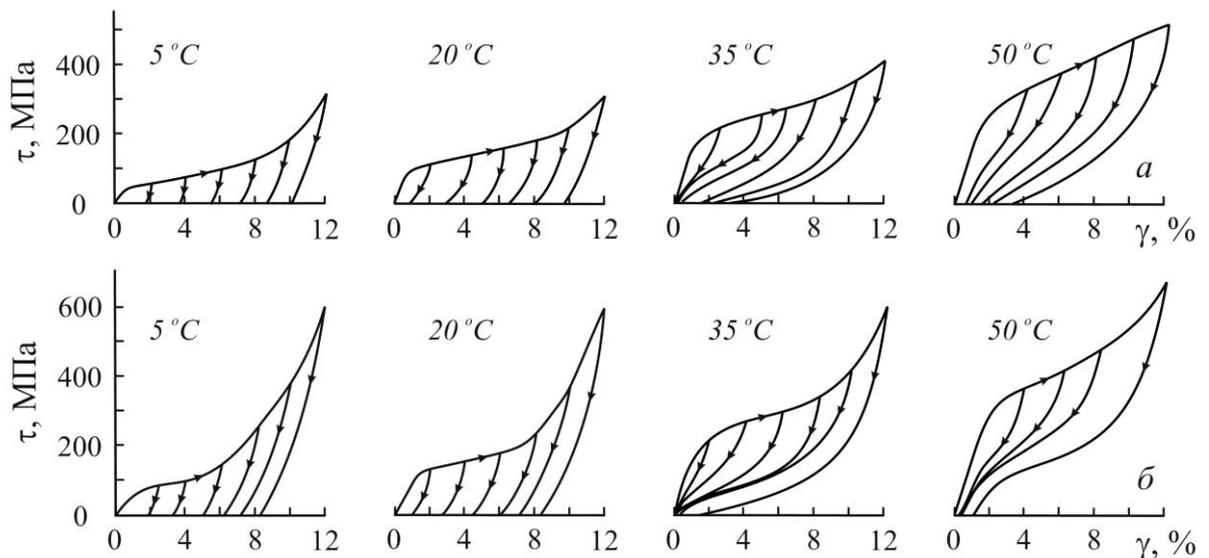


Рисунок 3.22 – Диаграммы деформации $\tau - \gamma$ при испытании на кручение образцов сплавов Ti – 54,8 масс. % Ni (a) и Ti – 55,7 масс. % Ni (б) с рекристаллизованной структурой (рядом с диаграммами указана температура испытаний).

На рисунке 3.23 показаны зависимости величин $\gamma_{кр}^{0,3}$ и $\tau_{кр}^{0,3}$ исследуемых сплавов от температуры испытаний. В интервале температур $5 \div 20$ °С лучшими деформационными характеристиками обладает сплав Ti – 54,8 масс. % Ni (плавка №27). Однако с ростом температуры испытаний он начинает уступать свои позиции более легированному никелем сплаву Ti – 55,7 масс. % Ni (плавка №28). Особенно сильно это заметно у образцов с не рекристаллизованной структурой. В сплаве Ti – 54,8 масс. % Ni (плавка №27), подвергнутом рекристаллизационному отжигу, значения критических деформаций $\gamma_{кр}^{0,3}$ при температурах от 5 до 20 °С составляют $12 \pm 0,6\%$, а в сплаве Ti – 55,7 масс. % Ni (плавка №28) – $10,5 \pm 0,4\%$. Этим деформациям (при температурах от 5 до 20 °С) отвечают критические напряжения 300 ± 20 и 420 ± 15 МПа, соответственно. Поскольку при деформации на $10 \div 12\%$ при температуре $5 \div 20$ °С структура исследуемых сплавов представлена мартенситом, то можно утверждать, что $\tau_{кр}^{0,3} = 300$ МПа и $\tau_{кр}^{0,3} = 420$ МПа – это напряжения, вызывающее скольжение в мартенсите рассматриваемых сплавов, соответственно (см. табл. 3.8).

В сплаве Ti – 55,7 масс. % Ni величине $\gamma_{кр}^{0,3}$, равной $8 \pm 0,3\%$ при 35 °С и $3 \pm 0,5\%$ при 50 °С, соответствует критическое напряжение $\tau_{кр}^{0,3} = 340 \pm 10$ МПа. Поскольку в ненагруженном состоянии при температурах $35 \div 50$ °С структура обоих сплавов содержит В2-фазу, то можно утверждать, что это напряжение является напряжением скольжения в В2-фазе.

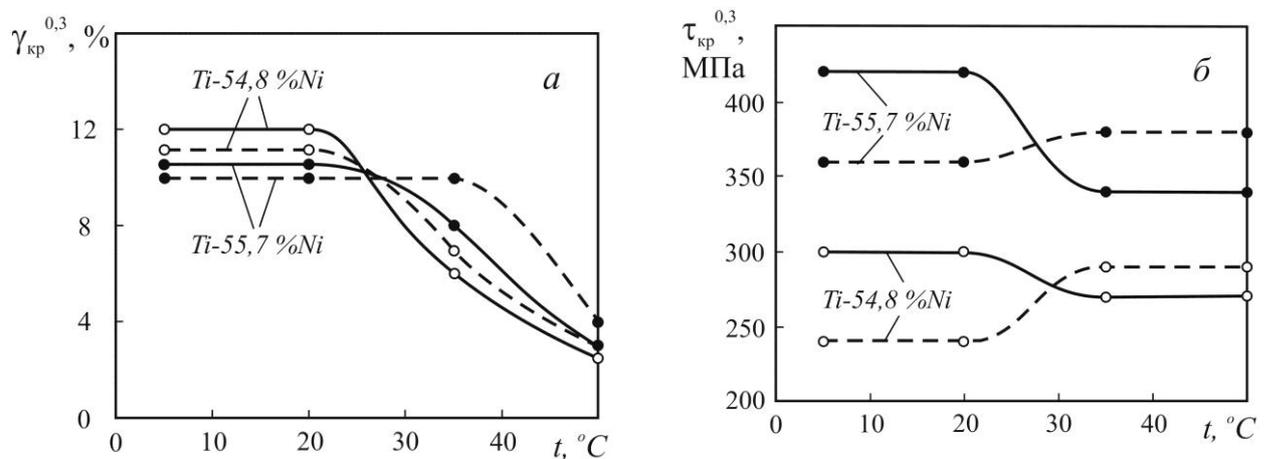


Рисунок 3.23 – Зависимости критической деформации (а) и критических напряжений (б) от температуры в сплавах на основе никелида титана с рекристаллизованной (сплошные линии) и не рекристаллизованной (пунктирные линии) структурой.

Таким же образом можно установить, что напряжения скольжения в В2-фазе в сплаве Ti – 54,8 масс. % Ni составляют 270 ± 15 МПа, т.е. скольжение в рекристаллизованной В2-фазе у обоих сплавов развивается при более низких напряжениях, чем в мартенсите.

Такая зависимость критических напряжений от температуры испытаний и фазового состава матрицы противоречит аналогичным зависимостям, приведенным на рис. 3.19 и 3.21, согласно которым напряжения скольжения в «мартенситном» состоянии должны быть ниже, чем в высокотемпературном состоянии. Однако, как показано на рис. 3.16, в зависимости от структурного состояния фаз В19' и В2 (например, от степени их легирования никелем) соотношение между напряжениями скольжения в них может изменяться. Согласно расчетам, содержание никеля в матрице сплавов №27 и №28, подвергнутых указанным выше режимам обработки, должно быть более 51,8 ат. %, т.е., как следует из рис. 3.16, в этой области концентраций напряжения скольжения в мартенсите могут быть выше напряжений скольжения в В2-фазе.

В образцах обоих сплавов, не подвергавшихся рекристаллизационному отжигу, наблюдается противоположная картина (см. табл. 3.8). Вследствие высокой дефектности структуры процессы скольжения в мартенсите развиваются при более низких напряжениях, чем в В2-фазе. Хотя различие между критическими напряжениями в В2 и В19' не велики.

Особенности температурных зависимостей критических напряжений и деформаций сплавов №27 и №28 можно объяснить влиянием структуры сплавов на механизмы мартенситного превращения и на механизмы скольжения. В сильно легированном никелем сплаве Ti – 55,7 масс. % Ni (плавка №28) объемная доля дисперсных частиц интерметаллида Ti_3Ni_4 , выделяющихся во время старения, приблизительно в десять раз больше, чем в менее легированном сплаве Ti – 54,8 масс. % Ni (плавка №27). Поэтому частицы Ti_3Ni_4 упрочняют матрицу сплава №28, затрудняя скольжение. В результате критические напряжения $\tau_{кр}^{0,3}$, отвечающие началу процессов скольжения в мартенсите В19' или В2-фазе, в сплаве №28 выше, чем в сплаве №27. Несмотря на это менее легированный никелем сплав при низких температурах деформации характеризуется более высокими значениями величины $\gamma_{кр}^{0,3}$. Это обусловлено тем, что в сплаве Ti – 54,8 масс. % Ni

напряжения мартенситного сдвига ниже, чем в сплаве Ti – 55,7 масс. % Ni, и поэтому достигают критических значений при больших деформациях. Однако с ростом температуры испытаний напряжения мартенситного сдвига увеличиваются. Причем, скорость их роста такова, что при деформации сплавов в интервале температур от 35 до 50 °C уровень критических напряжений в сплаве Ti – 54,8 масс. % Ni достигается раньше, чем в сплаве Ti – 55,7 масс. % Ni.

Наибольшие значения критической деформации в интервале температур от 35 до 50 °C наблюдаются в состаренном сплаве Ti – 55,7 масс. % Ni без предварительного рекристаллизационного отжига. Сформированная в процессе ступенчатого старения без предварительного рекристаллизационного отжига структура характеризуется большей плотностью дефектов кристаллической структуры (в первую очередь, дислокаций). Поэтому распределение выделившихся в процессе старения интерметаллидов, вследствие наличия полей упругих напряжений вокруг скоплений дислокаций и химических микронеоднородностей, должно быть менее равномерным [60], что сказывается на уровне критических напряжений и деформаций. Так при испытаниях образцов в интервале температур ниже A_H (от 5 до 20 °C) наблюдается более низкий уровень критических напряжений $\tau_{кр}^{0,3}$. Если в сплавах с рекристаллизованной структурой величина $\tau_{кр}^{0,3}$ для мартенситного состояния составляла 300 ± 20 и 420 ± 15 МПа (см. табл. 3.8), то для образцов, не подвергавшихся рекристаллизационному отжигу, эта величина равна 240 ± 10 и 360 ± 10 МПа, соответственно. Развитие скольжения при более низких прикладываемых напряжениях может быть обусловлено высоким уровнем внутренних напряжений, которые возникают в мартенсите B19' из-за высокой концентрации дефектов, наличия химических микронеоднородностей и высокой объемной доли дисперсных частиц Ti_3Ni_4 , и которые добавляются к внешним напряжениям. Снижение уровня $\tau_{кр}^{0,3}$ приводит к небольшому уменьшению величины $\gamma_{кр}^{0,3}$ до $11 \pm 0,4$ % в сплаве Ti – 54,8 масс. % Ni и до $10 \pm 0,3$ % в сплаве Ti – 55,7 масс. % Ni.

В сплаве Ti – 55,7 масс. % Ni из-за дополнительного упрочнения B2-фазы, связанным с повышенной плотностью дефектов, величина $\tau_{кр}^{0,3}$ в интервале температур выше A_K (от 35 до 50 °C) увеличивается по сравнению с рекристаллизованным состоянием и достигает величины 380 ± 20 МПа, что

сопровождается ростом $\gamma_{кр}^{0,3}$ до $10\pm 0,5$ % при 35 °С и $4\pm 0,3$ % при 50 °С. Аналогичное изменение критических напряжений и деформаций в интервале температур от 35 до 50 °С наблюдается и в сплаве Ti – 54,8 масс. % Ni, но оно менее выражено ($\tau_{кр}^{0,3} = 290\pm 10$ МПа, $\gamma_{кр}^{0,3} = 7\pm 0,3$ % при 35 °С и $3\pm 0,2$ % при 50 °С).

Существенное влияние на деформационные характеристики сплавов оказывает схема деформации при испытаниях. В целом термомеханическое поведение сплавов на основе никелида титана при растяжении и изгибе аналогично их поведению при кручении. Однако при анализе температурных зависимостей критических деформаций и напряжений следует учитывать особенности схемы напряженно-деформированного состояния материала, возникающего при испытаниях, а также методику определения напряжений и деформаций, действующих в испытываемом образце.

Температурные зависимости критической деформации $\varepsilon_{кр}^{0,2}$, построенные по результатам испытаний на изгиб и растяжение образцов с рекристаллизованной структурой приведены на рис. 3.24. Согласно приведенным результатам, может создаться впечатление о том, что при деформации сплавов в «пластичном» состоянии (при температурах $5 \div 20$ °С) растяжение является наименее благоприятной схемой деформации. Однако это не так. Наблюдаемое противоречие можно объяснить тем, что при растяжении напряжения и деформации распределены по сечению образцов равномерно и измеряемая средняя величина деформации является максимальной величиной, наблюдаемой в образце. В тоже время при изгибе и кручении максимальная деформация, возникающая на поверхности образца, существенно выше усредненной по сечению величины. Поэтому если на поверхности образцов, подвергнутых изгибу или кручению, наблюдается смешанный механизм деформации (мартенситное превращение + скольжение), то во внутренних слоях образцов могут все еще преобладать механизмы упругой деформации и мартенситного превращения. Отсутствие скольжения во внутренних объемах образца будет определять полноту возврата макроскопической деформации при последующей разгрузке и нагреве при больших значениях $\gamma_{кр}^{0,3}$ ($\varepsilon_{кр}^{0,2}$) по сравнению с растяжением.

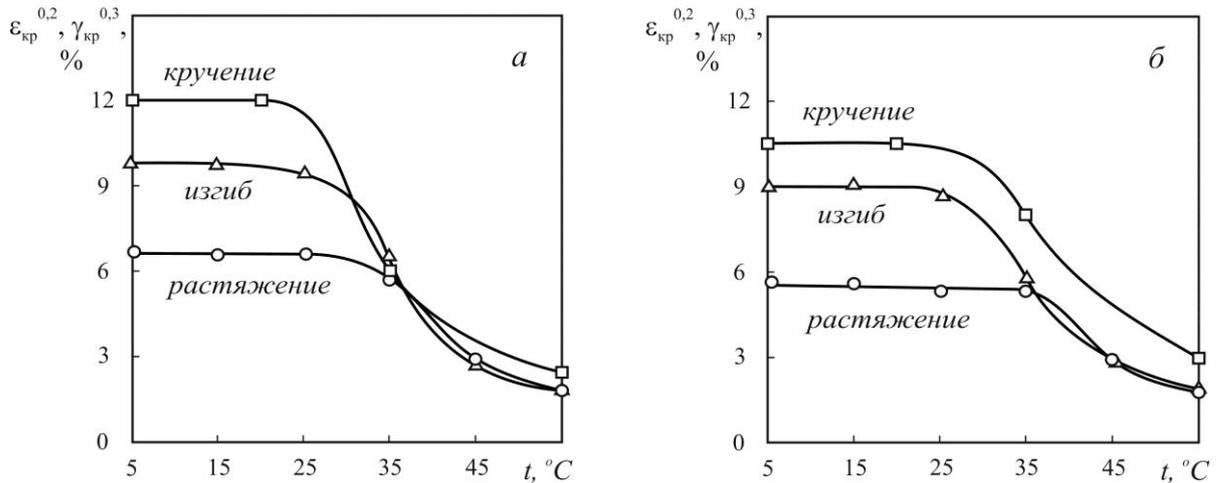


Рисунок 3.24 – Влияние схемы деформации на температурную зависимость критической деформации в сплавах Ti – 54,8 масс. % Ni (а) и Ti – 55,7 масс. % Ni (б) с рекристаллизованной структурой.

3.5. Заключение по главе 3

Проведенные исследования позволяют прийти к следующим заключениям. Деформационно-силовые характеристики сплавов с ЭЗФ определяются одновременно несколькими факторами. Во-первых, напряжениями, необходимыми для развития мартенситного превращения или двойникования мартенсита под нагрузкой. Эти напряжения для сплавов на основе никелида титана проявляются как процесс «текучести» материала, называемого также «пластичностью превращения». Они в основном зависят от того, как соотносятся между собой температура испытания (или температура эксплуатации) и характеристические температуры МП.

По мере снижения температуры деформирования до температуры начала МП (M_H) напряжения мартенситного сдвига (τ_M) уменьшаются до минимальных значений [20]. При дальнейшем понижении температуры они остаются на относительно не высоком уровне и отвечают напряжениям двойникования мартенсита. В частности, при нормальной температуре испытаний это обуславливает более высокие напряжения мартенситного сдвига (τ_M) образцов сплавов Ti – 55,7 масс. % Ni (плавка №28) и Ti – 55,8 масс. % Ni (плавка №32) в

рекристаллизованном состоянии по сравнению с образцами сплавов Ti – 54,5 масс. % Ni (плавка №30) и Ti – 54,7 масс. % Ni (плавка №31) в таком же состоянии, т.к. более легированные никелем сплавы имеют более низкие температуры МП (ниже температуры испытания) по сравнению со сплавами, содержащими больше титана, у которых температуры превращения выше температуры испытания.

Вторым фактором являются напряжения, при которых в материале развивается скольжение. Достижение таких напряжений приводит к накоплению не восстановленной деформации, т.е. к необратимому формоизменению. Поэтому эти напряжения определяют предельно-допустимые (критические) деформацию и напряжение материала, которым он может подвергаться при эксплуатации.

В-третьих, напряжения скольжения, как и напряжения, вызывающие МП, являются структурно чувствительными и возрастают при деформационном, твердорастворном, зернограничном и дисперсионном упрочнении. В случае сплавов на основе никелида титана эти напряжения максимальны после обработки полуфабрикатов материала давлением (исходное состояние) и могут возрастать при низкотемпературном (400÷470 °С) выделении дисперсных частиц богатых никелем интерметаллидов.

Оценивать влияние структурного состояния материала на характеристики ЭЗФ позволяют понятия о критических напряжениях и деформациях, отвечающих смене механизма формоизменения от мартенситного к смешанному (при $\sigma_{кр1}$ и $\varepsilon_{кр1}$ или $\sigma_{кр}^{0,2}$ и $\varepsilon_{кр}^{0,2}$) и от смешанного к преимущественному скольжению (при $\sigma_{кр2}$ и $\varepsilon_{кр2}$). Максимальная величина полностью восстанавливаемой деформации наблюдается при деформации до $\varepsilon_{кр1}$ ($\gamma_{кр1}$), а максимальная восстанавливаемая степень деформации – при $\varepsilon_{кр2}$ ($\gamma_{кр2}$).

При деформации сплавов на основе никелида титана в условиях, когда они проявляют ЭЗФ и СУ, сначала достигается уровень напряжений мартенситного сдвига (фазового предела текучести) и реализуются механизмы двойникования и мартенситного превращения под напряжением. Величина накапливаемой деформации при этом ограничена кристаллографическими особенностями превращающихся фаз. С увеличением степени деформации напряжения МП возрастают. Это связано с постепенным уменьшением количества благоприятно

ориентированных по отношению к прилагаемой нагрузке объемов исходной фазы, а также упругим взаимодействием растущих кристаллов мартенсита между собой и дефектами кристаллического строения (скоплениями дислокаций, границами зерен и второй фазы). Поэтому при дальнейшей деформации напряжения могут достигать уровня, необходимого для развития процессов скольжения. При этом реализуется смешанный механизм деформации, включающий в себя элементы мартенситного превращения и скольжения. Степень деформации, соответствующую началу смешанного механизма формоизменения, принято называть критической деформацией $\varepsilon_{кр1}$ ($\gamma_{кр1}$). Однако, с практической точки зрения более удобной деформационной характеристикой ЭЗФ, по своему физическому смыслу эквивалентной величине $\varepsilon_{кр1}$ ($\gamma_{кр1}$), является критическая деформация $\varepsilon_{кр}^{0,2}$ ($\gamma_{кр}^{0,3}$).

Критические напряжения и деформации зависят от химического состава и структуры сплава, т.е. степень восстановления формы в значительной мере зависит от структурного состояния материала при деформации. Схематически эту зависимость можно представить на рис. 3.25.

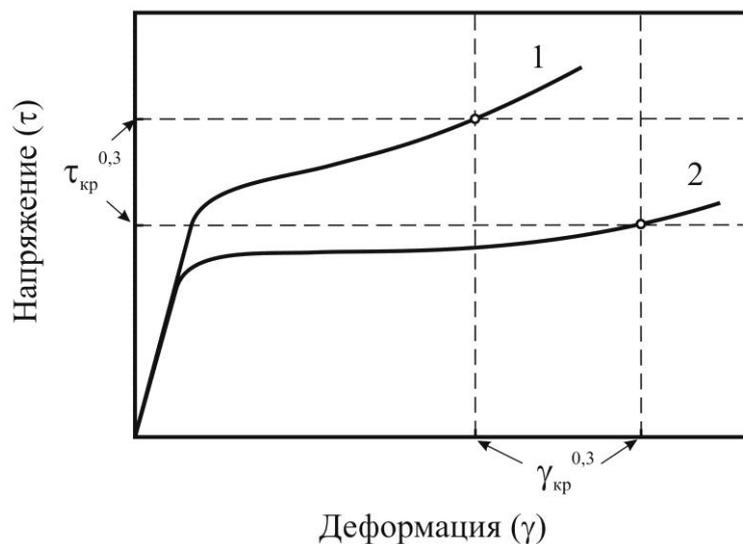


Рисунок 3.25 – Влияние структурного состояния материала на критические напряжения ($\tau_{кр}^{0,3}$) и наклона кривой деформации на величину критических деформаций ($\gamma_{кр}^{0,3}$):
1 – сплав с полигонизованной структурой, 2 – сплав с рекристаллизованной структурой.

Очевидно, что чем более пологий вид имеет кривая деформации после начала развития МП или двойникования мартенсита, тем при больших степенях деформации достигается уровень напряжений скольжения и, следовательно, выше значения критической степени деформации $\varepsilon_{кр}^{0,2}$ ($\gamma_{кр}^{0,3}$). Наклон кривой деформации определяется интенсивностью возрастания напряжений под действием деформации и зависит от сопротивления движению межфазной или двойниковой границы при деформации. Он максимален, если в В2-фазе имеется высокая концентрация дефектов кристаллического строения или матрица дисперсионно упрочнена выделениями вторых фаз. При большом наклоне кривой деформации напряжения скольжения достигаются быстрее, а критическая деформация минимальна, см. рис. 3.25.

При малом угле наклона даже при относительно небольшой разности напряжений МП и напряжений скольжения может достигаться значительная критическая деформация $\varepsilon_{кр}^{0,2}$ ($\gamma_{кр}^{0,3}$). Правда, в этом случае критические напряжения $\sigma_{кр}^{0,2}$ ($\tau_{кр}^{0,3}$) в материале тоже будут малы. Эта ситуация наблюдается у исследованных сплавов в рекристаллизованном состоянии.

Таким образом, увеличения критической деформации $\varepsilon_{кр}^{0,2}$ ($\gamma_{кр}^{0,3}$) можно достичь либо путем повышения напряжений скольжения, либо путем снижения напряжений, необходимых для развития МП. Последние зависят от длины «свободного пробега» межфазной границы мартенсит/аустенит и от степени искажения исходной кристаллической решетки. Объемная доля частиц интерметаллидов, выделяющихся при старении, их размер, морфология и распределение оказывают существенное влияние на механизмы накопления и возврата деформации, а, следовательно, на деформационно-силовые характеристики ЭЗФ. Так при низкотемпературном старении (например, при 450 °С), когда мелкодисперсные частицы Ti_3Ni_4 выделяются в В2-фазе гомогенно, а расстояние между этими частицами минимально, напряжения МП повышаются. При более высоких температурах старения выделение частиц может протекать как гомогенно, так и гетерогенно (преимущественно вблизи границ В2-зерен). В обоих случаях наблюдаемое расстояние между образующимися частицами больше, чем при низкотемпературном старении, что обуславливает более низкий уровень напряжений мартенситного превращения. При этом следует

учитывать, что выделение дисперсных частиц вызывает также и повышение уровня напряжений скольжения.

В-четвертых, напряжения МП увеличиваются с ростом температуры испытаний, что обуславливает температурную зависимость критической деформации $\varepsilon_{кр}^{0,2}$ ($\gamma_{кр}^{0,3}$): чем выше температура, тем раньше будут достигнуты в материале критические напряжения и тем меньше будет величина $\varepsilon_{кр}^{0,2}$ ($\gamma_{кр}^{0,3}$).

В-пятых, в зависимости от требуемого комплекса характеристики ЭЗФ для конкретного изделия необходимо обеспечить оптимальную структуру, а для этого проводить правильный выбор химического состава сплава и технологии получения полуфабриката и изделия. Например, для термомеханических соединений и термосиловых конструкций, для которых требуется обеспечить высокие критические напряжения материала $\sigma_{кр}^{0,2}$ ($\tau_{кр}^{0,3}$) при относительно небольшой критической деформации $\varepsilon_{кр}^{0,2}$ ($\gamma_{кр}^{0,3}$), желательно выбирать сплавы с высоким содержанием никеля (для возможности дисперсного упрочнения материала при старении) в виде деформированных при низких температурах полуфабрикатов (теплая или холодная деформации). Обработка таких изделий должна включать в себя термофиксацию или термообработку при температуре не выше 450 °С для создания или сохранения полигонизованной структуры материала.

Для изготовления сверхупругих изделий (ортодонтические дуги и т.п.) также необходимо применение сплавов с повышенным содержанием никеля в деформированном состоянии.

Для трансформирующихся конструкций или термодатчиков зачастую требуется максимальная критическая деформация $\varepsilon_{кр}^{0,2}$ ($\gamma_{кр}^{0,3}$) и минимальный интервал температур начала и конца ВФ. При конечной обработке таких изделий необходим рекристаллизационный отжиг при температурах 600÷800 °С для устранения неоднородностей структуры, возникающих в процессе производства полуфабриката и изделия, и снижения дефектности кристаллической структуры В2-фазы.

Глава 4. ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРЫ НА ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ НИКЕЛИДА ТИТАНА

4.1. Введение к главе 4

Сплавы на основе никелида титана относятся к группе материалов с особыми функциональными свойствами. Поэтому при описании работоспособности этих сплавов в тех или иных условиях их практического применения наряду с привычными для любого конструктора прочностными (предел прочности (σ_B), вязкость разрушения (K_{IC}), предел выносливости (σ_R) и др.), триботехническими и коррозионными свойствами следует учитывать также рассмотренные выше температурные характеристики МП (температуры M_H , M_K , A_H и A_K , а также A_H^B и A_K^B) и деформационно-силовые свойства ЭЗФ и СУ (критические деформации и напряжения). Кроме того, анализ практического применения сплавов на основе никелида титана показывает, что, как правило, они используются при изготовлении термомеханических соединений, термосиловых исполнительных элементов и медицинских имплантатов, которые при восстановлении формы испытывают противодействие со стороны других элементов конструкции или окружающей среды [21, 125]. Стремясь восстановить свою исходную форму, элементы таких конструкций совершают работу восстановления формы (a_B) и/или развивают реактивные напряжения (σ_r), величина которых во многом определяется химическим составом и структурой сплава, а также условиями его деформации и нагрева. Очевидно, что корректно спроектировать и изготовить большинство видов изделий из материалов с памятью формы без информации об этих характеристиках не возможно.

Следует также отметить, что многие изделия с памятью формы во время эксплуатации подвергаются циклическому температурному и/или механическому воздействию. При этом долгое время подавляющее большинство работ, посвященных исследованиям сплавов на основе никелида титана, в основном ограничивалось описанием влияния структуры на особенности протекания МП и связанные с ним свойства ЭЗФ и СУ, в то время, как усталостным свойствам этого материала внимания уделялось недостаточно. Под циклическими испытаниями

сплавов на основе никелида титана, как правило, подразумевали или термоциклирование или термомеханическое циклирование [126, 127]. Однако за последние двадцать лет ситуация стала кардинально меняться. Практическое использование сплавов на основе никелида титана в качестве материала для термомеханических соединений (например, муфт), актуаторов, а также для медицинского инструмента и имплантатов поставило проблему повышения усталостной долговечности этих изделий в ряд задач первостепенной важности, что обусловило в последние годы рост исследований в этой области [128]. В этой связи с относительно недавнего времени [129] стали различать два вида усталости материалов с ЭЗФ: «конструктивную» усталость, обусловленную циклическим механическим воздействием на материал, и «функциональную» усталость, вызванную циклическим изменением температуры [130] нагруженного образца или изделия.

Способность восстанавливать свою исходную форму, совершать полезную работу, развивать реактивные напряжения, а также склонность к высокой усталостной долговечности сплавов на основе никелида титана обусловлены термоупругим МП и связанными с ним механизмами деформации. Нередко наблюдаемое на практике снижение уровня упомянутых выше свойств, в первую очередь, может быть вызвано развитием процессов скольжения, которые, с одной стороны, затрудняют протекание МП, и, с другой стороны, преобразуют обратимую упругую и мартенситную деформацию в необратимую пластическую. Кроме того, скольжение способствует зарождению и развитию процессов, приводящих к преждевременному разрушению. Роль тех или иных механизмов формоизменения в значительной мере зависит от структуры и условий эксплуатации материала. Поэтому функциональные свойства, такие как удельная работа восстановления формы, реактивные напряжения, предел выносливости и усталостная долговечность, являются структурно чувствительными и изменяются в зависимости от химического состава и режимов обработки сплавов на основе никелида титана.

В этой связи в настоящей главе приведены результаты исследований функциональных характеристик, измеренных на листовых и проволочных образцах различных сплавов, химический состав которых указан в таблице 4.1.

Таблица 4.1. – Химический состав сплавов на основе никелида титана.

Номер плавки	Способ выплавки, вид полуфабриката	Химический состав, % по массе				
		Ni	C	N	O	H
23	ВИП, проволока	55,7	0,012	0,005	0,010	0,001
24	ВИП, проволока	55,8	0,012	0,006	0,008	0,001
26	ГРЭ+ВДП, проволока	54,7	0,023	0,005	0,12	0,0017
28	ГРЭ+ВДП, проволока	55,7	0,012	0,009	0,16	0,0011
29	ГРЭ+ВДП, проволока	56,0	0,023	0,009	0,16	0,0017
30	ВДПНЭ, проволока	54,5	0,006	0,02	0,07	0,002
31	ВДПНЭ, проволока	54,7	0,01	0,02	0,07	0,0017
33	ГРЭ + ВДП, лист	55,8	0,015	0,008	0,18	0,0013
34	ВИП + ВДП, лист	54,5	0,012	0,01	0,013	0,0015
35	ВИП, проволока	55,7	0,012	0,005	0,012	0,0011
36	ВИП, проволока	55,0	0,06	0,006	0,008	0,0005
Требование ТУ 1-809-394-84		53,5÷56,5	≤0,1	≤0,05	≤0,2	≤0,13

Результаты исследований, которым посвящена эта глава, отражены в работах [131-141].

4.2. Влияние условий испытаний и структуры на реактивные напряжения в сплавах на основе никелида титана

Обычно под термином «реактивные напряжения» подразумевают напряжения, генерируемые материалом с памятью формы [20] при его нагреве в условиях противодействия восстановлению исходной формы. С практической точки зрения эти напряжения являются важной функциональной характеристикой материалов с ЭЗФ и СУ. Максимально возможная величина генерируемых реактивных напряжений зависит от химического состава и структуры сплава и достаточно точно может быть определена экспериментально [142, 143], а в некоторых случаях она может быть теоретически спрогнозирована на основе термодинамических расчетов [144, 145]. Однако фактические значения напряжений, развиваемых

изделиями из сплавов с ЭЗФ, очень сильно зависят от условий эксплуатации или испытаний. Поэтому изучение влияния структуры сплавов на генерацию реактивных напряжений затруднено тем, что до сих пор не существует общепринятых (стандартизированных) методик их измерения.

Для исследования влияния структуры и условий испытаний на реактивные напряжения (σ_r) образцы, вырезанные из листовых или проволочных полуфабрикатов сплавов на основе никелида титана, деформировали методом трехточечного изгиба при температуре, соответствующей мартенситному состоянию сплава, а затем нагревали в условиях внешнего противодействия восстановлению формы. Величину реактивных напряжений измеряли двумя методами (рис. 4.1):

1) образцы деформировали в «низкотемпературном» состоянии при температуре ниже A_N или в мартенситном состоянии (температура деформации ниже M_K) до заданной величины прогиба (деформации) f_A , а затем осуществляли их нагрев при сохранении постоянной деформации, соответствующей прогибу f_A (см. рис. 4.1, а), при этом жесткость испытательной машины многократно превышала жесткость образца;

2) образцы деформировали в «низкотемпературном» состоянии при температуре ниже A_N или в мартенситном состоянии (температура деформации ниже M_K) до заданной величины прогиба f_C , а затем их полностью разгружали (см. рис. 4.1, б). Величину f_C выбирали таким образом, чтобы после разгрузки образца остаточный прогиб f_B был больше некоторой задаваемой величины прогиба f_A . Затем, перед тем как нагревать образец, захваты испытательной машины устанавливали так, чтобы расстояние между нижними опорами, на которых находился образец, и верхним нагружающим ножом испытательного устройства соответствовало заданному прогибу $f_A < f_B < f_C$. Во время последующего нагрева по достижении температуры начала восстановления формы (A_N^B) образец, находящийся на нижних опорах нагружающего устройства, начинает восстанавливать исходную форму в свободном состоянии. Это процесс будет продолжаться до тех пор, пока образец не придет в соприкосновение с верхним ножом нагружающего устройства. В этот момент прогиб образца будет равен

заданной величине f_A . При дальнейшем нагреве сплав будет развивать реактивные напряжения в условиях внешнего противодействия восстановлению формы.

В процессе нагрева осуществляли запись зависимости развиваемых усилий от температуры испытаний. По этим усилиям рассчитывали реактивные напряжения. Для обеспечения равномерности нагрева и точности поддержания заданной температуры ($\pm 1^\circ$) деформирование и нагрев всех образцов осуществляли в баке с водой. Кроме того, часть образцов подвергали испытаниям на изгиб в изотермических условиях с записью кривой деформации.

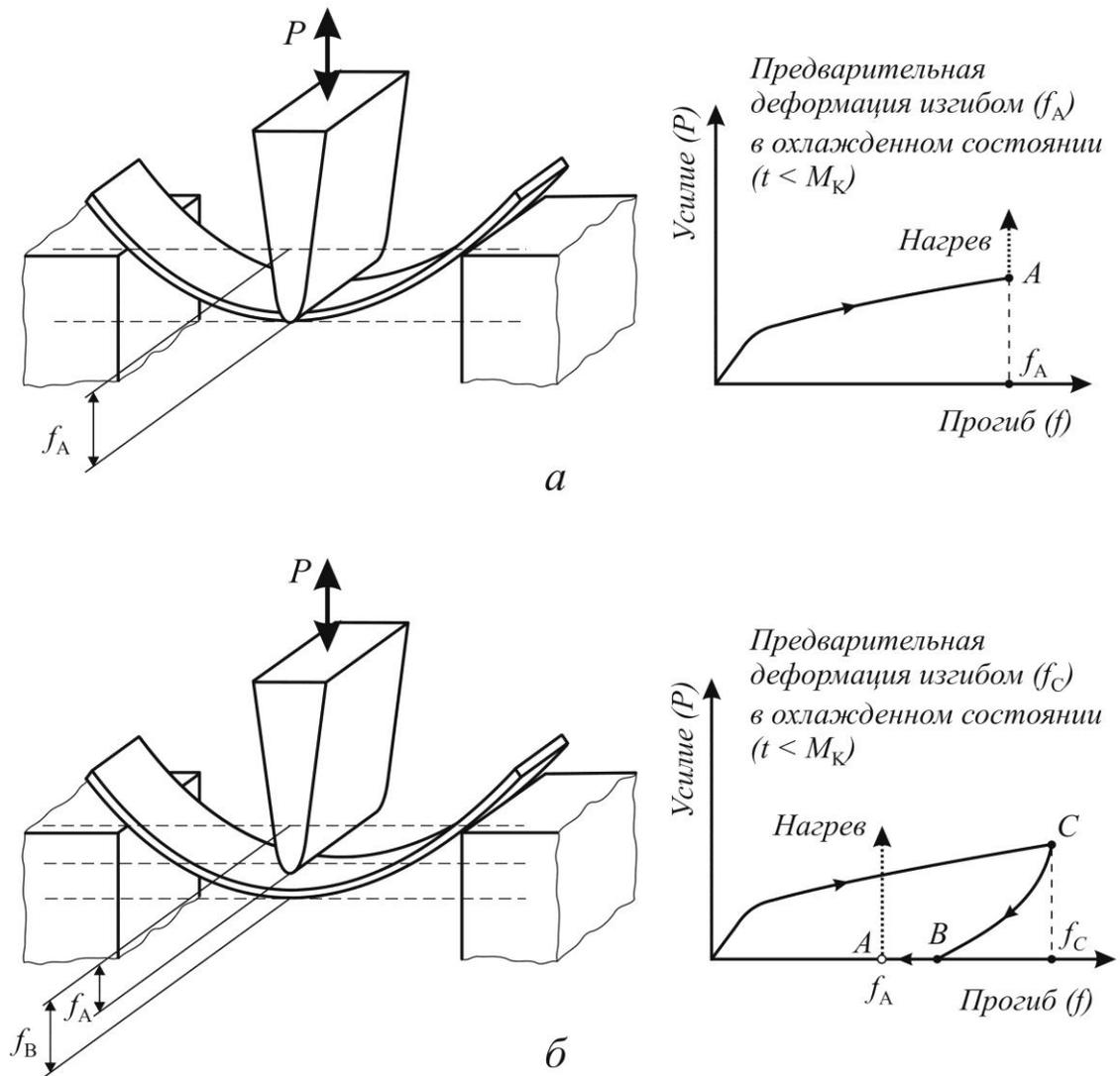


Рисунок 4.1 – Схемы предварительной деформации образцов для измерения реактивных напряжений: *a* – в нагруженном состоянии (метод 1);
б – в разгруженном состоянии (метод 2).

На рис. 4.2 приведены результаты измерения реактивных напряжений, развиваемых плоскими образцами (толщина – 0,6 мм, ширина – 9,4 мм, длина – 100 мм), вырезанными из листа сплава Ti – 55,8 масс. % Ni (плавка №33, ГРЭ+ВДП). Перед испытаниями образцы подвергали рекристаллизационному отжигу при 700 °С (1 час) и старению при 470 °С, после которого температуры конца ВФ (A_{κ}^B) достигли 47 ± 1 °С. Как показано на рисунке, измерения реактивных напряжений двумя методами показали разные результаты. В тех случаях, когда образцы нагревали в нагруженном состоянии (метод 1), уровень реактивных напряжений был выше (см. рис. 4.2, а). В обоих случаях предварительную деформацию осуществляли при температуре 21 ± 1 °С, а нагрев образцов проводили до температуры $60 \div 65$ °С.

Уровень развиваемых образцами усилий зависит также и от величины предварительно заданного прогиба образца (f_A). Чем выше деформация в образце при внешнем противодействии ВФ, тем выше уровень реактивных напряжений. Расчет показывает, что при нагреве до 60 °С развиваемые пластинами усилия при прогибе $f_A = 7,0$ мм соответствуют уровню реактивных напряжений 500 – 550 МПа в зависимости от способа нагружения образца. Максимальная степень деформации материала образца при этой величине прогиба составляла около 2 %.

Для анализа полученных результатов целесообразно сравнить реактивные напряжения, измеренные при фиксированной температуре испытаний, с диаграммой деформации сплава при той же температуре. Как следует из графиков, приведенных на рис. 4.3, образцы в нагретом состоянии демонстрируют сверхупругое поведение. При температуре испытаний 40 °С образцы проявляют не полную сверхупругость, т.к. при разгрузке полного восстановления формы не происходит (см. рис. 4.3, а). Однако при последующем нагреве выше температуры A_{κ}^B (47 °С) форма образцов восстанавливается полностью. При температурах испытания 50 и 60 °С (см. рис. 4.3, б и в) также появляется остаточная деформация после полного разгружения образцов. Но эта деформация при нагреве уже не восстанавливается, т.к. обусловлена протеканием в В2-матрице сплава процессов скольжения, вызванных ростом деформирующих напряжений с увеличением температуры испытаний.

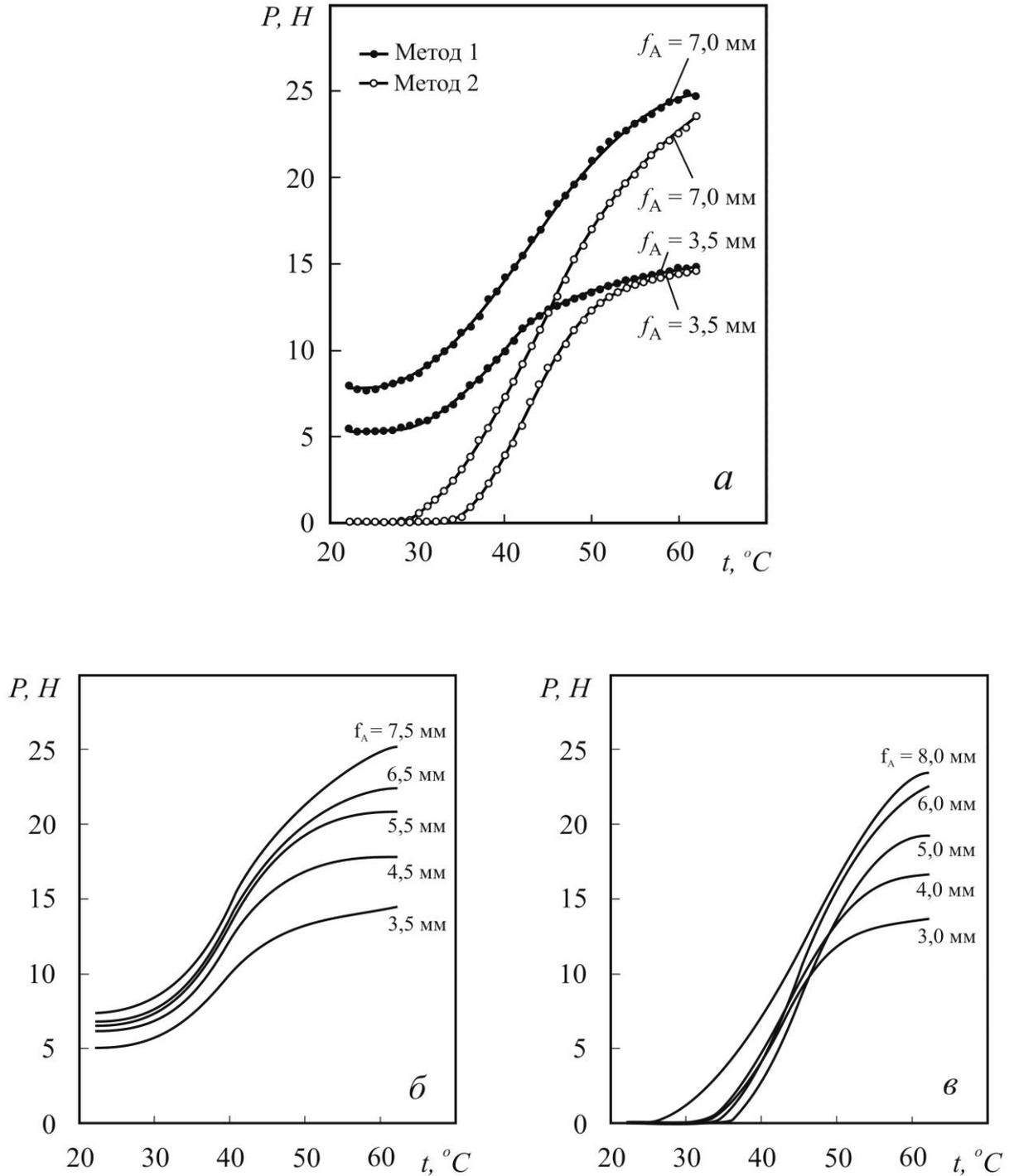


Рисунок 4.2 – Температурные зависимости усилий, развиваемых пластинами из сплава Ti – 55,8 масс. % Ni (плавка №33, ГРЭ+ВДП) с рекристаллизованной структурой при нагреве в условиях внешнего противодействия восстановлению формы:

a – сравнение методов испытаний 1 и 2; $б$ – метод 1, $в$ – метод 2
(величина f_A – заданный прогиб пластины).

База при испытаниях на изгиб – 50 мм.

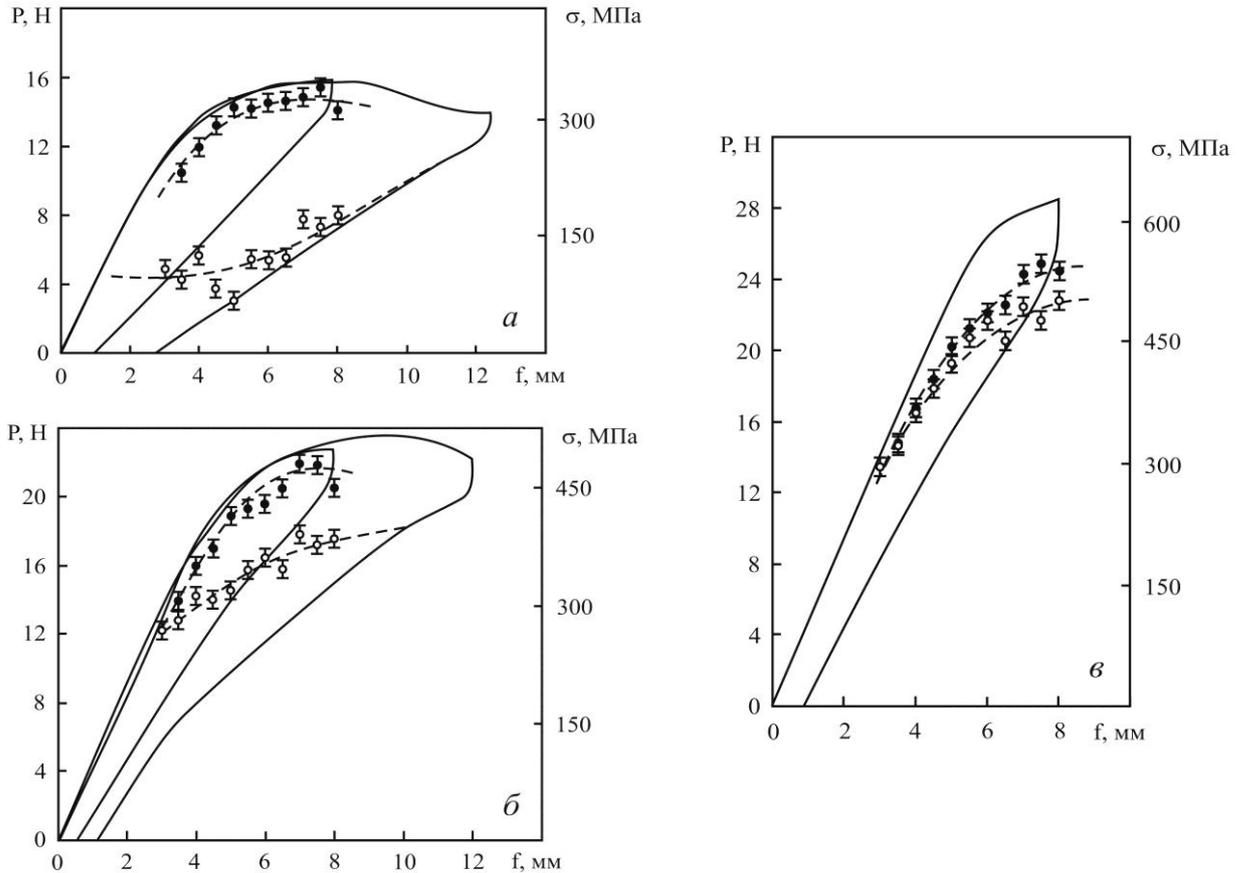


Рисунок 4.3 – Кривые деформации в сверхупругом состоянии и уровень реактивных напряжений, развиваемых пластинами из сплава Ti – 55,8 масс. % Ni (плавка №33, ГРЭ+ВДП) с рекристаллизованной структурой (темные значки – σ_r , измеренные методом 1, светлые значки – методом 2) при температуре 40 (*a*), 50 (*б*) и 60 °С (*в*). База при испытаниях на изгиб – 50 мм.

На рис. 4.3 кроме кривых деформации приведены значения реактивных напряжений, измеренные при тех же температурах испытаний. Эти значения (на рисунке они обозначены темными и светлыми точками) изменяются в зависимости от метода измерения и от заданной величины прогиба f_A . Как следует из рисунка, величины измеренных реактивных напряжений ограничены кривыми нагрузки и разгрузки в сверхупругом состоянии. При этом реактивные напряжения, измеренные методом 1, расположены ближе к кривой нагрузки, а напряжения, измеренные методом 2, располагаются ближе к кривой разгрузки.

Полученный результат можно объяснить тем, что вид кривой деформации сплава в сверхупругом состоянии определяется напряжениями σ_f , вызываемыми «силами трения» при движении межфазных границ раздела [20]. Очевидно, что эти напряжения зависят от температуры испытания, поэтому с изменением температуры изменяется внешний вид и ширина петли гистерезиса сверхупругого поведения. Напряжения «трения» σ_f определяют также и уровень развиваемых реактивных напряжений σ_r [144, 145].

По-видимому, при нагреве образцов в нагруженном состоянии (метод 1) реактивные напряжения σ_r стремятся достичь уровня напряжений, соответствующих теоретической кривой нагружения в сверхупругом состоянии при той же температуре, поскольку и те и другие определяются напряжениями σ_f , а при нагреве образцов в разгруженном состоянии – уровня напряжений, соответствующих кривой разгрузки (рис. 4.4). При этом следует различать «силы трения», возникающие при движении межфазных границ, в идеальном сплаве с однородной структурой, от «сил трения», связанных с взаимодействием межфазных границ с препятствиями в реальном сплаве.

Оценить напряжения, вызывающие перемещение межфазной границы при протекании превращения $B2 \leftrightarrow B19'$, можно с помощью, так называемой, «фазовой диаграммы», построенной в координатах напряжение – температура [125, 146, 147] и основанной на том, что характеристические температуры прямого и обратного МП смещаются в область более высоких температур под действием внешних напряжений (рис. 4.5). Принимается, что зависимость температур МП от напряжения близка к линейной. В работе [125] наклон прямых линий (С) на фазовой диаграмме предлагается определять экспериментально путем охлаждения и нагрева образцов исследуемого сплава под внешней нагрузкой. Однако величину $C = d\sigma / dT$ можно рассчитать теоретически, используя уравнение Клаузиуса – Клапейрона [20, 60], согласно которому:

$$\frac{d\sigma}{dT} = \frac{\rho \cdot \Delta H}{T_0 \cdot \varepsilon_L}, \quad (4.1)$$

где ΔH – тепловой эффект (удельная энтальпия) МП, Дж/г; ρ – плотность сплава (6500 кг/м^3 или $6,5 \cdot 10^{-3} \text{ г/мм}^3$); ε_L – максимальная макроскопическая деформация,

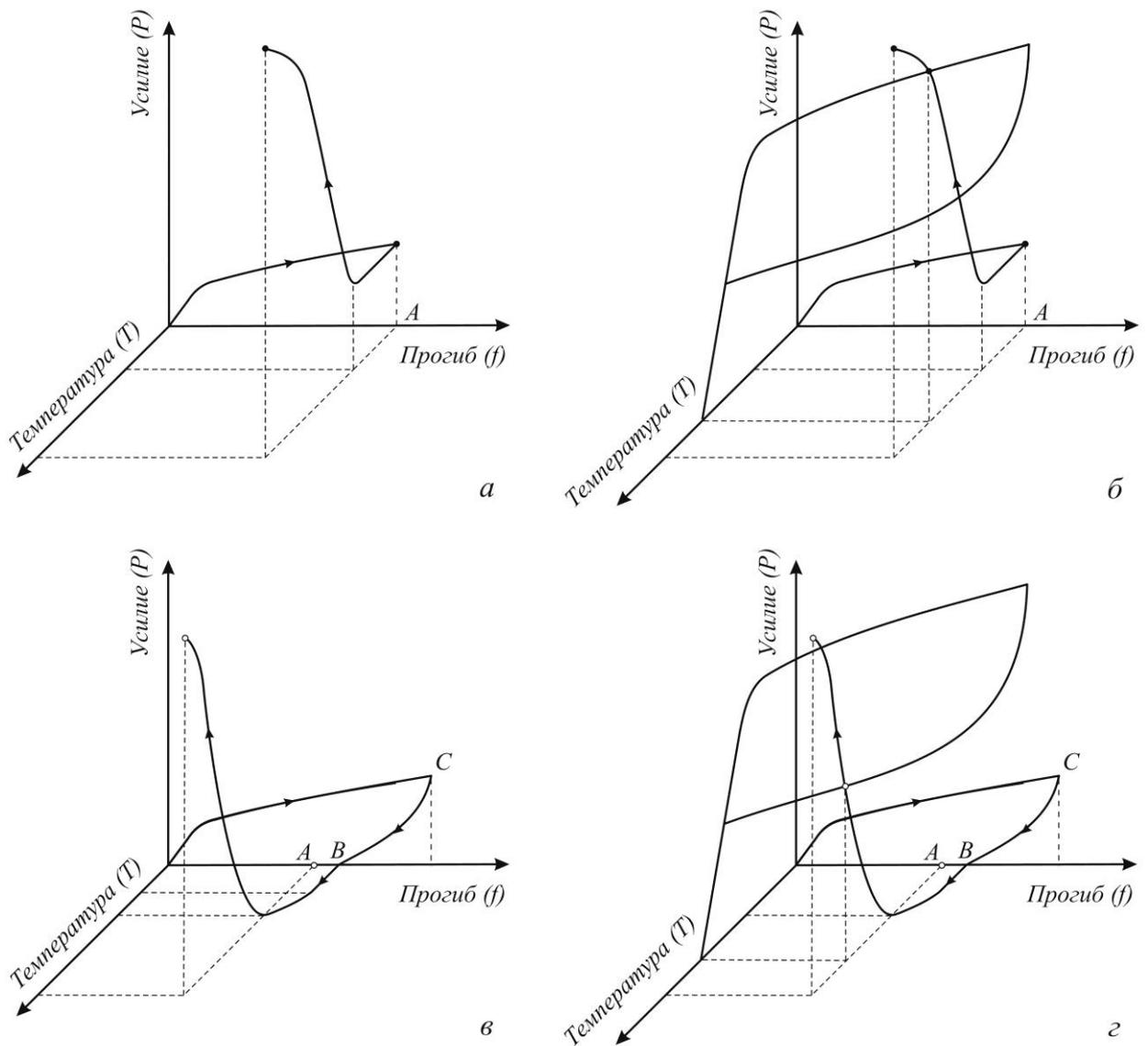


Рисунок 4.4 – Схема, иллюстрирующая связь развиваемых реактивных напряжений с кривой деформации сплава в сверхупругом состоянии при той же температуре:
a и *в* – изменение развиваемых усилий в процессе испытаний по методам 1 и 2, соответственно;
б и *г* – кривые нагрузки-разгрузки, построенные для промежуточной температуры испытаний.

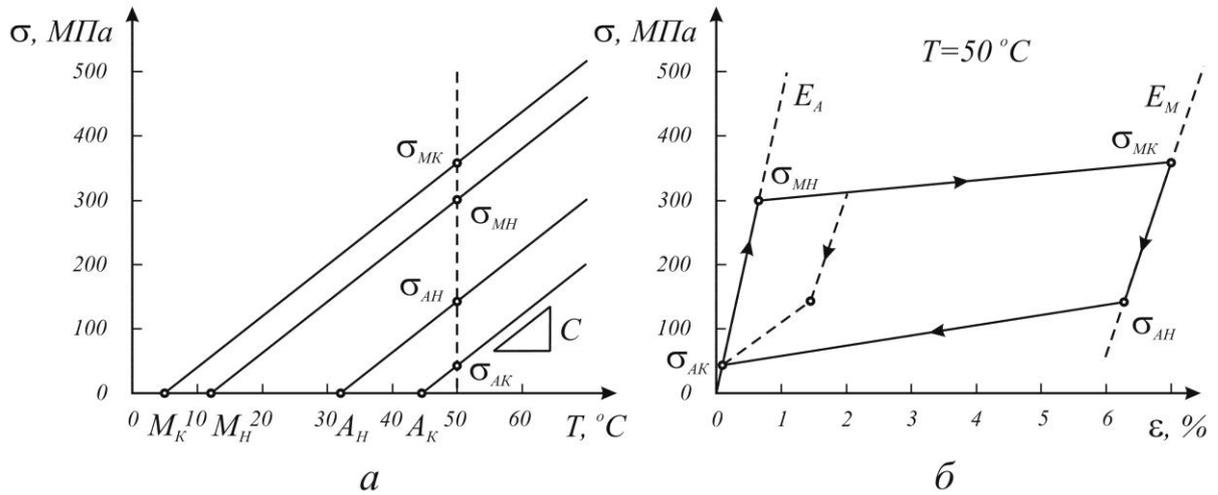


Рисунок 4.5 – Фазовая диаграмма, построенная в координатах напряжение – температура, (а) и теоретическая диаграмма деформации в сверхупругом состоянии при постоянной температуре $T = 50$ °C (б) для сплава Ti – 55,8 масс. % Ni (плавка №33, ГРЭ+ВДП).

кристаллографически реализуемая при МП (для сплавов с содержанием $50,0 \div 50,8$ ат. % Ni при деформации растяжением величина $\epsilon_L \approx 7,0$ % [60]); T_0 – температура равновесия фаз, $T_0 = 0,5 \cdot (M_H + A_K)$. Так, методом ДСК было установлено, что для сплава Ti – 55,8 масс. % Ni (плавка №33) после упомянутой выше термической обработки $T_0 = 28$ °C = 301 К, $M_H = 12$ °C, $M_K = 5$ °C, $A_H = 32$ °C, $A_K = 44$ °C, а энтальпия превращения составляет $\Delta H = 25,9$ Дж/г. Используя формулу (4.1) можно показать, что для сплава Ti – 55,8 масс. % Ni величина $C = d\sigma/dT = 8$ МПа/К, что хорошо согласуется с экспериментальными результатами [125, 148].

Если на фазовой диаграмме, правее температуры A_K , провести вертикальную линию, соответствующую изотермическим условиям превращения $B2 \leftrightarrow B19'$ под действием изменяющегося напряжения, то можно определить напряжения при которых в сплаве начнется и закончится прямое и обратное МП под напряжением: σ_{MH} и σ_{MK} – напряжение начала и конца прямого МП, σ_{AH} и σ_{AK} – напряжение начала и конца обратного МП.

Рассчитать характеристические напряжения σ_{MH} , σ_{MK} , σ_{AH} и σ_{AK} для заданной температуры испытаний (T) можно следующим образом:

$$\sigma_{MH} = \frac{\rho \cdot \Delta H}{T_0 \cdot \varepsilon_L} \cdot (T - M_H), \quad (4.2)$$

$$\sigma_{MK} = \frac{\rho \cdot \Delta H}{T_0 \cdot \varepsilon_L} \cdot (T - M_K), \quad (4.3)$$

$$\sigma_{AH} = \frac{\rho \cdot \Delta H}{T_0 \cdot \varepsilon_L} \cdot (T - A_H), \quad (4.4)$$

$$\sigma_{AK} = \frac{\rho \cdot \Delta H}{T_0 \cdot \varepsilon_L} \cdot (T - A_K), \quad (4.5)$$

По этим точкам (с учетом модулей упругости аустенита E_A и мартенсита E_M) можно построить теоретическую диаграмму деформации материала в сверхупругом состоянии для заданной температуры (рис. 4.5, б). Полученная теоретическая диаграмма деформации должна соответствовать напряжениям, вызывающим перемещение межфазной границы при протекании превращения $B2 \leftrightarrow B19'$, т.е. «силам трения» при движении межфазных границ раздела в идеальном кристалле.

Пунктирной линией на рис. 4.5, б показана промежуточная диаграмма деформации, построенная для случая, когда МП под напряжением завершено не полностью. После деформации на 2 % сплав был разгружен. При этом напряжение, при котором начинается обратное МП, остается равным σ_{AH} . Это предположение основано на экспериментально установленной особенности термоупругих МП [66], заключающейся в том, что температуры начала прямого и обратного МП при неполном превращении аустенита в мартенсит или мартенсита в аустенит (неполное термоциклирование) совпадают с температурами M_H и A_H , соответственно, и не зависят от количественного соотношения мартенсита и аустенита, содержащихся в структуре сплава.

В реальных сплавах на кривые деформации сплава в сверхупругом состоянии оказывают влияние еще и «силы трения», связанные с неоднородностью структуры (например, с наличием дисперсных частиц интерметаллидных фаз) и с дефектами кристаллического строения. Кроме того МП сопровождается экзотермическим (при прямом) и эндотермическим (при обратном) тепловыми эффектами [20] на фронте движения межфазных границ.

«Силы трения», возникающие при движении межфазных границ, преодолевающих тепловой фронт, вызванный тепловым эффектом МП, зависят от теплоемкости материала и условий теплообмена на поверхности испытуемого образца. Если коэффициент теплоотдачи на границе раздела «сплав / окружающая среда» имеет высокие значения, такие что тепловыми эффектами МП превращения можно пренебречь, то можно считать, что деформация сплава осуществляется в изотермических условиях, а дополнительные напряжения торможения межфазных границ близки к нулю. Если коэффициент теплоотдачи близок или равен нулю, то деформация сплава будет протекать в адиабатических условиях. В этом случае дополнительные напряжения торможения межфазных границ будут достигать максимальных значений, которые можно оценить теоретически по формуле [20]:

$$\Delta\sigma_f = \frac{\rho \cdot \Delta H}{T_0 \cdot \varepsilon_L} \cdot \Delta T, \quad (4.6)$$

где ΔT – изменение температуры образца при экзотермическом или эндотермическом тепловом эффекте МП. В адиабатических условиях это изменение температуры можно принять равным $\Delta T_{\max} = \Delta H / c_p$, где c_p – удельная теплоемкость сплава [20]. По сообщениям производителей, предоставляющих на рынке полуфабрикаты сплавов на основе никелида титана, энтальпия превращения может варьироваться в пределах от 15 до 27 Дж/г, а удельная теплоемкость – от 0,32 до 0,84 Дж/(г·К). Тогда величина ΔT_{\max} может достигать 18÷84 К. Для сравнения, по литературным данным [149, 150] при растяжении листовых образцов из сплавов на основе никелида титана на воздухе величина $\Delta T = 8\div 18$ К. При испытании в воде коэффициент теплоотдачи выше, чем на воздухе. Поэтому изменение температуры ΔT в этом случае должно быть значительно меньше.

Таким образом, если предположить, что во время испытаний сплава Ti – 55,8 масс. % Ni (плавка №33, ГРЭ+ВДП) в воде изменение температуры образца вследствие экзотермических и эндотермических тепловых эффектов не превышает 10 К, то дополнительные напряжения торможения ($\Delta\sigma_f$) при движении межфазных границ, преодолевающих тепловой фронт, не должны превышать 80 МПа.

В результате действия дополнительных «сил трения» гистерезис диаграммы деформации становится более широким, по сравнению с гистерезисом,

определяемым только напряжениями σ_f , рассчитанным по формулам (4.2) – (4.5). В результате измеренные реактивные напряжения σ_r (см. рис. 4.3) оказываются как бы «окруженными» экспериментально-полученными кривыми нагрузки-разгрузки в сверхупругом состоянии.

В качестве иллюстрации роли «сил трения» на вид диаграммы деформации на рис. 4.6 приведены результаты испытания проволочных образцов из сплава Ti – 55,7 масс. % Ni (плавка №23) на изгиб (на воздухе при 21 °С). В первом эксперименте образец был подвергнут последовательному нагружению-разгрузению в сверхупругом состоянии при постоянной скорости деформации, равной 2 мм/мин или $7,6 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$ (рис. 4.6, а), а во втором нагружение и разгрузение образца осуществляли с промежуточными остановками в точках 1 – 5 (рис. 4.6, б). В результате остановки во время испытаний напряжения, возникающие в образце, стремятся достичь своих равновесных значений, уровень которых обозначен на рис. 4.6, б пунктирной линией. Поэтому на кривых деформации возникают ступеньки. Высота ступенек на кривой нагружения составляет 50÷60 МПа, а на кривой разгрузки – 30÷40 МПа. Очевидно, что с увеличением скорости деформации и с уменьшением коэффициента теплоотдачи высота ступенек должна увеличиваться.

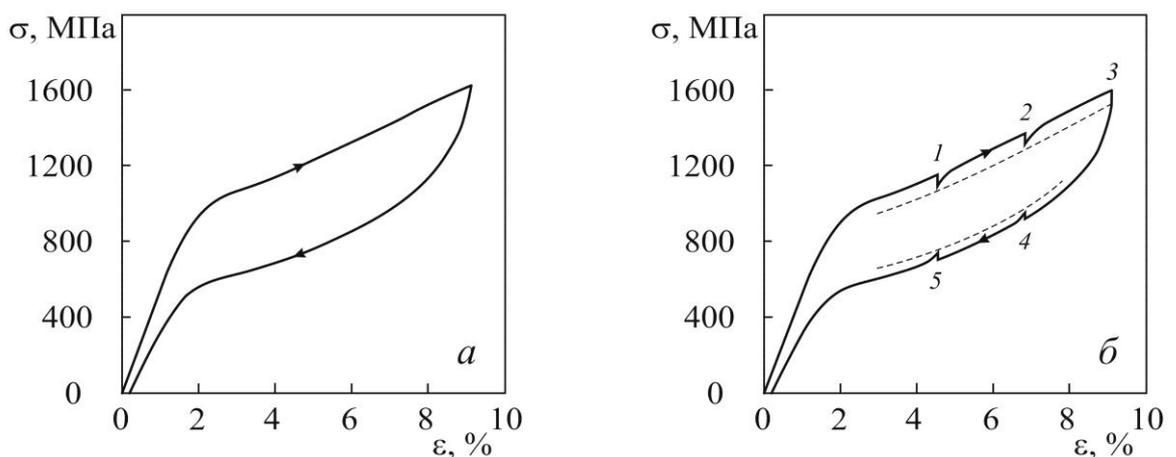


Рисунок 4.6 – Диаграммы деформации при испытании проволочных образцов из сплава Ti – 55,7 масс. % Ni (плавка №23, ВИП) на изгиб при непрерывном нагружении-разгрузении (а) и с промежуточными остановками в точках 1 – 5 (б).

Наблюдаемые закономерности генерации реактивных напряжений справедливы только для относительно узкого интервала температур (вблизи температуры конца обратного МП), когда сплав проявляет хорошие сверхупругие свойства. При повышении температуры нагрева реактивные напряжения достигают величин, при которых в материале начинают интенсивно развиваться процессы скольжения. В результате рост реактивных напряжений замедляется или полностью прекращается. Это приводит к тому, что реактивные напряжения, измеренные методами 1 и 2, достигают практически одинаковых значений (см. рис. 4.2, а и 4.3, в).

В модели, описывающей термомеханическое поведение сплавов с ЭЗФ, показанной на рис. 4.5, вероятность развития процессов скольжения не рассматривалась. Чтобы учесть влияние скольжения на вид диаграммы деформации и уровень развиваемых реактивных напряжений, на рис. 4.7 проведена горизонтальная пунктирная линия соответствующая критическому напряжению $\sigma_{кр1}$ (или $\sigma_{кр}^{0,2}$).

При испытании в изотермических условиях превышение величины $\sigma_{кр1}$ приводит к появлению не восстановленной деформации. В зависимости от температуры испытаний напряжения $\sigma_{МН}$ и $\sigma_{МК}$ могут оказаться как ниже, так и выше критического напряжения. На рис. 4.7, б рассмотрен промежуточный случай, когда $\sigma_{МН} < \sigma_{кр1} < \sigma_{МК}$. При нагреве сплава в условиях противодействия восстановлению формы реактивные напряжения при испытании по методу 1 будут стремиться достичь уровня напряжений, соответствующих отрезку $\sigma_{МН}-\sigma_{МК}$ на рис. 4.7, б. Однако, если эти напряжения окажутся выше критического, то, по достижении реактивными напряжениями величины $\sigma_r = \sigma_{кр1}$, часть деформации, заданной образцу, будет переходить в пластическую, а сами реактивные напряжения при дальнейшем росте температуры перестанут возрастать. Так, например, если образец в охлажденном состоянии деформирован на величину $\varepsilon < \varepsilon_{кр1}$, то при нагреве до температуры 60 °С развиваемые реактивные напряжения σ_r должны соответствовать напряжениям на участке кривой деформации $0-\sigma_{МН}-\sigma_{кр1}$. Если же $\varepsilon > \varepsilon_{кр1}$, то при нагреве до температуры 60 °С реактивные напряжения σ_r должны быть равны $\sigma_{кр1}$.

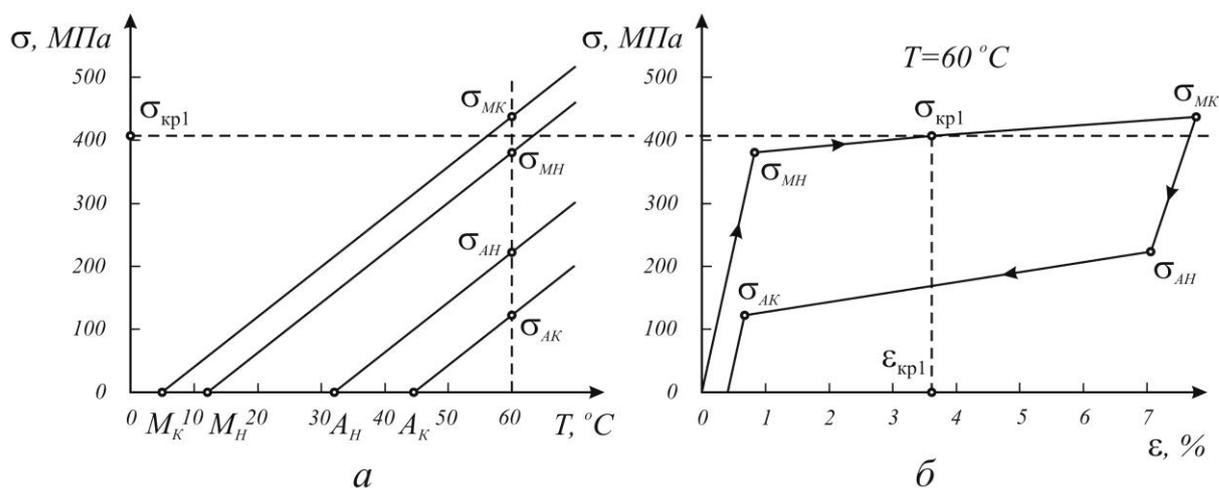


Рисунок 4.7 – Фазовая диаграмма, построенная в координатах напряжение – температура, (а) и теоретическая диаграмма деформации в сверхупругом состоянии при постоянной температуре $T = 60\text{ }^{\circ}\text{C}$ (б) для сплава Ti – 55,8 масс. % Ni.

При испытании по методу 2 реактивные напряжения σ_r должны стремиться достичь уровня напряжений, соответствующих отрезку $\sigma_{AH}-\sigma_{AK}$, за исключением тех случаев, когда при нагреве эти напряжения превысят величину $\sigma_{кр1}$. Тогда напряжения σ_r также будут равны $\sigma_{кр1}$.

Как следует из результатов испытаний, показанных на рисунке 4.3, в, в сплаве Ti – 55,8 масс. % Ni (плавка №33) с рекристаллизованной структурой величина критического напряжения $\sigma_{кр1}$ при деформации изгибом приблизительно составляет 550 МПа.

Аналогичные результаты были получены при испытании пластин из сплава Ti – 55,8 масс. % Ni с полигонизованной структурой (рис. 4.8). Для этого часть образцов подвергали полигонизационному отжигу (вместо рекристаллизационного при $700\text{ }^{\circ}\text{C}$) при температуре $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ (1 час) с последующими старением при $470\text{ }^{\circ}\text{C}$ до тех пор, пока их температуры конца восстановления формы (A_K^B) не достигнут, как и в предыдущем случае, $47 \pm 1\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Сравнение термомеханического поведения образцов с рекристаллизованной (см. рис. 4.3) и полигонизованной структурой показывает, что дополнительные «силы трения» в образцах, подвергавшихся рекристаллизационному отжигу, ниже, чем в образцах с полигонизованной структурой.

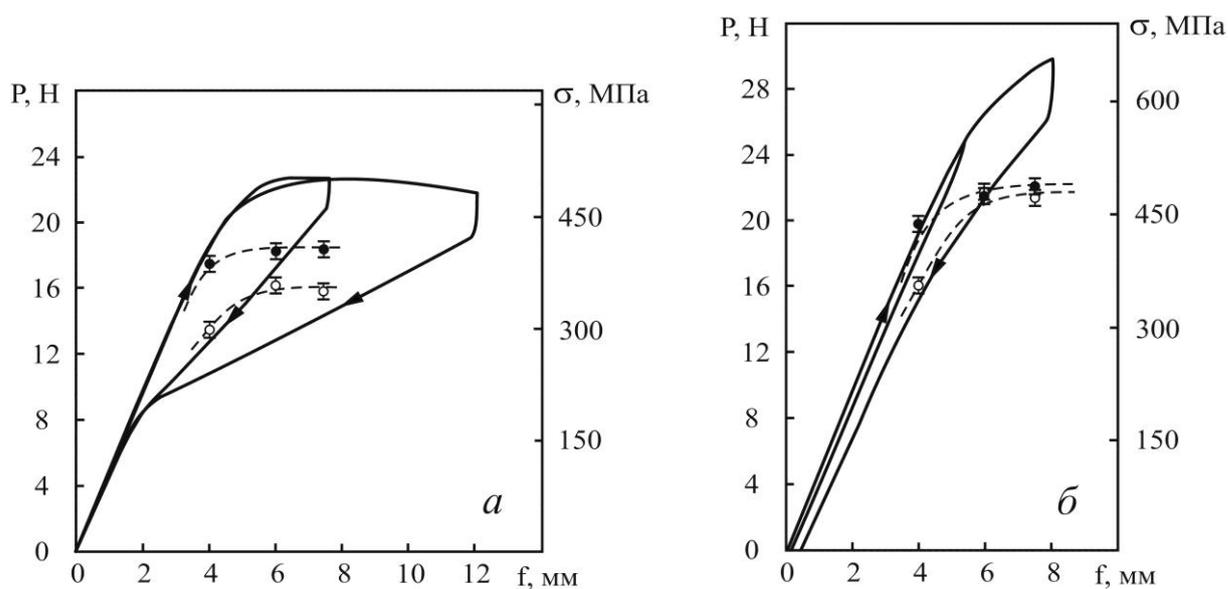


Рисунок 4.8 – Кривые деформации в сверхупругом состоянии и уровень реактивных напряжений, развиваемых листовыми образцами из сплава Ti – 55,8 масс. % Ni (плавка №33, ГРЭ+ВДП) с полигонизованной структурой (темные значки – σ_r , измеренные методом 1, светлые значки – методом 2) при температуре испытаний $50 \pm 0,5$ °C (а) и $60 \pm 0,5$ °C (б). База при испытаниях на изгиб – 50 мм.

Расстояние от экспериментальных точек, соответствующих уровню реактивных напряжений, до кривых нагрузки-разгрузки существенно увеличилось (см. рис. 4.8, а). Критическое напряжение $\sigma_{кр1}$ в сплаве с полигонизованной структурой менее 500 МПа (см. рис. 4.8, б).

Неоднородность структуры сплавов может зависеть не только от режимов их обработки, но и от технологии получения слитков сплавов. Так на рис. 4.9 приведены результаты испытаний листовых образцов толщиной 0,6 мм из сплава Ti – 54,5 масс. % Ni (плавка №34, ВИП+ВДП) с меньшим по сравнению со сплавом Ti – 55,8 масс. % Ni содержанием кислорода (см. табл. 4.1) и, следовательно, меньшей объемной долей соединения Ti_2Ni / Ti_4Ni_2O (рис. 4.10). Образцы сплава Ti – 54,5 масс. % Ni также были подвергнуты рекристаллизационному отжигу при 700 °C (или полигонизационному отжигу при 500 °C) с последующим старением при 470 °C. Как показано на рис. 4.9 в сплаве с полигонизованной структурой дополнительные «силы трения» достаточно высоки, как и в сплаве Ti – 55,8 масс. % Ni. Однако у образцов, подвергавшихся рекристаллизационному отжигу, измеренные значения напряжения σ_r практически совпадают с

соответствующими кривыми деформации (см. рис. 4.9, *в* и *г*), что свидетельствует о весьма малой величине дополнительных «сил трения» $\Delta\sigma_f$.

Критическое напряжение ($\sigma_{кр1}$) в сплаве Ti – 54,5 масс. % Ni (плавка №34) находится в интервале 500÷550 МПа.

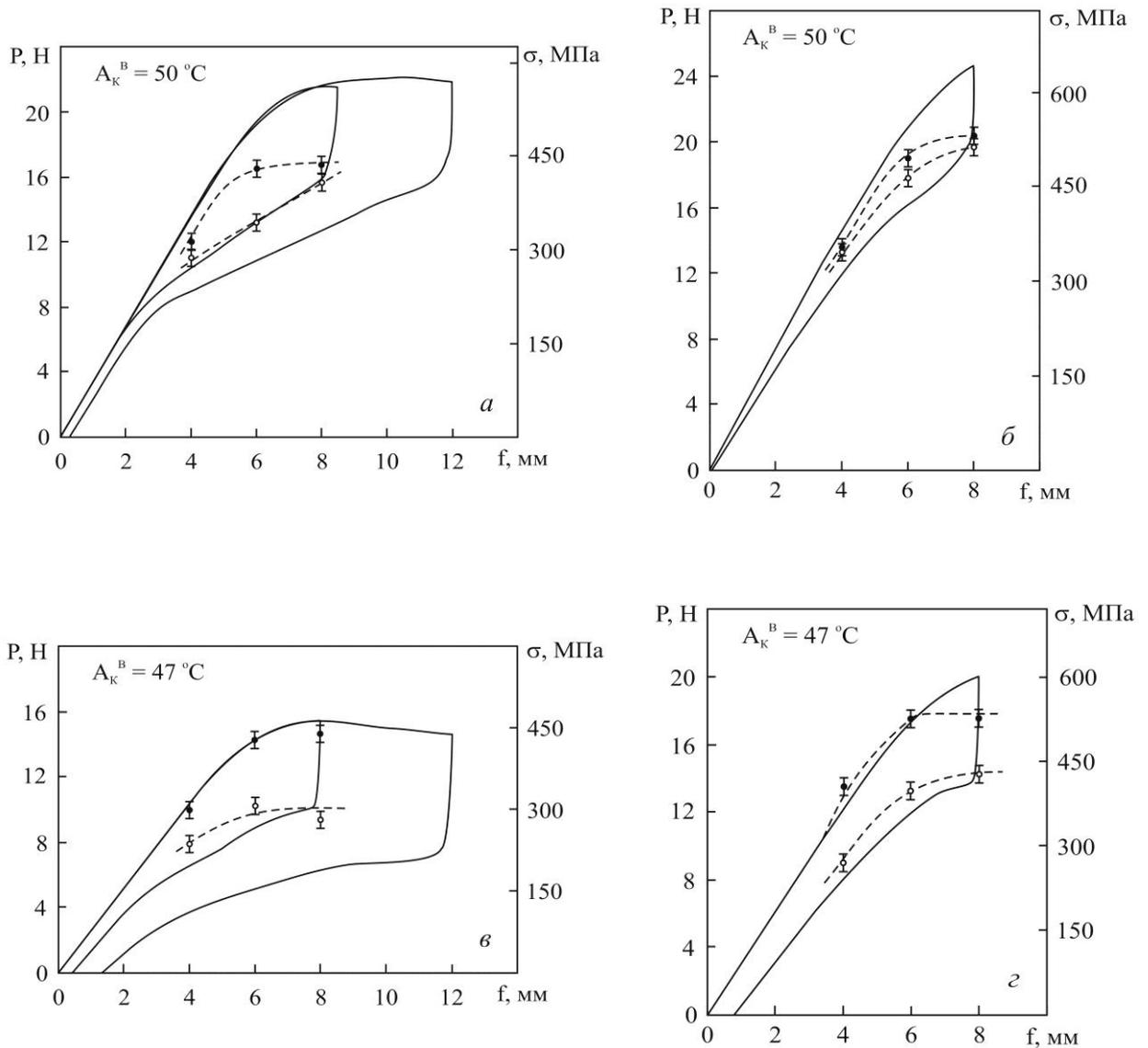


Рисунок 4.9 – Кривые деформации в сверхупругом состоянии и уровень реактивных напряжений (σ_r), развиваемых листовыми образцами из сплава Ti – 54,5 масс. % Ni (плавка №34, ВИП+ВДП) с полигонизованной (*a*, *б*) и рекристаллизованной (*в*, *г*) структурой (темные значки – σ_r , измеренные методом 1, светлые значки – методом 2) при температуре испытаний $50\pm 0,5^\circ\text{C}$ (*a*, *в*) и $60\pm 0,5^\circ\text{C}$ (*б*, *г*). База при испытаниях на изгиб – 50 мм.

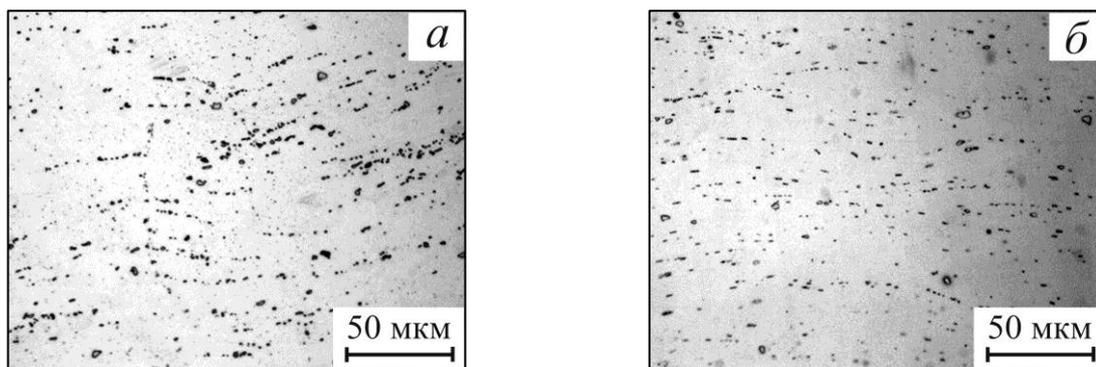


Рисунок 4.10 – Структура сплавов Ti – 55,8 масс. % Ni (а) и Ti – 54,5 масс. % Ni (б) после электролитической полировки (без химического травления).

На рис. 4.11 приведены аналогичные результаты испытаний, проведенных на проволочных образцах из сплава Ti – 55,7 вес. % Ni (плавка №28, ГРЭ+ВДП). В образцах после рекристаллизационного отжига (700 °С, 1 час) и ступенчатого старения при 520 и 470 °С были достигнуты температуры конца ВФ (A_k^B), равные 35 ± 1 °С. Испытания проводили в воде при температуре 37 °С по методам 1 и 2. В обоих случаях были обнаружены те же закономерности генерации реактивных напряжений.

Таким образом, проведенные испытания показали, что на уровень реактивных напряжений оказывает существенное влияние способ нагружения (метод 1 или метод 2) сплавов с ЭЗФ. Обнаруженные закономерности позволяют правильно понимать то, как себя ведут изделия с ЭЗФ в процессе их эксплуатации. Эти закономерности следует учитывать при разработке конструкций таких изделий, которые должны функционировать в сверхупругом состоянии, когда температура их эксплуатации близка к температуре конца обратного МП. А также благодаря пониманию того, как генерируются реактивные напряжения в сплавах с ЭЗФ, можно существенно упростить методики испытаний готовых изделий для оценки их качества, эффективности и надежности. Так, приведенные выше результаты показывают, что реактивные напряжения, развиваемые изделиями из сплавов на основе никелида титана при заданной температуре, можно спрогнозировать по соответствующим кривым деформации в сверхупругом состоянии.

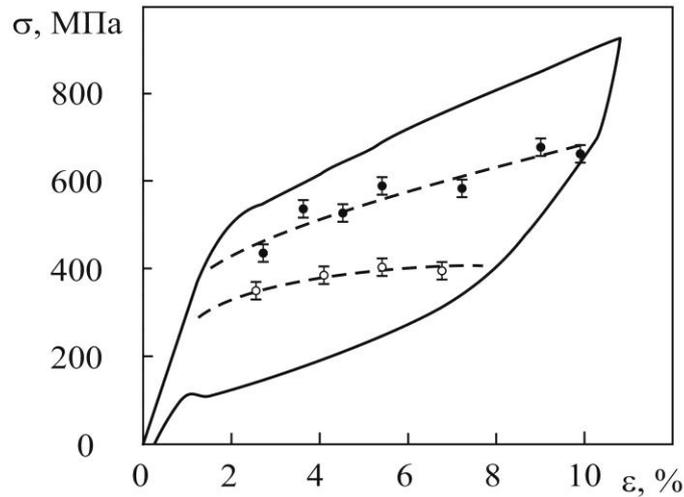


Рисунок 4.11 – Кривые деформации в сверхупругом состоянии и уровень реактивных напряжений (σ_r), развиваемых проволочными образцами (\varnothing 2 мм) из сплава Ti – 55,7 вес. % Ni (плавка №28, ГРЭ+ВДП) с рекристаллизованной структурой ($T_{исп} = 37 \pm 0,5$ °C, $A_K^B = 35 \pm 1$ °C).

Темные значки – σ_r , измеренные методом 1, светлые значки – методом 2.

4.3. Влияние условий испытаний и структуры на работу восстановления формы сплавов на основе никелида титана в условиях постоянного противодействия

Исполнительные устройства из материалов с ЭЗФ можно разделить на две группы. К первой группе относятся устройства, в которых исполнительный элемент обратимо изменяет свою форму в результате воздействия на него другого упругого тела заданной жесткости в условиях изменения температуры внешней среды. Ко второй группе относятся устройства, работающие в условиях постоянного противодействия, которое, например, может быть создано с помощью груза, подвешенного к исполнительному элементу. В этом случае с помощью элемента с ЭЗФ груз будет подниматься при нагреве, и опускаться при охлаждении.

Рассмотрим принцип действия исполнительных элементов с ЭЗФ, работающих в условиях постоянного противодействия, на примере результатов испытаний на кручение проволочных образцов из сплавов на основе никелида

титана. На рис. 4.12 показаны термомеханические свойства проволоки (\varnothing 2,3 мм) из сплава Ti – 55,7 масс. % Ni (плавка 35, см. табл. 4.1) при деформации кручением. Образцы проволоки после термообработки при температуре 550 °С имели температуры ВФ в свободном состоянии $A_H^B = 35$ °С и $A_K^B = 42$ °С. При циклическом изменении температуры накопление деформации (γ) под действием постоянного напряжения (τ) при охлаждении, а также ее восстановление при нагреве происходит с температурным гистерезисом и характеризуется температурами начала (M_H^τ) и конца (M_K^τ) прямого МП под напряжением и температурами начала (A_H^τ) и конца (A_K^τ) обратного МП под напряжением (рис. 4.12, а).

Для оценки работоспособности исполнительного элемента с ЭЗФ достаточно иметь зависимости напряжений от деформации для материала при крайних температурах термоциклирования (эксплуатации) – ниже температуры M_K (или M_K^τ) и выше A_K (или A_K^τ). Такие кривые для температур 20 и 80 °С показаны на рис. 4.12, в. Как следует из фазовой диаграммы (рис. 4.12, б) температура 20 °С лежит ниже температуры M_K , а температура 80 °С лежит выше A_K .

Стоит обратить внимание на то, что на приведенной ранее в разделе 4.2 фазовой диаграмме было рассмотрено термоупругое МП первого рода (по классификации Веймана) [151], когда наблюдается следующее соотношение характеристических температур МП: $A_K > A_H > M_H > M_K$. Тогда как фазовая диаграмма для образцов сплава №35 (см. рис. 4.12, б) соответствует МП второго рода, при котором соотношение температур следующее: $A_K > M_H > A_H > M_K$.

Постоянное внешнее противодействие, вызывающее в материале напряжение τ_{AM} , обеспечивает при 20 °С деформацию γ_M , отвечающую точке M на рис. 4.12, в. После нагрева до 80 °С деформация, равная разности $\gamma_M - \gamma_A$, восстанавливается до точки A (γ_A). В результате ВФ материал совершает работу, удельная величина которой равна:

$$a_B = T_{AM} \cdot (\varphi_M - \varphi_A) / V, \quad (4.7)$$

где T_{AM} – крутящий момент, возникающий под действием внешней силы, приложенной к проволочному образцу; φ – угол закручивания проволоки под

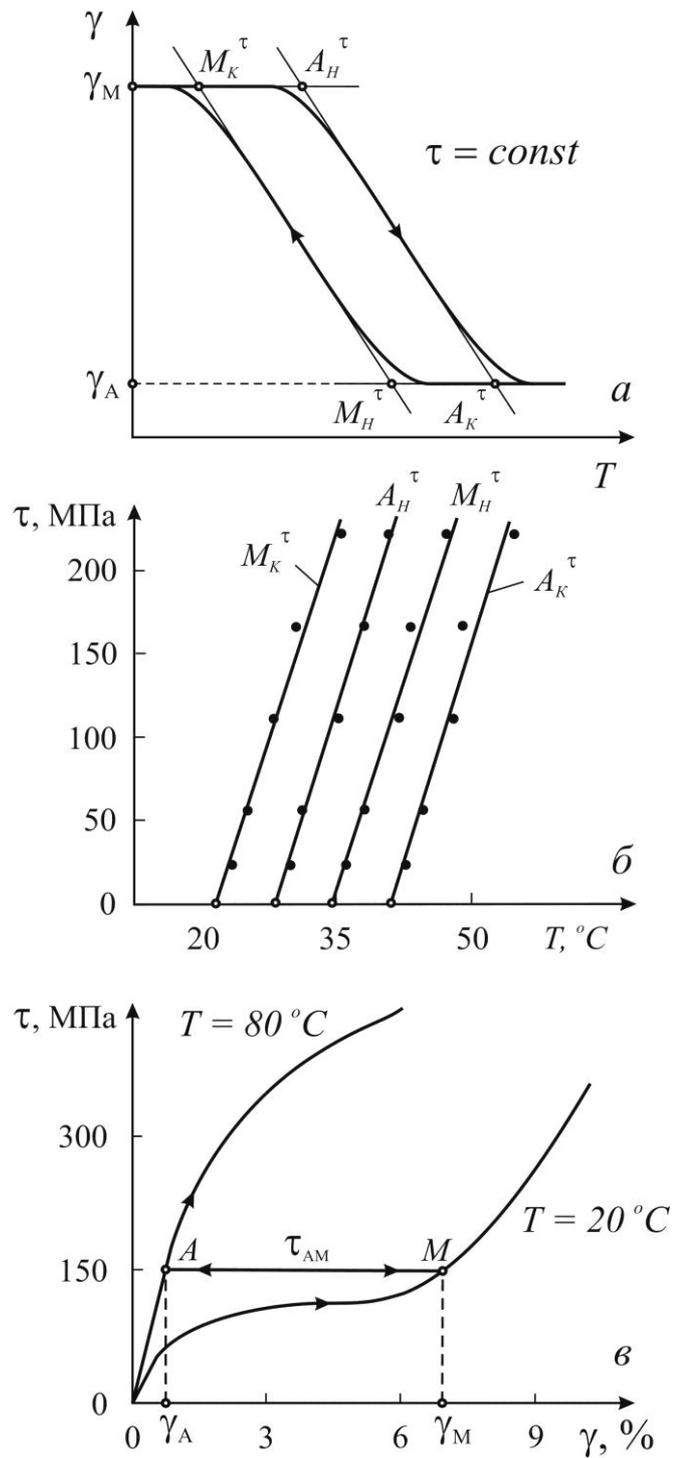


Рисунок 4.12 – Термомеханические свойства проволочных образцов сплава
 Ti – 55,7 масс. % Ni (плавка №35, ВИП):
 а – температурный гистерезис изменения формы при постоянном напряжении;
 б – фазовая диаграмма; в – влияние температуры на механическое поведение.

действием крутящего момента; V – объем материала образца, $V = \pi \cdot d^2 \cdot l / 4$, где l – длина образца. Напряжение и деформацию в материале образца можно оценить по формулам: $\tau = 16 \cdot T / (\pi \cdot d^3)$ и $\gamma = \varphi \cdot d / (2 \cdot l)$. Тогда удельную работу ВФ можно выразить через напряжения и деформации в следующем виде:

$$a_B = 0,5 \cdot \tau_{AM} \cdot (\gamma_M - \gamma_A). \quad (4.8)$$

Ранее, при обсуждении влияния условий нагружения на генерацию реактивных напряжений (σ_r), было показано, что их максимальная величина зависит от критических напряжений ($\sigma_{кр1}$ или $\tau_{кр1}$). При этом в разделе 3.2 было показано, что с практической точки зрения удобнее использовать критические напряжения $\sigma_{кр}^{0,2}$ (или $\tau_{кр}^{0,3}$) и соответствующие им деформации $\varepsilon_{кр}^{0,2}$ (или $\gamma_{кр}^{0,3}$). Очевидно, что максимальная величина удельной работы ВФ (a_B) также должна определяться этими критическими напряжениями. Максимальные величины восстанавливаемой деформации ($\gamma_M - \gamma_A$) и удельной работы ВФ (a_B) должны измеряться в условиях, когда напряжение противодействия (τ_{AM}) близко, но не превышает, критическое напряжение $\tau_{кр1}$ ($\tau_{кр}^{0,3}$). Поскольку критическое напряжение $\tau_{кр1}$ ($\tau_{кр}^{0,3}$) может изменяться с температурой, то в данном случае следует брать в расчет минимально возможный в рассматриваемом температурном диапазоне уровень критических напряжений. Превышение этого уровня будет приводить к неполному ВФ при нагреве и появлению невосстановленной деформации. В результате чего точка A на рис. 4.12, b должна смещаться в сторону больших деформаций.

Например, у образцов сплава Ti – 55,7 масс. % Ni (плавка 35) критические напряжения $\tau_{кр}^{0,3}$ при температурах 20 и 100 °С составляют 350 и 450 МПа, соответственно. Поэтому при совершении работы в условиях внешнего противодействия при нагреве от 20 до 100 °С образец должен подвергаться противодействующему напряжению τ_{AM} , не превышающему 350 МПа. В противном случае в результате нагружения и при последующем нагреве в сплаве будут развиваться процессы скольжения, что приведет к накоплению невосстановленной деформации и изменению рабочих габаритов исполнительного элемента с ЭЗФ. В этой связи максимальная работа ВФ a_B , совершаемая при

максимально допустимом напряжении 350 МПа, составляет около 14,3 МДж/м³, а рабочий ход исполнительного элемента равен $\gamma_M - \gamma_A = 8,2 \%$.

Поскольку удельная работа ВФ является одной из важнейших характеристик исполнительных устройств с ЭЗФ, то рассмотрим влияние условий испытаний и структуры сплавов на основе никелида титана на величину a_B на примере проволоки ($\varnothing 1,3$ мм) из сплава Ti – 54,5 масс. % Ni (плавка №30, см. табл. 3.1 и 4.1), подвергнутой испытаниям в условиях внешнего постоянного противодействия при деформации кручением.

Образцы сплава Ti – 54,5 масс. % Ni (плавка №30) были подвергнуты часовому отжигу при температурах 450, 570 и 900 °С. Структура и свойства сплава после упомянутых режимов обработки была описана в разделе 3.2. Термомеханическое поведение сплава (рис. 4.13) зависит от структурного состояния В2-фазы, которое оказывает влияние на соотношение между напряжениями МП и напряжениями скольжения и, следовательно, на критические напряжения и деформации (таблица 4.2).

Таблица 4.2 – Термомеханические свойства проволочных образцов сплава Ti – 54,5 масс. % Ni (плавка №30) при деформации кручением.

Состояние образцов	$\gamma_{кр}^{0,3}$ ($\gamma_{кр1}$), %	$\tau_{кр}^{0,3}$ ($\tau_{кр1}$), МПа	a_B^{max} , МДж/м ³ (метод 1)	a_B^{max} , МДж/м ³ (метод 2)		G, ГПа (при 20 °С)
				теорети- ческая	экспери- менталь- ная	
Исходное (деформированное)	3,8 (3,0)	230 (205)	–	0,75	–	7,3
Отжиг 450°С (полигонизованное)	6,7 (5,0)	200 (180)	4,2	3,4	3,6	6,0
Отжиг 570°С (рекристаллизованное)	9,0 (7,0)	150 (125)	5,3	4,5	5,0	5,0
Отжиг 900°С (рекристаллизованное)	12,0 (8,0)	145 (120)	7,1	7,5 (4,0)	3,8	8,9

Для определения величины a_B термообработанные образцы деформировали при температуре 20 °С в установке обратного крутильного маятника (рис. 4.14), а затем нагревали их в нагруженном состоянии при действии постоянного

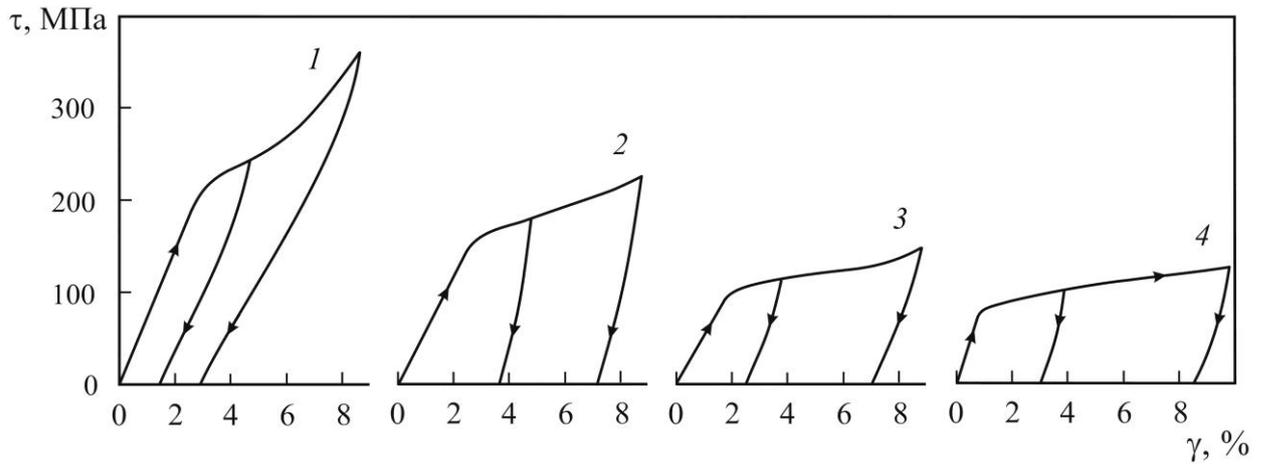


Рисунок 4.13 – Кривые кручения при 20 °С образцов сплава Ti – 54,5 масс. % Ni (плавка №30) в исходном (1) и отожженном (2 – 450 °С, 3 – 570 °С, 4 – 900 °С) состояниях.

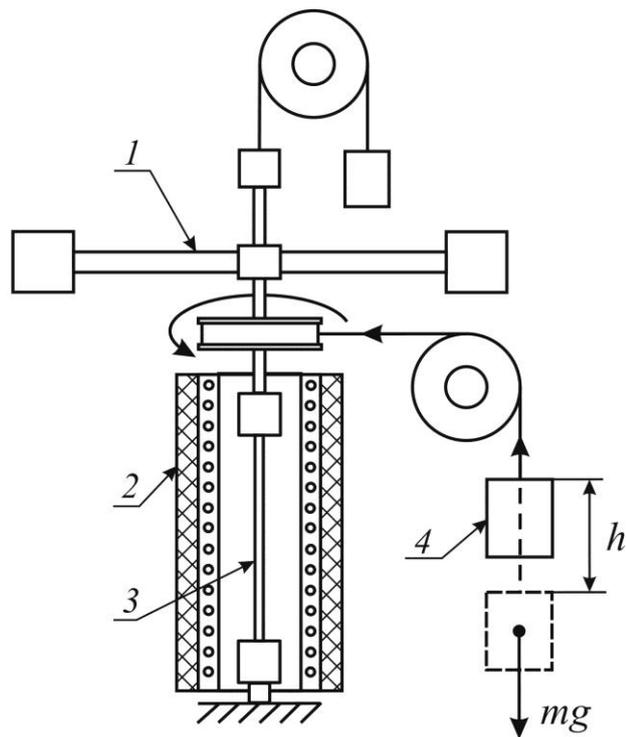


Рисунок 4.14 – Принципиальная схема испытаний образца на обратном крутильном маятнике с целью определения удельной работы восстановления формы (1 – обратный крутильный маятник, 2 – печь, 3 – образец, 4 – груз).

Нагрев образцов осуществляли до $140 \div 160$ °С с одновременной записью зависимости текущего значения деформации (γ) от температуры нагрева с тем, чтобы определить величину восстановленной под нагрузкой деформации (γ_B) и характеристические температуры A_H^B и A_K^B . После окончания нагрева образцы охлаждали в нагруженном состоянии до нормальной температуры.

Испытания образцов сплава Ti – 54,5 масс. % Ni (плавка №30) по методу 1 показали, что удельная работа ВФ монотонно возрастает с уровнем прикладываемого напряжения τ_{AM} , а также сильно зависит от характера кривой деформации сплава в охлажденном состоянии. Чем больше на диаграмме τ – γ протяженность пологого участка, тем больше величина a_B при том же уровне τ_{AM} . Поэтому максимальная величина удельной работы ВФ, отвечающая максимально допустимому напряжению τ_{AM} (с учетом ограничения по критическому напряжению $\tau_{кр}^{0,3}$) наблюдается у образцов, отожженных при 900 °С и имеющих полностью рекристаллизованную структуру (см. табл. 4.2). Даже несмотря на то, что сплав с такой структурой, характеризуется самыми низкими значениями критических напряжений.

По этой же причине у образцов сплава Ti – 55,7 масс. % Ni (плавка №35) работа ВФ существенно выше ($a_B = 14,3$ МДж/м³), по сравнению с образцами сплава Ti – 54,5 масс. % Ni (плавка №30). Из-за эффектов твердорастворного и дисперсионного упрочнения в сплаве №35 критическая деформация $\gamma_{кр}^{0,3}$ превышает 10 % (при $\tau_{кр}^{0,3} = 350$ МПа). В результате рабочий ход исполнительного элемента достигает величины $\gamma_M - \gamma_A = 8,2$ %. Тогда как у образцов сплава №30 эта величина в зависимости от структурного состояния В2-матрицы составляет 4,2 % (отжиг при 450 °С), 7 % (отжиг при 570 °С) и 10 % (отжиг при 900 °С) при более низких критических напряжениях.

Следует отметить, что увеличение противодействующего напряжения τ_{AM} свыше $\tau_{кр1}$ будет сопровождаться дальнейшим ростом величины a_B , однако при этом в образце будет происходить необратимое накопление деформации, что в случае многократно срабатывающих исполнительных элементов не допустимо.

Зависимость удельной работы ВФ от структуры сплава и условий испытаний при ее определении по методу №2 более сложная. В этом случае образец может

быть подвергнут предварительной деформации ($\gamma_{\text{п}}$) по величине как меньшей, так и большей критической деформации $\gamma_{\text{кр}1}$ ($\gamma_{\text{кр}}^{0,3}$). Как и в предыдущем методе, наибольших значений величины $a_{\text{В}}$ следует ожидать при деформации сплава вблизи $\gamma_{\text{кр}}^{0,3}$. Рассмотрим это на примере образцов сплава Ti – 54,5 масс. % Ni (плавка №30), отожженных при 570 °С и деформированных на полную величину деформации $\gamma_{\text{п}} = 10\%$, что на 1 % выше критической деформации ($\gamma_{\text{кр}}^{0,3} = 9\%$).

После деформации на 10 % и последующей разгрузки образцы при 20 °С сохраняют $\sim 7,2\%$ накопленной деформации. В результате действия внешней нагрузки (τ), величина накопленной при 20 °С образцом деформации возрастает до величины $\gamma_{\tau} \approx 7,5 \div 10,5\%$ (чем больше величина τ , тем больше γ_{τ}). При последующем нагреве происходит частичное ВФ, которое начинается и заканчивается в интервале температур от 40 до 140 °С (рис. 4.16, а). Причем, чем больше противодействующее напряжение τ , тем меньше восстанавливаемая деформация $\gamma_{\text{В}}$ и тем выше температурный интервал ВФ.

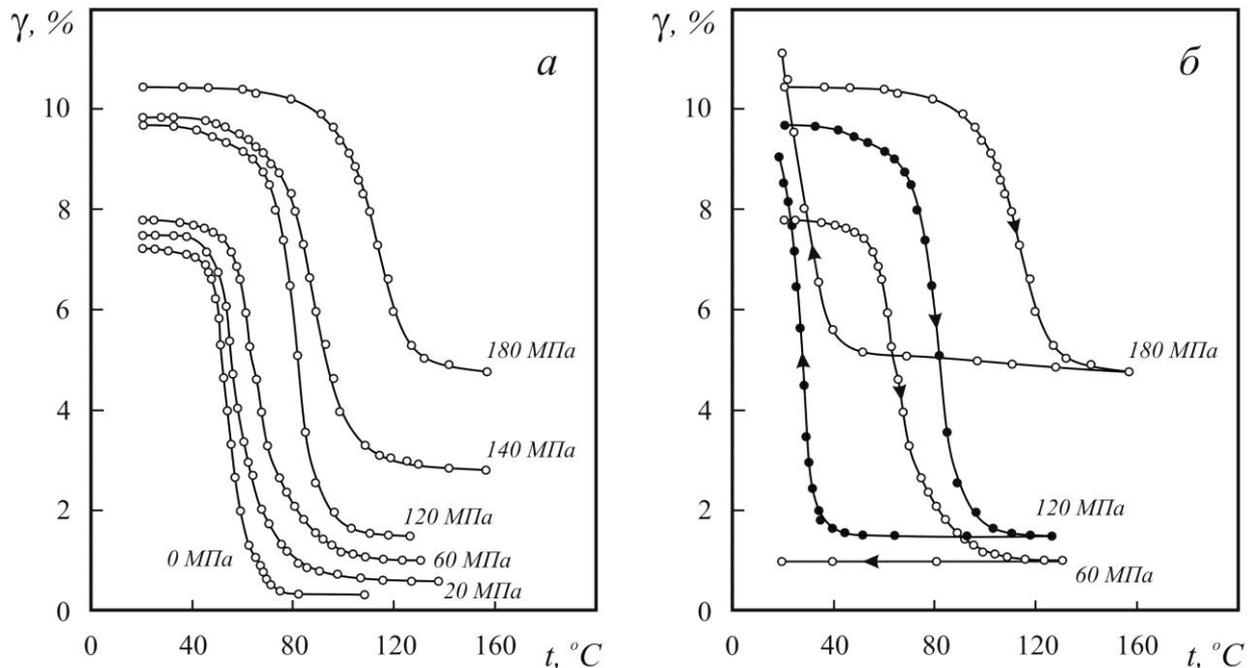


Рисунок 4.16 – Изменение деформации образцов сплава Ti – 54,5 масс. % Ni, отожженных при 570 °С, после предварительной деформации на 10 % при 20 °С: при последующем нагреве (а) и при нагреве с охлаждением (б) при противодействующих напряжениях τ (указаны рядом с кривыми).

Если нагруженные образцы охладить обратно до нормальной температуры, то при охлаждении под нагрузкой менее 80-100 МПа заметного формоизменения образцов не наблюдается (рис. 4.16, б). При более высоких значениях τ охлаждение вызывает накопление деформации, обусловленное пластичностью превращения при образовании мартенсита под нагрузкой. Величина накопленной при охлаждении деформации увеличивается с ростом τ и при напряжениях более критического ($\tau_{кр}^{0,3} = 150$ МПа) превышает исходную наведенную деформацию 10 %.

Аналогичные закономерности изменения деформации образца под нагрузкой наблюдаются и в том случае, если предварительная деформация ($\gamma_{п}$) была ниже критической, например, 6 % (рис. 4.17). В данном случае величина напряжений противодействия (τ) была ограничена 80 МПа, так как при их более высоком уровне возникающая в образцах деформация γ_{τ} (см. рис. 4.15) при нормальной температуре превышает предварительную величину деформации $\gamma_{п} = 6$ %.

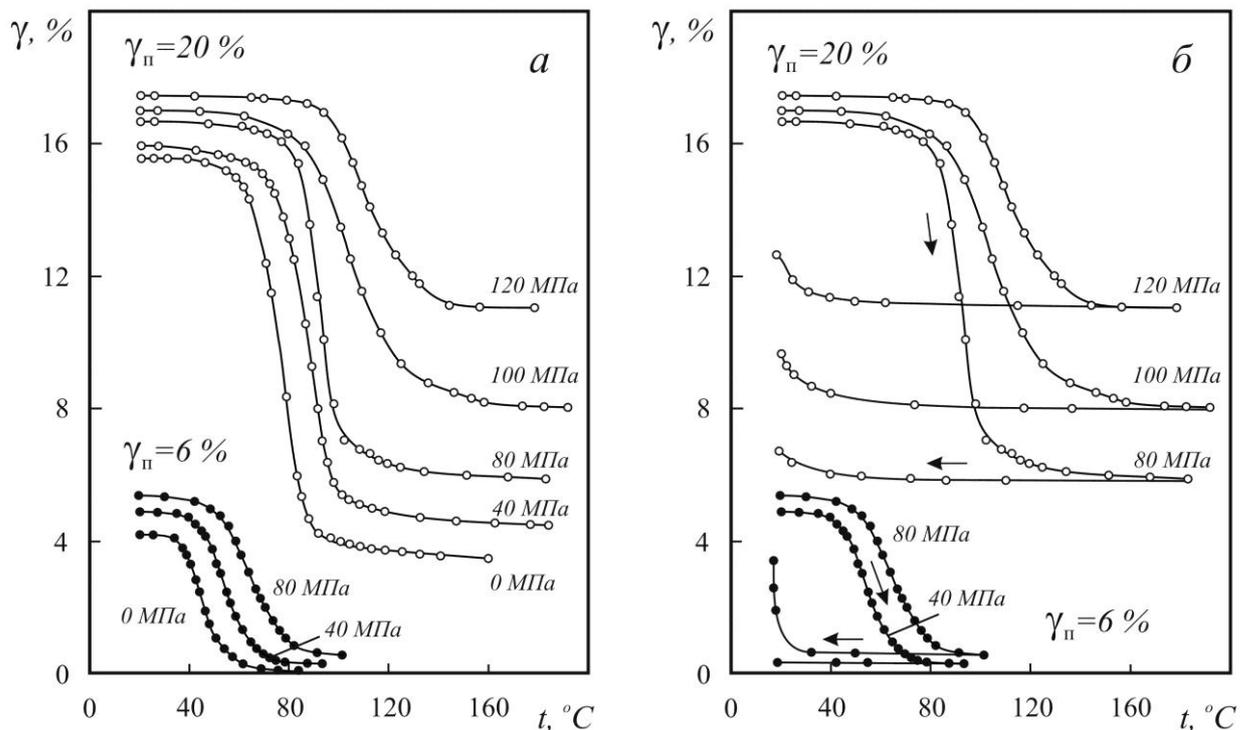


Рисунок 4.17 – Изменение деформации образцов сплава Ti – 54,5 масс. % Ni, отожженных при 570 °С, после предварительной деформации на 6 % (темные значки) и 20 % (светлые значки) при 20 °С: при последующем нагреве (а) и при нагреве с охлаждением (б) при противодействующих напряжениях τ (указаны рядом с кривыми).

Необходимо отметить, что образцы, деформированные и испытанные в пределах критических значений $\tau_{кр}^{0,3}$ и $\gamma_{кр}^{0,3}$, после разгрузки и нагрева выше температур обратного МП практически полностью восстанавливали свою исходную форму. При нагреве образцов, деформированных значительно выше критической степени ($\gamma_{п} = 20\%$), наблюдается сильное не довосстановление формы, которое увеличивается с ростом противодействующих напряжений.

Расчеты удельной работы ВФ (a_B) показали, что она возрастает с увеличением напряжений противодействия до тех пор, пока не достигнет своей предельной величины, рис. 4.18. Кроме того, на характер зависимости величины a_B от напряжений противодействия (τ) сильное влияние оказывает предварительная деформация $\gamma_{п}$. В том случае, когда $\gamma_{п}$ меньше критической деформации, зависимость a_B от τ близка к линейной. При этом увеличение удельной работы a_B продолжается до тех пор, пока напряжения противодействия τ не достигнут предельной величины, по достижении которой соответствующие им при нормальной температуре деформации γ_{τ} станут больше или равными предварительной деформации $\gamma_{п}$.

При деформации $\gamma_{п}$, равной или близкой к $\gamma_{кр}^{0,3}$, кривая зависимости a_B от τ делится на два участка: на первом участке зависимость имеет монотонно возрастающий характер, как в предыдущем случае, а на втором – зависимость имеет практически горизонтальный вид. В том случае, когда предварительная деформация $\gamma_{п}$ превышает $\gamma_{кр}^{0,3}$, зависимость a_B от τ имеет вид кривой с максимумом. В обоих случаях максимальные значения удельной работы ВФ достигаются при значениях противодействующих напряжений, близких по своей величине к напряжениям, вызывающим скольжение в матрице сплава ($\tau_{кр1}$ или $\tau_{кр}^{0,3}$).

Работу ВФ при постоянном внешнем противодействии можно рассчитать теоретически по величине противодействующего напряжения и восстановленной в процессе нагрева деформации, используя формулу (4.8). Нетрудно показать, что в том случае, если не учитывать процессов скольжения и накопления невосстановленной деформации, величину a_B при кручении можно оценить с помощью выражения:

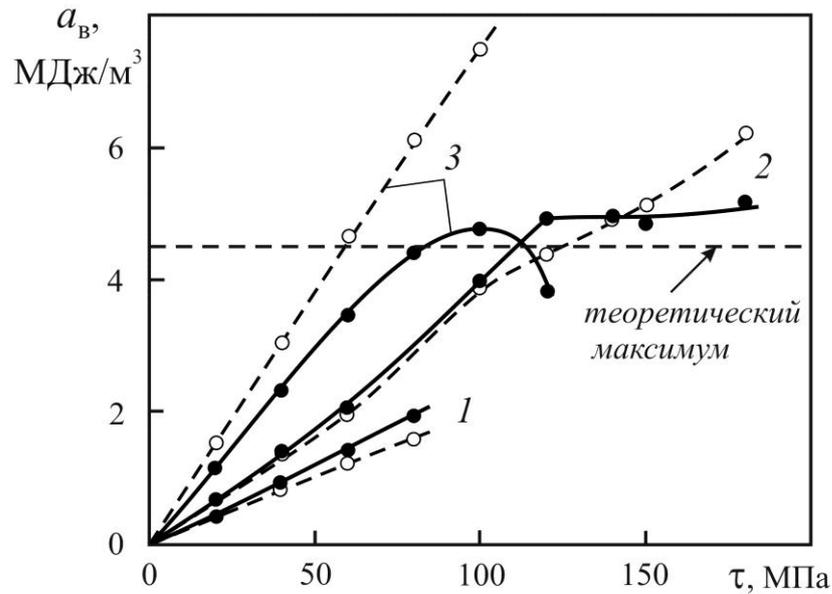


Рисунок 4.18 – Влияние противодействующих напряжений на величину удельной работы ВФ (a_B) образцов сплава Ti – 54,5 масс. % Ni, отожженных при 570 °С и деформированных при 20 °С на 6 % (1), 10 % (2), 20 % (3). Сплошные линии – экспериментальные результаты, пунктирные – расчет.

$$a_B = 0,5 \cdot \tau \left(\gamma_\tau - \frac{\tau}{G} \right), \quad (4.9)$$

где τ – внешнее противодействующее напряжение, МПа, γ_τ – деформация, накопленная образцом в результате предварительной деформации на величину $\gamma_{\text{п}}$ и последующего нагружения до величины τ (см. рис. 4.15), G – модуль сдвига, МПа, который, например, у образцов, отожженных при 570 °С, имеет низкое значение и приблизительно составляет 5 000 МПа, см. табл. 4.2.

На рис. 4.18 пунктирными линиями показаны теоретически рассчитанные зависимости a_B от τ для разных величин $\gamma_{\text{п}}$. Хорошо видно, что в тех случаях, когда скольжение в сплаве интенсивно не развивается (например, у образцов, деформированных на 6 %, и у образцов, деформированных на 10 %, при τ менее 100 МПа), теоретические и экспериментальные значения a_B достаточно близки. Наибольшее различие между расчетом и экспериментом наблюдается у образцов, деформированных на 20 %, в которых прошедшее во время предварительной деформации скольжение препятствует обратному МП при нагреве.

В случае образцов, отожженных при температуре 570 °С, максимальные значения величины a_B были достигнуты после деформации при нормальной температуре на 10 % и приложении противодействующих напряжений 120 – 180 МПа. Можно сделать вывод, что при прочих равных условиях максимальная удельная работа ВФ будет наблюдаться у материала, когда его предварительная наведенная деформация отвечает критической (например, $\gamma_{кр}^{0,3}$), а напряжения, противодействующие ВФ, также близки к критическим ($\tau_{кр}^{0,3}$). Максимально возможный уровень удельной работы ВФ при ограничении возможности интенсивного развития процессов скольжения можно оценить по формуле:

$$a_B^{max} = 0,5 \cdot \tau_{кр}^{0,3} \left(\gamma_{кр}^{0,3} - \frac{\tau_{кр}^{0,3}}{G} \right). \quad (4.10)$$

При условии, что $\gamma_{кр}^{0,3} = 9 \%$ и $\tau_{кр}^{0,3} = 150$ МПа, расчетное максимальное значение a_B будет составлять 4,5 МДж/м³, что достаточно близко к экспериментально наблюдаемой величине, приблизительно составляющей 4,8 ÷ 5,3 МДж/м³.

Несколько меньшие значения расчетной величины a_B по сравнению с экспериментальными данными связаны с тем, что в расчет был заложен модуль сдвига, измеренный при температуре 20 °С, тогда как более правильным было бы использовать модуль сдвига, измеренный при температуре 140 – 160 °С. При нагреве модуль сдвига сплава должен возрасти и, следовательно, должна возрасти и величина удельной работы ВФ.

Структурное состояние сплава существенно влияет на величину работы ВФ, см. табл. 4.2. В исходном состоянии (после волочения) из-за сверхупругих свойств материала и очень малой величины остаточной деформации высоких значений работы ВФ после деформации при 20 °С достичь не возможно. Теоретический анализ показывает, что максимально возможная удельная работа ВФ материала в таком структурном состоянии не превышает 0,75 МДж/м³. Поэтому работу ВФ образцов в исходном состоянии с деформированной структурой экспериментально не определяли. После полигонизационного отжига при температуре 450 °С образцы обладают относительно высокими критическими напряжениями и удовлетворительной критической деформацией. Это позволяет достигнуть

значительной величины удельной работы ВФ, равной 3,6 МДж/м³. Согласно теоретическому прогнозу с использованием формулы (4.10) эта величина должна составлять около 3,4 МДж/м³. Отжиг при 570 °С вызывает снижение критических напряжений, однако при этом критическая деформация увеличивается, что и обеспечивает высокие значения максимальной величины a_B (около 5,0 МДж/м³).

Увеличение температуры рекристаллизационного отжига до 900 °С приводит к росту В2-зерна. Это приводит к повышению неоднородности распределения микронапряжений и микродеформации в объеме материала, формируя их концентрацию на границе зерен [152]. В результате этого скольжение в таком материале происходит при более низких макронапряжениях, что снижает значения критической величины $\tau_{кр}^{0,3}$, см. табл. 4.2. Однако в связи с тем, что после отжига при 900 °С участок на кривой деформации сплава, связанный с МП под действием напряжений, является наиболее пологим и протяженным (см. рис. 4.14), критические деформации $\gamma_{кр}^{0,3}$ у образцов с такой структурой максимальны, что обуславливает высокие значения теоретической величины a_B^{max} (7,5 МДж/м³). При этом экспериментальное значение максимальной удельной работы восстановления формы у образцов, отожженных при 900 °С, составляет всего лишь 3,8 МДж/м³. Такое расхождение теоретических расчетов с экспериментальными результатами можно объяснить тем, что, из-за низкого коэффициента сопротивления деформации D , у этих образцов наблюдается очень сильное расхождение между критическими величинами $\gamma_{кр1}$ ($\approx 8,0$ %) и $\gamma_{кр}^{0,3}$ (12,0 %). По-видимому, допуск на невосстановленную деформацию 0,3% для образцов с такой структурой является достаточно грубым. Если при расчетах в формуле (4.10) вместо $\gamma_{кр}^{0,3}$ использовать величину $\gamma_{кр1} = 8,0$ % и соответствующее ей напряжение $\tau_{кр1} = 120$ МПа, то величина a_B^{max} будет равной 4,0 МДж/м³, что достаточно хорошо согласуется с экспериментальными результатами (3,8 МДж/м³).

Таким образом, работоспособность исполнительных элементов с ЭЗФ из сплавов на основе никелида титана определяется условиями их эксплуатации и описывается температурными (температуры M_H^σ , M_K^σ , A_H^σ , A_K^σ , A_H^B и A_K^B), деформационными (разность $\gamma_M - \gamma_A$) и энергетическими характеристиками (a_B). Среди них удельная работа ВФ играет одну из важнейших ролей, т.к. позволяет осуществлять проектирование конструкций, определяя их массово-габаритные

характеристики в зависимости от условий эксплуатации. Все перечисленные выше характеристики зависят от химического состава и структуры материала и в той или иной степени обусловлены уровнем критических напряжений и деформаций, что необходимо учитывать при разработке конструкции исполнительных элементов с ЭЗФ и технологии обработки материала.

4.4. Влияние структуры и механизмов деформации на усталостные свойства сплавов на основе никелида титана

Поскольку многие изделия из сплавов на основе никелида титана во время эксплуатации могут подвергаться многократным циклическим воздействиям внешних механических напряжений, то характеристики усталости, наряду с характеристиками ЭЗФ, являются основными для сплавов на основе никелида титана.

Влияние условий испытаний и структуры сплавов с термоупругим МП на механизмы зарождения и распространения усталостных трещин достаточно сложное. При термоциклировании через интервал прямого и обратного МП и при циклическом деформировании с большой амплитудой, наиболее вероятными местами для развития микротрещин являются границы В2-зерен, межфазные границы между аустенитом и мартенситом, а также границы двойников в мартенсите [153, 154]. Исследования механизмов усталостного разрушения с использованием просвечивающей микроскопии [155] показали, что самым предпочтительным местом для локализации очагов зарождения усталостных трещин являются внутренние границы двойников в мартенситной фазе. Дальнейшее распространение усталостных трещин также преимущественно происходит по этим границам. При этом механизм усталостного разрушения тесно связан с изменением двойниковой структуры мартенсита вследствие образования в нем дислокаций, скопления которых образуют вблизи усталостной трещины плоские конфигурации. Присутствие дислокаций вблизи межфазных и двойниковых границ обеспечивает пластичность материала вокруг распространяющейся усталостной трещины, что приводит к повышению вязкости

и появлению ямок на поверхности излома. Образующиеся при этом на поверхности изломов гребни повторяют морфологию пластинчатой мартенситной структуры сплава [136].

Другой распространенной причиной зарождения усталостных микротрещин является образование микропустот или полостей вокруг или внутри частиц интерметаллидных фаз (Ti_2Ni , Ti_4Ni_2O) и карбидов (TiC) [156-159]. Этот механизм образования микротрещин особенно важен при производстве изделий и полуфабрикатов, полученных из крупногабаритных слитков, которые выплавляют методами дуговой или индукционной плавки и которые содержат относительно высокую концентрацию примесей (в первую очередь – это кислород и углерод). На рис. 1.18 приведены примеры образования микротрещин и микропустот внутри и вблизи частиц Ti_2Ni , которые в процессе обработки полуфабрикатов сплавов давлением разрушаются на более мелкие частички. Подобные частицы являются концентраторами внутренних напряжений и могут служить местами зарождения усталостных трещин, особенно если они расположены в приповерхностных слоях образца. В том случае, если частицы расположены в глубине образца, то наличие микрополостей и микротрещин вокруг них может увеличивать скорость распространения усталостных трещин.

Другим фактором, оказывающим влияние на результат усталостных испытаний, является разность между температурой испытаний и температурой конца обратного МП. Чем выше эта разность, тем меньше вклад мартенситных механизмов в суммарное формоизменение сплава. Поскольку прямое МП под действием напряжений сопровождается интенсивным выделением тепла, то при циклическом нагружении температура сплава начинает повышаться. Скорость изменения температуры зависит от многих факторов, среди которых особенно следует выделить следующие: скорость деформации, коэффициент теплоотдачи в окружающую среду и поперечное сечение образца.

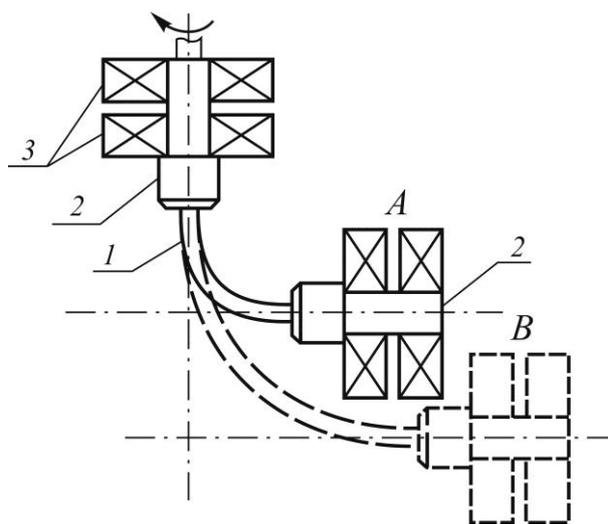
Особенности термомеханического поведения сплавов с термоупругим МП оказывают непосредственное влияние на методику проведения испытаний. Благодаря развитию МП под напряжением кривая зависимости напряжение – деформация сплавов с ЭЗФ характеризуется наличием на ней ярко выраженного полого участка, на котором небольшое увеличение внешних напряжений приводит

к значительному росту деформации образца. Поэтому при испытании таких материалов более предпочтительной является жесткая схема нагружения, а не мягкая, используемая обычно при испытании конструкционных материалов. В этой связи большинство исследователей [157, 158, 160] при изучении усталостных свойств сплавов на основе никелида титана проводят испытания на проволочных образцах, которые подвергают деформации изгибом с вращением при заданной амплитуде деформаций.

Для усталостных испытаний методом изгиба с вращением проволочных образцов из сплавов с ЭЗФ, была создана установка (рис. 4.19), представляющая собой нагружающее устройство, рабочая часть которого помещена в бак жидкостного термостата [161, 162]. Основные элементы нагружающего устройства включают в себя плиту и два жестко закрепленных на ней захвата, один из которых соединен с двигателем, вращающим захват с частотой $0,5 \div 10$ Гц. Второй захват может быть установлен на плите нагружающего устройства в разных положениях. При этом ось вращения второго захвата находится под углом 90° к оси вращения первого захвата.



а



б

Рисунок 4.19 – Устройство для усталостных испытаний проволочных образцов из никелида титана (а) и схема его нагружающего узла (б): 1 – образец, 2 – захваты; 3 – подшипники; А и Б – различные положения захватов, обеспечивающие разные значения максимальной деформации образца.

В зависимости от взаимного расположения вращающихся захватов и от диаметра испытываемой проволоки установка позволяет осуществлять деформацию образцов изгибом (с фиксированной кривизной образца) на величину $\varepsilon_{\max} = 0,5 \div 7 \%$, где ε_{\max} – это максимальная степень деформации в поверхностном слое образца при его изгибе.

Использование в устройстве для усталостных испытаний жидкостного термостата позволяет проводить испытания при разных температурах и в средах с более высокой, по сравнению с воздухом, теплопроводностью и коэффициентом теплоотдачи, что позволяет избежать перегрева образцов.

Рассмотрим влияние структуры на усталостные свойства сплавов на основе никелида титана на примере проволочных образцов (диаметром от 1,5 до 2,3 мм), произведенных из слитков разных методов плавки (ГРЭ+ВДП, ВИП, ВДПНЭ) и содержащих различное количество никеля и примеси кислорода (см. табл. 4.1). Циклическую долговечность образцов, после их термообработки и обработки поверхности (химическое травление и электрополирование), определяли методом изгиба с вращением (см. рис. 4.19) при разных амплитудах деформации в среде трансформаторного масла при частоте нагружения 1,5 Гц и температуре 21 ± 1 °С.

Для изучения влияния структуры на малоцикловую усталость сплавов (плавки №№ 23, 26, 28 и 31) были выбраны следующие режимы обработки:

- 1) полигонизационный отжиг при 500 °С (1 час);
- 2) рекристаллизационный отжиг при 700 °С (1 час);
- 3) отжиг при 700 °С с последующим старением при температуре 450 или 500 °С (1 час).

Термомеханические характеристики образцов после их термической обработки приведены в таблице 4.3. Температуры начала (A_H^B) и конца (A_K^B) ВФ, указанные в таблице, определяли при деформации образцов изгибом на 5 % при температуре $0 \div 3$ °С и последующем нагреве. Характеристики сверхупругого поведения, такие как критическое напряжение мартенситного сдвига σ_m и ширина петли сверхупругого гистерезиса $\Delta\sigma$ при $\varepsilon_n = 6 \%$ (см. рис. 3.2), определяли по результатам испытаний на трехточечный изгиб при температуре 21 °С.

Наиболее характерные виды диаграмм деформации для образцов сплава Ti – 55,7 масс. % Ni (плавка № 28, ГРЭ+ВДП) приведены на рис. 4.20.

Таблица 4.3. – Термомеханические характеристики сплавов на основе никелида титана, определенные по результатам испытаний проволоочных образцов на трехточечный изгиб при нормальной температуре.

№	Режим обработки	$A_H^B, ^\circ\text{C}$	$A_K^B, ^\circ\text{C}$	$\sigma_M,$ МПа	$\Delta\sigma,$ МПа	E, ГПа
Сплав Ti – 55,7 масс. % Ni (плавка № 28, ГРЭ+ВДП)						
1	Без обработки	< 0	< 0	800±200	510±40	74±5
2	Отжиг 500 °С, 1 час	17±2	21±2	440±30	420±20	39±4
3	Отжиг 700 °С, 1 час	< 0	< 0	860±40	350±20	86±3
4	Отжиг 700 °С + старение 450 °С	14±3	20±3	580±40	560±60	55±4
5	Отжиг 700 °С + старение 500 °С	12±2	16±2	480±30	420±40	56±4
Сплав Ti – 55,7 масс. % Ni (плавка № 23, ВИП)						
6	Отжиг 700 °С, 1 час	< 0	< 0	870±30	470±20	84±2
7	Отжиг 700 °С + старение 500 °С	20±2	27±2	250±35	430±20	39±3
Сплав Ti – 54,7 масс. % Ni (плавка № 26, ГРЭ+ВДП)						
8	Отжиг 700 °С, 1 час	16±2	19±2	370±30	430±30	84±3
9	Отжиг 700 °С + старение 500 °С	20±3	28±3	200±20	–	78±2
Сплав Ti – 54,7 масс. % Ni (плавка № 31, ВДПНЭ)						
10	Отжиг 700 °С, 1 час	34±2	46±2	130±30	–	82±3
<i>Примечание:</i> модуль упругости (E) определяли по результатам испытаний образцов на растяжение в упругой области диаграммы деформации.						

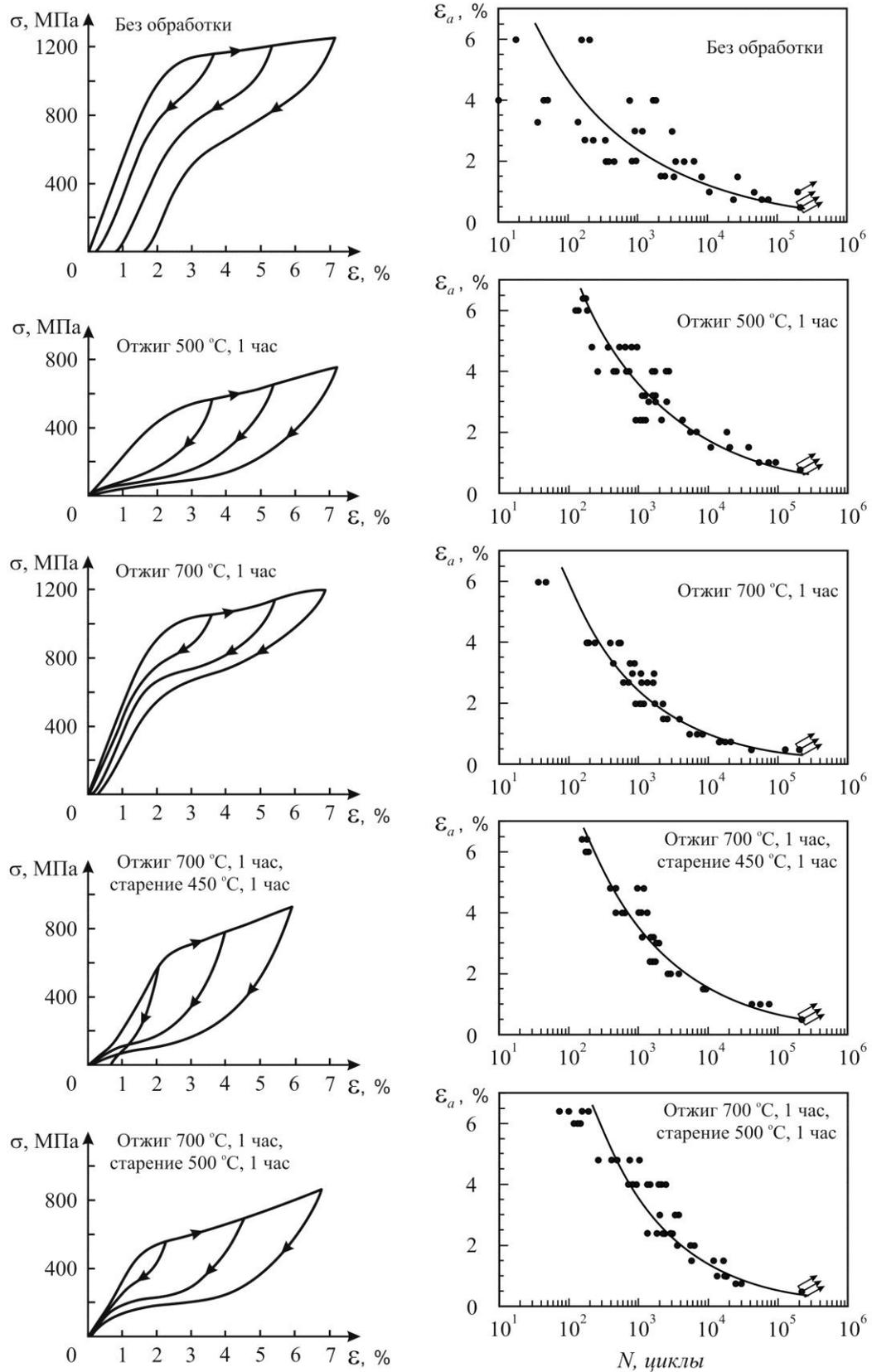


Рисунок 4.20 – Кривые деформации при изгибе (слева) и кривые малоциклового усталости (справа), полученные при испытании термообработанных образцов сплава Ti – 55,7 масс. % Ni (плавка №28) при температуре 21 °C.

Образцы сплава Ti – 55,7 масс. % Ni (плавка № 28) с исходной структурой, из-за сильного наклепа, характеризуются высоким уровнем напряжений мартенситного сдвига и в интервале температур 0÷23 °С проявляют сверхупругие свойства (см. рис. 4.20). Неоднородность структуры в сочетании с высокими деформирующими напряжениями ($\sigma_m = 800 \pm 200$ МПа) приводит к появлению при разгрузке остаточной деформации, часть которой может быть восстановлена при нагреве образцов в свободном состоянии.

Полигонизационный отжиг, во время которого протекают не только процессы возврата, но и происходит изменение объемной доли и морфологии частиц интерметаллида Ti_3Ni_4 , приводит к устранению наклепа и повышению температур мартенситного превращения. При температуре вблизи 0 °С сплав накапливает значительную по величине остаточную деформацию и теряет сверхупругие свойства, но сохраняет их при нормальной температуре. При этом напряжения мартенситного сдвига существенно снижаются ($\sigma_m = 440 \pm 30$ МПа).

После отжига при 700 °С, из-за растворения в В2-фазе частиц Ti_3Ni_4 и снижения температур МП, сплав, так же как и в исходном состоянии, при температурах 0÷23 °С проявляет сверхупругие свойства и характеризуется очень высокими значениями напряжений мартенситного сдвига ($\sigma_m = 860 \pm 40$ МПа), которые должны были бы приводить к развитию скольжения и появлению не восстановленной деформации на ранних этапах нагружения. Однако, этого не происходит. Как показывают испытания на изгиб, невосстановленная деформация появляется только при достижении величины ϵ_p , равной 3÷4 %, что достаточно много для такого высокого уровня деформирующих напряжений. По-видимому, повышение критических напряжений, вызывающих скольжение в В2-фазе, связано с ее твердорастворным упрочнением.

Старение сплава при температурах 450 и 500 °С после отжига при 700 °С приводит к обратному увеличению температур ВФ и уменьшению напряжений мартенситного сдвига при температуре испытаний 21 ± 1 °С. Выделение большого количества мелкодисперсных частиц Ti_3Ni_4 при температуре 450 °С обеспечивает более высокий уровень напряжений мартенситного сдвига ($\sigma_m = 580 \pm 40$ МПа) по

сравнению с образцами, подвергнутыми старению при 500 °С ($\sigma_m = 480 \pm 30$ МПа), несмотря на то, что температуры ВФ после старения при 450 °С несколько выше.

Анализ результатов усталостных испытаний позволил заключить следующее. Наиболее сильный разброс значений циклической долговечности при одной и той же амплитуде деформаций демонстрируют образцы в исходном состоянии (см. рис. 4.20), что обусловлено высокой дефектностью и неоднородностью структуры. Следует отметить, что по этой же причине для исходного состояния характерна наибольшая неоднородность и механических характеристик при статических испытаниях, например, величины σ_m (см. табл. 4.3). Высокая плотность дислокаций и высокий уровень напряжений мартенситного сдвига при наличии строчечной структуры, сформированной частицами Ti_2Ni , приводят к возникновению большого числа внутренних концентраторов напряжений, способствующих более быстрому зарождению и росту усталостных микротрещин. Поэтому многие образцы при циклическом нагружении разрушались очень быстро. Вместе с тем были и образцы, которые демонстрировали относительно высокое сопротивление усталостному разрушению даже при амплитудах деформации 3÷6 %.

Применение полигонизационного отжига при 500 °С приводит к повышению долговечности. Формирование полигонизованной структуры в сочетании с наличием дисперсных частиц Ti_3Ni_4 обеспечивает хорошие прочностные свойства В2-фазы при уменьшении ее неоднородности. При этом, из-за повышения температур МП, очень сильно снижается уровень напряжений мартенситного сдвига, что обуславливает хорошую «пластичность» сплава в сверхупругом состоянии. Поэтому в сплаве с такой структурой развитие процессов скольжения и зарождения микротрещин должно начинаться при более высоких амплитудах деформации, что и является причиной роста долговечности.

Рекристаллизационный отжиг при 700 °С также повышает усталостные свойства сплава по сравнению с исходным деформированным состоянием, но выигрыш в долговечности в этом случае меньше, чем после полигонизационного отжига. Формирование рекристаллизованной структуры и растворение частиц Ti_3Ni_4 приводит к потере дисперсионного упрочнения В2-фазы, но способствует твердорастворному упрочнению, которое затрудняет не только процессы

скольжения, но и движение межфазных границ и границ двойников при МП под напряжением. В сочетании со снижением температур МП, это приводит к сильному росту напряжений мартенситного сдвига и создает благоприятные условия для зарождения усталостных микротрещин на границах двойников и на межфазных границах В2/В19'. Поэтому долговечность образцов с рекристаллизованной структурой ниже, чем с полигонизованной.

Образцы, подвергавшиеся старению после рекристаллизационного отжига, также показали хорошие усталостные свойства. Как уже было отмечено ранее, старение образцов при температурах 450 и 500 °С приводит к обеднению матрицы сплава никелем и росту температур МП. В результате, напряжения мартенситного сдвига при температуре испытаний снижаются, а долговечность сплава повышается. Кроме того, выделение дисперсных частиц интерметаллида Ti_3Ni_4 упрочняет В2-матрицу, что положительно сказывается на ее усталостных свойствах из-за увеличения напряжений скольжения.

По результатам проведенных испытаний были построены кривые усталости по методу наименьших квадратов. На рис. 4.20 усталостные кривые показаны в виде сплошных линий. С их помощью были определены пределы ограниченной усталости (ϵ_{-1}) для базы испытаний 10^3 , 10^4 и 10^5 циклов, которые приведены в таблице 4.4. В целом анализ полученных результатов позволяет заключить, что одним из наиболее важных факторов, оказывающих влияние на малоцикловую усталость, является уровень напряжений мартенситного сдвига. Чем ниже эти напряжения, тем выше циклическая долговечность.

Сравнение диаграмм малоциклового усталости образцов, подвергнутых полигонизационному отжигу и рекристаллизационному отжигу с последующим старением, показало, что их усталостные свойства достаточно близки. Однако следует отметить, что образцы, подвергнутые полигонизационному отжигу, имеют несколько лучшие усталостные свойства.

Фрактографические исследования показывают, что морфология поверхности изломов при усталостном разрушении сплава $Ti - 55,7$ масс. % Ni (плавка №28) практически такая же, как у обычных конструкционных материалов. При амплитудах деформации (ϵ_a) от 0,5 до 4 % поверхность разрушения испытанных образцов ровная, матовая и, как правило, расположена под углом 90° к оси

проволоки, что, как правило, характерно для высокоцикловых условий усталостных испытаний материалов. Исключение составляет небольшая область на поверхности излома, которая образуется на последней стадии разрушения образца при нестабильном росте трещины. На этой стадии разрушения магистральная

Таблица 4.4. – Пределы ограниченной выносливости при жесткой схеме испытаний на малоцикловую усталость проволочных образцов из сплавов на основе никелида титана. Испытания при температуре 21 °С.

№	Режим обработки	ε_{-1} , % при $N = 10^3$ цик.	ε_{-1} , % при $N = 10^4$ цик.	ε_{-1} , % при $N = 10^5$ цик.
Сплав Ti – 55,7 масс. % Ni (плавка № 28)				
1	Без обработки	2,4	1,2	0,6
2	Отжиг 500 °С, 1 час	3,6	1,7	0,8
3	Отжиг 700 °С, 1 час	2,4	1,0	0,4
4	Отжиг 700 °С (1 час) + старение 450 °С (1 час)	3,5	1,5	0,7
5	Отжиг 700 °С (1 час) + старение 500 °С (1 час)	3,5	1,4	0,5
Сплав Ti – 55,7 масс. % Ni (плавка № 23)				
6	Отжиг 700 °С, 1 час	1,8	0,9	0,4
7	Отжиг 700 °С (1 час) + старение 500 °С (1 час)	3,3	2,0	1,2
Сплав Ti – 54,7 масс. % Ni (плавка № 26)				
8	Отжиг 700 °С, 1 час	3,1	1,7	1,0
9	Отжиг 700 °С (1 час) + старение 500 °С (1 час)	3,6	2,2	1,3
Сплав Ti – 54,7 масс. % Ni (плавка № 31)				
10	Отжиг 700 °С, 1 час	5,0 ÷ 6,5	2,5	0,9

усталостная трещина приобретает грубую топографию, меняет направление распространения и проходит под углом к оси проволоки. При больших амплитудах деформации ($\varepsilon_a = 5 \div 6 \%$) рельеф поверхности разрушения становится более развитым, что соответствует увеличению энергоемкости процесса разрушения, типичного для малоцикловых условий испытаний.

При наблюдении поверхности изломов при малых увеличениях можно легко различить три области, соответствующие разным этапам разрушения образцов: очаг зарождения усталостной микротрещины, зону субкритического роста усталостной трещины и зону долома, вызванную перегрузкой образца (рис. 4.21). Этапу медленного постепенного усталостного распространения образовавшейся магистральной трещины соответствует область на поверхности излома, которая при наблюдении в световом микроскопе выглядит более темной, по сравнению с зоной долома.

В зависимости от условий испытаний и структуры сплава, область стабильного роста усталостной трещины может составлять от 10 до 50 % от общей площади излома. При этом, как это видно на рис. 4.21, размеры зоны субкритического роста трещины слабо зависят от амплитуды деформации и долговечности образцов. Хотя небольшая тенденция уменьшения зоны стабильного роста трещины при увеличении максимальной деформации в цикле все же прослеживается. В среднем наименьшими размерами области субкритического роста трещины отличаются образцы, подвергнутые рекристаллизационному отжигу при 700 °С, а наибольшими – полигонизационному отжигу при 500 °С.

Изучение поверхности изломов и боковой поверхности образцов позволило обнаружить, что зарождение усталостных микротрещин происходит, как правило, одновременно в нескольких местах на поверхности образца (рис. 4.22). Зародившиеся микротрещины постепенно прорастают вглубь образца. В определенный момент времени испытаний одна из растущих трещин начинает развиваться более интенсивно по сравнению с другими. Возможно, при этом рост остальных микротрещин затормаживается, и дальнейшее разрушение материала протекает в направлении одной магистральной трещины.

Многоочаговое зарождение усталостного разрушения наиболее характерно для относительно высоких амплитуд деформации, соответствующих малоцикловым испытаниям. Чем выше амплитуда ϵ_a , тем больше трещин образуется на поверхности образца и тем более сложна и развита их поверхность. При малых амплитудах деформации (меньших или равных 2%) многоочаговое зарождение почти не наблюдается. Наиболее сильно оно выражено у образцов с высоким уровнем напряжений мартенситного сдвига, например, после отжига при 700 °С (см. рис. 4.22, а).

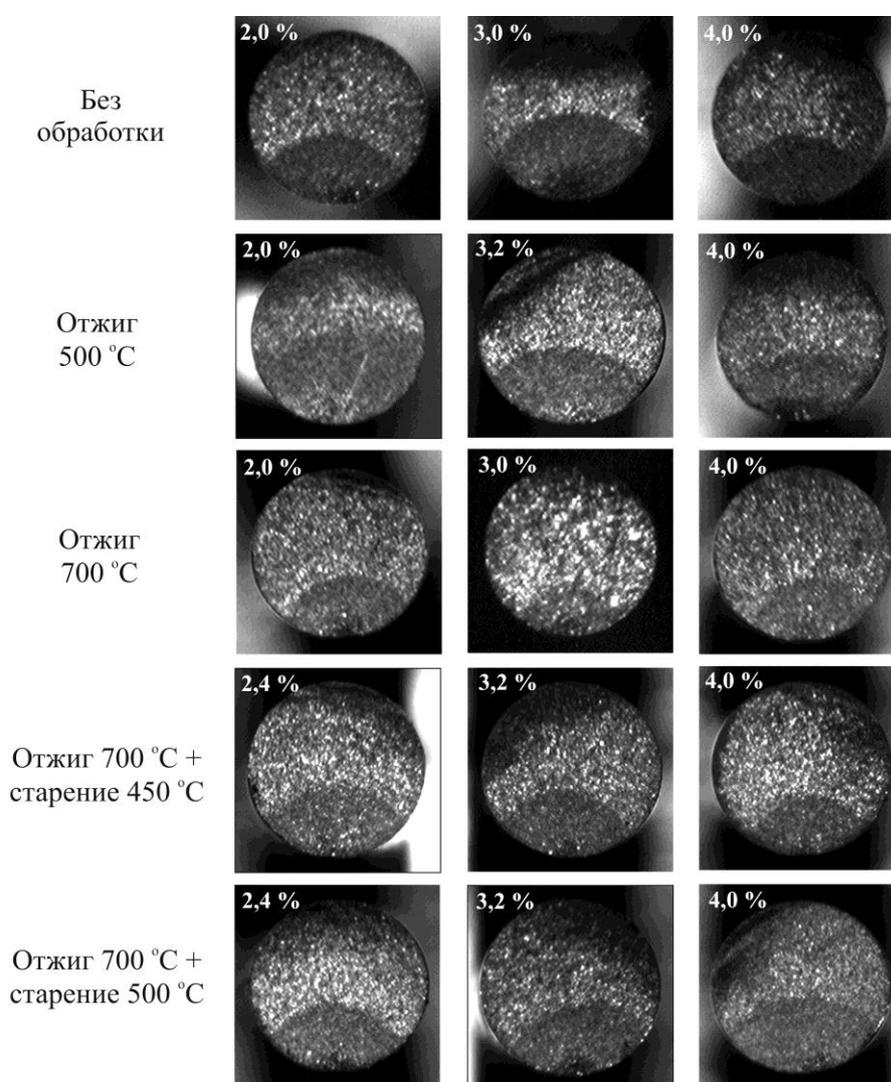


Рисунок 4.21 – Поверхность изломов проволочных образцов сплава Ti – 55,7 масс. % Ni (плавка № 28), испытанных при разных амплитудах деформации (указаны в углу фотоснимка).

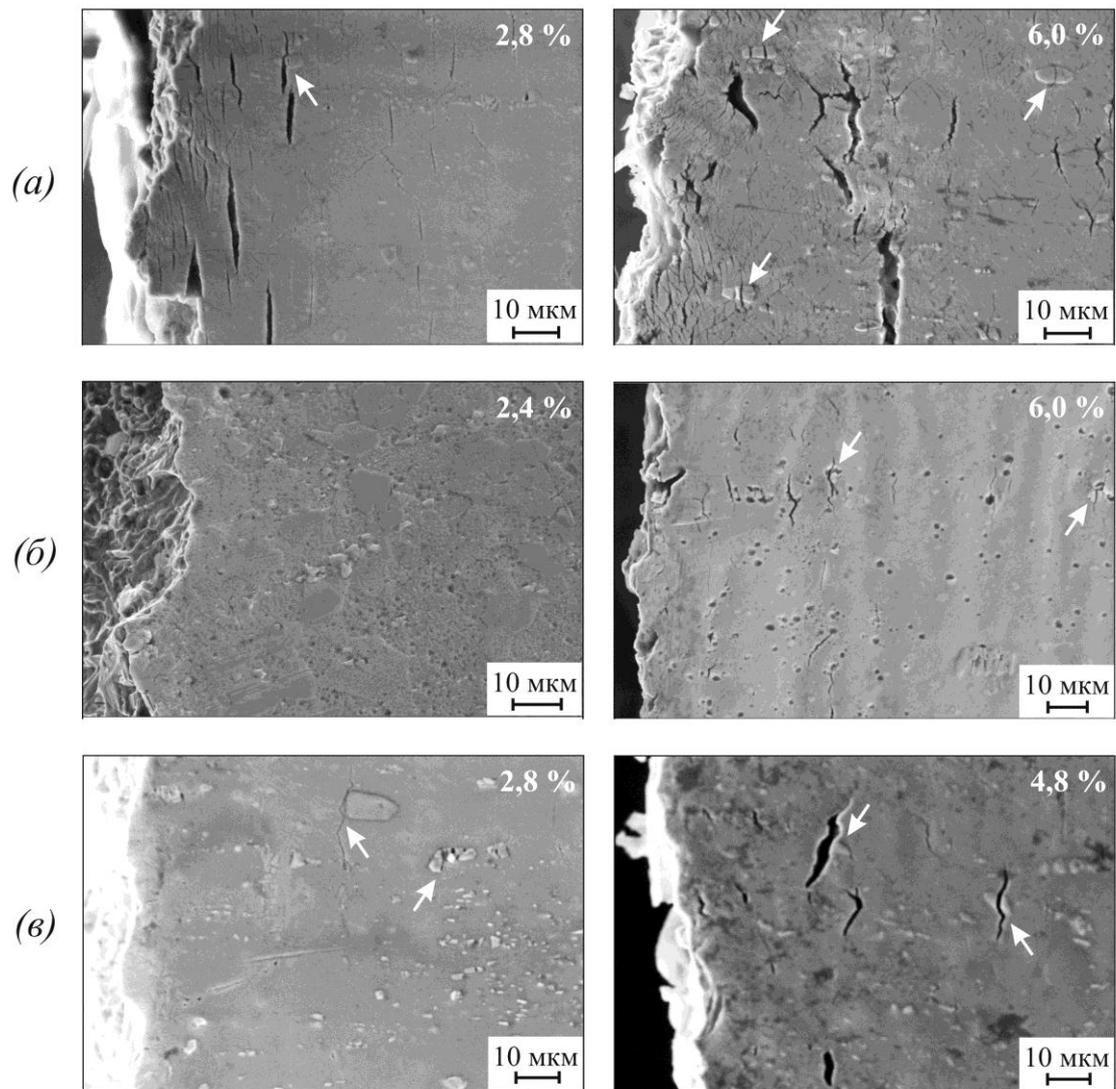


Рисунок 4.22 – Боковые поверхности (вблизи зоны разрушения) образцов сплава Ti – 55,7 масс. % Ni (плавка №28), испытанных при разных амплитудах деформации (указаны в углу фотоснимка): *a* – отжиг при 700 °С; *б* – отжиг при 700 °С + старение при 450 °С; *в* – отжиг при 700 °С + старение при 500 °С (получено совместно с Лукиной Е.А.).

Очень часто микротрещины выходят на внешнюю поверхность образца рядом с частицами Ti_2Ni , огибая или пересекая их (на рис. 4.22 эти места указаны стрелками). По внешнему виду таких трещин нельзя однозначно утверждать, что именно эти частицы послужили причиной их появления, но совершенно очевидно, что наличие частиц Ti_2Ni , являющихся локальными концентраторами напряжений, способствовало росту скорости распространения трещин.

По своему характеру поверхность изломов соответствует смешанному внутризеренному разрушению материала, содержащему признаки квазихрупкого и

вязкого разрушения. Изображения поверхности изломов, полученные с помощью растровой электронной микроскопии (рис. 4.23), демонстрируют характерный для вязкого разрушения ямочный узор, сочетающийся с гребнями и зонами вытягивания. Кроме того, на поверхности разрушения можно наблюдать большое количество пор, которые образуются в местах, где до испытаний находились частицы Ti_2Ni (Ti_4Ni_2O). При прохождении фронта усталостной трещины многие из них растрескиваются и выкрашиваются, образуя на поверхности излома пору, повторяющую размеры и форму выпавшей частицы.

Присутствие частиц Ti_2Ni (Ti_4Ni_2O) было обнаружено и в приповерхностных слоях образца, где происходит зарождение усталостных трещин (см. рис. 4.23, *д*), что хорошо согласуется с результатами обследования боковых поверхностей образцов вблизи зоны разрушения. Как и следовало ожидать, образование микротрещин происходит в областях локальной концентрации напряжений, роль которых, как правило, играют эти частицы. Начальная стадия развития усталостной трещины характеризуется зарождением микротрещин и их распространением внутрь от поверхности образца путем разрушения сплава по поверхностям квазискола. Поэтому на поверхности изломов в областях, соответствующих очагу зарождения усталостных трещин (см. рис. 4.23), отчетливо видны фасетки квазискола, которые были инициированы локальными концентраторами напряжений.

В целом, проведенные фрактографические исследования позволяют заключить, что изменение амплитуды деформации образцов при малоцикловых испытаниях, а также изменение структуры и свойств материала в результате использованных режимов термической обработки, существенного влияния на характер усталостного разрушения и вид изломов не оказывают.

Характерной особенностью сплава $Ti - 55,7$ масс. % Ni (плавка № 28) является достаточно высокое содержание примеси кислорода, благодаря которому в его структуре присутствует около 20 % объемной доли фазы Ti_2Ni (Ti_4Ni_2O). Рассмотрим теперь усталостное поведение сплава $Ti - 55,7$ масс. % Ni (плавка № 23, см. табл. 4.1) с меньшим содержанием кислорода и, соответственно, меньшей объемной долей фазы Ti_2Ni (11 %). Номинальное содержание никеля

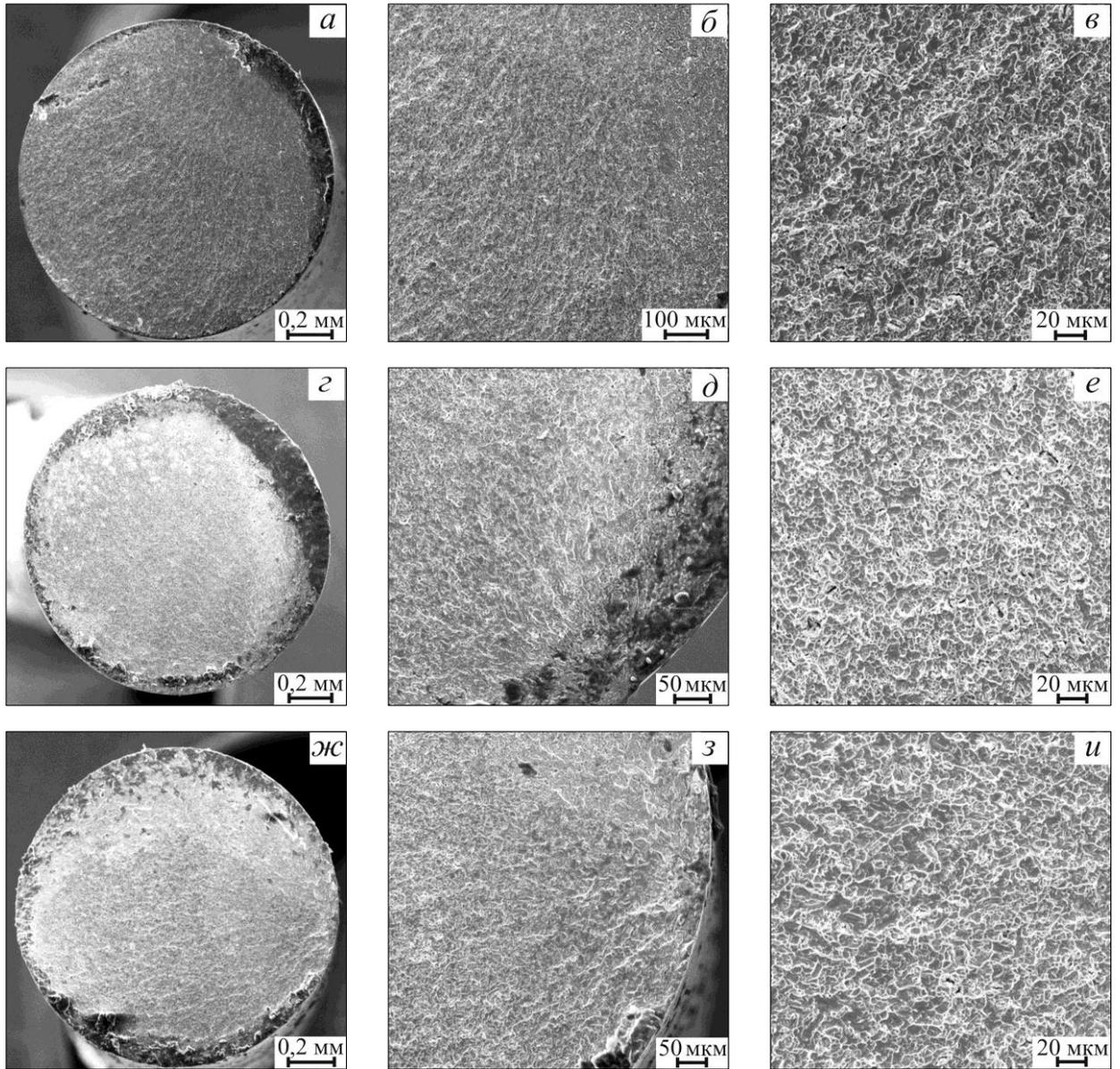


Рисунок 4.23 – Поверхность разрушения проволоочных образцов (\varnothing 1,5 мм) из сплава Ti – 55,7 масс. % Ni (плавка №28):

- a* – в исходном состоянии, $\epsilon_a = 2\%$ ($N = 4\ 600$ циклов);
- б* – после отжига при $500\ ^\circ\text{C}$, $\epsilon_a = 2\%$ ($N = 18\ 400$ циклов);
- в* – после отжига при $500\ ^\circ\text{C}$, $\epsilon_a = 4\%$ ($N = 2\ 700$ циклов);
- a, z, ж* – общий вид излома; *б, д, з* – зона субкритического роста трещины,
- в, е, и* – зона долома.

у этих двух сплавов приблизительно одинаковое. Однако в связи с тем, что в сплаве Ti – 55,7 масс. % Ni (плавка №23) объемная доля фазы Ti_2Ni меньше, то содержание никеля в B2-фазе при одинаковых режимах термической обработки в нем тоже будет меньше, что оказывает влияние на его термомеханические свойства. Следует отметить, что морфология и размеры частиц интерметаллида

Ti_2Ni в этом сплаве также заметно отличаются от сплава $Ti - 55,7$ масс. % Ni (плавка №28), рис. 4.24.

Сравним свойства сплавов на примере двух режимов термической обработки: 1) отжиг при $700\text{ }^{\circ}C$ (1 час), в результате которого формируется полностью рекристаллизованная структура В2-фазы с максимальным содержанием в твердом растворе атомов никеля, и 2) отжиг при $700\text{ }^{\circ}C$ (1 час) + старение при $500\text{ }^{\circ}C$ (1 час). Микроструктура сплава $Ti - 55,7$ масс. % Ni (плавка №23) после старения при $500\text{ }^{\circ}C$ (1 час) приведена на рис. 2.14.

Как и в предыдущем случае, после высокотемпературного отжига сплав при температурах выше $0\text{ }^{\circ}C$ проявляет сверхупругие свойства, т.к. его температура конца обратного мартенситного превращения $A_K = -12\text{ }^{\circ}C$, что на $28\text{ }^{\circ}C$ выше, чем у сплава $Ti - 55,7$ масс. % Ni (плавка № 28), см. табл. 2.3.

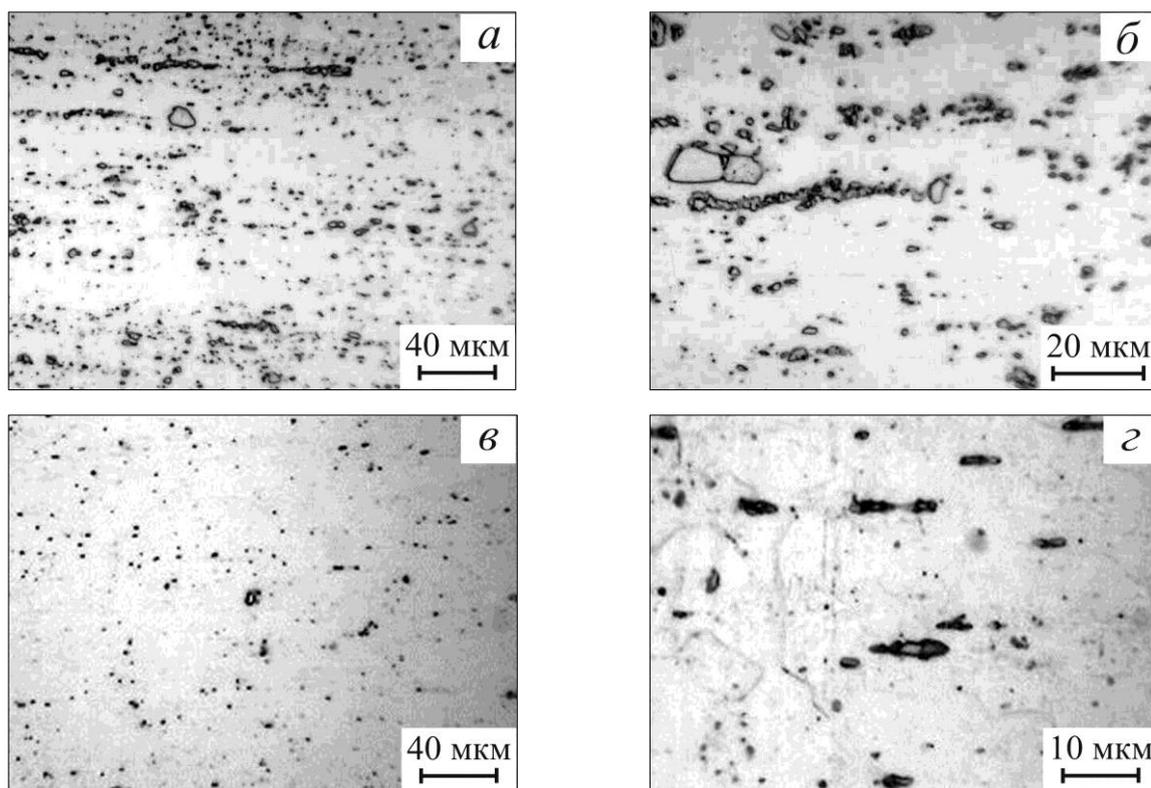


Рисунок 4.24 – Микроструктура сплавов $Ti - 55,7$ вес. % Ni , плавка №28 (а, б) и $Ti - 55,7$ вес. % Ni , плавка №23 (в, з) после отжига $700^{\circ}C$, 1 час (поверхность шлифов подвергали только электрополированию без химического травления).

Диаметр проволоки 1,85 мм.

На рис. 4.25 приведена диаграмма деформации, полученная при испытании проволочных образцов (\varnothing 1,6 мм) на трехточечный изгиб при нормальной температуре. Критические напряжения мартенситного сдвига (σ_m) у отожженных образцов обоих сплавов приблизительно одинаковые (см. табл. 4.3). Однако при дальнейшем увеличении деформации напряжения мартенситного сдвига у образцов сплава Ti – 55,7 масс. % Ni (плавка №23) возрастают медленнее. Так коэффициент сопротивления деформации (D) на сверхупругом участке кривой нагружения у сплава Ti – 55,7 масс. % Ni (плавка №23) равен $\approx 2,0$ ГПа, а у сплава Ti – 55,7 масс. % Ni (плавка №28) он равен $\approx 4,6$ ГПа. При этом петля гистерезиса на диаграмме деформации сплава Ti – 55,7 масс. % Ni (плавка №23) более широкая и имеет более правильный «флагообразный» вид.

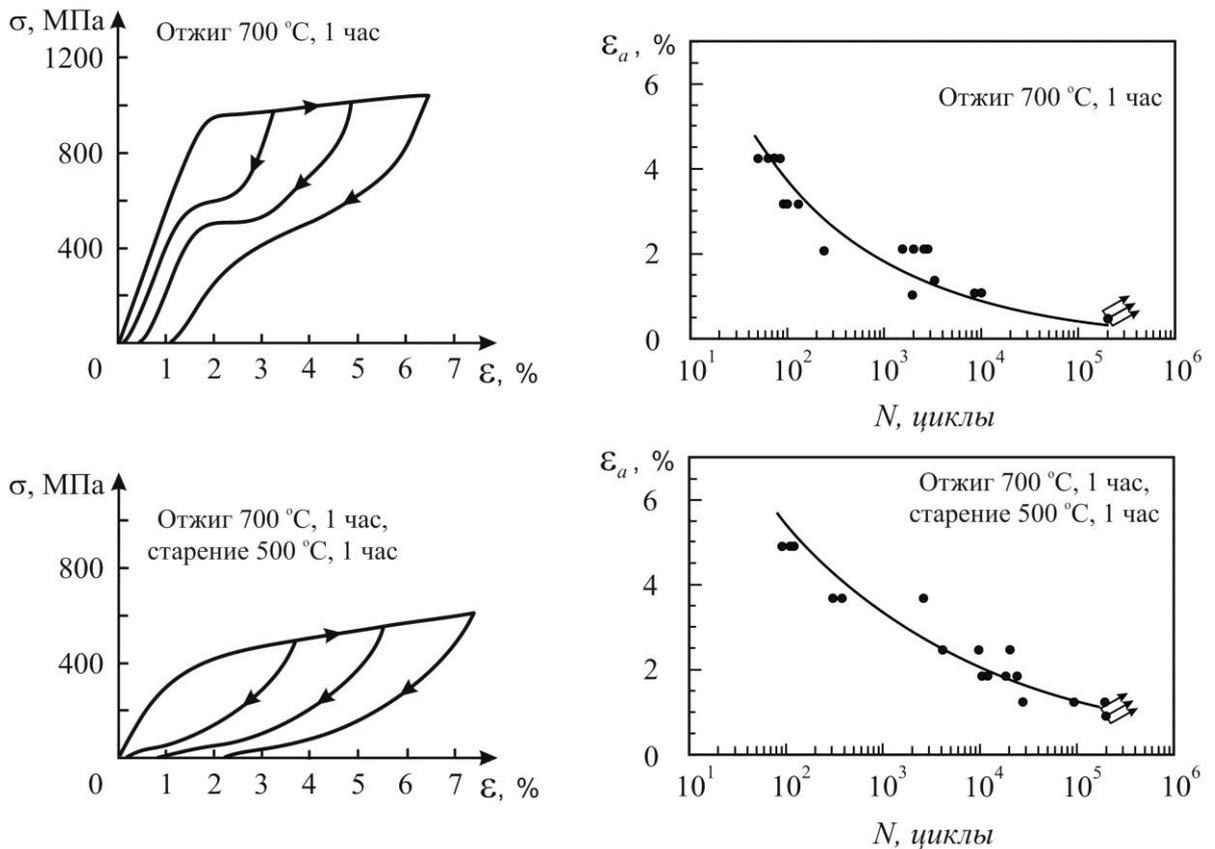


Рисунок 4.25 – Кривые деформации при изгибе (слева) и кривые малоциклового усталости (справа), полученные при испытании термообработанных образцов сплава Ti – 55,7 масс. % Ni (плавка №23) при температуре 21 °С.

Из-за меньшего содержания никеля, эффект твердорастворного упрочнения В2-фазы в этом сплаве выражен слабее и, следовательно, в ней раньше начинают развиваться процессы скольжения. Поэтому при действии одинаковых напряжений и деформаций величина невосстановленной деформации после снятия нагрузки у образцов сплава Ti – 55,7 масс. % Ni (плавка №23) приблизительно в два раза больше, чем у образцов сплава Ti – 55,7 масс. % Ni (плавка №28).

Облегчение процессов скольжения в В2-фазе способствует зарождению микротрещин на межфазных границах В2/В19' и негативно сказывается на усталостных свойствах. Поэтому при амплитудах деформации выше 2 % долговечность образцов из сплава Ti – 55,7 вес. % Ni (плавка №23) ниже долговечности образцов из более упрочненного сплава Ti – 55,7 вес. % Ni (плавка №28), несмотря на то, что в нем содержится большее количество грубых частиц фазы Ti₂Ni (Ti₄Ni₂O). Так же предел ограниченной выносливости (ϵ_{-1}) при $N = 10^3$ циклов у этого сплава на 30 % ниже, чем у сплава Ti – 55,7 вес. % Ni (плавка №28), см. табл. 4.4. В области малых деформаций долговечность образцов обоих сплавов приблизительно одинакова.

Старение сплава при 500 °С в течение 1 часа после высокотемпературного отжига приводит к повышению температур МП. Вследствие того, что в сплаве Ti – 55,7 масс. % Ni (плавка №23) после отжига количество титана в матрице сплава больше, а температуры МП выше, чем в сплаве Ti – 55,7 масс. % Ni (плавка №28), то температуры ВФ образцов после старения также достигают более высоких значений: $A_n^B = 20 \pm 2$ °С, $A_k^B = 27 \pm 2$ °С. Поэтому при температуре испытаний 21 ± 1 °С кривые деформации состаренных образцов характеризуются относительно низким уровнем напряжений мартенситного сдвига, большой шириной петли гистерезиса, а также появлением остаточной деформации при разгрузке (см. рис. 4.25), которая может быть полностью устранена с помощью дополнительного нагрева образцов выше температуры испытания.

Низкий уровень напряжений мартенситного сдвига позволяет ожидать высокую циклическую долговечность образцов. Действительно, при амплитудах деформации менее 3% усталостные свойства состаренных образцов сплава Ti – 55,7 масс. % Ni (плавка №23) более высокие. Однако при амплитудах $\epsilon_a > 3\%$ они становятся ниже, чем у сплава Ti – 55,7 масс. % Ni (плавка №28), что можно

объяснить низким уровнем напряжений скольжения в менее легированной никелем матрице сплава. Наиболее наглядно это можно продемонстрировать на примере сравнения значений пределов ограниченной выносливости, измеренных по усталостным кривым обоих сплавов (см. табл. 4.4).

В сплавах с более низким номинальным содержанием никеля усталостные свойства после аналогичных режимов обработки должны быть выше по сравнению с рассмотренными ранее сплавами. В первую очередь это связано с более высокими температурами МП и, как следствие, низкими напряжениями мартенситного сдвига. Однако в менее легированных сплавах эффект твердорастворного и дисперсионного упрочнения также должен быть существенно меньше, что должно приводить к более низким значениям критических напряжений ($\sigma_{кр1}$), вызывающих скольжение. Таким образом, как и в сплавах с высоким содержанием никеля, на циклическую долговечность оказывают влияние два взаимно противоположных фактора: напряжения мартенситного сдвига и критические напряжения, вызывающие скольжение. В зависимости от изменения их соотношения в ту или иную сторону будут изменяться свойства малоциклового усталости. Чем ниже отношение $\sigma_m / \sigma_{кр1}$, тем выше должна быть циклическая долговечность.

Это можно продемонстрировать на примере сплавов плавки № 26 и № 31. Оба эти сплава содержат 54,7 масс. % никеля. Однако первый был получен методом ГРЭ + ВДП и содержит 0,12 масс. % кислорода и 14÷16 % объемной доли фазы Ti_2Ni (Ti_4Ni_2O), а второй – методом ВДПНЭ и содержит 0,07 масс. % O и 4÷6 % Ti_2Ni (Ti_4Ni_2O). Поэтому матрица сплава плавки № 26 обогащена никелем и в закаленном или отожженном при высоких температурах состоянии может подвергаться распаду В2-фазы с выделением дисперсных частиц. В то же время сплав плавки № 31 процессам старения не подвержен, т.к. его матрица содержит недостаточное для распада В2-фазы количество никеля.

У образцов сплава $Ti - 54,7$ масс. % Ni (плавка № 26) температуры конца ВФ выше, чем у образцов $Ti - 55,7$ масс. % Ni (плавка №23) (см. табл. 4.3). После высокотемпературного отжига образцы сплава № 26 проявляют при нормальной температуре сверхупругие свойства, но напряжения мартенситного сдвига более чем в 2 раза ниже по сравнению со сплавами с высоким содержанием никеля.

Старение сплава при 500 °С (1 час) повышает температуры ВФ до $A_H^B = 20 \pm 3$ °С и $A_K^B = 28 \pm 3$ °С. Поэтому при температуре испытаний 21 ± 1 °С сплав теряет сверхупругие свойства (рис. 4.26), т.к. образующийся в процессе деформации мартенсит при этой температуре термически устойчив. Напряжения мартенситного сдвига в этом сплаве после старения низкие ($\sigma_M = 200 \pm 20$), а накопленная деформация может быть устранена при последующем нагреве образцов.

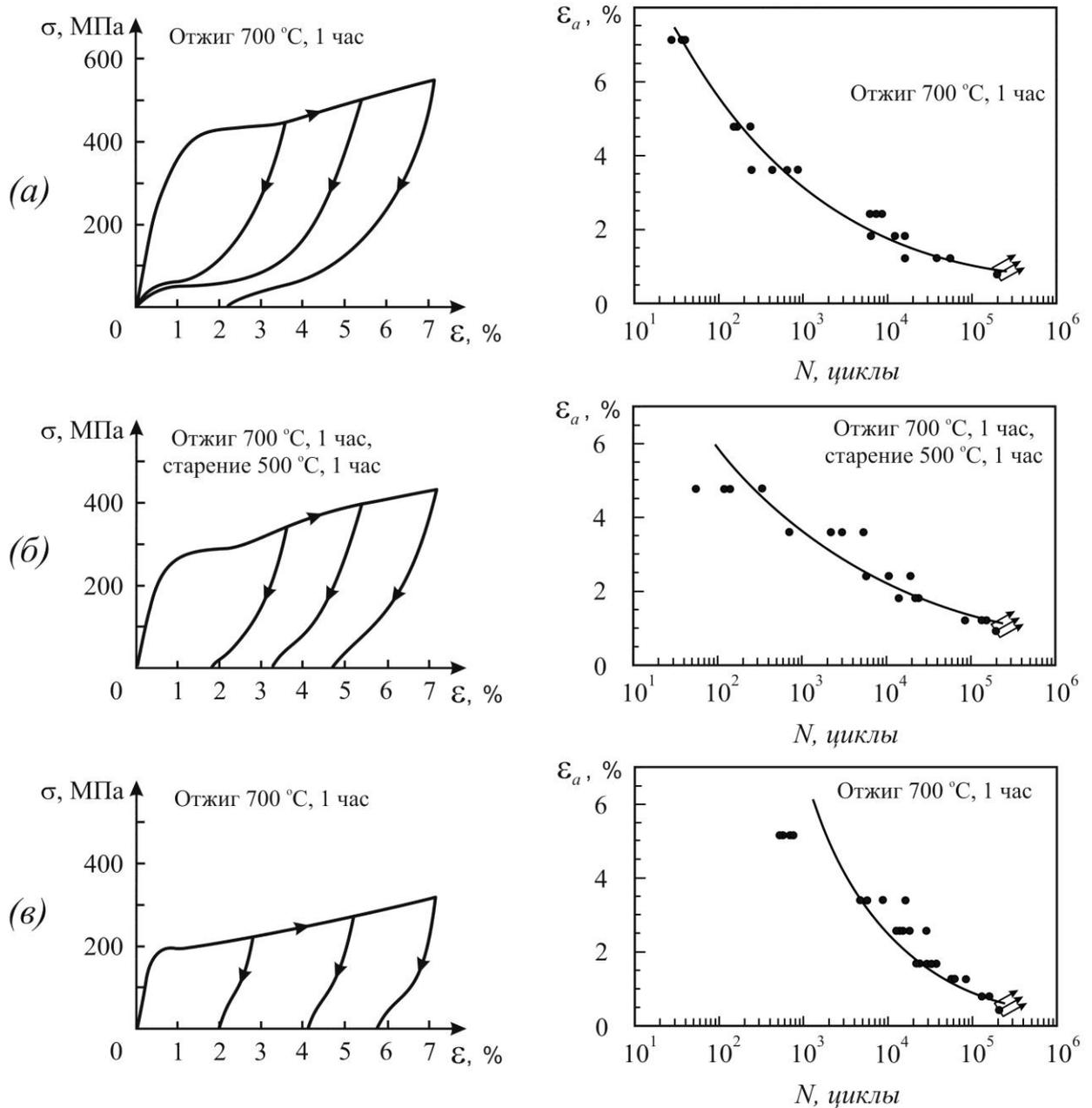


Рисунок 4.26 – Кривые деформации при изгибе (слева) и кривые малоциклового усталости (справа), полученные при испытании образцов сплавов Ti – 54,7 % Ni, плавка № 26 (а, б) и Ti – 54,7 % Ni, плавка № 31 (в) при температуре 21 °С.

Образцы плавки № 31 из-за более низкого содержания кислорода и маленькой объемной доли Ti_2Ni , имеют после отжига при $700\text{ }^\circ\text{C}$ самые высокие температуры ВФ ($A_n^B = 34 \pm 2\text{ }^\circ\text{C}$ и $A_k^B = 46 \pm 2\text{ }^\circ\text{C}$). Поэтому сплав при нормальной температуре находится в мартенситном состоянии. При этом напряжения мартенситного сдвига в этом сплаве самые низкие из всех рассмотренных ($\sigma_m = 130 \pm 30$). Накопление деформации в образцах происходит путем изменения двойниковой структуры и переориентации пластин мартенсита.

Образцы плавки № 26 в отожженном состоянии обладают лучшей долговечностью, по сравнению со сплавами с высоким содержанием никеля в В2-фазе. Основной причиной повышения циклической долговечности является низкий уровень напряжений МП. По уровню величины σ_m и температурам ВФ их правильнее сравнивать с образцами плавки № 23 и № 28 в состаренном состоянии. При таком сравнении, как это видно из таблицы 4.4, усталостные свойства упомянутых сплавов приблизительно одинаковы. Следует отметить, что в сплаве № 26 (54,7 % Ni), как и в сплаве № 28 (55,7 % Ni), объемная доля частиц Ti_2Ni достаточно велика, однако это не приводит к заметному ухудшению усталостных свойств по сравнению со сплавом № 23 (55,7 % Ni), имеющим меньшее количество этой фазы.

Старение образцов плавки № 26 немного повышает усталостные свойства, что связано с очередным понижением напряжений МП, а также с дисперсным упрочнением матрицы и повышением критических напряжений.

Образцы плавки № 31 (54,7 % Ni), из-за самого низкого уровня напряжений МП, отличаются самым высоким сопротивлением усталостному разрушению при циклической деформации в области высоких амплитуд ε_a (см. рис. 4.26).

Исследование поверхности усталостного разрушения образцов различных плавки с разным содержанием никеля и разной объемной долей Ti_2Ni (Ti_4Ni_2O) показало, что внешний вид изломов и характер разрушения материала такие же, как и у сплава $Ti - 55,7$ масс. % Ni (плавка № 28), рис. 4.27. По-прежнему наблюдается много очаговое зарождение усталостных трещин, одна из которых впоследствии становится магистральной.

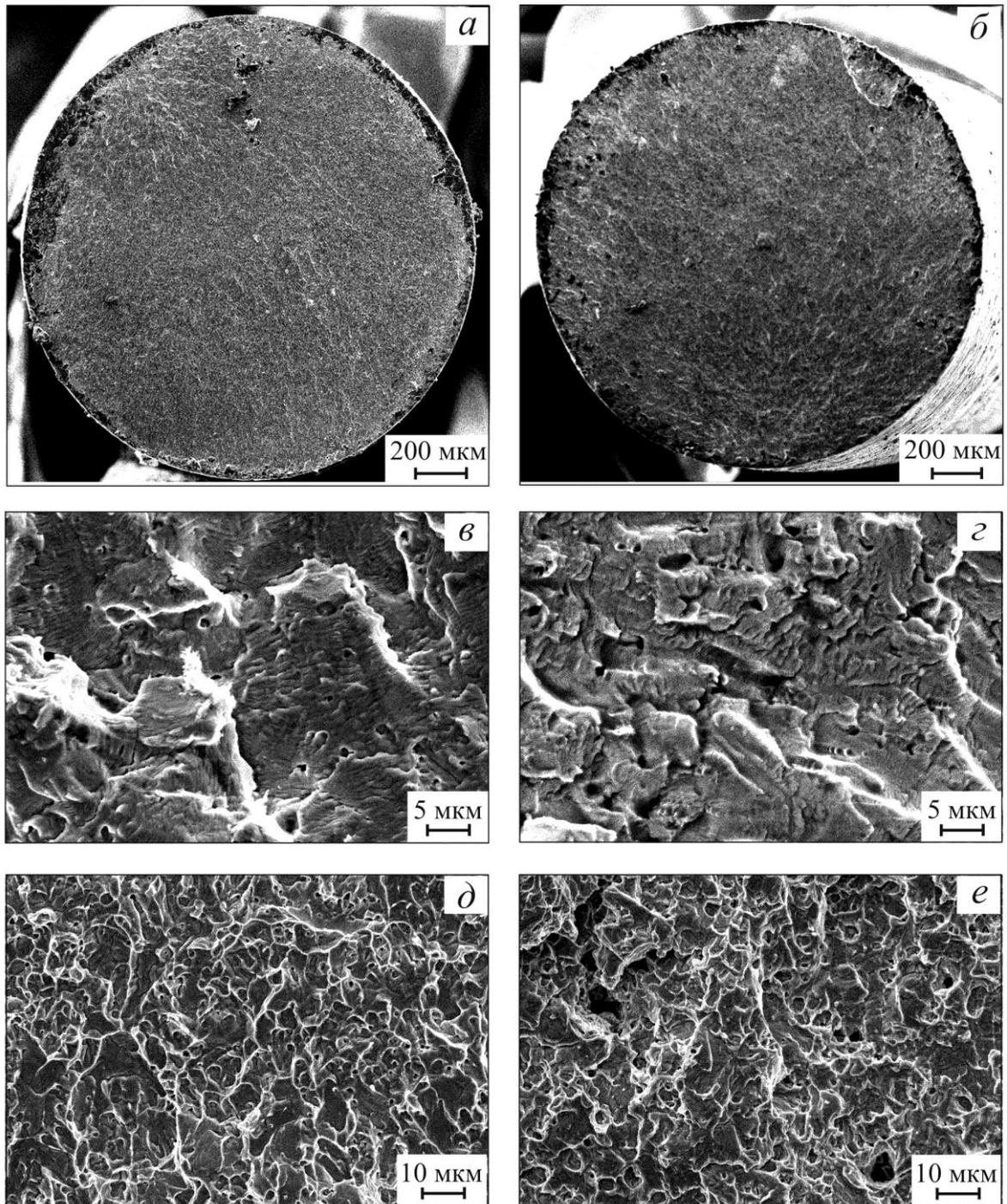


Рисунок 4.27 – Поверхность разрушения проволочных образцов из сплавов Ti – 55,7 масс. % Ni (плавка № 23) (а, в, д) и Ti – 54,7 масс. % Ni (плавка № 26) (б, з, е) после отжига 700 °С (1 час) и старения 500 °С (1 час), $\epsilon_a = 2\%$:
 а, б – общий вид; в, з – зона субкритического роста трещины; д, е – зона долома.

Таким образом, на уровень деформационной долговечности сплавов на основе никелида титана существенное влияние оказывает соотношение напряжений мартенситного сдвига и напряжений скольжения. Чем ниже первые и выше вторые, тем лучше усталостные свойства сплава. Это соотношение определяется химическим составом сплава, его структурой, а так же разностью между характеристическими температурами МП и температурой испытания. Наиболее высокими усталостными свойствами будут обладать сплавы, у которых переход от мартенситного механизма формоизменения к смешанному (МП + скольжение) происходит при больших степенях деформации. Проще всего этого достичь, если характеристические температуры МП лежат как можно ближе к температуре испытания.

Усталостная долговечность сплавов с повышенным и с пониженным содержанием кислорода, по существу, одинакова. Количество, морфология и размер частиц фазы Ti_2Ni (Ti_4Ni_2O), обнаруженной в деформированных полуфабрикатах, не оказывают существенного влияния на долговечность сплавов, хотя их роль в зарождении усталостных микротрещин вблизи поверхностных слоев образца очевидна. По-видимому, наличие частиц Ti_2Ni (Ti_4Ni_2O) влияет на разброс усталостных свойств, но не на средний уровень долговечности, который зависит от отношения $\sigma_m / \sigma_{кр1}$. Кроме того, логично предполагать, что в сплавах с литой структурой, в которой фаза Ti_2Ni (Ti_4Ni_2O) имеет грубую дендритную морфологию, усталостные свойства должны резко ухудшаться.

Следует отметить, что изменение отношения между напряжениями мартенситного сдвига (σ_m) и напряжениями скольжения ($\sigma_{кр1}$) в зависимости от химического состава, структуры и условий испытания сплавов позволяет лишь качественно спрогнозировать их циклическую долговечность. Однако, для практических расчетов необходимы методы количественной оценки влияния структуры на усталостные свойства.

Главным признаком того, что в сплаве были достигнуты критические напряжения скольжения ($\sigma_{кр1}$ или $\sigma_{кр}^{0,2}$), является появление невосстановленной деформации. Совершенно очевидно, что образование и движение дислокационных петель в матрице сплава происходит и при более низких напряжениях. При этом имеющиеся дислокации могут взаимодействовать с другими элементами структуры

сплавов (например, с межфазными и двойниковыми границами, дефектами кристаллического строения, дисперсными частицами и т.д.) и таким образом влиять на их функциональные свойства, в том числе усталостные. Однако при напряжениях ниже $\sigma_{кр1}$ ($\sigma_{кр}^{0,2}$) подобная дислокационная активность не приводит к изменению формы образцов в макромасштабе и поэтому ее очень сложно изучать и контролировать. С этой точки зрения критические напряжения и деформации являются очень удобным инструментом, позволяющим оценивать влияние процессов скольжения на свойства сплавов.

Проведенные измерения критической деформации $\varepsilon_{кр}^{0,2}$ на исследуемых образцах, и сравнение полученных значений с их усталостными свойствами показали, что чем выше критические деформации, тем больше должно быть сопротивление усталостному разрушению и больше циклическая долговечность при той же амплитуде деформаций. Более того, как оказалось, можно установить математическую связь между критической деформацией и циклической долговечностью сплава. Для установления такой зависимости удобно использовать степенную функцию, подобную по своей структуре уравнению Коффина-Мэнсона [163], описывающему поведение материала при малоцикловых испытаниях по жесткой схеме:

$$N^{\beta} \cdot \Delta\varepsilon_p = C, \quad (4.11)$$

где N – циклическая долговечность; $\Delta\varepsilon_p$ – размах (амплитуда) пластической деформации; C и β – постоянные коэффициенты, зависящие от материала образцов и условий эксперимента.

Предположим, что циклическая долговечность материала зависит от амплитуды деформации (ε_a) и описывается уравнением вида:

$$N = C \cdot \left(\frac{1}{\varepsilon_a}\right)^{\beta}, \quad (4.12)$$

где C и β – постоянные коэффициенты, численно отличающиеся от коэффициентов в уравнении (4.11).

Математическая обработка результатов усталостных испытаний сплавов на основе никелида титана с использованием уравнения (4.12) показала, что циклическая деформация образцов изменяется прямо пропорционально от величины критической степени деформации и описывается уравнением:

$$N = \varepsilon_{кр}^{0,2} \cdot \left(\frac{1}{\varepsilon_a}\right)^\beta. \quad (4.13)$$

где ε_a – амплитуда деформации в цикле, $\varepsilon_{кр}^{0,2}$ – критическая деформация, β – коэффициент, зависящий от преобладающего в материале механизма деформации, а также от микроструктуры и субструктуры сплава (таблица 4.5).

Таблица 4.5. – Критические деформации $\varepsilon_{кр}^{0,2}$ и параметр β для сплавов на основе никелида титана.

№	Режим обработки	Критическая деформация $\varepsilon_{кр}^{0,2}$	Коэффициент β	Преобладающий механизм деформации
Сплав Ti – 55,7 масс. % Ni (плавка № 28, ГРЭ+ВДП)				
1	Без обработки	0,04	2,7	Смешанный (МП + скольжение)
2	Отжиг 500 °С, 1 час	0,07	3,0	Мартенситное превращение под напряжением
3	Отжиг 700 °С, 1 час	0,03	2,8	Смешанный (МП + скольжение)
4	Отжиг 700 °С + старение 450 °С	0,07	2,9	Мартенситное превращение под напряжением
5	Отжиг 700 °С + старение 500 °С	0,06	3,0	Мартенситное превращение под напряжением
Сплав Ti – 55,7 масс. % Ni (плавка № 23, ВИП)				
6	Отжиг 700 °С, 1 час	0,025	2,6	Смешанный (МП + скольжение)
7	Отжиг 700 °С + старение 500 °С	0,05	3,0	Мартенситное превращение под напряжением
Сплав Ti – 54,7 масс. % Ni (плавка № 26, ГРЭ+ВДП)				
8	Отжиг 700 °С, 1 час	0,03	3,0	Мартенситное превращение под напряжением
9	Отжиг 700 °С + старение 500 °С	0,055	3,2	Переориентация пластин мартенсита двойникованием
Сплав Ti – 54,7 масс. % Ni (плавка № 31, ВДПНЭ)				
10	Отжиг 700 °С, 1 час	0,05	3,2	Переориентация пластин мартенсита двойникованием

На диаграммах усталости, приведенных на рисунках 4.20, 4.25 и 4.26, кроме экспериментальных точек показаны кривые Веллера, построенные путем аппроксимации степенной функции, соответствующей уравнению (4.12), методом наименьших квадратов (сплошные линии). Для сравнения на рис. 4.28 приведены кривые усталости, рассчитанные с помощью формулы (4.13) и данных, приведенных в таблице 4.5. Как показано на рис. 4.28, результаты расчета дают очень хорошее совпадение с экспериментальными данными.

Таким образом, выражение (4.13) позволяет прогнозировать усталостные свойства материала по результатам статических испытаний образцов на изгиб. Для приблизительной оценки усталостных свойств можно использовать следующие значения коэффициента β : для материалов, подвергающихся циклической деформации в мартенситном состоянии $\beta = 3,2$; для сплавов с высокими сверхупругими свойствами $\beta = 3,0$; для сплавов с низкими сверхупругими свойствами, когда преобладает смешанный механизм деформации, $\beta = 2,6 \div 2,8$ (чем больше вклад механизмов скольжения в общую деформацию, тем меньше коэффициент β).

Отметим, что сплав Ti – 55,7 масс. % Ni (плавка № 28) после старения при 450 °С проявляет сверхупругость, но в этом случае коэффициент β равен не 3,0, а 2,9 (см. табл. 4.5). Возможно, это связано с тем, что мартенситное превращение в B2-фазе, содержащей большое количество дисперсных частиц Ti_3Ni_4 , протекает при более высоких напряжениях, что создает благоприятные условия для образования дислокаций на межфазных границах B2/B19' и способствует более скорому зарождению там усталостных микротрещин.

На некоторых диаграммах усталости (см. рис. 4.28) наблюдается заметное отклонение циклической долговечности от расчетных кривых Веллера в меньшую сторону (влево) при амплитудах деформации $\varepsilon_a > 4 \div 5$ %. Обычно это наблюдается в тех случаях, когда матрица сплава разупрочнена. В таком состоянии при относительно не высоких амплитудах деформации основным механизмом формоизменения является мартенситное превращение под напряжением. Поэтому при построении теоретической кривой Веллера в расчетах необходимо использовать коэффициент $\beta = 3,0$. Однако, с увеличением амплитуды

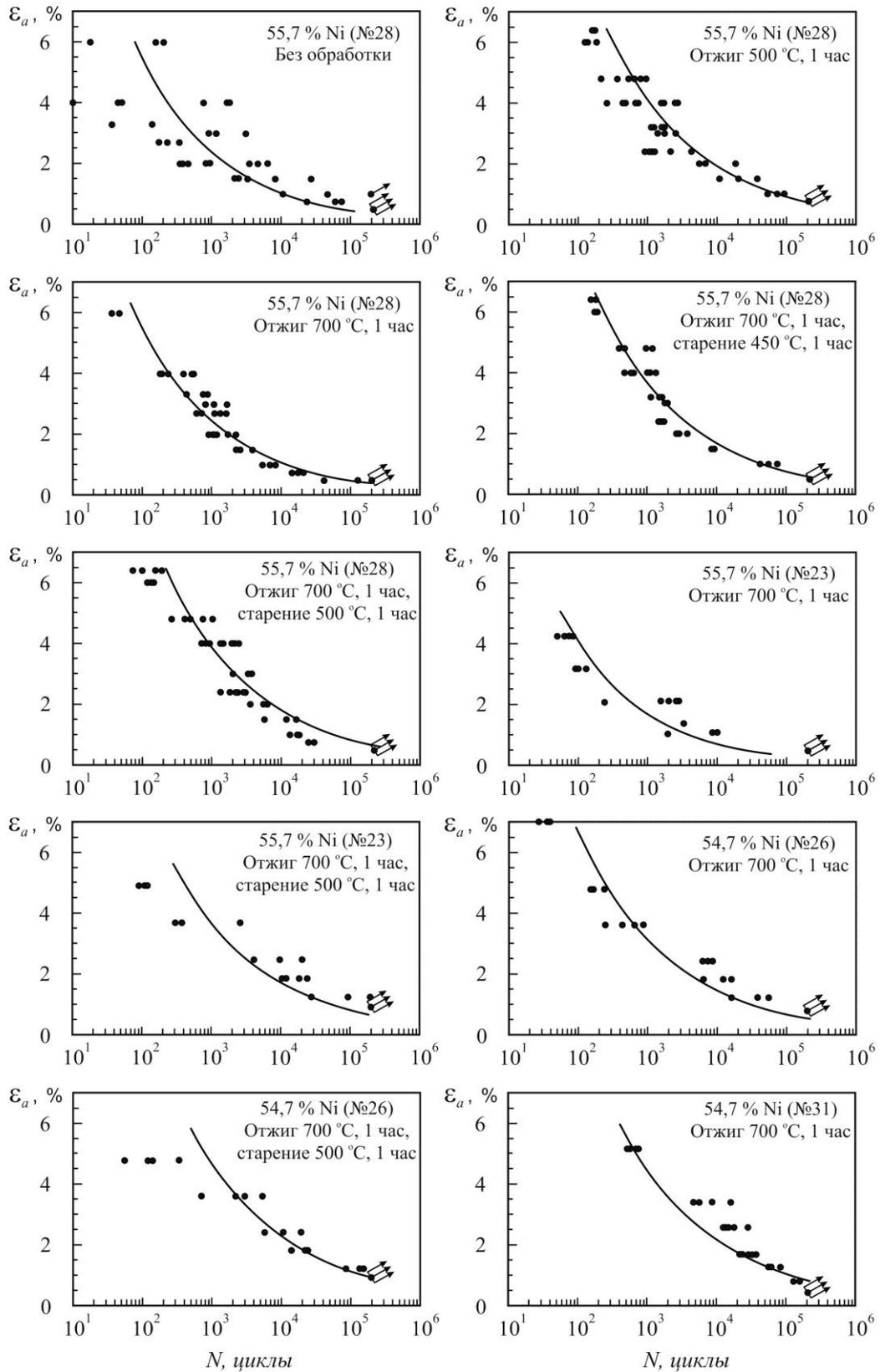


Рисунок 4.28 – Результаты усталостных испытаний сплавов на основе никелида титана и теоретические кривые усталости (сплошные линии), построенные с помощью уравнения (4.13).

деформации, в разупрочненной матрице начинает проявлять себя скольжение, и формоизменение материала начинает проходить по смешанному механизму, для которого характерны более низкие значения коэффициента β . Переход механизма деформации от мартенситного к смешанному и приводит к снижению циклической долговечности.

В том случае, если мартенситное превращение и двойникование полностью замещаются механизмами скольжения, то коэффициент β должен быть еще ниже. С учетом того, что и критическая деформация в этом случае тоже будет существенно меньше, то циклическая долговечность такого материала должна уменьшиться на порядки [139, 140], что и происходит, если сравнивать свойства сплавов на основе никелида титана с традиционными конструкционными материалами (рис. 4.29).

На рис. 4.30 представлены результаты испытаний на высокоцикловую усталость методом изгиба с вращением отожженных проволочных образцов ($\varnothing 1,0$ мм) из сплава Ti – 55,0 масс. % Ni (плавка № 36, ВИП) при температуре 21 ± 1 °С. После рекристаллизационного отжига при 700 °С (1 час) образцы этого сплава демонстрируют при нормальной температуре сверхупругое поведение ($A_n^B = 10 \pm 1$ °С, $A_k^B = 15 \pm 1$ °С, $\varepsilon_{кр}^{0,2} = 5,5 \pm 0,5$ %, $\beta = 3,0$).

В области высокоциклового усталости при $0,2 \leq \varepsilon_a \leq 0,5$ % образцы подвергаются циклическому нагружению в упругой области диаграммы деформации (см. рис. 4.30, а). В процессе циклического нагружения, из-за неоднородности структуры, в локальных микрообъемах возможно зарождение и движение дислокационных петель в В2-матрице, а также зарождение и исчезновение пластин мартенситной фазы, что в конечном итоге приводит к накоплению дефектов в структуре, появлению и росту усталостных микротрещин. При этом циклическая долговечность образцов лежит в интервале от нескольких сотен тысяч до нескольких миллионов циклов нагружения.

По-видимому, циклическая долговечность образцов при малых амплитудах деформации (от 0,2 до 1,0 %) определяются взаимным влиянием друг на друга процессов дислокационной активности и мартенситного превращения. С одной стороны, образование дислокационных скоплений при циклической деформации

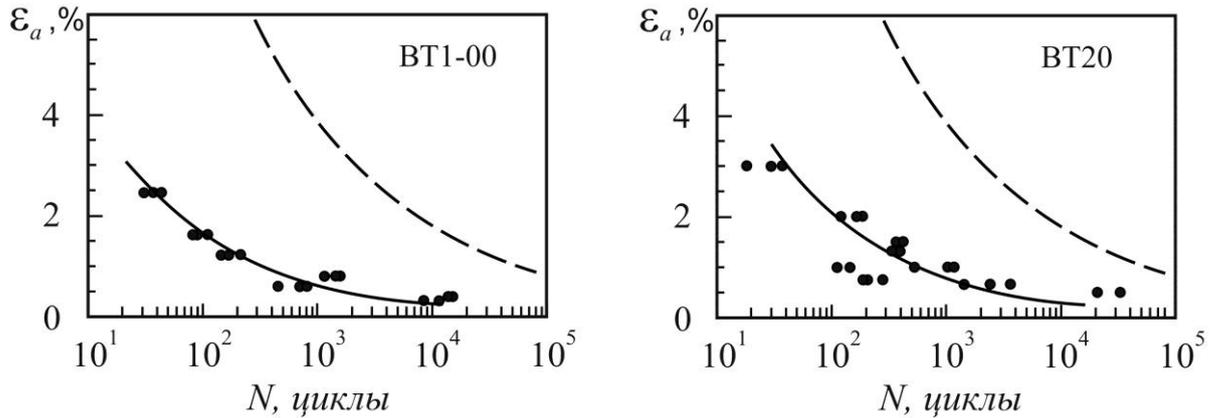


Рисунок 4.29 – Результаты малоцикловых усталостных испытаний проволоки из сплавов BT1-00 и BT20. Пунктирная линия соответствует кривой усталости сплава Ti – 55,7 масс. % Ni (плавка № 28) после отжига при 700 °С и старения при 500 °С.

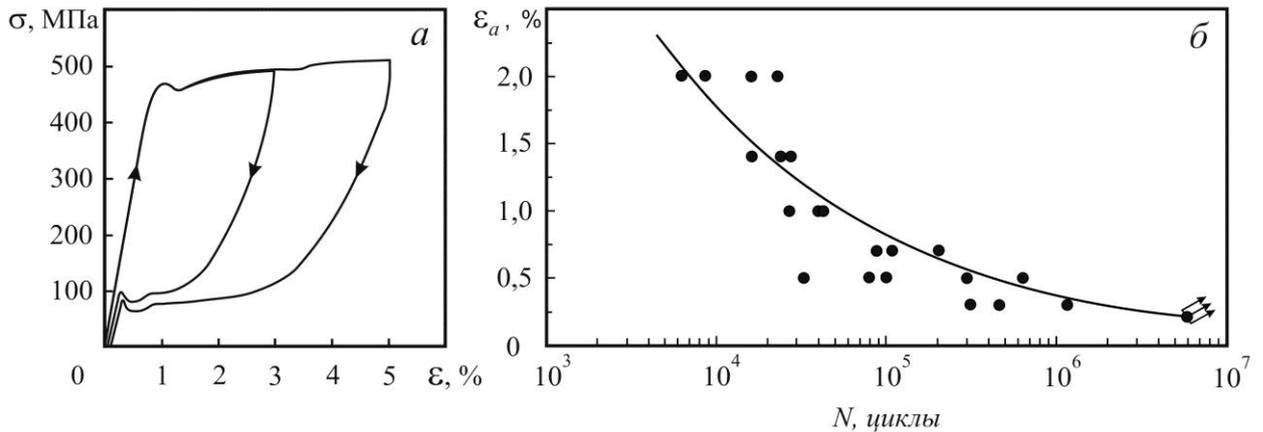


Рисунок 4.30 – Результаты испытаний на изгиб (а) и усталостных испытаний (б) проволочных образцов ($\varnothing 1,0 \text{ мм}$) из сплава Ti – 55,0 масс. % Ni (плавка № 36, ВИП) после отжига при 700 °С (1 час)..

образцов в упругой области диаграммы деформации способствует зарождению мартенсита напряжения. С другой стороны, развитие мартенситного превращения и циклическое движение межфазных и двойниковых границ приводит к образованию новых дислокационных петель и увеличению плотности дислокаций в матрице сплава. Суммарное действие этих механизмов приводит к зарождению и росту усталостных микротрещин, приводящих к разрушению образца.

С увеличением амплитуды деформации интенсивность этих процессов возрастает, что приводит к закономерному снижению долговечности образцов.

При амплитудах деформации более 1,0 % усталостные свойства материала определяются соотношением вклада механизмов дислокационного скольжения и мартенситного превращения и двойникования в суммарное формоизменение образца. Поэтому циклическая долговечность и предел ограниченной выносливости сплава могут быть спрогнозированы по уровню критических напряжений и деформаций ($\sigma_{кр}^{0,2}$ и $\varepsilon_{кр}^{0,2}$). Поскольку при амплитудах менее 1,0 % долговечность образцов определяется интенсивностью дислокационной активности в сплаве, то, по-видимому, она не так однозначно связана с характеристиками $\sigma_{кр}^{0,2}$ и $\varepsilon_{кр}^{0,2}$. Тем не менее, как следует из результатов испытаний, показанных на рис. 4.30, с помощью выражения (4.13) можно прогнозировать не только малоцикловую, но и высокоцикловую долговечность сплавов.

4.7. Заключение по главе 4

Согласно проведенным исследованиям можно определить основные факторы, влияющие на механизмы деформации, функциональные и усталостные свойства сплавов на основе никелида титана. Наиболее важными характеристиками, которые определяет максимальный уровень реактивных напряжений, удельной работы восстановления формы и циклической долговечности, являются критические напряжения и деформации ($\sigma_{кр}^{0,2}$, $\varepsilon_{кр}^{0,2}$), вызывающие скольжение. Для обеспечения наилучшего сочетания характеристик работоспособности (σ_r , a_B , ε_{-1}) изделий с ЭЗФ следует правильно выбирать химический состав и структуру сплава, которые позволяют достичь максимальных значений $\sigma_{кр}^{0,2}$ и $\varepsilon_{кр}^{0,2}$.

Наиболее высокий уровень реактивных напряжений (σ_r) и удельной работы восстановления формы (a_B) достигается в сплавах с полигонизованной или рекристаллизованной структурой при твердорастворном и/или дисперсионном упрочнении матрицы. Такую структуру можно сформировать, если сплав содержит избыточное (по сравнению со стехиометрическим составом) количество никеля

или повышенное содержание примеси кислорода, способствующего образованию фазы Ti_2Ni ($Ti_4Ni_2O_x$). При этом метод получения слитка и технология обработки полуфабрикатов сплава давлением должны выбираться таким образом, чтобы морфология и размер частиц Ti_2Ni ($Ti_4Ni_2O_x$) не приводили к снижению прочностных (статических и циклических) свойств материала.

Можно утверждать, что имеющаяся в последние десятилетия тенденция развития металлургических технологий, направленных на снижение концентрации примеси кислорода в сплавах на основе никелида титана (таблица 4.6) не всегда оправдана. С точки зрения эксплуатационных свойств, кислород и связанная с ним фаза Ti_2Ni ($Ti_4Ni_2O_x$) не всегда являются негативным фактором. Если частицы Ti_2Ni ($Ti_4Ni_2O_x$) имеют равноосную форму, небольшие размеры (не более 40 мкм) и равномерно распределены по объему, то они не ухудшают функциональные свойства сплава. Кроме того, их присутствие в структуре смещает содержание никеля в матрице сплава в область более высоких концентраций, что дает возможность использования твердорастворного и дисперсионного (при старении пересыщенной никелем матрицы) упрочнения в сплавах с относительно невысоким номинальным содержанием никеля.

Таблица 4.6 – Требования к химическому составу сплавов на основе никелида титана.

№	Нормативный документ	Химический состав, % по массе						Максимальный размер частиц $Ti_4Ni_2O_x$ и TiC , мкм
		Ni	O	N	C	H	Сумма прочих	
			не более					
1	ТУ I-809-394-84	53,5÷56,5	0,2	0,05	0,1	0,013	0,95	–
2	ASTM F2063–00	54,5÷57,0	0,05	–	0,07	0,005	0,145	12,5
3	ASTM F2063–12	54,5÷57,0	0,05 (сумма)		0,05	0,005	0,145	39,0

Возвращаясь к функциональным характеристикам сплавов, следует отметить, что максимальный уровень реактивных напряжений и удельной работы ВФ следует ожидать в тех условиях, когда предварительная деформация материала в «охлажденном» состоянии близка, но не превышает критической ($\epsilon_{кр}^{0,2}$). При этом максимальная величина удельной работы ВФ (a_B^{max}) отвечает

противодействующим напряжениям, близким, но не превышающим, критическое напряжение ($\sigma_{кр}^{0,2}$), а максимальный уровень реактивных напряжений (σ_r) не может превышать величины $\sigma_{кр}^{0,2}$.

В сверхупругом состоянии в сплавах с полигонизованной или рекристаллизованной структурой, характеризующейся малым количеством дефектов кристаллического строения в В2-фазе, зарождение и рост кристаллов мартенсита под действием внешних напряжений при температурах, близких к A_K , происходит относительно легко. Поэтому накопление деформации по мартенситному механизму будет осуществляться при достаточно низких напряжениях мартенситного сдвига в условиях, когда пластины мартенсита будут расти в наиболее благоприятных кристаллографических направлениях.

Во время деформации при статическом нагружении, в результате движения межфазных границ В2/В19', будут возникать новые дислокационные петли и другие дефекты кристаллического строения, которые обуславливают рост внутренних «сил трения» (σ_f) и способствуют росту сопротивления материала процессу деформирования. Однако коэффициент сопротивления деформации (D) будет не высоким из-за относительно небольшой плотности таких дефектов. Поэтому в сплавах, богатых никелем, с сильным твердорастворным упрочнением, характеризующихся высоким уровнем напряжений скольжения в В2-фазе, к моменту достижения величины $\sigma_{кр}^{0,2}$ практически вся теоретически возможная обратимая деформация (ε_L), обусловленная кристаллографией МП, будет уже реализована, что позволяет достичь высоких значений критических деформаций $\varepsilon_{кр}^{0,2}$. В сплавах с низким содержанием никеля, из-за слабого твердорастворного упрочнения, скольжение начинается раньше, чем будет полностью исчерпана деформация, кристаллографически реализуемая при МП. Поэтому величина $\varepsilon_{кр}^{0,2}$ будет ниже.

При циклическом нагружении сплава с амплитудой деформации (ε_a), меньшей $\varepsilon_{кр}^{0,2}$, в результате протекания прямого и обратного МП неизбежно будет происходить накопление в матрице сплава дефектов кристаллического строения, в первую очередь – дислокаций. Однако скорость увеличения плотности таких дефектов относительно не велика. Поэтому этап зарождения усталостных микротрещин на межфазных и двойниковых границах является длительным и

зависит только от амплитуды ε_a и уровня напряжений МП. При циклическом нагружении в условиях, когда $\varepsilon_a > \varepsilon_{кр}^{0,2}$, долговечность резко снижается.

Выделившиеся при старении дисперсные частицы интерметаллидов, с одной стороны, упрочняют В2-матрицу и затрудняют скольжение, а с другой, препятствуют движению межфазных и двойниковых границ при МП и увеличивают σ_f . Причем, чем больше объемная доля и меньше размер таких частиц, тем больше их влияние на механическое поведение сплава. Поэтому в сплавах с высоким содержанием никеля в В2-фазе напряжения мартенситного сдвига (σ_M) и критические напряжения ($\sigma_{кр}^{0,2}$) после старения при температуре 500 °С ниже, чем при 450 °С.

В целом можно выделить шесть основных структурных параметров, оказывающих влияние на критические напряжения и деформации ($\sigma_{кр}^{0,2}$, $\varepsilon_{кр}^{0,2}$). Эти параметры приведены в таблице 4.7.

Таблица 4.7 – Параметры структуры, влияющие на критические напряжения и деформации ($\sigma_{кр}^{0,2}$, $\varepsilon_{кр}^{0,2}$).

№	Параметр структуры	Показатель параметра		
		<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>
I	Количество Ni в В2-фазе	Большое, более 52,9 ат.% Ni (58,0 масс. % Ni)	Среднее	Малое, менее 51,7 ат. % Ni (56,8 масс. % Ni)
II	Структура В2-матрицы	Деформированная (наклепанная)	Полигонизованная	Рекристаллизованная
III	Размер В2-зерна	Мелкое (менее 5 мкм)	Среднее	Крупное (более 50 мкм)
IV	Объемная доля фаз Ti ₂ Ni, Ti ₄ Ni ₂ O _x , TiC	Высокая (15÷25 %)	Средняя (5÷15 %)	Низкая (менее 5 %)
V	Размер частиц интерметаллидных фаз, богатых никелем Ti _x Ni _y (например, Ti ₃ Ni ₄)	Мелкие частицы (менее 0,1 мкм) с когерентной межфазной границей	Смешанная (бимодальная) структура	Крупные частицы (более 0,1 мкм) с некогерентной межфазной границей
VI	Объемная доля фаз, богатых никелем Ti _x Ni _y	Высокая (более 20 %)	Средняя (5÷20 %)	Низкая (менее 5 %)

Любую структуру сплавов на основе никелида титана (за исключением литой структуры) можно описать с помощью этих шести параметров. Очевидно, что показатели параметров структуры «*a*» должны способствовать росту $\sigma_{кр}^{0,2}$, а показатели «*c*» – уменьшению. Если при описании структуры сплава используется наибольшее количество показателей параметров «*a*», то критические напряжения будут иметь наиболее высокие значения, т.к. в этом случае скольжение будет наиболее затруднено вследствие высокой дефектности структуры. Если при описании структуры используется наибольшее количество показателей параметров «*c*», то такая структура будет иметь минимальную величину $\sigma_{кр}^{0,2}$ из-за сильного разупрочнения матрицы сплава и облегчения процессов скольжения.

Влияние параметров структуры на критические деформации $\varepsilon_{кр}^{0,2}$ более сложное, т.к. они зависят как от разницы между температурой испытаний и температурами МП, так и от уровня напряжений МП, изменяющегося по мере развития деформации. Общий характер влияния показателей (*a*, *b*, *c*) параметров структуры (I-VI) на напряжения мартенситного сдвига (σ_m) и коэффициент сопротивления деформации (*D*) в целом такой же, как и на $\sigma_{кр}^{0,2}$. Поэтому вид температурной зависимости критических деформаций $\varepsilon_{кр}^{0,2}$ в каждом конкретном случае будет определяться отношением $\sigma_m / \sigma_{кр}^{0,2}$. Если в качестве упрощения принять, что $\sigma_{кр}^{0,2} = \text{const}$ (т.е. не зависит от параметров структуры) и разность температур $A_K - T_{\text{деф}} = \text{const}$, то чем больше показателей «*c*» характеризуют данную структуру, тем выше должна быть величина $\varepsilon_{кр}^{0,2}$.

В целом можно утверждать, что наилучшее сочетание всех функциональных свойств ($\sigma_{кр}^{0,2}$, $\varepsilon_{кр}^{0,2}$, σ_r , a_B , ε_{-1}) можно ожидать в тех случаях, когда преобладающими показателями параметров структуры будут показатели «*b*». Однако в зависимости от конкретного назначения изделий из сплавов на основе никелида титана, требующего «специализации» функциональных характеристик, в качестве оптимальных могут быть выбраны и иные параметры структуры. Установленные закономерности влияния структуры на уровень функциональных свойств сплавов на основе никелида титана позволяют разрабатывать технологии производства, обеспечивающие заданные характеристики работоспособности изделий с ЭЗФ.

Глава 5. МЕТОДЫ УПРАВЛЕНИЯ ХАРАКТЕРИСТИКАМИ РАБОТОСПОСОБНОСТИ МЕДИЦИНСКИХ ИЗДЕЛИЙ ИЗ СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ НИКЕЛИДА ТИТАНА

5.1. Введение к главе 5

Многолетний опыт использования в медицине аустенитных нержавеющей сталей, сплавов на основе хрома, кобальта и др. в качестве материалов для имплантатов, применяемых при лечении травм и заболеваний опорно-двигательной системы человека, выявил ряд их серьезных недостатков. К их числу относятся низкая биомеханическая (а в ряде случаев и биохимическая) совместимость этих материалов с тканями организма, а также сложность и громоздкость имплантируемых конструкций. Сплавы на основе никелида титана позволяют создавать конструкции имплантатов не только лишенные этих недостатков, но и обладающие принципиально новыми функциональными возможностями. Так, сверхупругое поведение этих сплавов во многом подобно механическому поведению биологических тканей, что позволяет изготавливать из них механически совместимые имплантаты [164]. Кроме того, такие изделия в охлажденном состоянии могут быть легко деформированы для придания им удобной для имплантации формы, а при последующем нагреве, восстанавливая свой первоначальный вид, они могут обеспечивать надежную фиксацию поврежденных биологических структур и создавать необходимую для успешного лечения травмы или заболевания компрессию либо дистракцию (в зависимости от назначения имплантата).

Сплавы на основе никелида титана могут применяться в медицине не только для имплантации, когда они в течение длительного времени находятся внутри живых биологических структур, но и при изготовлении медицинских инструментов (например, для стоматологии) когда происходит кратковременный контакт с биологическими поверхностями [165-167]. В общем случае эти изделия должны обладать высокими прочностными свойствами, хорошей износостойкостью и способностью работать в условиях длительной циклической знакопеременной деформации. Помимо высокого уровня механических свойств имплантаты из

никелида титана характеризуются высокой химической (сопротивление ухудшению свойств в биологической среде, сопротивление разложению, растворению, коррозии) и биологической надежностью (биологическая совместимость, отсутствие токсичности, канцерогенности, сопротивление образованию тромбов и антигенов) [168-172].

В настоящее время предложено большое разнообразие конструкций для имплантатов из сплавов на основе никелида титана, применяемых в различных областях медицины: в ортопедии, нейрохирургии, сосудистой хирургии, стоматологии и т.п. [66, 173]. При этом ортодонтические дуги [174] и сверла для стоматологии, выполненные из сверхупругих сплавов, являются продукцией массового производства. Наиболее распространенной разновидностью имплантатов, использующих свойства ЭЗФ и СУ, являются стенты, применяемые для лечения сердечно-сосудистых заболеваний [175-177]. В то же время примеров массового использования имплантатов из сплавов на основе никелида титана, предназначенных для лечения травм и заболеваний опорно-двигательной системы, в настоящее время пока еще незначительно. Как правило, подобная клиническая практика ограничивается применением опытных конструкций имплантатов, выпущенных в виде единичных изделий или в виде небольшой опытной партии. Это обусловлено двумя основными причинами:

- во-первых, технология применения таких изделий и их работоспособность изучены недостаточно, что затрудняет их правильное и эффективное использование во врачебной практике;

- во-вторых, массовое производство имплантатов из сплавов на основе никелида титана имеет ряд технологических проблем, связанных со сложностью обеспечения всем изделиям одинаковых, регламентированных технической документацией, характеристик работоспособности.

Имплантируемые конструкции с ЭЗФ могут быть использованы для выполнения различных функций, однако всех их объединяет одно свойство: рабочей температурой для имплантатов является температура тела человека. В этой связи при выборе материала для таких конструкций важно учитывать температуры мартенситного превращения сплавов. Как правило, для обеспечения оптимальных температур МП разработчики имплантатов используют подбор сплавов с нужным

химическим составом [44, 166]. Другим хорошо известным способом управления температурными характеристиками ЭЗФ имплантируемых конструкций является термическая и/или термомеханическая обработка полуфабрикатов имплантатов [44, 178]. При этом по имеющимся литературным источникам и рекламным материалам фирм-производителей имплантатов можно предполагать, что на практике возможности термической обработки сплавов, как метод управления функциональными характеристиками изделий, не всегда используется в полной мере. Анализ литературных источников [21, 66] и рекламных материалов медицинской продукции показывает, что применяемые в клинической практике имплантаты, предлагаемые различными производителями, характеризуются довольно широким разбросом температур ВФ. При этом у большинства имплантатов температура конца ВФ (A_k^B) ниже температуры тела человека. В этом случае восстановление исходной формы происходит при нагреве материала теплом тела. В некоторых случаях температура A_k^B имплантатов может быть выше температуры тела человека. Для их установки необходимо применять дополнительный нагрев до температур выше A_k^B .

В общем, процесс изготовления имплантатов можно разделить на следующие этапы [44, 178]:

- получение слитка с заданными химическим составом и свойствами;
- обработка слитка давлением с целью получения требуемого полуфабриката (плита, лист, прутки, проволока);
- механическая обработка полуфабриката;
- термомеханическая обработка заготовки для придания изделию заданной формы;
- термическая обработка изделия с целью обеспечения регламентированных характеристик работоспособности, в том числе – температурных;
- обработка поверхности.

Для успешного внедрения новых конструкций имплантатов с памятью формы в клиническую практику необходимо осуществлять разработку конструкторской и технологической документации на эти изделия с учетом особенностей термомеханического поведения сплава, определяющих весь комплекс функциональных характеристик (температурных, деформационных и

силовых) имплантатов. А для этого, в свою очередь, необходима разработка методик определения и контроля характеристик работоспособности и надежности имплантатов. Более того, правильный выбор характеристик работоспособности изделий с ЭЗФ, используемых в качестве критериев при оценке их эффективности и надежности, позволяет разработать адекватную технологию установки имплантатов (должны быть разработаны сопутствующие инструменты и принадлежности для установки имплантатов, а также методика установки и/или инструкция по эксплуатации), гарантирующую успешное лечение пациента. В этой связи разработка новых медицинских изделий должна включать в себя следующие этапы:

- выбор оптимальных характеристик работоспособности изделия и методики их измерения;
- задание уровня этих характеристик на основании медико-технических требований, предъявляемых к изделию;
- расчет геометрии изделия с учетом заданного уровня характеристик работоспособности изделия и свойств материала;
- разработка технологии изготовления изделия и управления его характеристиками путем оптимизации структуры и свойств материала.

В этой связи в настоящей главе рассмотрены технологические рекомендации по производству и испытанию имплантатов из сплавов на основе никелида титана. Результаты соответствующих исследований отражены в работах [93, 95, 179-188].

5.2. Характеристики работоспособности имплантатов для остеосинтеза из сплавов на основе никелида титана

Особенности функционального поведения имплантатов из сплавов на основе никелида титана удобно продемонстрировать на примере фиксаторов для остеосинтеза грудины, используемых после проведения операций на сердце и органах средостения. При лечении сердечно-сосудистых заболеваний используется срединная стернотомия – торакальный доступ с продольным разрезом грудины. Для закрытия грудины (остеосинтеза) обычно используют лигатуру из полимерных

материалов (мерсилен, лавсан) или металлической проволоки (технически чистый титан, нержавеющая сталь), которой обвязывают грудину в межреберьях или прошивают через отверстия в кости [189-191]. Более эффективным методом соединения грудины являются петельные фиксаторы из сплава на основе никелида титана (рис. 5.1) [192-198]. Техника их установки во время операции заключается в следующем:

- после сведения частей грудины и их фиксации с помощью зажимов подготавливаются места установки фиксаторов в межреберных пространствах;
- измеряют расстояние между внешними краями грудины (рис. 5.1, *а*) и выбирают типоразмер фиксатора так, чтобы его исходный рабочий размер L_0 был на $2 \div 5$ мм меньше размера грудины в месте установки имплантата;
- выбранный фиксатор охлаждают в ледяном стерильном физиологическом растворе с температурой $+0 \div +10$ °С в течение 30 секунд;
- охлажденный фиксатор помещают в зажим-деформатор и разводят петлю фиксатора (рис. 5.1, *б*) для того, чтобы увеличить его рабочий размер на величину $\Delta L = 8 \div 12$ мм;
- с помощью зажима-деформатора фиксатор заводится поочередно ножками за края грудины (рис. 5.1, *в*);
- фиксатор освобождают от зажима-деформатора и орошают теплым ($+45$ °С) физиологическим раствором. При этом фиксатор стремится восстановить свою исходную форму и развивает усилия компрессии, соединяя части рассеченной грудины.

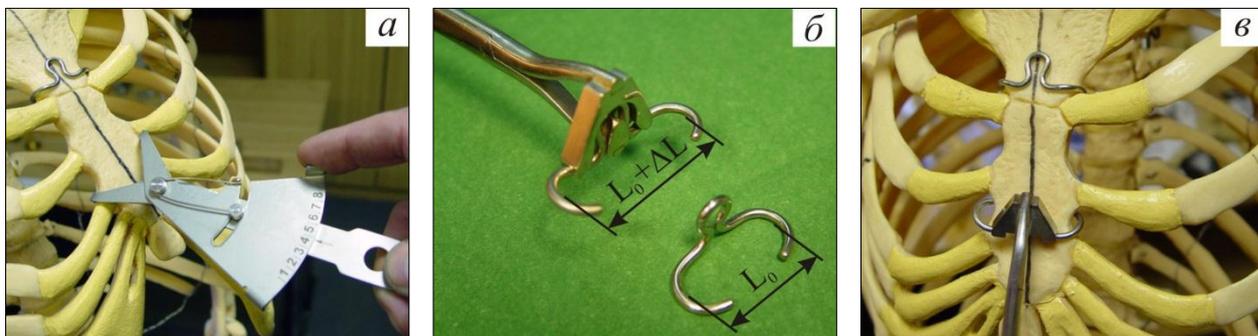


Рисунок 5.1 – Техника установки фиксаторов для остеосинтеза грудины:
а – подбор размера фиксатора, *б* – деформация охлажденных фиксаторов,
в – установка фиксаторов на грудину.

Обычно во время операции на грудину устанавливают 3 ÷ 5 фиксатора с разным рабочим размером.

Для обеспечения возможности выполнения указанной техники установки, фиксаторам с помощью термической обработки обеспечиваются следующие температурные характеристики ЭЗФ: температура деформации в охлажденном состоянии $T_{\text{деф}} = +5 \div +10$ °С; температуры начала и конца восстановления формы $A_{\text{н}}^{\text{В}} = +23 \div +27$ °С и $A_{\text{к}}^{\text{В}} = +34 \div +36$ °С. Выбор таких температурных характеристик обусловлен тем, что температура воздуха в операционном помещении поддерживается постоянной и равна 23 °С. Поэтому, чтобы во время операции деформированный в охлажденном состоянии фиксатор не восстановил свою форму преждевременно, температура начала ВФ ($A_{\text{н}}^{\text{В}}$) имплантата не должна быть ниже 23 °С. Поскольку рабочей температурой имплантатов является температура тела человека, то температура конца обратного мартенситного превращения ($A_{\text{к}}$) не должна превышать 35 ÷ 36 °С.

С точки зрения эксплуатационных свойств, температуры ВФ ($A_{\text{н}}^{\text{В}}$ и $A_{\text{к}}^{\text{В}}$) являются более важными характеристиками, чем характеристические температуры МП ($A_{\text{н}}$ и $A_{\text{к}}$). Кроме того измерять температуры МП (например, методом ДСК или методом измерения электросопротивления) на готовом изделии без нанесения ему повреждений значительно сложнее, чем на образцах, вырезанных из полуфабрикатов сплавов. При этом следует учитывать, что фактические значения температур $A_{\text{н}}^{\text{В}}$ и $A_{\text{к}}^{\text{В}}$ зависят не только от структуры сплава, но и от условий испытаний, а также от геометрических особенностей испытываемой конструкции. Поскольку разные участки изделий сложной формы могут подвергаться различным технологическим воздействиям (температура и длительность нагрева, степень деформации во время придания заданной формы и т.д.), то температурный интервал ВФ в них может различаться. Поэтому, при контроле температурных характеристик, имплантаты следует деформировать так, чтобы схема и степень деформации соответствовала условиям, при которых их устанавливают во время эксплуатации.

На рис. 5.2, а приведена типичная зависимость изменения рабочего размера фиксатора ($\Delta L = L - L_0$, где L – это размер фиксатора при температуре t) при нагреве в свободном состоянии после его предварительной деформации при 10 °С

на величину $\Delta L = 15$ мм (основной деформации подвергается рабочий элемент конструкции, выполненный в форме петли). Кривую восстановления формы имплантата, показанную на рис. 5.2, *а*, можно разбить на два участка. На первом этапе процесс восстановления формы с ростом температуры развивается медленно. При нагреве фиксатора выше некоторой критической температуры, скорость восстановления формы резко возрастает. Эту температуру можно достаточно точно определить методом касательных, и именно ее следует рассматривать как температуру начала ВФ (A_H^B), т.к. нагрев имплантата до этой температуры позволяет восстановить ему не более 10÷25 % от накопленной при 10 °С деформации ΔL .

На рисунке 5.2, *б* приведены зависимости температур начала (A_H^B) и конца (A_K^B) ВФ и невосстановленной деформации ($\Delta L_{нв}$) от величины предварительной деформации имплантата при температуре 10 °С. Увеличение ΔL приводит к росту температур ВФ и интервала между ними ($A_H^B - A_K^B$). Наиболее широкий интервал между температурами ВФ наблюдается после достижения предельной величины ΔL , при превышении которой появляется невосстановленная деформация $\Delta L_{нв}$.

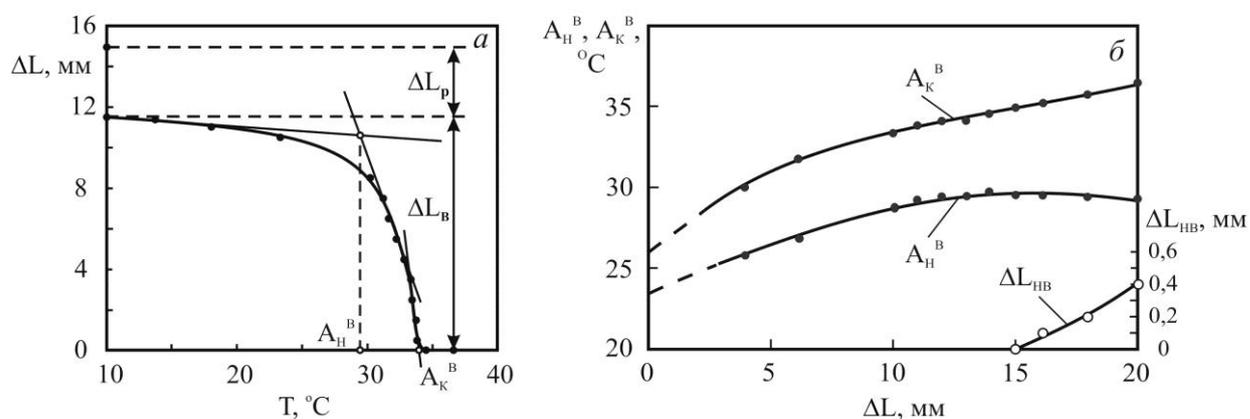


Рисунок 5.2 – Температурные характеристики петельного фиксатора из сплава Ti – 55,7 масс. % Ni (плавка №28) с исходным рабочим размером $L_0 = 32,5$ мм:

а – изменение рабочего размера фиксатора (ΔL) после его деформации при 10 °С на $\Delta L = 15$ мм и нагреве в свободном состоянии (ΔL_p и ΔL_B – механически обратимая при разгрузке и восстановленная деформация, соответственно);

б – влияние предварительной деформации (ΔL) на температуры восстановления формы и невосстановленную деформацию ($\Delta L_{нв}$).

Поскольку температуры ВФ (A_n^B и A_k^B) изменяются в зависимости от предварительной деформации, то при контроле температурных характеристик ЭЗФ образцы исследуемых сплавов и готовые изделия следует подвергать деформации в охлажденном состоянии так, чтобы полная деформация (ϵ_n), возникающая в материале, лежала в интервале от $0,5 \cdot \epsilon_{кр}^{0,2}$ до $0,9 \cdot \epsilon_{кр}^{0,2}$. В этом случае измеренные температурные характеристики будут наиболее полно отвечать эксплуатационным условиям. Следует отметить, что согласно стандарту ASTM F2082/F2082M – 16 при определении температурных характеристик методом ИСВ образцы рекомендуется деформировать на $2 \div 2,5$ %. Однако в этом случае полученные значения A_n^B и A_k^B могут быть заниженными и не отвечать реальным условиям эксплуатации изделий.

Для изучения термомеханического поведения фиксаторов, их подвергают деформации путем увеличения расстояния L_0 между его крючками, предназначенными для обхвата краев грудины, на величину ΔL (рис. 5.3, а и б). При установке на рассеченную грудину, фиксатор должен развивать усилия компрессии, уровень которых зависит от условий генерации материалом имплантата реактивных напряжений (σ_r). Для измерения усилий компрессии имплантат следует продеформировать в охлажденном состоянии на величину ΔL (см. рис. 5.3, б), а затем установить расстояние между захватами устройства для измерения усилий так, чтобы оно соответствовало некоторой установочной величине $\Delta L_{уст} < \Delta L$ (рис. 5.3, в), имитирующей расстояние между краями соединяемой грудины. При уменьшении расстояния между захватами испытательного устройства часть накопленной деформации ΔL будет упруго (сверхупруго) восстановлена. Однако большая ее часть сохранится в виде остаточной деформации. Поэтому между захватом испытательной машины и нижним крючком фиксатора возникнет зазор. При последующем нагреве фиксатора до температуры 37 °С, в процессе восстановления исходной формы, этот зазор будет выбран (рис. 5.3, г), а затем фиксатор начнет развивать усилия компрессии ($P_{уст}$), уровень которых будет зависеть от термомеханических свойств сплава и жесткости противодействия испытательного устройства.

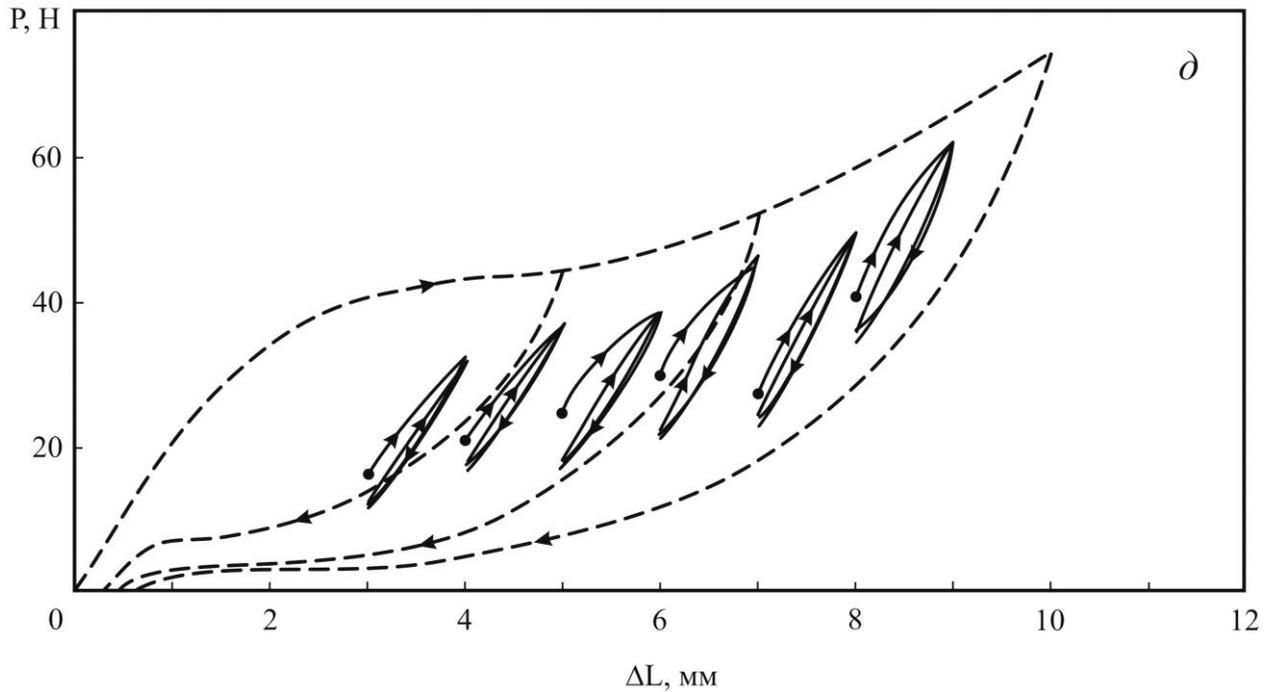
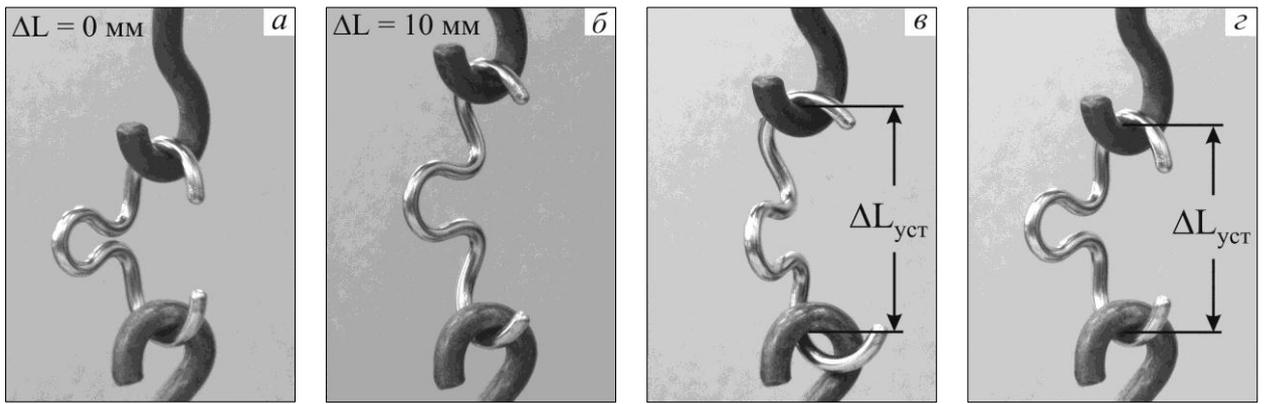


Рисунок 5.3 – Схема установки петельных фиксаторов в захваты испытательного устройства для измерения усилий компрессии (*a – z*) и механическое поведение петельных фиксаторов при 37 °С (*д*). Рабочий размер фиксатора $L_0 = 22,5$ мм, жесткость испытательного устройства 2000 Н/мм. Испытания проводили в баке термостата, заполненном дистиллированной водой, со скоростью нагружения 2 мм/мин. На рисунке (*д*) символом • обозначено развиваемое усилие $P_{уст}$ при соответствующем размере $\Delta L_{уст}$.

В качестве примера на рис. 5.3, *д* приведены результаты измерения усилий компрессии после деформации имплантатов растяжением при 10 °С на $\Delta L = 8 \div 10$ мм и нагрева до температуры 37 °С в приспособлении для нагружения. Перед нагревом захваты приспособления устанавливали так, чтобы величина $\Delta L_{уст}$ была равна от 3 до 8 мм. С ростом установочного размера $\Delta L_{уст}$ уровень развиваемых усилий $P_{уст}$ (на рисунке он обозначен символом •) также

увеличивается. Многократно повторенные испытания, проведенные на фиксаторах различных типоразмеров из сплавов с разным химическим составом, показали, что усилия, развиваемые фиксаторами при нагреве, соответствуют усилиям, развиваемым имплантатом при разгрузке в сверхупругом состоянии при той же температуре испытаний в изотермических условиях, что полностью соответствует характеру генерации реактивных напряжений (σ_r) по методу испытаний №2, описанному в предыдущей главе.

После того, как при температуре 37 °С устанавливается состояние равновесия, при котором усилие ($P_{уст}$), развиваемое имплантатом, компенсируется силой противодействия, возникающей со стороны захватов испытательного устройства, фиксатор находится в сверхупругом состоянии, определяющим особенности его механического поведения при циклическом нагружении относительно величин $P_{уст}$ и $\Delta L_{уст}$. На рис. 5.3, д показаны петли гистерезиса (сплошные линии), соответствующие первому (более широкие петли) и третьему (более узкие петли) циклу нагружения при дополнительном растяжении фиксатора на 1 мм. По углу наклона полученных петель гистерезиса можно рассчитать его функциональную жесткость, которая в зависимости от величины $\Delta L_{уст}$ изменяется от 15 до 22 Н/мм. Результаты испытаний показали, что после 2 ÷ 3 циклов нагрузки-разгрузки механическое поведение имплантата стабилизируется на замкнутой петле. Ширина петли при увеличении циклической деформации возрастает, а максимальные и минимальные усилия в цикле приближаются к соответствующим значениям на кривых нагрузки – разгрузки, полученных при испытании фиксатора на растяжение при температуре 37 °С (см. пунктирные линии на рисунке).

Таким образом, работу фиксаторов с ЭЗФ на стадиях имплантирования и эксплуатации в сверхупругом состоянии можно описать с помощью диаграммы, изображенной на рис. 5.4. Диаграмма построена в координатах увеличение размера L имплантата под действием внешней нагрузки (ΔL) – усилие (P). На диаграмме указаны следующие участки кривой нагружения имплантата: I – упругая деформация, II – сверхупругая (допустимая) деформация, III – не допустимая деформация (сверхупругая деформация + деформация, обусловленная скольжением).

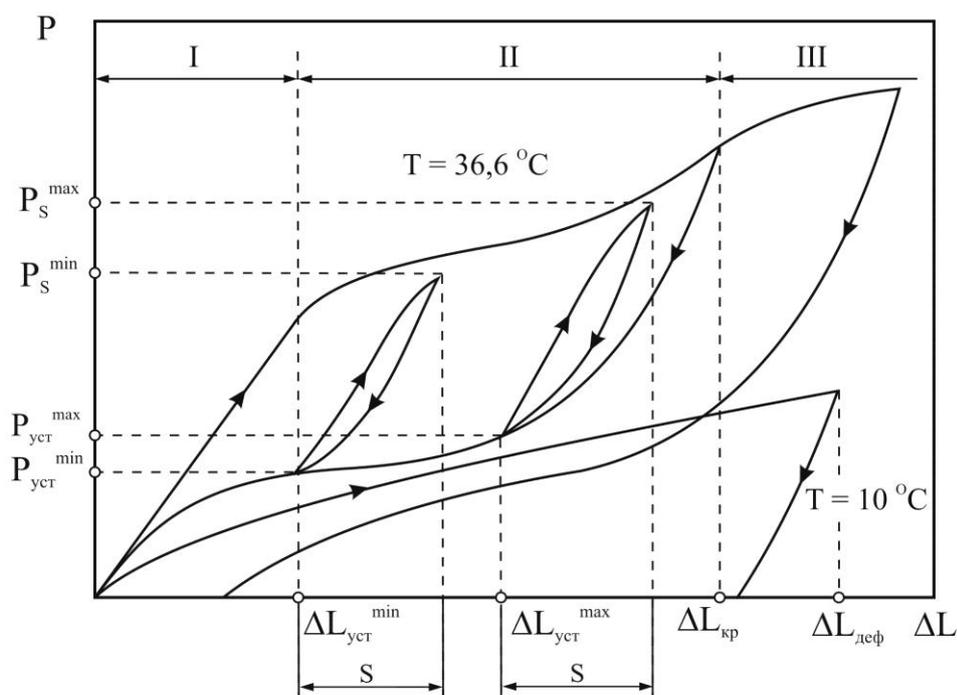


Рисунок 5.4 – Характеристики работоспособности фиксаторов для остеосинтеза с ЭЗФ из сплавов на основе никелида титана.

Растяжение фиксатора выше величины $\Delta L_{кр}$, отвечающей критической степени деформации $\varepsilon_{кр}^{0,2}$ при температуре $36,6\text{ }^{\circ}\text{C}$, приводит к появлению после разгрузки имплантата остаточной деформации.

В этой связи характеристики работоспособности имплантатов из сплавов на основе никелида титана, предназначенных для лечения травм и заболеваний опорно-двигательной системы, целесообразно разделить на три группы:

1) **температурные характеристики:**

- температура изменения (деформации) формы имплантата в охлажденном состоянии ($T_{деф}$);
- температуры начала и конца и восстановления формы (A_n^B, A_k^B);

2) **деформационные характеристики:**

- максимальная допустимая величина деформации $\Delta L_{деф}$ (максимальный рабочий ход) имплантата при температуре $T_{деф}$, гарантирующая полное восстановление исходной формы при реализации ЭЗФ (эта величина должна определяться при помощи расчета с использованием температурной зависимости критической степени деформации $\varepsilon_{кр}^{0,2}$ и поэтому при заданной температуре $T_{деф}$ может быть также обозначена, как $\Delta L_{кр}$);

- минимальное и максимальное значения установочной величины $\Delta L_{уст}$, равной разности: $\Delta L_{уст} = L_{уст} - L$, где $L_{уст}$ – установочный размер (ширина соединяемой кости в месте установки имплантата или расстояние между точками приложения нагрузки в местах крепления имплантата), L – исходный рабочий размер имплантата;

- величина допустимого растяжения (или сжатия) S имплантата под действием внешних нагрузок в послеоперационный период (определяется на основе анализа биомеханического поведения поврежденных структур опорно-двигательной системы).

Увеличение размера имплантата на величину $\Delta L_{уст} + S$ не должно приводить к превышению критической степени деформации $\epsilon_{кр}^{0,2}$. В том случае если величина $\Delta L_{уст} + S$ превысит $\Delta L_{кр}$, то при последующей разгрузке до величины $\Delta L_{уст}$ из-за появления остаточной деформации возможно снижение уровня развиваемых усилий ($P_{уст}$).

3) *силовые характеристики:*

- минимальное и максимальное развиваемое усилие $P_{уст}$ после установки имплантата при соответствующей величине $\Delta L_{уст}$;

- усилие P_S , развиваемые имплантатом в период после операции при растяжении установленного имплантата на величину S ;

- жесткость K , характеризующая способность имплантата противостоять внешним нагрузкам: $K = (P_S - P_{уст}) / S$.

Деформационные и силовые характеристики работоспособности имплантатов тесно связаны с температурными характеристиками и в значительной мере зависят от них. Оптимальное сочетание эксплуатационных свойств готовых изделий достигается путем правильного выбора геометрии конструкции имплантата, химического состава сплава и технологии обработки полуфабрикатов.

На основе проведенных исследований и указанной выше классификации свойств были разработаны методики измерения характеристик работоспособности имплантатов из сплавов на основе никелида титана, используемые при разработке новых конструкций и при проведении приемо-сдаточных и технических испытаний готовой продукции, выпускаемой АО «КИМПФ» серийно.

При проектировании и анализе работоспособности имплантатов из сплавов на основе никелида титана необходимо иметь возможность прогнозировать их термомеханическое поведение при эксплуатации. Для этого в расчет конструкции целесообразно закладывать характеристики ЭЗФ материала. Связь между характеристиками изделий и свойствами материала обобщена в таблице 5.1.

Таблица 5.1. – Связь характеристик работоспособности имплантатов с функциональными свойствами сплавов на основе никелида титана.

№	Характеристики работоспособности имплантатов	Функциональные свойства сплавов	Примечание
Температурные характеристики			
1	Температура $T_{\text{деф}}$ (в охлажденном состоянии)	Температура $T_{\text{деф}}$ (в охлажденном состоянии)	$T_{\text{деф}} \approx A_{\text{н}}^{\text{В}} - (15 \div 20) \text{ } ^\circ\text{C}$
2	Температуры восстановления формы $A_{\text{н}}^{\text{В}}$ и $A_{\text{к}}^{\text{В}}$	Температуры восстановления формы $A_{\text{н}}^{\text{В}}$ и $A_{\text{к}}^{\text{В}}$	Должны определяться после предварительной деформации (при $T_{\text{деф}})$ $\varepsilon_{\text{п}} = (0,5 \div 0,9) \varepsilon_{\text{кр}}^{0,2}$ или $\Delta L_{\text{деф}} = (0,5 \div 0,9) \Delta L_{\text{кр}}$
Деформационные характеристики			
3	Максимальная деформация $\Delta L_{\text{деф}}$ (в охлажденном состоянии)	Критическая деформация $\varepsilon_{\text{кр}}^{0,2}$ при $T_{\text{деф}}$	$\varepsilon_{\text{п}} \leq (0,7 \div 0,9) \varepsilon_{\text{кр}}^{0,2}$ или $\Delta L_{\text{деф}} \leq (0,7 \div 0,9) \Delta L_{\text{кр}}$ при $T_{\text{деф}}$
4	Критическая деформация $\Delta L_{\text{кр}}$	Критическая деформация $\varepsilon_{\text{кр}}^{0,2}$ при $36,6 \text{ } ^\circ\text{C}$	Определяется для температуры $36,6 \text{ } ^\circ\text{C}$
5	Установочная величина $\Delta L_{\text{уст}}$	–	$\Delta L_{\text{уст}} \leq \Delta L_{\text{кр}} - S$ (при эксплуатации)
6	Допустимое растяжение (сжатие) S	–	$\Delta L_{\text{уст}} + S \leq \Delta L_{\text{кр}}$ (при эксплуатации)
Силовые характеристики			
7	Развиваемые усилия $P_{\text{уст}}$	Реактивные напряжения $\sigma_{\text{г}}$, определенные по методу 2	Оценить величину $\sigma_{\text{г}}$ можно по разности $\sigma_{\text{кр}}^{0,2} - \Delta \sigma$
8	Развиваемые усилия P_{S}	Реактивные напряжения $\sigma_{\text{г}}$, определенные по методу 1	$\sigma_{\text{г}}^{\text{max}} \approx \sigma_{\text{кр}}^{0,2}$
9	Жесткость K	–	$K = (P_{\text{S}} - P_{\text{уст}}) / S$

Одной из наиболее важных характеристик ЭЗФ сплавов является критическая степень деформации $\varepsilon_{кр}^{0,2}$ (или $\gamma_{кр}^{0,3}$). При этом необходимо учитывать зависимость этой характеристики от температуры. Превышение критической степени деформации во время предварительной деформации (в охлажденном состоянии) или при последующей эксплуатации имплантируемой конструкции должно приводить к развитию скольжения, накоплению в материале невосстановленной деформации и к изменению характеристик работоспособности имплантата с выходом их за требуемый диапазон. Поэтому при расчете формы конструкций имплантатов максимально действующие деформации и напряжения следует ограничивать соответствующими критическими характеристиками ($\varepsilon_{кр}^{0,2}$ и $\sigma_{кр}^{0,2}$), определенными для соответствующих схем и температур деформации. Так, например, наиболее распространенной схемой деформации, которой подвергаются рабочие элементы конструкций имплантатов, является деформация изгибом и кручением.

Знание предельно допустимых напряжений и деформаций ($\varepsilon_{кр}^{0,2}$ и $\sigma_{кр}^{0,2}$), а также уровня реактивных напряжений (σ_r), свойственных материалу, из которого изготовлен имплантат, позволяет рассчитать для него допустимые рабочие ходы элементов конструкции ($\Delta L_{деф}$ и $\Delta L_{кр}$), их жесткость (K), установочный размер ($\Delta L_{уст}$) и развиваемые усилия ($P_{уст}$). Благодаря правильному выбору размеров и формы рабочих элементов можно разрабатывать конструкции имплантатов из никелида титана, отвечающие оптимальному механическому поведению тех костных и связочных структур человека, которые имплантат должен укрепить или заменить [179, 199]. Оптимизацию формы рабочих элементов имплантатов можно осуществлять, как с помощью численно-аналитических методов расчета напряженно-деформированного состояния, так и с помощью компьютерного моделирования [199-202], например, с применением метода конечных элементов (МКЭ), рис. 5.5. При расчете геометрических параметров конструкции имплантатов максимально действующие деформации не должны превышать критической деформации $\varepsilon_{кр}^{0,2}$, а характеристики работоспособности имплантатов должны соотноситься со свойствами материала в соответствии с требованиями, указанными в таблице 5.1.

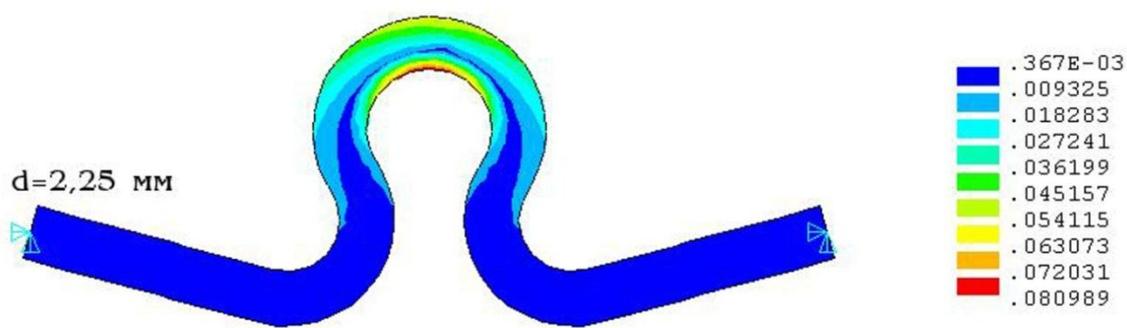


Рисунок 5.5 – Эпюра деформации конструкции петельного фиксатора, полученная с использованием МКЭ.

Расчет деформационных характеристик имплантатов должен учитывать возможность материала накапливать достаточно большую остаточную деформацию в охлажденном состоянии при температуре от 0 до 10 °С, необходимую для обеспечения удобства установки имплантата, а также учитывать сверхупругие свойства материала при температуре эксплуатации в организме, т.е. при 36÷40 °С. В обоих случаях при правильном выборе конструкции имплантата и правильной технике его применения любая деформация, возникающая в материале должна быть полностью обратимой. Кроме того, возникающие в материале имплантируемой конструкции реактивные напряжения не должны приводить к процессам, изменяющим структурное состояние материала самого имплантата или же биологических структур организма, которые он должен укрепить, и тем более возникающее напряженно-деформированное состояние не должно приводить к повреждению и/или разрушению имплантата и живых тканей организма.

При остеосинтезе имплантаты из сплавов на основе никелида титана должны обеспечивать оптимальные усилия (давление) для соединения костных фрагментов. Чрезмерно высокое давление может привести к пережатию капиллярных сосудов питающих костную ткань и ее резорбцию (рассасывание, деграцию), а при низком давлении не происходит минерализация фиброзной ткани и образуется ложный сустав. Немаловажное значение имеет также стабильность внутренней фиксации перелома, которая в свою очередь зависит от жесткости имплантируемой

конструкции. Так, например, разрыв вновь образующихся в зоне перелома соединительных тканей или усталостное разрушение самого имплантата в результате действия внешних нагрузок могут быть результатом чрезмерно низкой жесткости фиксаторов. Проведенные исследования показывают, что уровень развиваемых фиксатором усилий и жесткость зависят от установочного размера ($\Delta L_{уст}$), т.е. расстояния между точками на кости к которым приложены усилия. Соблюдение оптимального установочного размера, с одной стороны, гарантирует необходимый уровень компрессии а, с другой стороны, не приводит к возникновению опасных деформаций и напряжений, возникающих как в материале имплантата, так и соединяемой кости.

5.3. Метод прогнозирования надежности имплантатов для остеосинтеза из сплавов на основе никелида титана

Многие имплантируемые конструкции, исходя из своего назначения, могут подвергаться в течение длительного времени внешнему циклическому воздействию с достаточно большой амплитудой деформаций. Основные принципы конструирования и прогнозирования надежности таких конструкций имплантатов можно продемонстрировать на примере фиксаторов для внутренней стабилизации и протезирования костных и связочно-хрящевых структур позвоночника, показанных на рис. 5.6. Фиксатор «А» предназначен для установки за дужки позвонков шейного, грудного и поясничного отделов для укрепления задних связочно-хрящевых структур при компрессионных переломах тел позвонков, дегенеративно-дистрофических заболеваниях, после операций на спинном мозге, связанных с резекцией дужек или остистых отростков позвонков. Фиксатор «С» предназначен для установки за остистые отростки позвонков грудного и поясничного отдела, для укрепления задних связочно-хрящевых структур при компрессионных переломах тел позвонков и разрывах надостистой и межостистой связок. Фиксатор «А» создает усилия компрессии и может работать только в условиях, когда он подвергается внешним растягивающим нагрузкам, а фиксатор «С» может подвергаться, как деформации растяжением, так и деформации сжатием

и служит амортизатором или опорой сегмента позвоночника, на который он устанавливается между двумя смежными остистыми отростками. В силу медико-технических требований и геометрических особенностей конструкции фиксаторы типа «С» обладают несколько большими усилиями компрессии ($P_{уст}$) и жесткостью (K) по сравнению с фиксаторами типа «А».

После установки на травмированный сегмент позвоночника фиксаторы будут подвергаться циклическим деформациям, обусловленным перемещением (флексией, экстензией, ротацией) сегмента позвоночника во время движений пациента при его повседневной жизнедеятельности. При естественном положении позвоночного столба фиксаторы находятся в деформированном состоянии, соответствующем установочной величине $\Delta L_{уст}$ (рис. 5.7). При сгибании вперед (флексии) фиксаторы дополнительно растягиваются на величину S . При наклонах назад (экстензии) расстояние между дужками позвонков и остистыми отростками уменьшается и, соответственно, установочная величина $\Delta L_{уст}$ уменьшается на величину S .

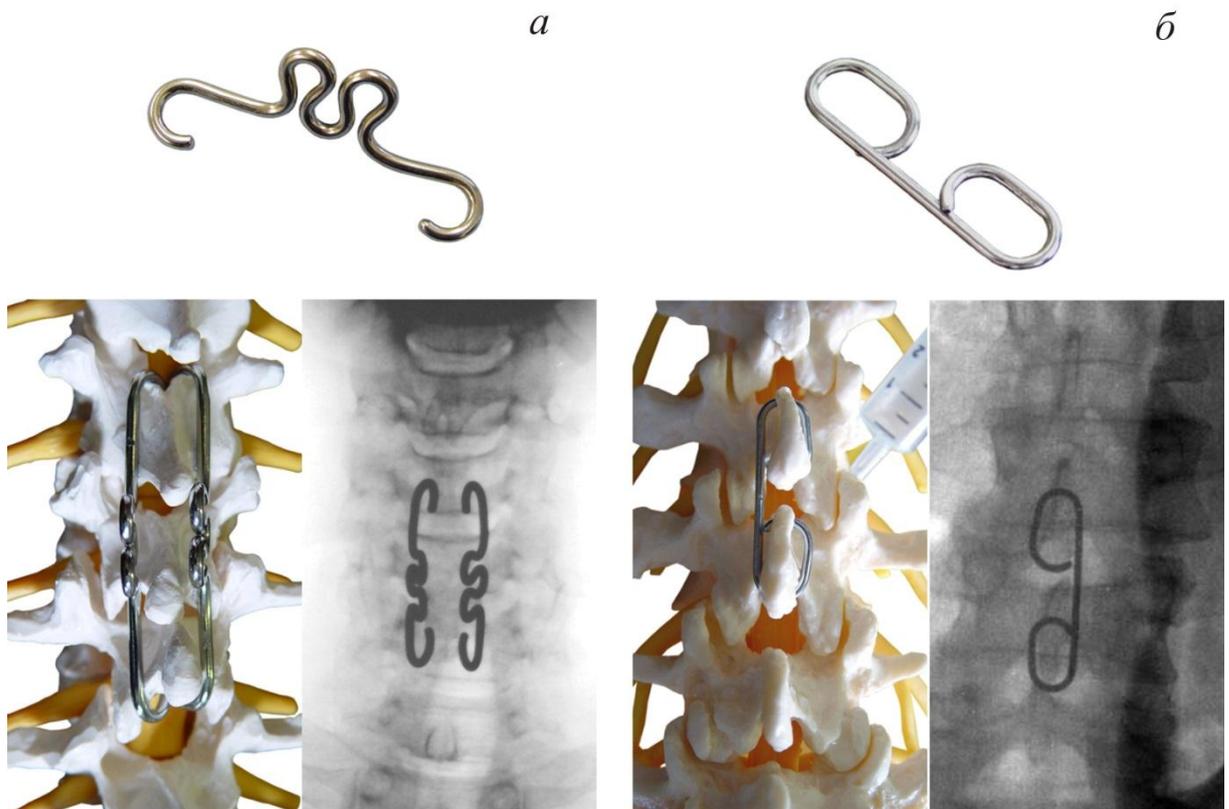


Рисунок 5.6 – Фиксаторы для внутренней стабилизации и протезирования костных и связочно-хрящевых структур позвоночника:

а – тип конструкции «А», *б* – тип конструкции «С».

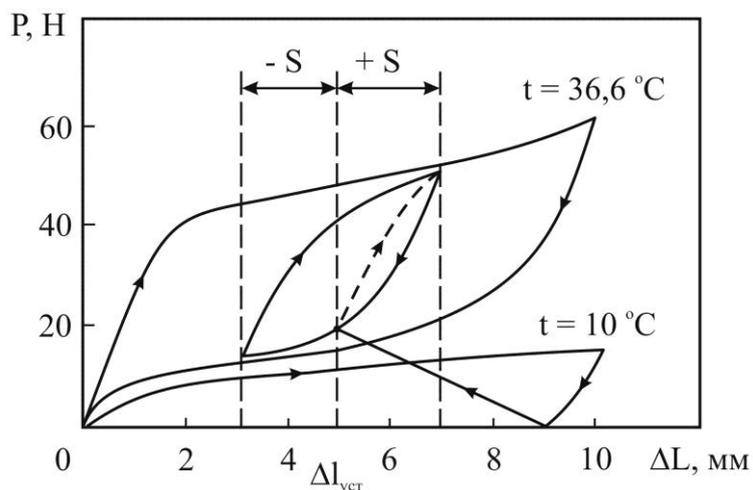


Рисунок 5.7 – Термомеханическое поведение имплантатов для стабилизации позвоночника ($\Delta L_{уст}$ – деформация имплантата при его установке, S – амплитуда перемещений).

Исходя из данных по биомеханике позвоночника, представленных в литературе [203-205] было установлено, что в случае сгибания позвоночника при наклонах величина S для фиксаторов «А» должна изменяться в пределах от 0,6 до 3,0 мм, а для фиксаторов «С» – от 0,4 до 1,8 мм. В случае травмы позвоночника (например, при компрессионном переломе) или при удалении части связочных структур позвоночника во время хирургического вмешательства (например, при дегенеративно-дистрофических заболеваниях) устойчивость двигательного позвоночного сегмента существенно снижается. Поэтому фиксаторы должны обладать необходимым уровнем усилий компрессии и жесткости для восстановления естественного биомеханического поведения позвоночника. Используя компьютерное моделирование, например, метод конечных элементов (рис. 5.8), можно выбрать оптимальные геометрические параметры конструкций имплантатов (размеры и форму рабочих элементов фиксаторов) так, чтобы напряжения и деформации, возникающие в материале имплантата при функциональных движениях позвоночника, не превышали критических величин, а уровень создаваемых имплантатами усилий компрессии и жесткости соответствовали медико-техническим требованиям, предъявляемым к этим изделиям. Например, в таблице 5.2 приведены деформационные характеристики фиксаторов «А» и «С» после оптимизации их геометрических параметров.

При ходьбе позвоночные фиксаторы подвергаются небольшому растяжению.

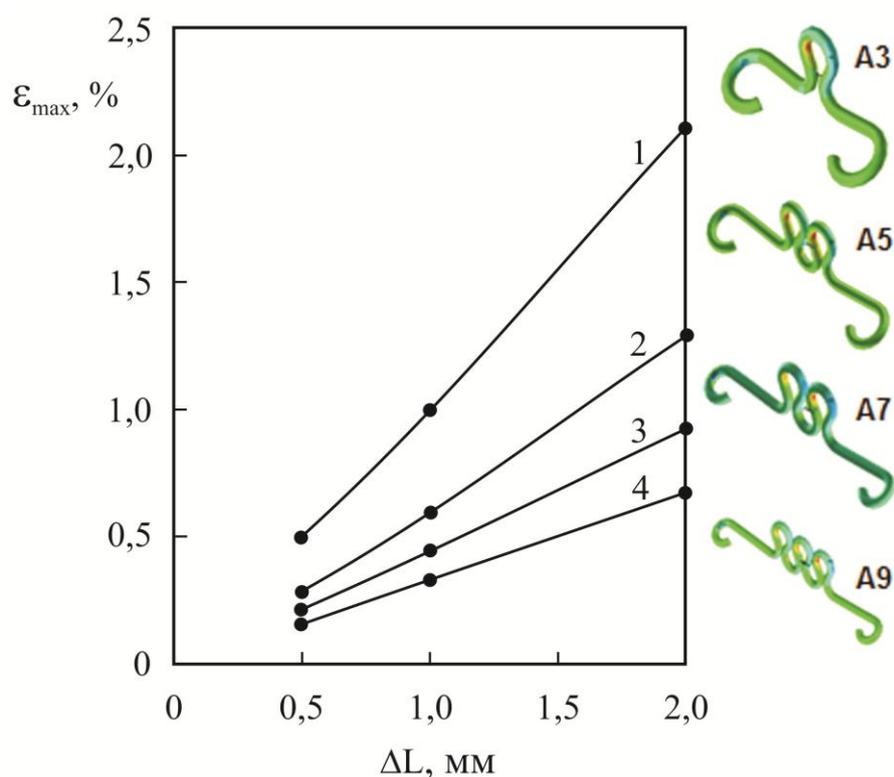


Рисунок 5.8 – Результаты расчета максимальных деформаций (ϵ_{\max}), возникающих в конструкциях фиксаторов типа «А» при их деформации на величину ΔL :

1 – 1 петля, проволока \varnothing 2,2 мм (A3); 2 – 2 петли, проволока \varnothing 2,2 мм (A5);
3 – 2 петли, проволока \varnothing 3,0 мм (A7); 4 – 1 петля, проволока \varnothing 3,0 мм (A9).

Таблица 5.2 – Деформационные характеристики фиксаторов для внутренней стабилизации позвоночника.

№	Тип фиксатора	Деформация фиксатора после его установки при 36,6 °С		Рекомендуемое максимально допустимое растяжение при эксплуатации		Возможный интервал возникающих деформаций при растяжении	
		$\Delta L_{\text{уст}}$, мм	$\epsilon_{\text{уст}}$, %	$\Delta L_{\text{уст}}+S$, мм	ϵ_{\max} , %	ΔL , мм	ϵ , %
1	А	4,5	3,5	5,5	4,2	5,1÷7,5	3,9÷5,7
2	С	3,0	2,1	3,8	3,2	3,4÷4,8	2,6÷4,7

Максимальная деформация, возникающая в конструкции имплантатов при ходьбе, может достигать величины около 3,9 % для фиксаторов «А» и 2,6 % для фиксаторов «С» (см. табл. 5.2) при максимальной амплитуде деформации (ε_a), равной 0,2 % и 0,25 % для фиксаторов «А» и «С», соответственно. Такие движения повторяются большое количество раз (предполагается, что обычный человек совершает около 1 миллиона шагов в год). При активном сгибании позвоночника фиксаторы подвергаются более сильному растяжению: максимальная деформация 5,7 % ($\varepsilon_a = 1,1$ %) для фиксаторов «А» и 4,7 % ($\varepsilon_a = 1,3$ %) для фиксаторов «С», но данное движение повторяется реже по сравнению с ходьбой – обычный здоровый человек совершает около нескольких десятков наклонов в день.

Согласно расчетам методом конечных элементов [206], установка фиксаторов «А» и «С» за сохраненные дуги или остистые отростки позвонков позволяет уменьшить смещения рассматриваемого сегмента до 70÷90 % от величин смещений неповрежденного позвоночного двигательного сегмента. Кроме того, в течение 3÷4 недель после установки фиксаторов на месте разрушенных структур образуется соединительная ткань, которая включается в работу позвоночного сегмента параллельно фиксаторам. Это приводит к тому, что величина смещений должна уменьшиться до 40÷60 % от смещений здорового сегмента [206], и, следовательно, нагрузки, действующие на имплантат, и соответствующие им перемещения по мере восстановления тканей должны постепенно снижаться.

Функциональные рентгеновские снимки, сделанные пациентам в различные сроки (от 1 месяца до 2 лет) послеоперационного периода показали, что фиксаторы из никелида титана обеспечивают подвижность сегментов позвоночника в пределах нормы и достаточную стабильность в общей схеме позвоночника. Такие результаты могут быть достигнуты только при обеспечении высокого уровня усталостных свойств материала имплантатов и при правильном выборе их деформационно-силовых характеристик. Испытания на усталость позвоночных фиксаторов при разных значениях амплитуды деформаций и средней деформации в цикле (рис. 5.9) показывают, что циклическая долговечность, в первую очередь, зависит от амплитуды деформации ε_a , связанной с деформационным параметром S , и немного снижается с увеличением средней деформации в цикле (ε_m), соответствующей установочной величине $\Delta L_{уст}$.

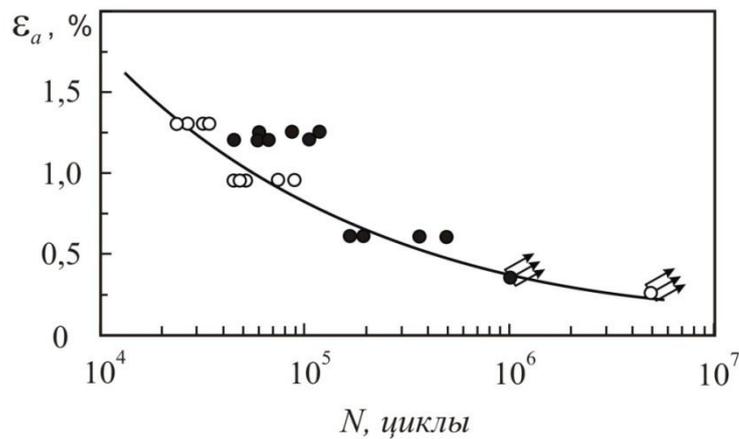


Рисунок 5.9 – Результаты усталостных испытаний позвоночных фиксаторов типа «А» (темные кружки) и типа «С» (светлые кружки) из сплава Ti – 55,8 масс. % Ni. Сплошной линией показана теоретическая усталостная кривая, построенная по формуле (4.13) для $\varepsilon_{кр}^{0,2} = 6 \%$, $\beta = 3$.

Проектирование конструкций имплантатов из сплавов на основе никелида титана, подвергающимся многократным циклическим нагрузкам, должно осуществляться так, чтобы в них не происходило никаких повреждений в течение не менее $5 \cdot 10^6$ циклов нагружения. Выбор данного количества циклов подтверждает надежную работу имплантатов на протяжении длительного времени и соответствует международным нормативам, действующим в сфере экспериментальных доклинических исследований имплантируемых конструкций. Так, при не сильных наклонах позвоночника, характерных для ходьбы, гарантируется безотказная работа фиксаторов «А» и «С» в течении не менее 5 лет (не менее $5 \cdot 10^6$ циклов). Однако с учетом сгибания позвоночника при наклонах срок безотказного использования фиксаторов пациентом снижается до одного – двух лет.

Поскольку согласно медико-техническим требованиям циклическая долговечность имплантатов для протезирования связочно-хрящевых структур должна быть не менее $5 \cdot 10^6$ циклов нагружения, то на проведение непрерывного испытания одного образца при частоте 1 Гц потребуется времени около двух месяцев. Для ускорения испытаний необходимо увеличивать либо частоту нагружения либо амплитуду деформации. В первом случае возникает опасность перегрева образца, а во втором – высокоцикловые условия испытаний сменяются малоцикловыми.

В Главе 4 было показано, что циклическую долговечность образцов из сплавов на основе никелида титана можно описать с помощью уравнения (4.13), согласно которому долговечность (N) зависит от амплитуды циклической деформации (ε_a), критической деформации $\varepsilon_{кр}^{0,2}$ и коэффициента β , определяемого структурой и механизмами формоизменения материала. Уравнение (4.13) было получено на основе обработки результатов испытаний проволоочных образцов методом изгиба кручением при симметричном цикле деформации ($R_\varepsilon = -1$). В том случае, если испытанию подвергаются образцы (или готовые изделия) более сложной формы при более сложном цикле нагружения, то данное уравнение следует записывать в виде:

$$N = \alpha \cdot \varepsilon_{кр}^{0,2} \cdot (\varepsilon_a)^{-\beta}. \quad (5.1)$$

где α – коэффициент, зависящий от условий испытаний и формы образцов.

Результаты малоцикловых испытаний полуфабрикатов и готовых медицинских изделий (производства АО «КИМПФ», Россия) из сплавов на основе никелида титана при различных значениях коэффициента асимметрии цикла (R_ε) показали хорошее совпадение экспериментальных данных с расчетами, независимо от особенностей условий нагружения образцов. Для удобства математической обработки коэффициент α в формуле (5.1) был принят равным 1. Характеристики образцов и условия испытаний приведены в таблице 5.3.

На рис. 5.10 приведена диаграмма усталости в координатах амплитуда деформации (ε_a) – циклическая долговечность (N), обобщающая все проведенные испытания. Номера, обозначающие на легенде рисунка вид образцов и условия испытаний, соответствуют порядковым номерам в табл. 5.2. Сплошные линии, показанные на диаграмме, соответствуют расчетным усталостным кривым, полученным с помощью уравнения (5.1). При расчетах усталостной кривой для образцов из сплавов на основе никелида титана учитывалось, что все исследуемые образцы при температуре испытаний проявляют хорошие сверхупругие свойства, а их критическая деформация изменяется в пределах от 5,0 до 6,0 %. Поэтому в расчете коэффициент β был принят равным 3,0, а $\varepsilon_{кр}^{0,2} = 5,5$ %.

Таблица 5.3 – Характеристики образцов и условия испытаний на малоцикловую усталость.

№	Вид образцов	A_K^B , °C	Среда и температура испытаний, °C	Средняя деформация цикла ε_m , %
1	Проволока (\varnothing 1,85 мм) из сплава Ti-55,7Ni (№ 23)	27 ± 2	Масло, 21 ± 1	0
2	Проволока (\varnothing 1,5 мм), из сплава Ti-55,7Ni (№ 28)	16 ± 2	Масло, 21 ± 1	0
3	Проволока (\varnothing 2,25 мм), из сплава Ti-56,0Ni (№ 29)	35 ± 2	Воздух, 37 ± 2	от 3,5 до 8,0 ($\varepsilon_m = \varepsilon_a$)
4	Петельные фиксаторы типа «А» для стабилизации позвоночника из проволоки (\varnothing 3,0 мм) сплава Ti-55,8Ni (№ 24)	35 ± 2	Вода, 37 ± 2	2
5	Петельные фиксаторы для остеосинтеза грудины из проволоки (\varnothing 2,25 мм) сплава Ti-55,7Ni (№ 23)	35 ± 2	Вода, 37 ± 2	от 2,6 до 5,7

Примечание: схема деформации проволоочных образцов и рабочих элементов имплантатов – изгиб, частота нагружения $1,5 \div 2,0$ Гц.

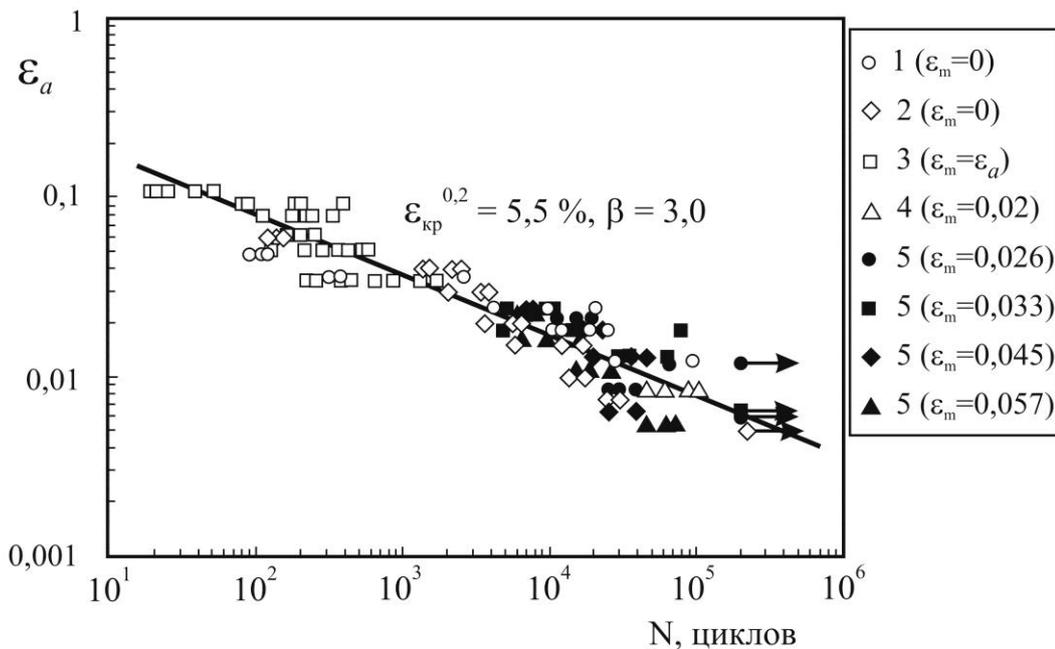


Рисунок 5.10 – Результаты усталостных испытаний с различными параметрами цикла нагружения образцов (см. табл. 5.3) и расчетная кривая усталости (сплошная линия), полученная с помощью уравнения (5.1).

По полученным результатам, приведенным на рис. 5.9 и 5.10, можно сделать заключение о том, что с помощью уравнений (4.13) и (5.1) можно удовлетворительно описать усталостные свойства образцов из сплавов на основе никелида титана, как при симметричных, так и при асимметричных циклах деформации. При симметричных циклах нагружения, когда средняя деформация в цикле (ε_m) равна нулю, деформация в образце меняет свой знак. При асимметричных циклах деформации, когда $\varepsilon_m \geq \varepsilon_a$, деформация, возникающая в образце, не меняет своего знака. В этом случае, при увеличении средней деформации ε_m , долговечность образцов уменьшается. Однако влияние величины ε_m на долговечность значительно меньше по сравнению с влиянием амплитуды деформации (см. рис. 5.10).

На основе уравнения (5.1) были сформулированы основные принципы выбора условий ускоренных испытаний и разработана методика прогноза и испытаний надежности имплантатов из сплавов на основе никелида титана при сохранении низкой частоты нагружения образцов ($1 \div 2$ Гц):

1. По результатам анализа биомеханического поведения укрепляемых структур опорно-двигательной системы и предварительных технических испытаний имплантатов определяют циклические перемещения элементов конструкции имплантатов при функциональных движениях пациента (ΔL_ϕ).

2. По величине ΔL_ϕ (с учетом геометрических характеристик конструкции имплантата) рассчитывают максимальную амплитуду деформации (ε_a^ϕ), возникающую в материале имплантата.

3. По результатам усталостных испытаний полуфабрикатов сплавов на основе никелида титана (подвергнутых термообработке, имитирующей технологию изготовления имплантатов) устанавливают зависимость циклической долговечности $N = f(\varepsilon_a)$ или уточняют коэффициент β в уравнении (5.1).

4. На основе уравнения (5.1) и по заданной долговечности имплантата (N_ϕ), указанной в медико-технических требованиях на изделие, а также соответствующей ей амплитуде деформации ε_a^ϕ определяют условия ускоренных (малоцикловых) усталостных испытаний имплантатов. Для этого выбирают или

амплитуду $\varepsilon_a^и$ при заданной базе испытаний $N_и$ или базу испытаний $N_и$ при заданной амплитуде $\varepsilon_a^и$. с использованием формул:

$$\varepsilon_a^и = \varepsilon_a^\phi \cdot \left(\frac{N_\phi}{N_и}\right)^{\frac{1}{\beta}} \quad \text{и} \quad N_и = N_\phi \left(\frac{\varepsilon_a^\phi}{\varepsilon_a^и}\right)^\beta. \quad (5.2), (5.3)$$

5. В том случае, если предел ограниченной выносливости (ε_R) или циклическая долговечность имплантатов (N), определенные по результатам ускоренных испытаний, удовлетворяют следующим условиям:

$$\varepsilon_R \geq \varepsilon_a^и \quad \text{и} \quad N \geq N_и, \quad (5.4), (5.5)$$

то можно утверждать, что испытанные имплантаты по уровню надежности отвечают медико-техническим требованиям.

Наиболее оптимальной для проведения ускоренных испытаний является база $N_и = 5 \cdot 10^4$ циклов нагружения. Расчет долговечности имплантатов при помощи формулы (5.1) показывает, что если при проведении ускоренных испытаний с амплитудой деформаций $\varepsilon_a^и$ имплантат не разрушается в течение $5 \cdot 10^4 \div 1 \cdot 10^5$ циклов нагружения, то это гарантирует его безотказную работу в организме с амплитудой деформаций ε_a^ϕ в течение не менее $5 \cdot 10^6 \div 1 \cdot 10^7$ циклов (рис. 5.11).

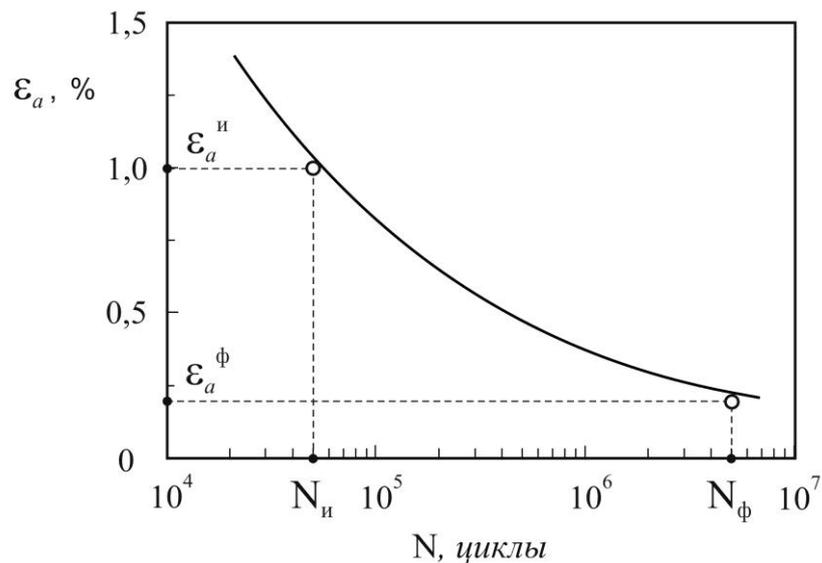


Рисунок 5.11 – Методика выбора условий малоцикловых испытаний для прогноза надежности имплантатов с использованием усталостной кривой, построенной для полуфабрикатов из сплавов на основе никелида титана (сплошная линия):

N_ϕ и ε_a^ϕ – функциональные долговечность и амплитуда деформации имплантата, определяемые в медико-технических требованиях на изделие,

$N_и$ и $\varepsilon_a^и$ – долговечность и амплитуда деформации, задаваемые при малоцикловых испытаниях изделий.

Данная методика прогноза и испытаний надежности имплантатов из сплавов на основе никелида титана была использована в АО «КИМПФ» при проведении технических испытаний готовой продукции, выпускаемой серийно.

5.4. Технология придания формы и окончательная термическая обработка полуфабрикатов медицинских изделий из сплавов на основе никелида титана

Технология придания заданной формы изделиям с ЭЗФ зависит от механизмов накопления пластической деформации в сплавах на основе никелида титана. В отличие от традиционных конструкционных материалов, обеспечить требуемые геометрические характеристики изделий из материалов с ЭЗФ и СУ методами обработки полуфабрикатов давлением при нормальной температуре практически не возможно из-за реализации в них обратимого МП под напряжением. Поэтому придание формы таким изделиям должно обязательно включать в себя термическое воздействие, в результате которого, с одной стороны, будет подавляться мартенситный механизм формоизменения α , с другой стороны, будут создаваться благоприятные условия для накопления пластической деформации скольжением.

Чем сложнее геометрия изделия, тем больше требуется технологических этапов по приданию заданной формы. При этом каждый такой этап, в зависимости от его цели, может отличаться от других по характеру термомеханического воздействия на материал (температурой деформации, длительностью воздействия, действующими напряжениями, накопленной деформацией). Как правило, технологическая схема процесса придания формы включает в себя три вида наиболее часто используемых операций: теплую деформацию при температурах $500 \div 550$ °С, термофиксацию при температурах $450 \div 550$ °С и промежуточный отжиг при температурах $500 \div 700$ °С.

Придание формы методом термофиксации более предпочтительно в тех случаях, когда необходимо обеспечить высокую точность геометрических параметров (габаритный размер, линейный размер элемента конструкции, радиус изгиба и т.д.) сложной по строению конструкции. Операция заключается в том, что

заготовку изделия охлаждают до температуры $T_{\text{деф}} \leq A_{\text{Н}}$, а затем деформируют, используя пластичность МП под напряжением, и помещают в приспособление для термофиксации. Если температура $A_{\text{Н}}$ исходного материала ниже комнатной, то заготовки предварительно отжигают при температуре 450 °С, обеспечивая повышение $T_{\text{деф}}$ до приемлемого в производстве уровня. Приспособление вместе с заготовкой, находящейся в заневоленном состоянии, нагревают до температуры, при которой полностью подавляется возможность существования мартенсита деформации и вся накопленная в охлажденном состоянии деформация полностью переходит в упруго-пластическую. При этом, чем выше температура и длительность нагрева, тем выше доля пластической деформации и, соответственно, меньше доля упругой деформации, восстанавливаемой после извлечения заготовки из приспособления для термофиксации.

Если придание формы методом термофиксации осуществляется в несколько этапов (переходов), то температура нагрева должна лежать в интервале 450÷500 °С. Это обусловлено тем, что выдержка сплава при данных температурах приводит к выделению из В2-фазы частиц интерметаллидов, богатых никелем, и повышению характеристических температур МП, что позволяет на следующем этапе термофиксации деформировать заготовку изделия без использования сильных хладагентов (сухого льда, жидкого азота и т.д.). Повышение температуры нагрева при термофиксации выше 500 °С может привести к снижению температур МП ниже 0÷20 °С, и поэтому обычно применяется на последнем этапе придания формы с целью обеспечения высокой точности задаваемых геометрических размеров.

Придание формы методом теплой деформации является более производительным, чем термофиксация, поскольку в этом случае формоизменение материала осуществляют путем деформации заготовки в нагретом состоянии. Температуру нагрева подбирают таким образом, чтобы напряжения течения в В2-фазе были достаточно низкими, а ее пластичность была высокой, т.е. при температурах не ниже 500 °С. При этом если максимальная степень деформации материала при термофиксации ограничена возможностью накопления деформации по механизмам мартенситного превращения и двойникования и, как правило, не превышает 10÷12 %, то при теплой деформации максимальная степень деформации на одном этапе придания формы может достигать 30÷40 %.

При оценке производительности того или иного метода придания формы следует учитывать, что теплая деформация имеет преимущества в тех случаях, когда требуется выполнение достаточно простых операций с использованием приспособлений, в которых одновременно можно деформировать достаточно большое количество заготовок. Операция термофиксации более предпочтительна при изготовлении изделий сложной формы с использованием таких приспособлений, в которых весьма затруднительно деформировать заготовки при высоких температурах. При этом количество самих заготовок, одновременно помещаемых в приспособление, как правило, не велико (от одного до нескольких штук). В тоже время, поскольку при термофиксации температура и уровень усилий, необходимых для деформации заготовок ниже, чем при теплой деформации, то термофиксация, обычно приводит к существенно меньшему износу технологической оснастки по сравнению с теплой деформацией.

Основные принципы выбора последовательности технологических этапов по приданию формы изделиям с ЭЗФ и СУ можно продемонстрировать на примере имплантатов для протезирования связочно-хрящевых структур. Петельные фиксаторы типа «А» для укрепления или замещения связочно-хрящевых структур позвоночника (см. рис. 5.6, а) имеют достаточно сложную форму рабочего элемента, состоящего из одной, двух или трех петель. Изготавливают такие фиксаторы из проволоки диаметром 2,2 и 3,0 мм. Рассмотрим последовательность технологических этапов изготовления трехпетельных фиксаторов из проволоки диаметром 3,0 мм, рис. 5.12.

Придание формы начинают с изготовления петель рабочего элемента. Внутренний радиус каждой петли равен 2,5 мм, что соответствует степени деформации, равной 38 %, если формировать петлю за один этап. Однако обеспечить нужные изгибы проволоки в соответствии с требованиями конструкторской документации за один этап методом теплой деформации при температуре 500 ± 10 °С очень сложно. Поэтому создание трех полных петель целесообразно разбить на промежуточные этапы деформации, каждый из которых может быть осуществлен методом термофиксации. Поскольку величина максимальной деформации при термофиксации не должна превышать $10 \div 12$ %, то

формирование петель с внутренним радиусом 2,5 мм следует проводить в четыре этапа (по 8÷10 % деформации на каждом этапе).

Перед первым этапом термофиксации заготовку рекомендуется отжечь при 450 °С в течение 30÷40 мин, чтобы повысить температуры МП. На первом этапе термофиксации проволочную заготовку размещают между валами диаметром 27 мм (рис. 5.13), чтобы придать ей волнообразную форму. На трех последующих этапах диаметр валов и расстояние между ними уменьшают так, чтобы сформировать из волнообразной заготовки трехпетельный рабочий элемент имплантата. Температуру термофиксации следует выбирать равной 450÷500 °С, чтобы в результате нагрева не снижались температуры МП.

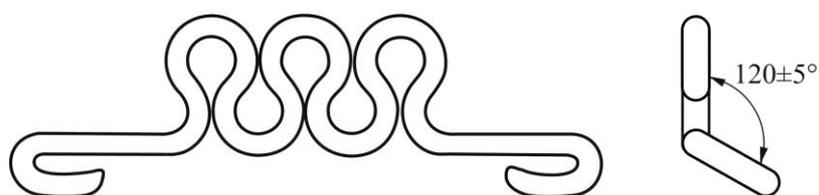


Рисунок 5.12 – Трехпетельный фиксатор типа «А».

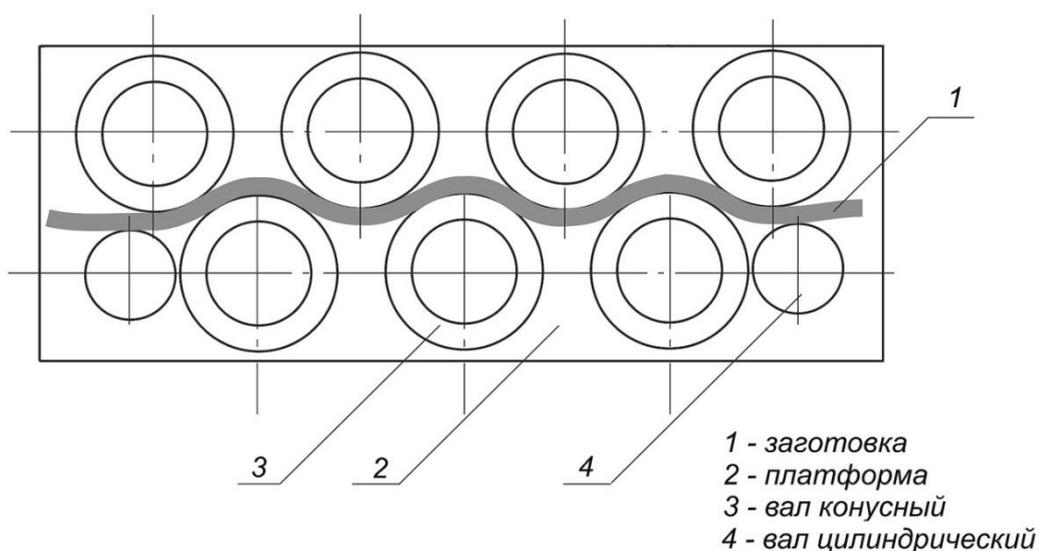


Рисунок 5.13 – Этап (переход) №1 процесса придания формы трехпетельных фиксаторов типа «А».

После придания рабочему элементу имплантата необходимой трехпетельной формы осуществляют изготовление «ножек», выполненных в виде крюков и предназначенных для крепления имплантата за дужки позвонков. Для этого прямолинейные участки заготовки изгибают в специальной оснастке вокруг валов диаметром 8 мм, что соответствует степени деформации, равной 27 %. При этом плоскость, в которой формируются крюки, совпадает с плоскостью петель рабочего элемента. Расстояние между осями валов выбирают таким образом, чтобы обеспечить требуемый рабочий размер имплантата (расстояние между внутренними поверхностями ножек). Этот этап придания формы осуществляют в специальной оснастке методом теплой деформации при начальной температуре 500 ± 10 °С (время выдержки в печи $\tau_B = 20 \pm 3$ мин).

Последний этап придания формы заключается в повороте ножек фиксатора так, чтобы плоскость, в которой находятся крюки ножек, находилась под углом 120° к плоскости трехпетельного рабочего элемента. Для этого крюки ножек «отгибают» на 60° от плоскости петель. Осуществлять такую операцию удобнее всего методом термофиксации, когда охлажденную заготовку зажимают в специальном приспособлении, обеспечивающем требуемый угол между рассматриваемыми плоскостями, а затем нагревают в заневоленном состоянии.

Поскольку позвоночные фиксаторы предназначены для работы в условиях циклического нагружения, то для обеспечения хороших усталостных свойств заготовку имплантата, после придания ей необходимой формы, следует подвергнуть отжигу при 700 °С (1 час). Затем заготовки изделий подвергают окончательной термической обработке с целью обеспечения требуемых температурных характеристик ЭЗФ.

Технологическая схема придания формы трехпетельного фиксатора приведена на рис. 5.14.

Окончательная термическая обработка заготовок предназначена для обеспечения регламентированного уровня характеристик работоспособности (в первую очередь – температурных) медицинских изделий. Перед ее проведением желательно устранить возможную неоднородность структуры сплава, обусловленную особенностями технологического процесса придания формы из-за

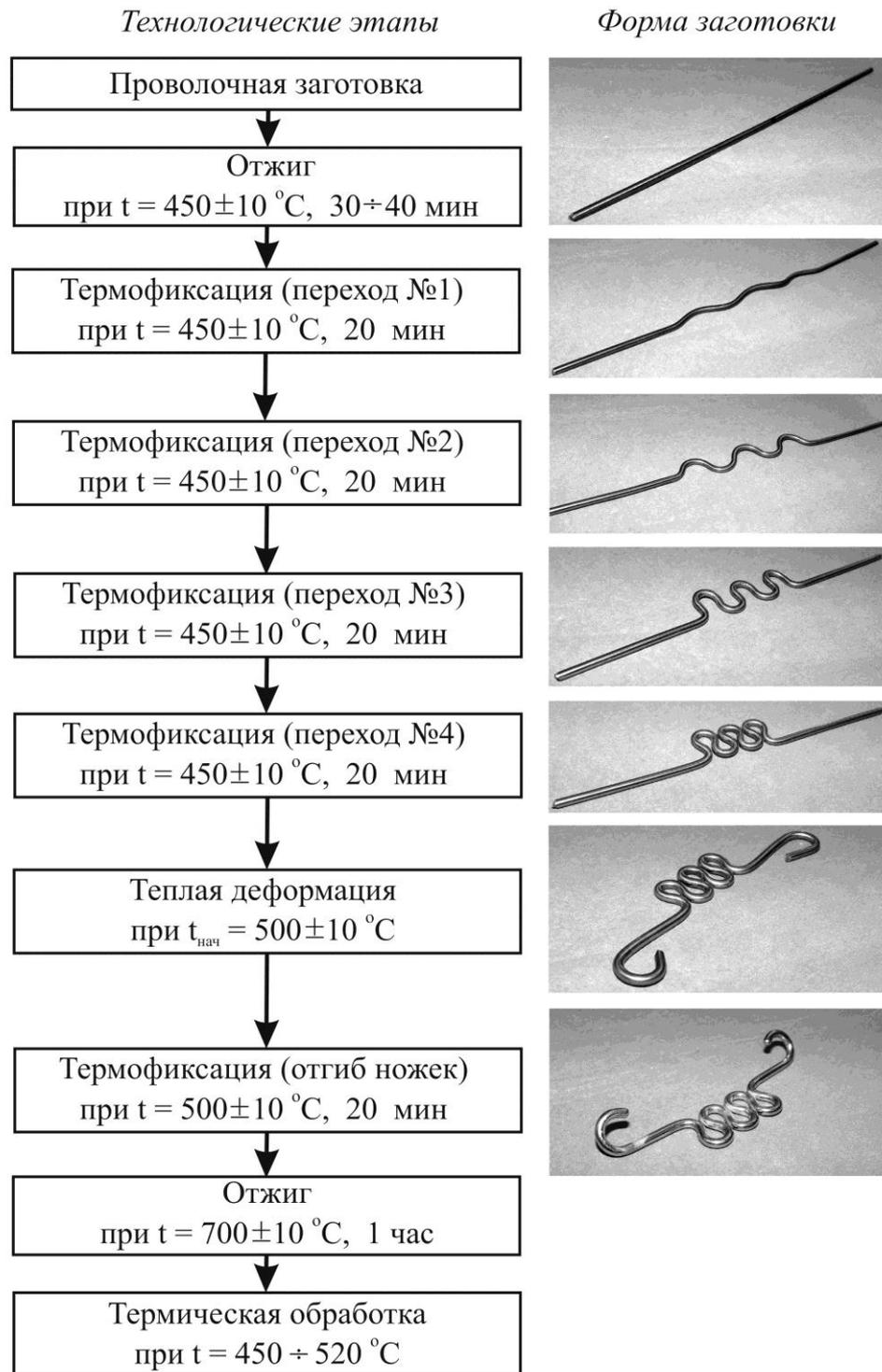


Рисунок 5.14 – Технологические этапы придания формы при изготовлении трехпетельного фиксатора типа «А».

неравномерности процессов деформации и неравномерности выделения богатых никелем интерметаллидов по объему заготовки. Для этого следует проводить отжиг при температуре $520 \div 900$ °С, в процессе которого растворяются богатые никелем интерметаллиды и формируется частично или полностью рекристаллизованная структура В2-фазы. При окончательной термической обработке при $450 \div 520$ °С протекают процессы старения, в результате которых, с одной стороны, происходит дисперсное упрочнение В2-фазы и, с другой стороны, происходит повышение температур МП до заданного уровня. Влияние режимов старения на характеристические температуры МП и функциональные свойства сплавов на основе никелида титана были рассмотрены в Главах 2 и 3.

После окончательной термической обработки заготовки изделий подвергают обработке поверхности с целью удаления образовавшегося оксидного слоя и обеспечения необходимой шероховатости. При выборе способа обработки поверхности (электрохимическое полирование, шлифование, галтование и др.) изделий, а также при разработке геометрии функциональных конструкций медицинского назначения необходимо учитывать, что в условиях щелевой и/или контактной коррозии и при увеличении шероховатости поверхности изделий коррозионные свойства сплавов на основе никелида титана в биологических средах могут существенно ухудшаться [94, 207-212]. Особенно это характерно для сплавов с высокой объемной долей фаз типа $Ti_2Ni / Ti_4Ni_2(O, N)$.

Влияние режимов термической обработки на функциональные характеристики имплантатов для остеосинтеза и протезирования связочно-хрящевых структур можно продемонстрировать на примере петельных фиксаторов для остеосинтеза грудины, изготовленных из проволоки, полученной по промышленной технологии из сплавов разных плавок (№№ 23, 24, 26 и 28), химический состав и метод выплавки которых указан в таблице 2.1.

Процесс придания формы при изготовлении петельных фиксаторов включает в себя операции по формированию петли рабочего элемента имплантата, включающие два этапа теплой деформации с $\varepsilon_{\max} \approx 31$ %, и операцию по загибу крюков (ножек) фиксатора также методом теплой деформации с $\varepsilon_{\max} \approx 16$ % (рис. 5.15). Последней операцией процесса придания формы является

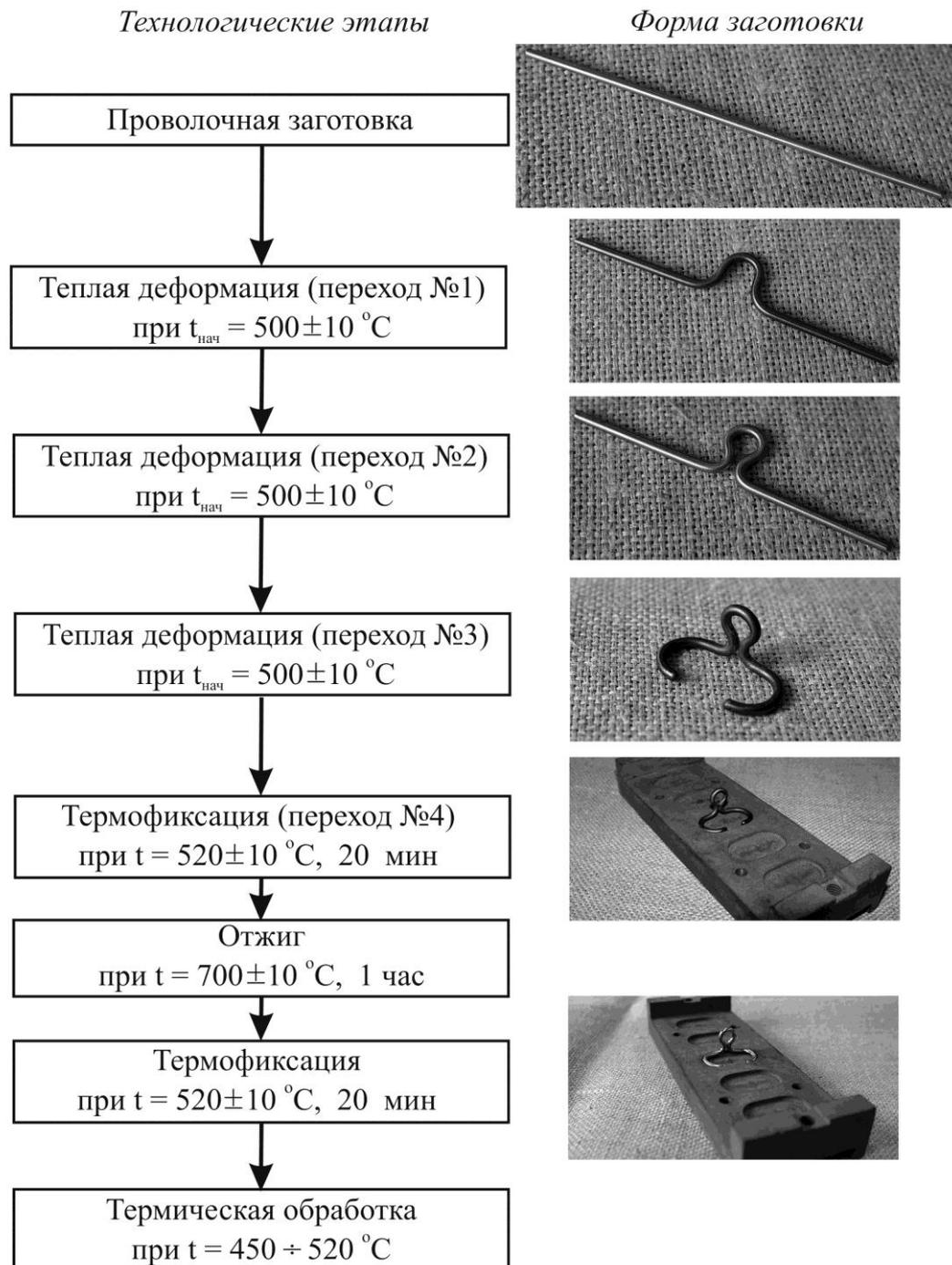


Рисунок 5.15 – Технологические этапы придания формы при изготовлении петельного фиксатора для остеосинтеза грудины.

термофиксация заготовки в специальном приспособлении с целью обеспечения заданного рабочего размера (L_0) имплантата см. рис. 5.1. После термофиксации, заготовки имплантатов подвергают обработке поверхности для удаления оксидного слоя, а затем отжигают в вакууме при температуре 700 °С (1 час) для устранения неоднородности структуры, связанной с локальной деформацией в процессе придания формы. После отжига заготовки подвергают термической обработке (старению), целью которой является достижение требуемых температурных ($A_n^B = 23 \div 25$ °С и $A_k^B = 34 \div 36$ °С) и деформационно-силовых характеристик имплантатов. Старение, как правило, проводят при температурах 450 ÷ 520 °С, и оно может быть проведено как при одной постоянной температуре (одноступенчатое старение), так и ступенями при разных температурах (многоступенчатое старение). При необходимости, первая ступень старения, которая обычно проводится при температуре 520±10 °С (20÷30 мин) может быть совмещена с дополнительной операцией термофиксации (см. рис. 5.15).

При одноступенчатом (изотермическом) старении длительность времени выдержки, необходимого для достижения заданной температуры начала восстановления формы $A_k^B = 35 \pm 1$ °С, зависит от температуры нагрева, структуры и химического состава сплава. Так, после высокотемпературного отжига при 700 °С наиболее быстрое выделение частиц интерметаллидов типа Ti_3Ni_4 происходит при температурах 450 ÷ 500 °С (рис. 5.16, а). Чем больше после отжига при 700 °С матрица сплава обогащена никелем, тем ниже в сплаве исходные температуры МП и тем больше требуется времени при старении на достижение заданной температуры A_k^B .

В сплавах с относительно высоким содержанием никеля в В2-фазе наиболее интенсивный рост температур ВФ наблюдается при температурах старения, близких к 450 °С, а в сплавах с меньшим содержанием никеля в В2-фазе – при более высоких температурах, близких к 500 °С. Например, для достижения заданной температуры A_k^B минимальное время выдержки при старении фиксаторов из сплава Ti – 54,7 масс. % Ni (плавка №26) наблюдается при температуре 500 °С и составляет около 50 мин, а для фиксаторов из сплава Ti – 55,7 масс. % Ni

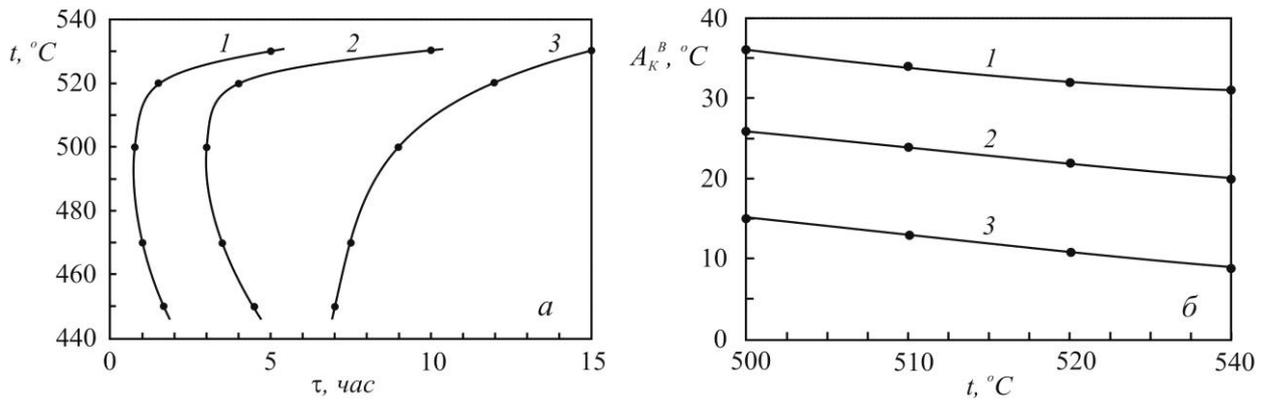


Рисунок 5.16 – Выбор режимов старения полуфабрикатов фиксаторов, выполненных из различных сплавов:

1 – сплав Ti – 54,7 масс. % Ni (плавка №26, ГРЭ+ВДП);

2 – сплав Ti – 55,7 масс. % Ni (плавка №23, ВИП);

3 – сплав Ti – 55,7 масс. % Ni (плавка №28, ГРЭ+ВДП);

a – С-образная диаграмма, характеризующая связь температуры изотермической выдержки (t) при старении и времени (τ), необходимого для достижения заданной температуры $A_k^B = 35 \pm 1$ °C;

б – влияние температуры изотермической выдержки (t) при старении (длительность старения $\tau = 60$ мин) на температуры конца восстановления формы (A_k^B).

(плавка №28) это время достигает 7 часов при температуре 450 °C. Длительность старения фиксаторов из сплава Ti – 55,7 масс. % Ni (плавка №23, ВИП) занимает промежуточное положение.

Сократить длительность термической обработки можно с помощью использования ступенчатого старения, при котором первая ступень старения лежит в интервале 500 ÷ 530 °C, а вторая – 450 ÷ 470 °C. Время выдержки на каждой ступени старения не превышает 30 ÷ 60 мин. На рис. 5.16, б показано влияние температуры нагрева на первой ступени старения на «промежуточную» температуру A_k^B заготовок фиксаторов. Во всех случаях время нагрева составляет 60 мин. Чем меньше никеля содержится в матрице сплава после отжига и чем ниже температура нагрева, тем выше температура A_k^B . Поэтому для фиксаторов из сплава Ti – 54,7 масс. % Ni (плавка №26) для достижения заданной величины $A_k^B = 35 \div 36$ °C вполне достаточно одноступенчатого старения при температуре 500 °C в течение 1 часа. Температуры A_k^B заготовок фиксаторов из сплава

Ti – 55,7 масс. % Ni (плавка №28) после высокотемпературной ступени старения лежат в интервале от 9 до 15 °С.

Сокращение длительности выдержки на первой ступени старения в два раза ($\tau = 30$ мин) приводит к снижению температуры A_{κ}^B до 7÷10 °С для фиксаторов из сплава Ti – 55,7 масс. % Ni (плавка №28) и 16÷24 °С для фиксаторов из сплава Ti – 54,7 масс. % Ni (плавка №26), что позволяет применение второй (низкотемпературной) ступени старения при 450÷470 °С для всех рассматриваемых сплавов.

Выбор температуры нагрева на первой и второй ступенях старения должен осуществляться на основе анализа химического состава и структуры сплава. С учетом особенностей влияния температурно-временных условий нагрева на кинетику выделения дисперсных частиц интерметаллида Ti_3Ni_4 и соответствующий рост температур восстановления формы можно рекомендовать следующие режимы ступенчатого старения. Температура нагрева на первой ступени старения должна лежать в интервале от 500 до 530 °С (при $\tau = 20\div30$ мин), а температура второй ступени – от 450 до 490 °С (при $\tau = 5\div25$ мин). В сплавах с высоким содержанием никеля и/или при большом количестве фазы Ti_2Ni температуру нагрева следует понижать до нижних границ указанных температурных интервалов, а в сплавах с относительно низким содержанием никеля и малой объемной долей частиц Ti_2Ni температуру нагрева, наоборот, следует повышать до верхней границы.

Применение ступенчатого старения дает преимущества не только из-за сокращения длительности финишной термической обработки, но и позволяет улучшить деформационно-силовые характеристики изделий. Формирующаяся при ступенчатом старении структура обеспечивает более высокие критические деформации ($\varepsilon_{\kappa p}^{0,2}$), особенно, при деформации сплава в мартенситном состоянии. Наиболее наглядно это можно продемонстрировать на примере измерения критической деформации имплантатов ($\Delta L_{\kappa p}$) при температуре 5 ± 2 °С (табл. 5.4). Для определения этой величины охлажденные фиксаторы деформировали на разную величину ΔL , а затем нагревали в свободном состоянии до температуры, превышающей величину $A_{\kappa}^B = 35\pm 1$ °С, и проверяли наличие невосстановленной деформации $\Delta L_{\text{нв}}$. В качестве предельно допустимой величины невосстановленной

деформации, накоплению которой соответствует величина $\Delta L_{кр}$, была выбрана $\Delta L_{нв} = 0,2$ мм. Выбор такого допуска был обусловлен возможностью его достаточно точного измерения и относительно безопасным изменением рабочих размеров имплантата. Кроме того, как показали расчеты, именно для этой конструкции имплантата величина $\Delta L = 0,2$ мм соответствует максимальной деформации на внутренней поверхности петли рабочего элемента фиксатора, равной $0,2 \div 0,25$ %, что позволяет в данном частом случае установить непосредственную связь между величинами $\Delta L_{кр}$ и $\varepsilon_{кр}^{0,2}$.

Таблица 5.4 – Влияние термической обработки на критическую деформацию $\Delta L_{кр}^{0,2}$ при температуре деформации 5 °С, а также на величину невосстановленной деформации $\Delta L_{нв}$ и уровень усилий компрессии ($P_{уст}$), развиваемых фиксаторами для остеосинтеза грудины при температуре $36,6$ °С и установочной величине $\Delta L_{уст} = 3,5$ мм.

№	Температуры старения, °С	Сплав Ti – 54,7 масс. % Ni (плавка №26, ГРЭ+ВДП)			Сплав Ti – 55,7 масс. % Ni (плавка №23, ВИП)		
		$\Delta L_{кр}$, мм при 5 °С	$P_{уст}$, Н при 37 °С	$\Delta L_{нв}$, мм при 37 °С	$\Delta L_{кр}$, мм при 5 °С	$P_{уст}$, Н при 37 °С	$\Delta L_{нв}$, мм при 37 °С
1	450	6,8	39±3	1,4±0,5	2,6	47±5	0,9±0,3
2	470	10,8	39±3	0,8±0,4	5,2	45±3	0,3±0,2
3	500	13,0	40±2	0,7±0,2	8,6	43±2	0,2±0,1
4	520	16,2	36±3	0,6±0,2	11,0	42±3	0,2±0,1
5	520 + 450	18,0	45±2	0,1±0,1	14,0	48±3	0,1±0,1
6	520 + 470	18,4	43±1	0,2±0,1	18,0	47±4	0

Для корректного сравнения деформационных характеристик длительность изотермического и ступенчатого старения выбирали таким образом, чтобы обеспечить всем фиксаторам одинаковые температурные характеристики ЭЗФ. Как следует из результатов, приведенных в таблице 5.4, после изотермического старения заготовок фиксаторов из сплава Ti – 55,7 масс. % Ni при температурах 450 и 470 °С формируется структура, при которой скольжение при деформации

сплава в охлажденном состоянии развивается очень рано ($\Delta L_{кр} = 2,6 \div 5,2$ мм). У фиксаторов из сплава Ti – 54,7 масс. % Ni критическая деформация почти в два раза выше ($\Delta L_{кр} = 6,8 \div 10,8$ мм). По-видимому, это связано с выделением в сплаве Ti – 55,7 масс. % Ni в процессе старения, которое длилось в течение 3,5 часов при 470 °С и 4,5 часов при 450 °С, дисперсных частиц Ti_3Ni_4 , равномерно распределенных по телу зерна на близком расстоянии друг от друга.

Повышение температуры старения и изменение морфологии выделяющихся частиц Ti_3Ni_4 приводит у обоих сплавов к почти двукратному повышению критической деформации, что хорошо согласуется с результатами, приведенными в Главе 3 (см. табл. 3.7). Еще больший рост критической величины $\Delta L_{кр}^{0,2}$ наблюдается у фиксаторов, подвергнутых ступенчатому старению.

В результате ступенчатого старения формируется структура, при которой процессы образования и движения дислокаций затрудняются. Это приводит к увеличению реактивных напряжений, генерируемых в сплаве при внешнем противодействии ВФ: чем выше уровень напряжений, при котором в сплаве развивается скольжение ($\sigma_{кр1}$), тем выше должны быть реактивные напряжения (σ_r) и развиваемые имплантатом усилия $P_{уст}$. В первую очередь повышение критических напряжений $\sigma_{кр1}$ оказывает влияние на рост максимально возможного уровня реактивных напряжений, достигаемых в сплаве. Фактический уровень реактивных напряжений и соответствующих им усилий $P_{уст}$ зависит как от соотношения температуры эксплуатации и температуры A_K так и от параметров структуры (например, от размера зерна или субзерна В2-фазы, а также от морфологии, размеров и характера распределения по телу В2-зерен дисперсных частиц интерметаллидов). Что касается размеров зерна, то следует отметить, что в зависимости от объемной доли интерметаллидной фазы Ti_2Ni (Ti_4Ni_2O) и температуры отжига полуфабрикатов сплавов на основе никелида титана размер зерна В2-фазы может изменяться в пределах от 5 до 200 мкм (см. раздел 2.2). Как показали результаты исследований [90, 135, 136] размер зерна В2-фазы не оказывает существенного влияния на характер кривых деформации сплавов. Уровень напряжений на кривых нагрузки и разгрузки отожженных образцов с одинаковыми характеристическими температурами МП, но с разным размером зерна В2-фазы остается практически одинаковым. Это позволяет утверждать, что

размер В2-фазы существенно не влияет на уровень реактивных напряжений. Исключение могут составлять сплавы с ультрадисперсной структурой, полученной методом интенсивной пластической деформации, в которых возможен дополнительный рост величины σ_r [213-215].

Таким образом, основным фактором, влияющим на рост реактивных напряжений, является уровень критических напряжений материала $\sigma_{кр1}$, определяемый характером распределения и размерами частиц фазы Ti_3Ni_4 , выделяющейся при старении. Это приводит к тому, что применение ступенчатого старения повышает и уровень усилий компрессии, развиваемых фиксаторами при их установке (см. табл. 5.4).

Для оценки влияния структуры сплава на силовые характеристики фиксаторов ($P_{уст}$) была использована методика, аналогичная методу 1 (см. раздел 4.2, рис. 4.1, а и рис. 4.4, б), используемому для измерения реактивных напряжений: фиксаторы деформировали в захватах испытательной машины на величину $\Delta L = 3,5$ мм при температуре 5 °С, а затем нагревали в таком состоянии до температуры $36,6 \pm 0,2$ °С (испытания проводили в воде). При этом усилия, развиваемые фиксатором при нагреве, стремились достичь уровня, соответствующего усилиям на кривой нагружения при температуре $36,6$ °С и величине $\Delta L = 3,5$ мм. Поскольку в процессе генерации реактивных напряжений вблизи межфазных границ В19'/В2 могло развиваться скольжение, то после измерения развиваемых усилий фиксатор полностью разгружали и измеряли величину невосстановленной деформации ($\Delta L_{нв}$).

Результаты испытаний показали (см. табл. 5.4), что уровень усилий у фиксаторов, подвергнутых ступенчатому старению, на $5 \div 10$ % процентов выше, чем у фиксаторов, подвергавшихся изотермическому старению. Кроме того, величина невосстановленной деформации при использовании ступенчатого старения снижается почти в два раза.

Если сравнивать сплавы с разным химическим составом, то чем выше содержание никеля в В2-фазе сплава после высокотемпературного отжига или закалки, тем выше уровень развиваемых усилий при аналогичных режимах термической обработки и условиях испытаний. При этом анализ силовых характеристик фиксаторов, изготовленных из сплавов разных плавов (№№ 23, 24,

26, 28 и 29), показывает на отсутствие их строгой корреляции с усредненным химическим составом сплава (рис. 5.17, *a*). Однако расчет химического состава В2-фазы в закаленном состоянии по формуле (1.2) позволил установить в интервале концентраций от $x_{кр1}$ (56,8 масс. % Ni) до $x_{кр2}$ (58,0 масс. % Ni) практически линейную зависимость между содержанием в ней никеля и силовыми характеристиками: чем больше никеля, тем выше развиваемые усилия (рис. 5.17, *б*). Это связано с тем, что в процессе старения после высокотемпературной закалки или отжига при окончательной термической обработке происходит упрочнение В2-фазы дисперсными частицами Ti_3Ni_4 . Чем больше содержание никеля в В2-фазе и, соответственно, ниже температуры МП после отжига при 700 °С, тем большую объемную долю богатых никелем интерметаллидов необходимо выделить при последующем старении для обеспечения требуемой температуры A_k^B . При этом будет наблюдаться повышенное упрочнение В2-матрицы, препятствующее скольжению, и

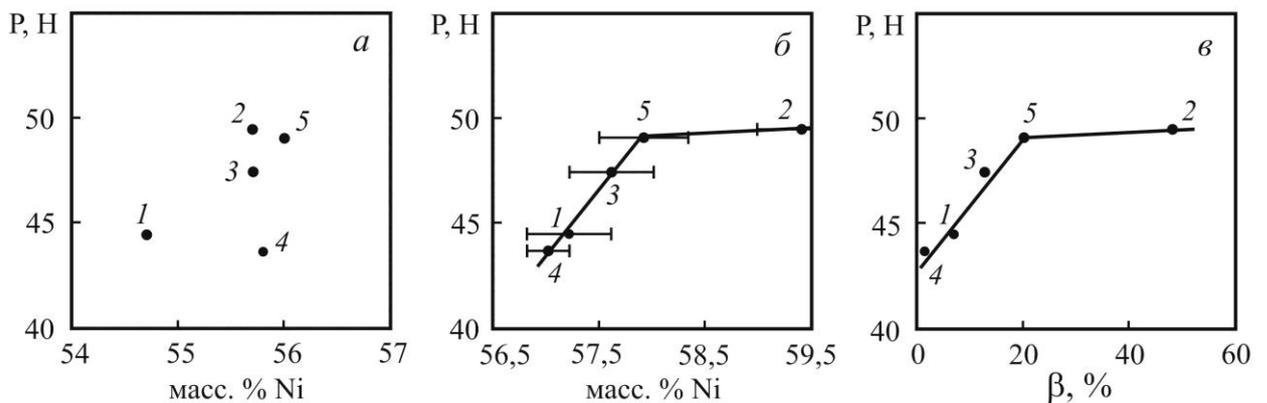


Рисунок 5.17 – Зависимость развиваемого усилия компрессии (Р) фиксаторов для остеосинтеза грудины, подвергнутых ступенчатому старению, от содержания никеля в сплаве (*a*), расчетного содержания никеля в В2-фазе после закалки (*б*) и расчетной объемной доли частиц Ti_3Ni_4 :

- 1 – сплав Ti – 54,7 масс. % Ni (плавка №26, ГРЭ+ВДП);
- 2 – сплав Ti – 55,7 масс. % Ni (плавка №28, ГРЭ+ВДП);
- 3 – сплав Ti – 55,7 масс. % Ni (плавка №23, ВИП);
- 4 – сплав Ti – 55,8 масс. % Ni (плавка №24, ВИП);
- 5 – сплав Ti – 56,0 масс. % Ni (плавка №29, ГРЭ+ВДП).

Температура испытаний $T_{деф} = 36,6 \pm 0,2$ °С, температура $A_k^B = 35 \pm 1$ °С.

соответствующее увеличение генерируемых в сплаве реактивных напряжений и развиваемых усилий (рис. 5.17, в). При концентрации никеля в закаленной В2-фазе более $x_{кр2}$ дальнейшее увеличение объемной доли частиц Ti_3Ni_4 (более 20 %) не приводит к заметному росту развиваемых усилий.

Не следует также забывать о том, что снижение температуры конца ВФ ниже 35 °С приводит к росту усилий, развиваемых фиксаторами при температуре 36,6 °С, что при необходимости дает дополнительную возможность управления функциональными свойствами изделия.

5.5. Рекомендации по выбору технологии производства полуфабрикатов из сплавов на основе никелида титана с требуемым уровнем свойств

Выбор химического состава и технологии выплавки слитков из сплавов на основе никелида титана.

Имплантаты для остеосинтеза и протезирования связочно-хрящевых структур, выполненные из сплавов на основе никелида титана, должны проявлять как эффект запоминания формы, так и реализовать сверхупругое поведение при температурах вблизи 37 °С. Поэтому для таких изделий одной из наиболее важных характеристик является температурный интервал ВФ ($A_n^B \div A_k^B$). При этом очень важно, чтобы разброс значений температур A_n^B и A_k^B у таких изделий не превышал 1÷2 °С от требуемого уровня. Это вызывает необходимость управления температурными характеристиками ЭЗФ путем правильного выбора и обеспечения на металлургическом этапе получения слитка точного химического состава сплава и/или путем термической обработки полуфабрикатов имплантатов на финальных этапах производства. Кроме того, в соответствии с международными стандартами [78], сплавы, предназначенные для использования в медицине, должны быть достаточно чистыми. Так, содержание кислорода и азота в сумме не может быть более 0,05 масс. %, а легирование другими элементами (кроме Ti и Ni) не допускается.

Для того, чтобы температура конца ВФ имплантата не превышала +37 °С, химический состав сплава следует выбирать таким образом, чтобы концентрация

никеля в В2-фазе после высокотемпературной закалки была не менее 51,8 ат. % (56,9 масс. %). При этом, чем больше в матрице сплава содержится никеля, тем больше предоставляется возможностей для управления характеристиками работоспособности изделия методами термической обработки. Поэтому с точки зрения технологичности процессов производства и обеспечения заданных характеристик работоспособности имплантатов оптимальной является ситуация, когда температура конца ВФ сплава в закаленном состоянии не превышает +15 °С, что согласно уравнению (1.7) соответствует содержанию никеля в В2-фазе не менее 52,1 ат. % (57,1 масс. %).

Помимо температурных характеристик к материалу для имплантатов должны предъявляться требования по деформационно-силовым характеристикам. При этом уровень деформационных характеристик ($\varepsilon_{кр}^{0,2}$), как правило, всегда должен быть по возможности максимально высоким.

Особое внимание при выборе химического состава и структурного состояния сплава необходимо учитывать его потенциальные усталостные свойства и соотносить их с требуемым ресурсом работы (циклической долговечностью) имплантатов, так как они, могут быть предназначены для длительного или даже пожизненного использования без обязательного удаления из организма пациента. Поскольку фиксаторы из сплавов на основе никелида титана при работе в организме могут испытывать достаточно большие деформации, как статические ($\Delta L_{уст}$), так и циклические (S), то в этих условиях существенной становится проблема накопления остаточной (не восстановленной) деформации при циклических нагрузках, а так же изменение характеристик работоспособности фиксаторов и условий их функционирования в организме.

Например, позвоночные фиксаторы, которые предназначены протезировать или укреплять связочный аппарат, в процессе работы постоянно испытывают циклические деформации ($\pm S$), величина которых может лишь незначительно снижаться по мере образования новой соединительной фиброзной ткани на месте резецированных (удаленных) костных и связочных структур. Эти фиброзные образования берут на себя стабилизирующую роль связок, поэтому очень важно, чтобы имплантированный фиксатор не препятствовал этому естественному процессу. В этой связи работу фиксатора во время его эксплуатации можно разбить

на два этапа. На первом этапе, после операции, фиксатор должен взять на себя функции резецированных структур и позволить приступить к ранней активации больного, чтобы сократить сроки его реабилитации. На этом этапе работы фиксатора в организме, который может занимать от одного до трех месяцев, что соответствует $2,5 \cdot 10^4 \div 5,0 \cdot 10^4$ циклам нагружения, усилия компрессии не должны снижаться. Обеспечить такое поведение фиксатора можно, формируя необходимую структуру материала за счет выбора химического состава сплава и технологии его обработки. На втором этапе, когда произошло образование и укрепление новых тканей на месте удаленных, желательно чтобы фиксатор уменьшил развиваемое усилие компрессии и жесткость, перейдя в состояние, в котором его усталостное разрушение не возможно из-за низкого уровня напряжений и деформаций, возникающих в его материале. Обеспечить такое сложное поведение фиксатора можно, за счет регламентированного накопления им остаточной деформации при циклических нагрузках. Такое накопление остаточной деформации должно приводить к увеличению рабочего размера фиксатора и снижению установочной величины ($\Delta L_{уст}$). В результате этого усилия компрессии фиксатора также должны снижаться. Со временем установочный размер и рабочий размер фиксатора могут даже совпасть ($\Delta L_{уст} = 0$). Поэтому фиксатор при циклических нагрузках будет испытывать лишь незначительные деформации, которые не могут привести к его усталостному разрушению.

Фиксаторы для остеосинтеза при циклических нагрузках должны работать несколько по-другому. Для обеспечения стабильного соединения костных отломков эти фиксаторы должны создавать достаточно высокие усилия компрессии, зависящие от уровня реактивных напряжений (σ_r), развиваемых материалом имплантата. Циклическим нагрузкам такие имплантаты будут подвергаться только в период сращивания костной ткани (в течение $4 \div 9$ недель). В этот период по мере развития процесса остеогенеза жесткость системы кость-фиксатор обычно возрастает за счет образования фиброзной ткани и ее постепенной минерализации. В результате этого величина циклических деформаций (S) фиксатора постепенно снижается, достигая минимальных значений, характерных для перемещений системы кость-фиксатор при функциональных нагрузках. Главное требование к фиксатору на данном этапе –

поддерживать постоянную компрессию для обеспечения оптимальных условий остеогенеза. Поэтому при циклических нагрузках не должно происходить накопление остаточной деформации и изменение рабочего размера фиксатора. После заживления перелома костная структура воспринимает на себя большую часть функциональных нагрузок. Поэтому фиксатор практически не подвергается циклическим нагрузкам и от него требуется работать механически совместимо с костью, т.е. разрушение фиксатора в условиях практически статической нагрузки маловероятно.

В этой связи для изготовления имплантатов для остеосинтеза целесообразно выбирать сплавы с таким химическим составом и структурой, при которых В2-матрица будет максимально упрочнена либо за счет высокой концентрации дефектов кристаллического строения, либо за счет твердорастворного и/или дисперсионного упрочнения, препятствующих развитию скольжения. Лучше всего для этого подходят сплавы, у которых концентрация никеля в В2-фазе после высокотемпературной закалки близка ко второй критической концентрации ($x_{кр2} = 52,9 \div 53,0$ ат. % Ni) и лежит в интервале от 52,5 до 53,5 ат. % Ni. Для изготовления имплантатов для протезирования связочно-хрящевых структур, наоборот, необходимо выбирать сплавы с минимальным эффектом упрочнения, т.е. с как можно более низкой концентрацией примесей и с относительно не высоким содержанием никеля в В2-фазе после закалки. Предельной границей, удовлетворяющей этим условиям, соответствует концентрация никеля в закаленной В2-матрице, лежащая приблизительно в середине интервала между $(x_{Ni}^{B2})_{зак} = 52,1$ ат. % Ni и $x_{кр2} = 52,9$ ат. % Ni. В связи с тем, что такое прецизионное управление химическим составом сплава в указанных узких пределах ограничивается точностью измерения концентраций современными методами исследования (как правило, вблизи эквиатомных составов сплавов погрешность измерений не может быть меньше $0,1 \div 0,2$ ат. %), то на практике выбор сплава удобнее осуществлять не по его химическому составу, а по характеристическим температурам МП и соответствующим им температурам ВФ. Так границей между сплавами, предназначенными для изготовления имплантатов различного назначения, может служить температура $A_k^B = -10$ °С, что согласно уравнению (1.7) соответствует концентрации никеля в В2-фазе, равной 52,4 ат. %

(57,4 масс. %), т.е. у сплавов, предназначенных для изготовления имплантатов для протезирования связочно-хрящевых структур, $A_{\text{к}}^{\text{В}} = +15 \div -10$ °С, а у сплавов, предназначенных для изготовления имплантатов для остеосинтеза, $A_{\text{к}}^{\text{В}} = -10 \div -40$ °С. Этот критерий был использован для разработки стандарта АО «КИМПФ» по требованиям к исходному материалу, предназначенному для изготовления имплантатов из сплавов на основе никелида титана.

Как показали результаты исследований, приведенные в Главе 1, характеристические температуры МП определяются не только содержанием никеля в сплаве, но и содержанием примесей, в первую очередь кислорода, концентрация которого зависит от чистоты исходной шихты (в основном титана) и метода выплавки. При этом можно уверенно утверждать, что однозначной зависимости температур МП от содержания кислорода на сегодняшний день не определено. В тоже время установлено, что чем выше содержание кислорода, тем ниже должны быть температуры ВФ в сплавах с одинаковым усредненным содержанием никеля. Наиболее корректным представляется определение такой зависимости для сплавов, полученных одним методом плавки на одинаковом (или схожем по конструкции) плавильном оборудовании. Это обусловлено тем, что особенности методов литья оказывают существенное влияние не только на содержание кислорода, но и на концентрацию других примесей (например, углерода, азота и водорода), а так же на скорость кристаллизации слитка и, следовательно, на его химическую и структурную неоднородность. Скорость кристаллизации слитка во многом определяется массой сливаемого расплава и конструктивными особенностями используемого оборудования (к числу которых можно отнести, например, теплоизоляционные свойства материала изложницы). Так, при использовании методов ВДП и ГРЭ+ВДП масса получаемых слитков может достигать 500÷700 кг, а скорость кристаллизации не высока. Поэтому объемная доля интерметаллидной фазы Ti_2Ni при этих методах выплавки может достигать наибольших значений по сравнению с другими методами. При этом больше всего фазы Ti_2Ni образуется в тех частях слитка, где его скорость кристаллизации минимальна, т.е. в литниковой и средней частях. При производстве слитков с меньшей массой (около нескольких десятков килограмм), например методом ВИП, скорость кристаллизации

повышается, а объемная доля Ti_2Ni снижается, что приводит к обогащению матрицы сплава титаном и к росту характеристических температур МП.

Для получения слитков с заданными температурными характеристиками ЭЗФ необходимо корректировать содержание никеля в сплаве с учетом чистоты шихтовых материалов, метода получения слитка и типов материалов, применяемых для изготовления тиглей и изложниц. Для этого следует исходить из того, что примеси кислорода, азота и углерода почти не растворяются в В2-фазе и практически полностью содержатся в фазах $Ti_4Ni_2(O, N)$ и TiC [216], соответственно. При этом следует отметить, что определить объемную долю образовавшихся фаз типа $Ti_2Ni / Ti_4Ni_2(O, N)$ только по содержанию в сплаве кислорода и азота не представляется возможным, т.к. кислород они имеют переменную растворимость в $Ti_4Ni_2(O, N)$, а количество фазы $Ti_2Ni / Ti_4Ni_2(O, N)$ зависит от условий кристаллизации расплава. В этой связи можно полагать, что при равных характеристических температурах МП концентрация никеля в В2-фазе в сплавах, полученных разными методами выплавки, должна быть одинаковой. При этом усредненный химический состав таких сплавов может существенно различаться. В основном это обусловлено образованием фаз $Ti_2Ni / Ti_4Ni_2(O, N)$. Чем больше объемная доля этих фаз, тем больше содержится никеля в В2-фазе и тем ниже температуры МП. И, наоборот, при заданных характеристических температурах МП, чем меньше суммарная концентрация никеля в слитках, тем больше должна быть в них объемная доля фаз $Ti_2Ni / Ti_4Ni_2(O, N)$.

Следует отметить, что для производства медицинских изделий из сплавов на основе никелида титана вполне подходят все рассмотренные в данной работе методы получения слитков. Конкретный выбор одного из этих методов зависит от предполагаемого объема производства изделий. С экономической точки зрения при массовом и серийном производстве наибольший интерес представляют методы ВИП и ВДП (ГРЭ+ВДП), а при опытном или штучном производстве можно использовать метод ВДПНЭ. Поскольку при разных методах плавки расплав кристаллизуется с различной скоростью и по-разному насыщается примесями, то при подготовке шихты требуется определенная корректировка химического состава. Например, если в качестве шихты применять электролитический никель и губчатый титан, то концентрация никеля в слитках, полученных методом ВИП,

должна быть приблизительно на $1,4 \div 1,5$ % больше по сравнению со сплавами, полученными методом ГРЭ+ВДП (при условии обеспечения одинаковых характеристических температур МП). Выбор химического состава основан на том, что в закаленном состоянии температура A_{κ}^B у сплава, предназначенного для изготовления имплантатов для протезирования связочно-хрящевых структур, должна лежать в интервале от -10 до $+15$ °С, а у сплава для изготовления имплантатов для остеосинтеза она должна быть ниже -10 °С. Сплавы для медицинского инструмента и имплантатов для эндоваскулярной хирургии занимают промежуточное положение, т.к., с одной стороны, они должны проявлять высокие сверхупругие свойства (при $A_{\kappa}^B \leq 10$ °С), а с другой, концентрация никеля в них не должна превышать $x_{\kappa p2}$ (для обеспечения высокой циклической долговечности).

Особенности технологии получения полуфабрикатов из сплавов на основе никелида титана методами обработки давлением.

Обработка давлением слитков из сплавов на основе никелида титана состоит из двух этапов. Целью первого этапа является преобразование литой дендритной структуры в деформированную, дробление частиц фазы Ti_2Ni до малых размеров и их равномерное распределения по объему слитка. Суммарная степень деформации слитков на этом этапе должна быть тем больше, чем больше содержится в их структуре частиц Ti_2Ni . На втором этапе обеспечиваются требуемые геометрические характеристики полуфабрикатов сплавов, а также формируется необходимая структура В2-фазы (холоднодеформированная, полигонизованная, рекристаллизованная).

Как показали результаты исследований, приведенных в Главе 1, на способность слитков из сплавов на основе никелида титана подвергаться пластической деформации без разрушения большое влияние оказывают их габаритные размеры, а также объемная доля и морфология частиц фазы $Ti_2Ni / Ti_4Ni_2(O, N)$. Так, слитки, полученные методами ВДП и ГРЭ+ВДП, имеют большие размеры, а их структура может содержать достаточно большое количество фазы Ti_2Ni , неравномерно распределенной по объему слитка. Это приводит к необходимости проведения перед обработкой давлением длительных (от

нескольких часов до нескольких десятков часов) гомогенизационных отжигов при температурах, близких к 1000 °С.

Большие размеры слитков требуют применения на первых стадиях обработки давлением оборудования с большим номинальным усилием. При этом температура нагрева слитков перед обработкой давлением не должна превышать 980 °С из-за возможности протекания перитектической реакции и расплавления кристаллов фазы Ti_2Ni . Как показали исследования структуры и свойств сплавов, превышение этой температуры при гомогенизационном отжиге не приводит к ухудшению пластичности материала, но, в тоже время, горячая деформация слитков при температурах выше 1000 °С приводит к их пережогу и разрушению. Кроме того, при обработке давлением крупногабаритных слитков рекомендуется использовать «мягкие» схемы деформации, такие как прессование в условиях всестороннего сжатия или осадка в закрытых штампах (суммарная деформация должна быть не менее 40÷50 %). Чтобы избежать возникновения высоких внутренних напряжений и снизить вероятность растрескивания слитка, необходимо также снижать скорость нагрева до температуры деформации. С этой целью, например, можно применять промежуточную выдержку при температуре 800 °С в течение одного-двух часов.

Слитки, полученные методами ВИП и ВДПНЭ, имеют меньшие габаритные размеры и, как правило, характеризуются меньшей объемной долей фазы Ti_2Ni . Поэтому при переработке литой структуры в деформированную уже на первых этапах горячей обработки давлением допускается использование более «жестких» схем деформации (осадка, ковка и т.п.) с суммарной деформацией не менее 30÷40 %, а длительность предварительного гомогенизационного отжига может быть снижена.

На втором этапе обработки полуфабрикатов давлением температуру деформации с каждым переходом рекомендуется снижать: от 980 °С на первых переходах до 650÷700 °С в конце обработки, по мере приближения к заданным размерам полуфабрикатов. С понижением температуры обработки также следует снижать степень деформации материала за один проход: с 20÷25 % (в начале обработки) до 10÷15 % (в конце обработки). При этом следует учитывать, что с увеличением количества проходов в сплавах с высокой объемной долей фазы Ti_2Ni

(более 10 %) возможно формирование строчечной структуры, когда расположение частиц Ti_2Ni определяется морфологией сильно деформированных В2-зерен.

На окончательных этапах производства полуфабрикатов необходимо сформировать требуемую структуру В2-матрицы, определяющую основные термомеханические свойства сплава. Если сплав должен обладать высоким уровнем силовых (σ_r) и энергетических (a_B) свойств, то структура В2-матрицы должна быть полигонизованной. Поэтому температура отжига после последнего этапа обработки давлением должна лежать в интервале $450 \div 550$ °С. Если сплав должен обладать высоким уровнем деформационных свойств ($\varepsilon_{кр}^{0,2}$), а силовые свойства играют меньшую роль, то структура В2-фазы должна быть рекристаллизованной, а температура завершающего отжига – $600 \div 700$ °С.

Для создания в материале высоких сверхупругих свойств, проявляемых в широком температурном интервале и характерных для полуфабрикатов с сильно наклепанной холоднодеформированной структурой, последние этапы обработки давлением следует проводить при нормальной температуре, чтобы избежать процессов возврата. Суммарная деформация при холодной обработке давлением должна быть не менее $20 \div 40$ % (ее можно достичь за несколько этапов по $10 \div 15$ % деформации за один проход). После холодной деформации полуфабрикатов допускается проведение отжига для устранения внутренних напряжений при температурах $400 \div 450$ °С.

Последовательность применяемых этапов обработки давлением, чередующихся с термической обработкой, схематично обобщена на рис. 5.18.

Изготовление имплантируемых конструкций (а также и других изделий с памятью формы) из деформированных полуфабрикатов, как правило, требует придания им заданной формы методами фрезерования, резания (механического, гидроструйного или лазерного) и термофиксации. Последняя осуществляется путем деформации и нагрева заготовок изделий до температуры $450 \div 600$ °С в заневоленном состоянии. Придание заданной формы можно также обеспечить путем непосредственной деформации заготовки при этой же температуре. В случае использования обработки резанием также требуется применение термообработки для снятия напряжений при тех же температурах.

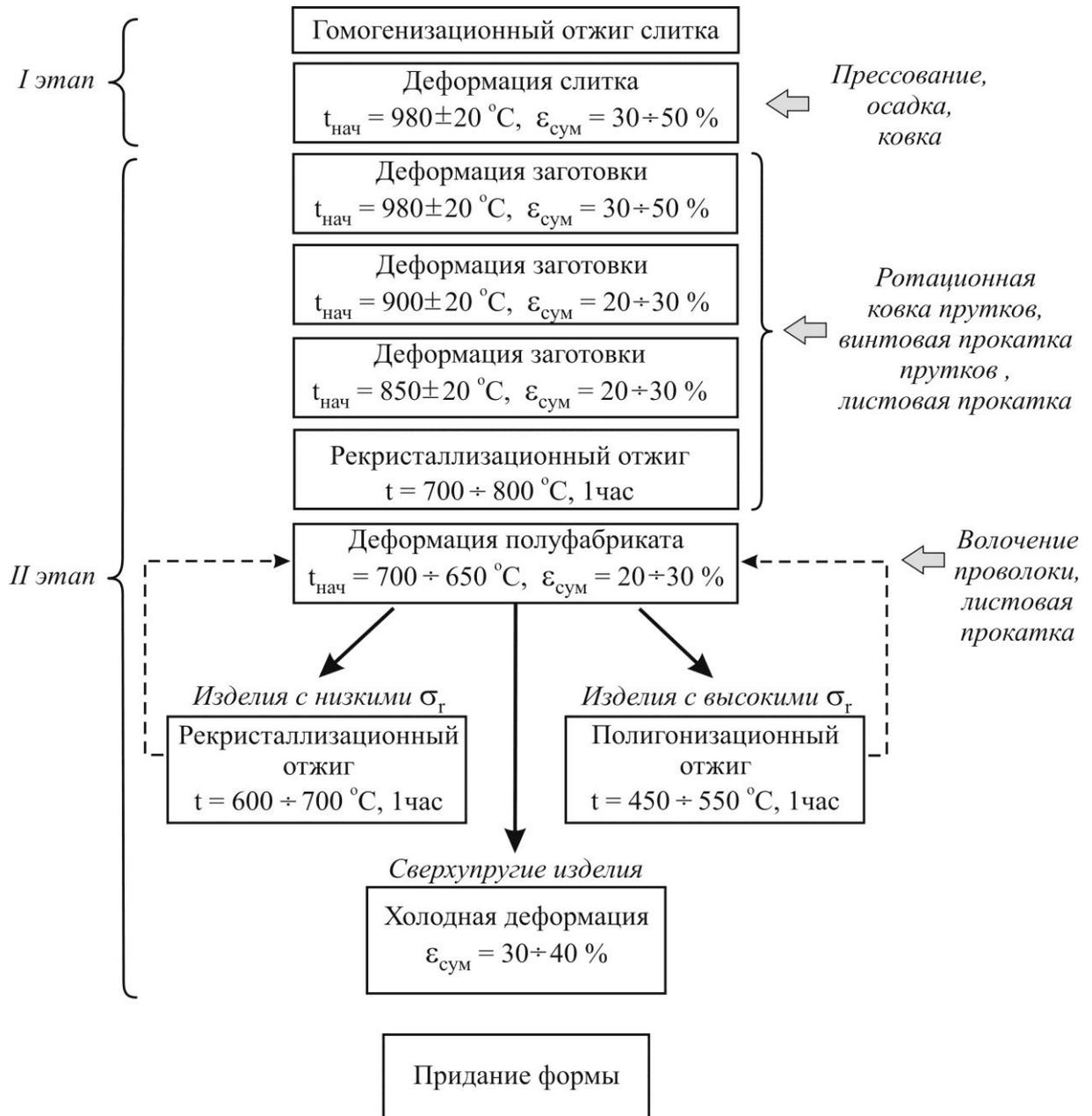


Рисунок 5.18 – Технологические этапы производства деформированных полуфабрикатов из сплавов на основе никелида титана, предназначенных для изготовления медицинских изделий.

Температурные и временные параметры технологического процесса на этой стадии изготовления заготовок изделий должны учитывать сохранение требуемой структуры В2-матрицы и обеспечивать необходимые характеристики работоспособности. Например, в случае производства изделий, которые не реализуют во время эксплуатации ЭЗФ, но которые должны обладать высоким уровнем сверхупругих свойств, достигаемых благодаря формированию сильно деформированной структуры, термическое воздействие в процессе термофиксации не должно превышать 500 °С и быть не более 5÷10 минут. А в случае изделий, реализующих одновременно и ЭЗФ и СУ, после технологических операций придания формы возможно применение как рекристаллизационного, так и полигонизационного отжига в зависимости от требуемого уровня функциональных характеристик. Для обеспечения таким изделиям заданных температурных характеристик ($T_{\text{деф}}$, A_{H}^{B} , A_{K}^{B}) следует применять окончательную термическую обработку при температурах 350 ÷ 550 °С, при которых происходит выделение интерметаллидных частиц, богатых никелем, и повышение температур МП до требуемого интервала ($A_{\text{K}} = 25\div 35$ °С).

5.6. Заключение по главе 5

Алгоритм выбора материала, а также технологи его получения и обработки определяется требуемым комплексом характеристик работоспособности и надежности функциональных изделий, использующих ЭЗФ и СУ. Из наиболее важных термомеханических свойств материала, определяющих характеристики работоспособности таких изделий, необходимо выделить температурные (A_{H}^{B} , A_{K}^{B}), деформационные ($\epsilon_{\text{кр}}^{0,2}$, $\gamma_{\text{кр}}^{0,3}$), силовые ($\sigma_{\text{кр}}^{0,2}$, $\tau_{\text{кр}}^{0,3}$) и энергетические (a_{B}). В качестве критерия надежности чаще всего используют деформационный предел ограниченной выносливости (ϵ_{R}) на базе 10^3 или 10^6 циклов. Как было показано ранее эти характеристики определяются химическим составом и структурой материала, которая формируется в процессе обработки давлением и термической обработки полуфабриката и изделия.

В зависимости от требуемого уровня температур срабатывания (восстановления формы) двойные сплавы на основе никелида титана необходимо разделить на три подгруппы: высокотемпературные, среднетемпературные и низкотемпературные (таблица 5.5). Для высокотемпературных изделий материал должен иметь температуры ВФ выше 45 °С, т.е. В2-фаза в таком сплаве на основе никелида титана должна содержать никеля меньше первой критической концентрации ($x_{кp1}$). В этом случае значительного изменения температурных характеристик материала методами термической обработки достичь не удастся, поэтому обеспечить необходимый уровень температур $A_{н}^B$ и $A_{к}^B$ можно только получением прецизионного состава сплава или путем селекции полуфабрикатов с конкретным составом.

Таблица 5.5 – Рекомендации по выбору химического состава функциональных изделий из сплавов на основе никелида титана в зависимости от требуемого уровня температурных характеристик работоспособности.

Характеристики сплава		Диапазон температурных характеристик изделия			
		Высоко- температурные $A_{к}^B > 45$ °С	Средне- температурные 0 °С $< A_{к}^B < 45$ °С		Низко- температурные $A_{к}^B < 0$ °С
Температура $A_{к}^B$, °С (в закаленном состоянии)		> 45	0 ÷ 45	< 0	< 0
Содержание Ni в В2 (в закаленном состоянии)		< 51,7 ат. % (< 56,8 мас.%)	от 51,7 до 52,3 ат. %	> 52,3 ат. %	> 52,3 ат. % (> 57,3 мас. %)
Содержание Ni в сплаве при суммарной концентрации примесей O, N и C (метод плавки)	< 0,1 (ВДПНЭ, ВИП)	< 50,8 ат. % (< 55,9 мас. %)	от 50,8 до 51,4 ат. %	> 51,4 ат. %	> 51,4 ат. % (> 56,5 мас. %)
	от 0,1 до 0,15 (ГРЭ + ВДП)	< 49,4 ат. % (< 54,5 мас. %)	от 49,4 до 49,9 ат. %	> 49,9 ат. %	> 49,9 ат. % (> 55,0 мас. %)

Среднетемпературные конструкции ($0\text{ }^{\circ}\text{C} < A_{\text{к}}^{\text{В}} < 45\text{ }^{\circ}\text{C}$) могут выполняться из сплавов на основе никелида титана с содержанием никеля в закаленной В2-фазе, лежащим в первой половине интервала между первой ($x_{\text{кр}1}$) и второй ($x_{\text{кр}2}$) критическими концентрациями (от 51,7 до 52,3 ат. %), с температурами ВФ в закаленном состоянии приблизительно от 0 до +45 $^{\circ}\text{C}$, а также из сплавов с большим содержанием никеля, у которых температуры $A_{\text{к}}^{\text{В}}$ после закалки лежат ниже 0 $^{\circ}\text{C}$. Низкотемпературные конструкции предназначены для формоизменения ниже 0 $^{\circ}\text{C}$, а концентрация никеля в закаленной В2-фазе должна лежать во второй половине интервала между первой ($x_{\text{кр}1}$) и второй ($x_{\text{кр}2}$) критическими концентрациями или превышать вторую критическую концентрацию.

Средне и низкотемпературные конструкции изготавливаются из материала, для которого возможно изменение температурных характеристик методами термической обработки. Это позволяет использовать сплавы с более широким разбросом химического состава. При этом необходимо учитывать, что требуемая температура срабатывания должна находиться в интервале температур ВФ в закаленном состоянии сплава и после его старения (не выше 45÷50 $^{\circ}\text{C}$).

Выбор номинального состава сплава должен осуществляться с учетом требований к химическому составу закаленной В2-фазы и метода получения слитка, который обуславливает содержание примесей и объемную долю фаз Ti_2Ni / $\text{Ti}_4\text{Ni}_2(\text{O}, \text{N})$ и TiC . В зависимости от чистоты используемой шихты и технических характеристик плавильного оборудования суммарная объемная доля упомянутых фаз может изменяться в пределах от 3 до 10 % при получении слитков методом ВДПНЭ и ВИП и от 8 до 15 % при получении методом ГРЭ + ВДП. Это приводит к смещению номинального состава сплавов, полученных методом ГРЭ + ВДП, в область с более низким содержанием никеля. Следует также отметить, что поскольку суммарная объемная доля фаз Ti_2Ni / $\text{Ti}_4\text{Ni}_2(\text{O}, \text{N})$ и TiC может изменяться в достаточно широких пределах, а обеспечение прецизионного химического состава вблизи эквипомного соотношения титана и никеля является достаточно сложной задачей, то более предпочтительным является контроль сплава по его температурным характеристикам ($A_{\text{н}}^{\text{В}}$ и $A_{\text{к}}^{\text{В}}$) в закаленном состоянии.

Так как в зависимости от задач применения функциональных изделий требования к их деформационно-силовым характеристикам работоспособности и

надежности могут изменяться в широком диапазоне, то необходимо также выделить некоторые группы изделий, для которых будут предъявляться повышенные требования к определенному виду свойств материала.

К первой группе можно отнести изделия, которые реализуют только сверхупругое поведение материала (сверхупругий медицинский инструмент и т.п.).

Ко второй группе можно отнести такие изделия, как термомеханические соединения (муфты для сборки трубопроводов, однократно срабатывающие крепежные элементы и т.п.). Для них наиболее важными являются силовые характеристики ($\sigma_{кр}^{0,2}$, $\tau_{кр}^{0,3}$), определяющие уровень реактивных напряжений (σ_r , τ_r), а соответственно, усилия натяга различных соединений. При этом деформационные характеристики материала необязательно должны быть максимальными, а только достаточными для проведения этапа сборки соединения.

К третьей группе изделий можно отнести трансформирующиеся конструкции (саморазвертывающиеся антенны, саморазвертывающийся каркас солнечных батарей и т.п.), которые обеспечивают значительное формоизменение при минимальном противодействии. В этом случае материал должен обладать максимальными деформационными характеристиками при удовлетворительных силовых.

Четвертая группа изделий, таких как актуаторы (температурные датчики, силовые приводы различных устройств и т.п.) должны обладать хорошим уровнем деформационных и силовых характеристик, который, как правило, отвечает максимальной удельной работе восстановления формы материала. Большинство имплантируемых медицинских изделий тоже относятся к этой группе.

Условная градация функциональных конструкций по требованию к свойствам ЭЗФ и СУ сплавов на основе никелида титана, из которых они могут быть изготовлены, представлена в таблице 5.6. В этой таблице также приведены рекомендации по выбору методов обработки полуфабрикатов и заготовок функциональных изделий из сплавов на основе никелида титана.

Общие принципы выбора состава и метода выплавки слитка из сплавов на основе никелида титана, технологии его переработки в полуфабрикат и изделие для обеспечения требуемого уровня характеристик работоспособности обобщены в таблице 5.7.

Таблица 5.6 – Рекомендации по выбору структуры и методов обработки функциональных изделий из сплавов на основе никелида титана в зависимости от требуемого уровня характеристик работоспособности.

Номер группы изделий	Определяющий критерий	Диапазон температурных характеристик изделия			
		Высоко-температурные: $A_k^B > 45 \text{ }^\circ\text{C}$	Средне-температурные: $0 \text{ }^\circ\text{C} < A_k^B < 45 \text{ }^\circ\text{C}$		Низко-температурные: $A_k^B < 0 \text{ }^\circ\text{C}$
1	Высокие сверхупругие свойства	Холодно-деформированное	Холодно-деформированное		Холодно-деформированное
			Полигонизованное при $400 \div 450 \text{ }^\circ\text{C}$		Полигонизованное при $400 \div 450 \text{ }^\circ\text{C}$ Рекристаллизованное при $700 \div 800 \text{ }^\circ\text{C}$
2	Высокие силовые свойства	Полигонизованное при $400 \div 450 \text{ }^\circ\text{C}$	Рекристаллизованное при $700 \text{ }^\circ\text{C}$ + состаренное при		Полигонизованное при $450 \div 500 \text{ }^\circ\text{C}$
			$400 \div 450 \text{ }^\circ\text{C}$	$450 \div 470 \text{ }^\circ\text{C}$	Рекристаллизованное при $700 \text{ }^\circ\text{C}$ + состаренное при $450 \div 470 \text{ }^\circ\text{C}$
3	Высокие деформационные свойства	Рекристаллизованное при $550 \div 700 \text{ }^\circ\text{C}$	Рекристаллизованное при $700 \text{ }^\circ\text{C}$ + состаренное при		Рекристаллизованное при $700 \div 800 \text{ }^\circ\text{C}$
			$470 \div 500 \text{ }^\circ\text{C}$	$500 \div 530 \text{ }^\circ\text{C}$	Рекристаллизованное при $700 \text{ }^\circ\text{C}$ + состаренное при $500 \div 530 \text{ }^\circ\text{C}$
4	Высокие энергетические свойства	Полигонизованное при $500 \div 550 \text{ }^\circ\text{C}$	Рекристаллизованное при $700 \text{ }^\circ\text{C}$ +		Рекристаллизованное при $550 \div 600 \text{ }^\circ\text{C}$
			состаренное при $450 \div 470 \text{ }^\circ\text{C}$	ступенчатое старение при $530 \div 450 \text{ }^\circ\text{C}$	

Таблица 5.7 – Принципы выбора технологии изготовления функциональных изделий, использующих ЭЗФ и СУ, из сплавов на основе никелида титана.

№	Этапы разработки технологического процесса	Критерии, определяющие выбор технологии	Технологические рекомендации
1	Выбор метода выплавки	Массовое производство	ГРЭ+ВДП, ВИП+ВДП
		Серийное производство	ВИП
		Штучное производство	ВДПНЭ
2	Выбор химического состава сплава	Метод выплавки	Химический состав сплава (табл. 5.5)
		Шихтовые материалы	
		Назначение сплава	
3	Технология обработки давлением полуфабрикатов	Состав сплава	Режимы деформации и промежуточных отжигов (рис. 5.18)
		Вид полуфабриката	
		Назначение	
4	Технология придания формы заготовкам изделий	Назначение изделия	Схемы деформации и режимы промежуточных отжигов (например, рис. 5.14 и 5.15)
		Конструкция изделия	
5	Технология термической обработки	Назначение изделия	Режимы термической обработки (табл. 5.6)

В частности, проведенные исследования позволили определить критерии выбора химического состава и технологии обработки полуфабрикатов из сплавов на основе никелида титана для обеспечения заданных медико-техническими требованиями характеристик работоспособности имплантируемых медицинских изделий с ЭЗФ. Согласно нашим исследованиям, для изготовления имплантатов наиболее оптимальными по химическому составу являются сплавы, содержащие в В2-фазе после закалки не менее 52,1 ат. % (57,1 масс. %) Ni, что соответствует температурам $A_{\kappa}^B \leq +15^{\circ}\text{C}$. Однако на структуру и функциональные свойства сплавов существенное влияние оказывает не только концентрация никеля в В2-фазе, но и технология получения слитков, о чем было подробно рассмотрено выше. Поэтому в зависимости от метода получения сплавов номинальный химический

состав сплавов для изготовления имплантатов должен находиться в пределах от 55,2 до 57,0 масс. % Ni.

В зависимости от конкретного назначения медицинского изделия сплавы на основе никелида титана целесообразно разделить на две условные группы:

1. сплавы с высоким содержанием никеля в В2-фазе при концентрации никеля в закаленном состоянии более 52,4 ат. % (57,4 масс. %), у которых температура $A_{\kappa}^B < -10$ °С;

2. сплавы с низким содержанием никеля в В2-фазе при концентрации никеля в закаленном состоянии менее 52,4 ат. % (57,4 масс. %), у которых температура $A_{\kappa}^B > -10$ °С.

Сплавы первой группы рекомендуется использовать для производства изделий, которые в процессе своей эксплуатации подвергаются значительным механическим нагрузкам или которые сами должны развивать высокие усилия. К таким изделиям в медицине можно отнести фиксаторы для остеосинтеза (их аналоги в технике – детали термомеханических соединений, силовые исполнительные элементы (актуаторы) и температурные датчики однократного срабатывания). Сплавы второй группы больше подходят для изготовления не сильно нагруженных конструкций, но которые должны обеспечивать многократную деформацию при изменении температуры и/или внешней нагрузки при невысоком уровне действующих напряжений. В медицине – это имплантаты для протезирования связочно-хрящевого аппарата (в технике – трансформирующиеся конструкции, температурные датчики многократного действия). В обоих случаях степень статической и максимальной циклической деформации, возникающей в материале, не должна превышать критической величины.

Как показывает опыт, обычного контроля химического состава сплава для корректного определения его принадлежности к той или иной группе недостаточно. Кроме того, точное определение содержания никеля и примесей в сплаве требует специального дорогостоящего оборудования и специальной подготовки образцов, а полученные результаты химического анализа не всегда можно распространять на всю металлопродукцию из-за высокой вероятности ее химической и структурной неоднородности. Поэтому исследования химического

состава следует дополнять контролем характеристических температур МП. В настоящее время наиболее распространенным для этого методом служит дифференциальная сканирующая калориметрия. Но методу ДСК присущи те же недостатки, что и у методов контроля химического состава, т.к. метод ДСК требует исследований очень малого количества вещества (от 1 мг до 1 г) и его результаты не всегда корректно распространять на всю контролируемую металлопродукцию.

Более простым методом контроля температурного интервала МП является метод измерения температур ВФ, который обычно реализуют на достаточно крупных образцах, по своей массе и объему соизмеримых с изделиями с ЭЗФ. Кроме того, поскольку этот метод является неразрушающим (в отличие от метода ДСК, требующего вырезки маленьких проб), то его удобно применять и по отношению к готовой продукции.

Для того чтобы определить к какой группе относится тот или иной сплав необходимо оценить его температуры МП, когда материал находится в двух структурных состояниях. В качестве первого структурного состояния удобно рассматривать закаленную рекристаллизованную структуру В2-фазы, в которой растворено как можно большее количество частиц интерметаллидов, богатых никелем. Для получения такой структуры можно применять закалку от температуры $700 \div 900$ °С (1 час). В результате термической обработки матрица сплава обогащается никелем, а температуры МП снижаются максимально близко к своей нижней границе (см. рис. 2.17). Если в закаленном состоянии температуры обратного МП или температуры ВФ находятся в интервале от -40 до -10 °С, то сплав следует отнести к первой группе, а если они лежат в интервале от -10 до $+15$ °С, то ко второй.

Для достижения второго структурного состояния нужно применить после высокотемпературной закалки старение при температуре 450 °С (1 час), в результате которого температуры МП у сплавов первой группы должны существенно повыситься по сравнению с закаленным состоянием. Таким образом, по характеру изменения температур МП в результате старения можно определить склонность сплава к повышению температур ВФ при термической обработке полуфабрикатов. У сплавов обеих групп после старения при 450 °С температуры ВФ должны находиться в интервале от 25 до 45 °С. Если в результате старения

температуры ВФ окажутся ниже указанного интервала, то такие сплавы не могут быть использованы для изготовления имплантатов для остеосинтеза и протезирования связочно-хрящевых структур.

Корректная оценка принадлежности сплава к своей группе позволяет в дальнейшем осуществить правильный выбор вида изделия, которое можно будет изготовить из этого сплава, а также технологию и режимы обработки заготовок этого изделия. В конечном итоге это приводит к успешному достижению заданных характеристик работоспособности изделий с ЭЗФ при их массовом производстве.

Как уже было показано в предыдущем разделе, для формирования окончательной структуры и обеспечения необходимых температурных и деформационно-силовых характеристик изделий целесообразно применять на финишном этапе термической обработки заготовок двухступенчатое старение, а выбор температурно-временных условий старения следует осуществлять с учетом химического состава и исходной структуры сплава. На этом этапе возможна некоторая корректировка характеристик работоспособности изделий. Так при производстве изделий, для которых важен высокий уровень развиваемых усилий, рекомендуется понижать температуру на второй ступени старения (до 450 °С). В случае изделий, для которых более важны высокие деформационные характеристики (высокие критические деформации), температуру на второй ступени старения следует повышать до 470÷490 °С.

При необходимости дополнительно корректировать деформационно-силовые свойства можно и путем небольшого повышения или уменьшения температур ВФ, если это допускают технические требования к изделиям.

Описанные в данной главе методы проектирования и производства медицинских изделий из сплавов на основе никелида титана были использованы на предприятии АО «КИМПФ» (Россия) при серийном производстве имплантатов для остеосинтеза и протезирования связочно-хрящевых структур, применяемых в травматологии, ортопедии, нейрохирургии и торакальной хирургии [192-196, 206, 217-227]. На основе проведенных исследований были разработаны и внедрены в производство стандарты организации, методические указания и технологические инструкции, описывающие процессы входного контроля материалов, технологии придания формы и управления характеристиками работоспособности имплантатов,

а также приемо-сдаточных и технических испытаний медицинских изделий из сплавов на основе никелида титана АО «КИМПФ». Полный перечень упомянутых документов приведен в Приложении Б.

Результаты проведенных исследований были использованы в ФГБОУ ВО «Московский авиационный институт (национальный исследовательский университет)» при подготовке и проведении учебного процесса в следующих курсах (см. Приложение Б):

1. «Материаловедение и технологии современных и перспективных материалов» для студентов, обучающихся в магистратуре по направлению 22.04.01 «Материаловедение и технологии материалов»;

2. «Биотехнические системы медицинского назначения» для студентов, обучающихся в бакалавриате по направлению 12.03.04 «Биотехнические системы и технологии».

ВЫВОДЫ ПО РАБОТЕ

1. Показано, что в структуре сплавов на основе никелида титана, получаемых по промышленной технологии, всегда присутствуют богатые титаном фазы типа $Ti_2Ni / Ti_4Ni_2(O, N)$, даже если концентрация никеля в В2-фазе превышает стехиометрический состав (под стехиометрическим составом В2-фазы подразумевается состав 49,0 ат. % Ti и 51,0 ат. % Ni). Объемная доля этих фаз зависит от методов выплавки слитков, чистоты используемой шихты и соотношения титана и никеля в сплаве, а также от температурно-деформационных режимов переработки слитка в полуфабрикат и изделие. Присутствие этих фаз оказывает существенное влияние на технологичность и температурные свойства сплавов на основе никелида титана.

2. Установлены закономерности влияния чистоты шихтового материала, метода выплавки слитка и обработки давлением полуфабрикатов из сплавов на основе никелида титана на объемную долю соединений типа $Ti_2Ni / Ti_4Ni_2(O, N)$ и температуры восстановления формы материала. Количество частиц фаз типа $Ti_2Ni / Ti_4Ni_2(O, N)$ возрастает с концентрацией кислорода и азота, вносимых в сплав с шихтой или насыщением ими жидкого металла при выплавке слитков. Обработка слитков сплавов давлением при температурах 980–860 °С с целью их переработки в полуфабрикат и преобразования литой структуры в деформированную приводит к снижению объемной доли фазы $Ti_2Ni / Ti_4Ni_2(O, N)$ и соответствующему повышению температур восстановления формы.

3. Показано, что в качестве основного критерия, характеризующего свойства промышленных двойных сплавов на основе никелида титана, целесообразно использовать концентрацию никеля в закаленной В2-фазе. Предложен метод расчета этой концентрации, учитывающий номинальное содержание никеля в сплаве и объемную долю богатых титаном фаз типа $Ti_2Ni / Ti_4Ni_2(O, N)$. Получены уравнения регрессии с коэффициентом аппроксимации выше 0,95, связывающие температуры восстановления формы с содержанием никеля в В2-фазе в закаленном состоянии.

4. Показано влияние высокотемпературного отжига (при температурах выше 700 °С) на объемную долю фаз типа $Ti_2Ni / Ti_4Ni_2(O, N)$, химический состав и

размер зерна В2-фазы, а также термомеханические свойства деформированных полуфабрикатов сплавов на основе никеледа титана, полученных различными методами выплавки. Определена критическая скорость охлаждения ($100\div 150$ °C/с), выше которой охлаждение от температуры отжига позволяет получить закаленное состояние В2-фазы с максимальным содержанием в ней никеля.

5. Предложено использовать для оценки склонности двойных сплавов на основе никелида титана к преобразованию структуры при старении понятия о первой ($x_{кр1}$) и второй ($x_{кр2}$) критических концентрациях никеля в В2-фазе после закалки от температур выше 700 °C. Показано, что увеличение содержания никеля выше $x_{кр1} = 56,8$ масс. % (51,7 ат. %) Ni способствует росту чувствительности структуры и свойств к режимам термической обработки (закалке и старению). Увеличение содержания никеля свыше $x_{кр2} = 58,0$ масс. % (52,9 ат. %) Ni не приводит к существенному изменению разницы между минимальными (после закалки) и максимальными (после старения) величинами температур мартенситного превращения и восстановления формы при реализации ЭЗФ.

6. Предложена методика расчета объемной доли частиц богатых никелем интерметаллидов типа Ti_3Ni_4 , выделяющихся в процессе старения, основанная на эмпирической зависимости температур восстановления формы от содержания никеля в В2-фазе. Данная методика позволяет оценить влияние дисперсионного упрочнения матрицы сплава на деформационно-силовые характеристики ЭЗФ сплавов на основе никелида титана.

7. Введены понятия о критических напряжениях и деформациях ($\sigma_{кр}^{0,2}$ и $\varepsilon_{кр}^{0,2}$ при растяжении, сжатии и изгибе и $\tau_{кр}^{0,3}$ и $\gamma_{кр}^{0,3}$ при кручении, соответственно), при превышении которых в материале развивается скольжение и определяемых по допуску на величину не восстановленной деформации, равной 0,2 % при деформации растяжением, сжатием или изгибом и 0,3 % при деформации кручением. Данные характеристики определяют предельно-допустимые условия работы материалов с ЭЗФ и СУ, при превышении которых в материале происходит накопление не восстановленной деформации. Разработана экспериментальная методика измерения критических деформаций и напряжений.

8. Исследованы эффекты зернограничного, твердорастворного, деформационного и дисперсионного механизмов упрочнения В2/В19'-матрицы

сплавов на основе никелида титана, оказывающие влияние на критические напряжения $\sigma_{кр}^{0,2}$ ($\tau_{кр}^{0,3}$). Показано, что максимальный эффект дает деформационное упрочнение, приводящее к увеличению величины $\tau_{кр}^{0,3}$, по сравнению с отожженным (рекристаллизованным) состоянием, не менее, чем на 140÷160 МПа. Механизмы дисперсионного и твердорастворного упрочнения несколько уступают деформационному и приводят к увеличению $\tau_{кр}^{0,3}$ на 100÷140 МПа и 80÷100 МПа, соответственно. При совместном действии нескольких механизмов наблюдаемый эффект упрочнения меньше, чем простая сумма упрочняющих эффектов отдельных механизмов.

9. Показано, что критическая деформация $\varepsilon_{кр}^{0,2}$ ($\gamma_{кр}^{0,3}$) зависит от двух факторов: 1) коэффициента сопротивления деформации при развитии мартенситного превращения (D) и 2) разности критического $\sigma_{кр}^{0,2}$ ($\tau_{кр}^{0,3}$) и фазового $\sigma_{м}$ ($\tau_{м}$) напряжений. Чем меньше коэффициент D и больше разность $\sigma_{кр}^{0,2} - \sigma_{м}$ ($\tau_{кр}^{0,3} - \tau_{м}$), тем больше величина $\varepsilon_{кр}^{0,2}$ ($\gamma_{кр}^{0,3}$). При упрочнении В2/В19'-матрицы сплава по одному из механизмов (твердорастворному, дисперсионному, деформационному и зернограничному) наблюдается повышение как $\sigma_{кр}^{0,2}$ ($\tau_{кр}^{0,3}$) так и D . Однако, при использовании нескольких механизмов упрочнения величина D изменяется меньше, чем $\sigma_{кр}^{0,2}$ ($\tau_{кр}^{0,3}$), что приводит к росту критической деформации $\varepsilon_{кр}^{0,2}$ ($\gamma_{кр}^{0,3}$).

10. Наиболее высокий уровень критических деформаций ($\gamma_{кр}^{0,3} = 9\div 12\%$) в нестареющих сплавах на основе никелида титана достигается в случае формирования в них полигонизованной или рекристаллизованной структуры. В стареющих сплавах с содержанием никеля в закаленной В2-фазе в интервале от первой ($x_{кр1}$) до второй ($x_{кр2}$) критической концентрации максимальные критические деформации ($\gamma_{кр}^{0,3} = 10\div 11\%$) достигаются после рекристаллизационного отжига и последующего старения при 450 ÷ 520 °С.

11. Показано, что в сплавах с концентрацией никеля в закаленной В2-фазе больше второй критической ($x_{кр2}$) наиболее высокий уровень деформационно-силовых термомеханических характеристик достигается при бимодальном распределении по размерам частиц фазы Ti_3Ni_4 , которое формируется в результате

закалки от температур 700–900 °С и последующего ступенчатого старения при температурах 550–450 °С.

12. Установлено, что наличие в структуре деформированных полуфабрикатов сплавов на основе никелида титана высокой объемной доли (от 4 до 20 %) фаз типа Ti_2Ni / $Ti_4Ni_2(O, N)$, которые образуются в сплавах застехиометрического состава благодаря наличию примеси кислорода и азота и которые часто называют «паразитными» фазами, не вызывает ухудшения деформационно-силовых характеристик ЭЗФ по сравнению с аналогичными сплавами с низким содержанием примесей и, соответственно, малой объемной долей фаз типа Ti_2Ni / $Ti_4Ni_2(O, N)$.

13. Показано, что при оценке работоспособности материалов в качестве основной характеристики следует рассматривать температурную зависимость критической деформации $\varepsilon_{кр}^{0,2}$ ($\gamma_{кр}^{0,3}$), конкретный вид которой зависит от схемы деформации, структуры материала, критических напряжений, вызывающих скольжение, и характера изменения в процессе деформирования напряжений мартенситного превращения.

14. Установлены основные закономерности генерации реактивных напряжений (σ_r), развиваемых материалом с ЭЗФ и СУ в условиях противодействия восстановлению формы при его нагреве до температуры выше температуры конца обратного мартенситного превращения (A_K). Показано, что в случае нагрева материала в нагруженном состоянии до заданной температуры происходит генерация реактивных напряжений, соответствующих уровню напряжений, лежащих на кривой нагружения диаграммы деформации сверхупругого поведения материала, построенной при той же температуре испытаний. В случае нагрева материала в предварительно разгруженном состоянии возникающие реактивные напряжения, соответствуют уровню напряжений, лежащих на кривой разгрузки диаграммы деформации сверхупругого поведения материала.

15. Показано, что максимальные величины реактивных напряжений (σ_r), а также удельной работы восстановления формы (a_B) в условиях постоянного внешнего противодействия зависят не только от условий испытаний, но и от того, насколько упрочнена В2/В19'-матрица сплава (чем раньше в матрице сплава

развивается скольжение, тем меньше максимальная величина σ_T и a_B) и, следовательно, определяется уровнем критических напряжений $\sigma_{кр}^{0,2}$ ($\tau_{кр}^{0,3}$) и деформаций $\varepsilon_{кр}^{0,2}$ ($\gamma_{кр}^{0,3}$).

16. Установлены закономерности влияния структуры и преобладающих механизмов формоизменения материала на усталостную долговечность сплавов на основе никелида титана. Показано, что разупрочнение В2/В19'-матрицы сплава приводит к развитию скольжения при меньших амплитудах деформаций (или напряжений), что является причиной снижения усталостной долговечности. Получена новая математическая модель, описывающая усталостную долговечность сплавов на основе никелида титана в виде степенной функции от амплитуды деформации (ε_a), в которой в качестве коэффициента пропорциональности использована критическая деформация $\varepsilon_{кр}^{0,2}$, а показателем степени является коэффициент $-\beta$, численное значение которого зависит от структуры и вида преобладающего механизма формоизменения в сплаве и может изменяться в пределах от $-2,6$ до $-3,2$.

17. Показано, что увеличение содержания примеси кислорода и азота, сопровождающееся ростом объемной доли фаз типа Ti_2Ni / $Ti_4Ni_2(O, N)$, не приводит к снижению критических напряжений $\sigma_{кр}^{0,2}$ ($\tau_{кр}^{0,3}$) и деформаций $\varepsilon_{кр}^{0,2}$ ($\gamma_{кр}^{0,3}$). В связи с достаточно крупными размерами ($\sim 10 \div 40$ мкм) частиц этих «паразитных» фаз, их наличие мало влияет на уровень напряжений мартенситного превращения и напряжений скольжения в В2/В19'-матрице, и, следовательно, не влияет на средний уровень усталостной долговечности сплавов на основе никелида титана. В тоже время возникновение неоднородности структуры, обусловленной наличием этих фаз и особенностями технологического процесса получения слитков и деформируемых полуфабрикатов, может приводить к сильному разбросу упомянутых выше свойств материала.

18. Предложена классификация характеристик работоспособности имплантатов и установлена взаимосвязь между этими характеристиками и соответствующими термомеханическими свойствами материала. Полученные в работе научные результаты были использованы при разработке новых конструкций имплантатов из сплавов на основе никелида титана для остеосинтеза и протезирования связочно-хрящевых структур. Создана система практических

рекомендаций по проведению технических и приемо-сдаточных испытаний этих имплантатов, реализованная в виде задокументированных методических указаний и внедренная в производственную практику АО «КИМПФ».

19. Разработан метод прогнозирования надежности имплантатов из сплавов на основе никелида титана по их усталостной долговечности, который включает в себя анализ результатов клинических исследований по рентгеновским снимкам с целью определения максимальных деформаций, возникающих в изделии при функциональной подвижности, а также выбор необходимых условий эксперимента (амплитуда деформации и база испытаний) для проведения ускоренных малоцикловых усталостных испытаний имплантатов.

20. Разработан научно-обоснованный алгоритм технологической схемы получения промышленных двойных сплавов на основе никелида титана и последующей их переработки в полуфабрикаты и изделия, который зависит от назначения функциональных конструкций с ЭЗФ и СУ, условий их эксплуатации и требований к комплексу их термомеханических свойств.

21. Предложен метод оценки способности слитков и деформированных полуфабрикатов к последующей технологической управляемости температурными характеристиками ЭЗФ, включающий определение температур восстановления формы закаленных и состаренных образцов. Разработаны рекомендации по выбору схемы и режимов термической обработки функциональных изделий с ЭЗФ и СУ, позволяющие обеспечить им требуемый уровень термомеханических характеристик работоспособности в зависимости от назначения и условий эксплуатации изделий.

22. Разработаны рекомендации по выбору состава сплава на основе никелида титана, технологии его выплавки и последующей переработки в полуфабрикат и изделие, обеспечивающие возможность формирования при ступенчатом старении по режиму $520 \div 530 \text{ }^\circ\text{C}$ (0,5 часа) – $450 \div 470 \text{ }^\circ\text{C}$ (0,5 – 2 часа) структуры с бимодальным распределением частиц интерметаллидов типа Ti_3Ni_4 , обеспечивающим высокий комплекс термомеханических характеристик.

23. Определены требования к химическому составу, структуре и термомеханическим свойствам двойных промышленных сплавов на основе

никелида титана для производства имплантируемых медицинских изделий в зависимости от их назначения. Разработаны научно-обоснованные принципы выбора технологии по приданию заданной формы и управлению характеристиками работоспособности методами термической обработки при серийном производстве имплантируемых медицинских изделий из сплавов на основе никелида титана.

Список условных обозначений и сокращений

A_K – температура конца обратного мартенситного превращения $B19' \rightarrow B2$ (при одностадийном превращении) или $R \rightarrow B2$ (при двух-стадийном превращении) при нагреве;

A_K^τ (A_K^σ) – температура конца обратного мартенситного превращения под напряжением τ (σ);

A_K^B – температура конца восстановления формы;

A_H – температура начала обратного мартенситного превращения $B19' \rightarrow B2$ (при одностадийном превращении) или $R \rightarrow B2$ (при двух-стадийном превращении) при нагреве;

A_H^τ (A_H^σ) – температура начала обратного мартенситного превращения под напряжением τ (σ);

A_H^B – температура начала восстановления формы;

A_{II} – температура эндотермического пика на ДСК-кривой при нагреве, соответствующая обратному мартенситному превращению $B19' \rightarrow B2$ (при одностадийном превращении) или $R \rightarrow B2$ (при двух-стадийном превращении);

a_B – удельная работа восстановления формы;

c_p – удельная теплоемкость;

D – коэффициент сопротивления деформации на мартенситном или сверхупругом участке кривой нагружения сплава с памятью формы;

E – модуль упругости Юнга;

f – прогиб образца при испытании на изгиб;

M_K – температура конца прямого мартенситного превращения $B2 \rightarrow B19'$ (при одностадийном превращении) или $R \rightarrow B19'$ (при двух-стадийном превращении) при охлаждении;

M_K^τ (M_K^σ) – температура конца прямого мартенситного превращения под напряжением τ (σ);

M_H – температура начала прямого мартенситного превращения $B2 \rightarrow B19'$ (при одностадийном превращении) или $R \rightarrow B19'$ (при двух-стадийном превращении) при охлаждении;

M_H^τ (M_H^σ) – температура начала прямого мартенситного превращения под напряжением τ (σ);

M_{II} – температура экзотермического пика на ДСК-кривой при охлаждении, соответствующая прямому мартенситному превращению $B2 \rightarrow B19'$ (при одностадийном превращении) или $R \rightarrow B19'$ (при двух-стадийном превращении);

$P_{уст}$ – усилие, развиваемое после установки имплантата при соответствующей величине $\Delta L_{уст}$;

R_K – температура конца прямого мартенситного превращения $B2 \rightarrow R$ (при двух-стадийном превращении) при охлаждении;

R_H – температура начала прямого мартенситного превращения $B2 \rightarrow R$ (при двух-стадийном превращении) при охлаждении;

R_{II} – температура экзотермического пика на ДСК-кривой при охлаждении, соответствующая прямому мартенситному превращению $B2 \rightarrow R$ (при двух-стадийном превращении);

R'_K – температура конца обратного мартенситного превращения $B19' \rightarrow R$ (при двух-стадийном превращении) при нагреве;

R'_H – температура начала обратного мартенситного превращения $B19' \rightarrow R$ (при двух-стадийном превращении) при нагреве;

R'_{II} – температура эндотермического пика на ДСК-кривой при нагреве, соответствующая обратному мартенситному превращению $B19' \rightarrow R$ (при двух-стадийном превращении);

T_0 – температура термодинамического равновесия мартенситной и аустенитной фаз, $T_0 = 0,5 \cdot (M_H + A_K)$;

ΔH – тепловой эффект (удельная энтальпия) мартенситного превращения;

ВДГП – вакуумная дуговая гарнисажная печь;

ВДП – вакуумная дуговая плавка;

ВДПНЭ – вакуумная дуговая плавка с нерасходуемым электродом;

ВИП – вакуумная индукционная плавка;

ВФ – восстановление формы;

ГРЭ – Гарнисаж – Расходуемый Электрод;

ДСК – дифференциальная сканирующая калориметрия;

ИСВ – изгиб и свободное восстановление;

МП – мартенситное превращение;

ПЭМ – просвечивающая электронная микроскопия;

РЭМ – растровая электронная микроскопия;

СУ – сверхупругость;

$T_{\text{деф}}$ – температура, при которой осуществляют деформацию образца или готового изделия из сплава с ЭЗФ;

ЭЗФ – эффект запоминания формы;

α – объемная доля фаз типа Ti_2Ni ;

β – объемная доля фазы Ti_3Ni_4 ; a в случае описания результатов усталостных испытаний – показатель степенной функции, зависящий от преобладающего механизма формоизменения материала;

φ – объемная доля фазы TiC ;

ε – условная деформация при растяжении или сжатии;

ε_{-1} – предел ограниченной выносливости при жесткой схеме испытаний;

ε_L – максимальная макроскопическая деформация, кристаллографически реализуемая при мартенситном превращении;

ε_a – амплитуда деформации;

ε_B – восстановленная деформация;

$\varepsilon_{нв}$ – невосстановленная деформация;

$\varepsilon_{об}$ – обратимая деформация, равная сумме $\varepsilon_y + \varepsilon_B$;

$\varepsilon_{ост}$ – остаточная деформация;

$\varepsilon_{п}$ – полная деформация;

ε_p – деформация, механически обратимая при разгрузке;

$\varepsilon_{су}$ – сверхупругая деформация;

ε_y – упругая деформация;

$\varepsilon_{кр}^{0,2}$ – критическая деформация, соответствующая появлению невосстановленной деформации 0,2 % при растяжении/сжатии;

ρ – плотность;

σ – условное напряжение при растяжении или сжатии;

σ_f – напряжения «трения», возникающие на межфазной границе между мартенситной и аустенитной фазами и препятствующие ее движению;

σ_r – реактивное напряжение;

σ_{AK} – напряжение конца обратного мартенситного превращения;

σ_{AH} – напряжение начала обратного мартенситного превращения;

σ_M – напряжение мартенситного сдвига;

σ_{MH} – напряжение начала прямого мартенситного превращения;

σ_{MK} – напряжение конца прямого мартенситного превращения;

$\sigma_{\text{пц}}$ – предел пропорциональности;

σ_T – физический предел текучести;

$\sigma_{0,2}$ – условный предел текучести при растяжении/сжатии;

$\sigma_{\text{кр}}^{0,2}$ – критическое напряжение, соответствующее появлению невосстановленной деформации 0,2 % при растяжении/сжатии;

τ – касательное напряжение;

$\tau_{0,3}$ – условный предел текучести при кручении;

$\tau_{\text{кр}}^{0,3}$ – критическое напряжение, соответствующее появлению невосстановленной деформации 0,3 % при кручении;

γ – сдвиговая деформация;

$\gamma_{\text{кр}}^{0,3}$ – критическая деформация, соответствующая появлению невосстановленной деформации 0,3 % при кручении;

$\Delta L_{\text{деф}}$ – максимальная допустимая деформация (рабочий ход) имплантата при температуре $T_{\text{деф}}$, гарантирующая полное восстановление исходной формы при реализации ЭЗФ;

$\Delta L_{\text{кр}}^{0,2}$ – величина $\Delta L_{\text{деф}}$, соответствующая критической степени деформации $\varepsilon_{\text{кр}}^{0,2}$.

$\Delta L_{\text{уст}}$ – установочная величина, $\Delta L_{\text{уст}} = L_{\text{уст}} - L$, где $L_{\text{уст}}$ – установочный размер (ширина соединяемой кости в месте установки имплантата или расстояние между точками приложения нагрузки), L – исходный рабочий размер имплантата.

Список литературы

1. Каблов Е.Н. Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года // *Авиационные материалы и технологии*. – 2012. – №5. – С. 7-17.
2. Buehler, W.J. Effects of low-temperature phase changes on the mechanical properties of alloys near composition TiNi / W.J. Buehler, J.V. Gilfrich, R.C. Wiley // *Journal of Applied Physics*. – 1963. – Vol. 34. – P. 1475-1477.
3. Wang, F.E. Crystal structure and a unique martensitic transition of TiNi / F.E. Wang, W.J. Buehler, S.J. Pickart // *Journal of Applied Physics*. – 1965. – Vol. 36. – P. 3232-3239.
4. Zhang, Z.H. On the reaction between NiTi melts and crucible graphite during vacuum induction melting of NiTi shape memory alloys / Z.H. Zhang, J. Frenzel, K. Neuking, G. Eggeler // *Acta Materialia*. – 2005. – №53(14). – P. 3971–3985.
5. Sadrnezhaad, S.K. Interaction between Refractory Crucible Materials and the Melted NiTi Shape-Memory Alloy / S.K. Sadrnezhaad, S. Badakhshan Raz // *Metallurgical and Materials Transactions B*. – 2005. – Vol. 36B. – P. 395 – 403.
6. Mehrabi, K. Influence of chemical composition and manufacturing conditions on properties of NiTi shape memory alloys / K. Mehrabi, H. Bahmanpour, A. Shokuhfar, A. Kneissl // *Materials Science and Engineering A*. – 2008. – №481–482. – P. 693–696.
7. Sadrnezhaad, S.K. Ingredient Losses during Melting Binary Ni-Ti Shape Memory Alloys / S.K. Sadrnezhaad, S. Badakhshan Raz // *J. Mater. Sci. Technol*. – 2005. – Vol.21, No.4. – P. 484 – 488.
8. Nayan, N. Vacuum induction melting of NiTi shape memory alloys in graphite crucible / N. Nayan, Govind, C.N. Saikrishna, K.V. Ramaiah, S.K. Bhaumik, K.S. Nair, M.C. Mittal // *Materials Science and Engineering: A*. – 2007. – Vol. 465, No. 1–2, – P. 44-48.
9. Russell S.M. Nitinol Melting and Fabrication / “SMST-2000 Proceedings of the International Conference on Shape Memory and Superelastic Technologies”, Pacific

Grove, California, USA, 30th April–4th May, 2000, eds. S.M. Russell and A.R. Pelton, ASM International, Ohio, USA, 2000, pp. 1–9.

10. Pelton, A.R. The Physical Metallurgy of Nitinol for Medical Applications / A.R. Pelton, S.M. Russell, J. DiCello // JOM. – 2003. – №5. – P. 33 – 37.

11. Коцарь, М.Л. Йодидный титан – перспективный материал для получения сплавов с памятью формы и водородостойких сплавов теплообменного оборудования ЯЭУ / М.Л. Коцарь, В.И. Никонов, Д.С. Анищук и др. // ВАНТ. – 2012. – №5(81), – с. 93 – 97.

12. Аношкин, Н.Ф. Проблема использования отходов в шихте при производстве титановых сплавов / Н.Ф. Аношкин, В.А. Фролов // Титан. – 1993. – № 4. – С. 25-29.

13. Коллеров, М.Ю. Влияние содержания никеля и примесей на структуру и температуры эффекта памяти формы сплавов на основе никелида титана / М.Ю. Коллеров, Д.Е. Гусев, А.А. Чернышова, С.И. Гуртовой, Р.Е. Виноградов // Титан. – 2019. – №1 (63). – С. 7-14.

14. Коллеров, М.Ю. Влияние шихтового материала и метода выплавки на структуру и эффект запоминания формы слитков сплавов на основе никелида титана / М.Ю. Коллеров, А.В. Александров, Д.Е. Гусев, А.А. Шаронов // Технология легких сплавов. – 2012. – №2. – С. 87-93.

15. Коллеров, М.Ю. Структурные аспекты технологии производства полуфабрикатов из сплавов на основе никелида титана / М.Ю. Коллеров, А.А. Ильин, И.С. Полькин, А.С. Файнброн, Д.Е. Гусев, С.В. Хачин // Металлы. – 2007. – №5. – С.77-85.; Kollerov, M.Yu. Structural Aspects of the Manufacture of Semiproducts Made from Titanium Nickelide-Based Alloys / M.Yu. Kollerov, A.A. Ilyin, I.S. Pol'kin, A.S. Fainbron, D.E. Gusev, S.V. Khachin // Russian Metallurgy (Metally). – 2007. – No. 5. – P. 408–414.

16. Ильин, А.А. Технология производства полуфабрикатов из сплава ТН1 на основе никелида титана с регламентированной структурой и термомеханическими свойствами / А.А. Ильин, И.С. Полькин, М.Ю. Коллеров, А.С. Файнброн, А.Г. Фридман, Д.Е. Гусев, М.З. Харитонова // В сб. тр. Международной конференции «Ti-2007 в СНГ», Украина, Киев, 2007г. С. 214-221.

17. Коллеров, М.Ю. Влияние химического состава и объемной доли интерметаллида Ti_2Ni на характеристики ЭЗФ в сплавах на основе никелида титана / М.Ю. Коллеров, Д.Е. Гусев, А.А. Чернышова, Д.А. Ламзин, А.В. Матыцин, С.И. Гуртовой // В сб. «Научные труды МАТИ им. К.Э. Циолковского». 2006, вып. 11 (83). - М.: ИТЦ «МАТИ»-РГТУ. С. 12-16.
18. Гармата, В.А. Титан / В.А. Гармата, Б.С. Гуляницкий, В.Ю. Крамник и др. – М.: Metallurgy, 1983. - 559 с.
19. Тарасов, А.В. Metallurgy титана / А.В.Тарасов - М.: ИКЦ Академкнига, 2003. - 328 с.
20. Хачин, В.Н. Никелид титана / В.Н. Хачин, В.Г. Пушин, В.В. Кондратьев. – Москва: Наука, 1992. – 161 с.
21. Ооцука, К. Сплавы с эффектом памяти формы / К. Ооцука, К. Симидзу, Ю. Судзуки, Ю. Сэкигути, Ц. Табаки, Т. Хомма, С. Миядзаки; Под ред. Х.Фунакубо. – Москва: Metallurgy, 1990. –224 с.
22. 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.
23. Nevitt, M.V. Stabilization of certain Ti_2Ni -type phases by oxygen / M.V. Nevitt // Trans. Met. Soc. AIME. – 1960. – Vol. 218, №. 2. – P. 327 – 331.
24. Mackay, R. New oxides of the filled- Ti_2Ni -type structure / R. Mackay, G.J. Miller, H.F. Franzen // J. Alloys Comp. – 1994. – Vol. 204. – P.109 – 118.
25. Muller, M.H. The crystal structures of Ti_2Cu , Ti_2Ni , Ti_4Ni_2O and Ti_4Cu_2O / M.H. Muller, H.W. Knoff // Trans. Met. Soc. AIME. – 1963. – Vol. 227. – P. 674 – 678.
26. Цвиккер У. Титан и его сплавы / Пер. с нем. под ред. О.П. Елютина и С.Г. Глазунова. М.: Metallurgy, 1979. 511 с.
27. 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.
28. Чуприна, В.Г. Изучение процесса взаимодействия интерметаллида $TiNi$ с кислородом / В.Г. Чуприна, И.М. Шаля // Порошковая металлургия. – 2002. – №1/2. – С. 95-101.
29. Frenzel, J. Induction Melting of $NiTi$ Shape Memory Alloys – The Influence of the Commercial Crucible Graphite on Alloy Quality / J. Frenzel, K.

Neuking, G. Eggeler // *Materialwissenschaft und Werkstofftechnik*. – 2004. – №35(5). – P. 352 – 358.

30. Frenzel, J. High quality vacuum induction melting of small quantities of NiTi shape memory alloys in graphite crucibles / J. Frenzel, Z. Zhang, K. Neuking, G. Eggeler // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2004. – Vol. 385. – p. 214 – 223.

31. Coda, A. Characterization of Inclusions in VIM/VAR NiTi Alloys / A. Coda, S. Zilio, D. Norwich, F. Sczerzenie // *Journal of Materials Engineering and Performance (JMEPEG)*. – 2012. – Vol. 21(12). – P. 2572 – 2577.

32. Toro, A. Characterization of Non-Metallic Inclusions in Superelastic NiTi Tubes / A. Toro, F. Zhou, M.H. Wu, W. Van Geertruyden, W.Z. Misiolek // *Journal of Materials Engineering and Performance (JMEPEG)*. – 2009. – Vol. 18 (5–6). – P. 448 – 458.

33. Тетюхин, В.В. Гарнисажная плавка – перспективный способ производства сложнолегированных титановых сплавов / В.В. Тетюхин, И.В. Левин, М.И. Мусатов, И.Ю. Пузаков, С.М. Чечулин, Н.Ю. Таренкова // *Технология легких сплавов*. – 2007. – № 4. – С. 7-12.

34. Мусатов, М.И. Приготовление сплавов порционным легированием при плавке способом ГРЭ / М.И. Мусатов // *Технология легких сплавов*. – 2000. – № 6. – С. 13-14.

35. Андреев, В.А. Вакуумно-индукционная выплавка цилиндрических заготовок диаметром 90-120 мм из сплавов с памятью формы на основе никелида титана для последующей поперечновинтовой прокатки (Глава 11)/ В.А. Андреев, В.С. Юсупов, М.М. Перкас // *Актуальные проблемы прочности: монография. В 2-х т. Т. 1.* / Алифанов А. В. [и др.]; под ред. В. В. Рубаника. – Витебск : УО «ВГТУ», 2018. (423 с.), с. 192 – 209.

36. Оспенникова, О.Г. Особенности выплавки сплавов на основе никелида титана в инертных керамических тиглях / О.Г. Оспенникова, А.Г. Евгенов, Е.Б. Чабина, Е.В. Филонова, В.А. Игнатов // *Металлург*. – 2018. – №8. – С. 58-65.

37. Александров, А.В. Основы плавки титана и сплавов на его основе в установке с холодным тиглем / А.В. Александров, Е.А. Афонин, С.А. Делло, М.Ю. Коллеров, В.В. Константинов, С.Ю. Кузнецов // *Титан*. – 2010. – №2 (28). – С. 36-41.

38. Лотков, А.И. Структура и мартенситные превращения в слитках никелида титана, полученных методом вакуумной индукционной плавки с холодным тиглем / А.И. Лотков, С.Ю. Заводчиков, В.А. Котрехов, В.Н. Гришков, Н.В. Гирсова, В.Н. Тимкин // Перспективные материалы. – 2011. – № 13. – Спец. выпуск. – Т. 1. – С. 31-42.

39. Their, M. Microstructure of As-cast NiTi Alloy / M. Their, M. Huhner, E. Kobus, D. Drescher, C. Bourauel // Mater. Charact. – 1991. – №27. – P. 133–140.

40. Foroozmehr, A. Investigating microstructural evolution during homogenization of the equiatomic NiTi shape memory alloy produced by vacuum arc remelting / A. Foroozmehr, A. Kermanpur, F. Ashrafizadeh, Y. Kabiri // Materials Science and Engineering A. – 2011. – №528. – P. 7952 – 7955.

41. Kabiri, Y. Comparative study on microstructure and homogeneity of NiTi shape memory alloy produced by copper boat induction melting and conventional vacuum arc melting / Y. Kabiri, A. Kermanpur, A. Foroozmehr // Vacuum. – 2012. – №86. – P. 1073-1077.

42. Mehrabi, K. Influence of chemical composition and manufacturing conditions on properties of NiTi shape memory alloys / K. Mehrabi, H. Bahmanpour, A. Shokuhfar, A. Kneissl // Materials Science and Engineering A. – 2008. – №481–482. – P. 693–696.

43. Jiang, S. Effect of solution treatment and aging on microstructural evolution and mechanical behavior of NiTi shape memory alloy / S. Jiang, Y. Zhao, Y. Zhang, L. Hu, Y. Liang // Trans. Nonferrous Met. Soc. China. – 2013. – №23. – P. 3658–3667.

44. Elahinia, M.H. Manufacturing and processing of NiTi implants: A review / M.H. Elahinia, M. Hashemi, M. Tabesh, S.B. Bhaduri // Progress in Materials Science. – 2012. – №57. – P. 911–946.

45. Khamei, A. Microstructural Evolution During the Hot Deformation of Ti-55Ni (at. pct) Intermetallic Alloy / A. Khamei, K. Dehghani // Metallurgical and Materials Transactions A. – 2010. – Vol. 41A. – P. 2595- 2605.

46. Dehghani, K. Hot deformation behavior of 60Nitinol (Ni 60 wt % – Ti 40 wt %) alloy: Experimental and computational studies / K. Dehghani, A.A. Khamei // Materials Science and Engineering. A. – 2010. – №527. – P. 684 – 690.

47. Khamei, A.A. Modeling the hot-deformation behavior of Ni 60 wt % –Ti 40 wt % intermetallic alloy / A.A. Khamei, K. Dehghani // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2010. – №490. – P. 377 – 381.
48. Khamei, A.A. A study on the mechanical behavior and microstructural evolution of Ni 60 wt % – Ti 40 wt % (60Nitinol) intermetallic compound during hot deformation / A.A. Khamei, K. Dehghani // *Materials Chemistry and Physics*. – 2010. – №123. – P. 269 – 277.
49. Etaati, A. A study on hot deformation behavior of Ni-42.5Ti-7.5Cu alloy / A. Etaati, K. Dehghani // *Materials Chemistry and Physics*. – 2013. – №140. – P. 208-215.
50. Etaati, A. Microstructural Evolution of NiTi47.7Cu6.3 Alloy during Hot Deformation / A. Etaati, K. Dehghani // *J. Mater. Sci. Technol.* – 2011. –№27(10). –P. 951-960.
51. Morakabati, M. Hot tensile properties and microstructural evolution of as cast NiTi and NiTiCu shape memory alloys / M. Morakabati, M. Aboutalebi, Sh. Kheirandish, A.K. Taheri, S.M. Abbasi // *Materials and Design*. – 2011. – №32. – P. 406–413.
52. Zhang, H. Hot deformation behavior and constitutive relationship of NiTi shape memory alloy during compression at elevated temperatures / H. Zhang, Y. He, X. Liu, J. Xie // *Acta Metall Sin.* – 2007. – №43(9). – P. 930–936.
53. Zhang, W. Correction of hot compression test data and constitutive equation of NiTi alloy / W. Zhang, S. Zhang // *Acta Metall Sin.* – 2006. – №42(10). – P. 1036–1040.
54. Jiang, S. Constitutive behavior of Ni-Ti shape memory alloy under hot compression / S. Jiang, Y. Zhang, Y. Zhao, M. Tang, W. Yi // *J. Cent. South Univ.* – 2013. – №20. – P. 24–29.
55. Jiang, S. Dynamic recovery and dynamic recrystallization of NiTi shape memory alloy under hot compression deformation / S. Jiang, Y. Zhang, Y. Zhao // *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*. – 2013. – №23. – P. 140–147.
56. Morakabati, M. A study on the hot workability of wrought NiTi shape memory alloy / M. Morakabati, S. Kheirandish, M. Aboutalebi, A. Karimi Taheri, S.M. Abbasi // *Materials Science and Engineering A*. – 2011. – №528(18). – P. 5656–5663.

57. Morakabati, M. High temperature deformation and processing map of a NiTi intermetallic alloy / M. Morakabati, M. Aboutalebi, S. Kheirandish, A. Karimi Taheri, S.M. Abbasi // *Intermetallics*. – 2011. – №19(10). – P. 1399–1404.
58. Ahadi, A. The Effect of Deformation Heating on Restoration and Constitutive Equation of a Wrought Equi-Atomic NiTi Alloy / A. Ahadi, A. Karimi Taheri, K. Karimi Taheri, I.S. Sarraf, S.M. Abbasi // *Journal of Materials Engineering and Performance*. – 2012. – Vol. 21(4). – P. 516 – 523.
59. Wang, S. Deformation behavior of TiNiFe alloy in isothermal compression / S. Wang, X. Mi, X. Yin, Y. Li // *Rare Metals*. – 2012. – Vol. 31, No. 4, – P. 323 – 327.
60. Ильин, А.А. Механизм и кинетика фазовых и структурных превращений в титановых сплавах / А.А. Ильин. – М.: Наука, 1994. – 304 с.
61. Чернов, Д.Б. Конструкционное применение сплавов с памятью формы / Д.Б. Чернов. Под ред. А.В. Митина. – М.: НИИСУ, 1999. – 232 с.
62. Блантер, М.С. Механическая спектроскопия металлических материалов / М.С. Блантер, И.С. Головин, С.А. Головин, А.А. Ильин, В.И. Саррак. Под ред. Головина С.А. и Ильина А.А. – М.: МИА, 1994 – 256 с.
63. Frenzel, J. Influence of Ni on martensitic phase transformations in NiTi shape memory alloys / J. Frenzel, E.P. George, A. Dlouhy, Ch. Somsen, M.F.-X. Wagner, G. Eggeler // *Acta Materialia*. – 2010. – Vol. 58(9). – P. 3444–3458.
64. Khalil-Allafia, J. The effect of chemical composition on enthalpy and entropy changes of martensitic transformations in binary NiTi shape memory alloys / J. Khalil-Allafia, B. Amin-Ahmadi // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2009. – №487. – P. 363–366.
65. Ossi, P.M. Phase stability and martensitic transformation in metals and alloys / P.M. Ossi, F. Rossitto // *J. Phys. F: Metal Phys.* – 1981. – №11. – P. 2037-2043.
66. Гюнтер, В.Э. Никелид титана. Медицинский материал нового поколения / В.Э. Гюнтер, В.Н. Ходоренко, Ю.Ф. Ясенчук и др. – Томск: Изд-во МИЦ. – 2006. – 296 с.
67. ASTM F2005–05(2015). Standard Terminology for Nickel-Titanium Shape Memory Alloys. The American Society for Testing and Materials. ASTM International. P. 3.

68. 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.
69. 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.
70. Ильин, А. А. Сплавы с эффектом запоминания формы (обзор) / А.А. Ильин // Итоги науки и техники. Металловедение и термическая обработка. – М.: ВИНТИ. 1991. Т.25. с. 3-59.
71. Кипарисов, С.С. Карбид Титана: получение, свойства, применение / С.С. Кипарисов, Ю.В. Левинский, А.П. Петров - М.: Металлургия, 1987. - 216 с.
72. Tang, W. Thermodynamic study of the low-temperature phase B19' and the martensitic transformation in near-equiatomic Ti-Ni shape memory alloys / W. Tang // Metallurgical and Materials Transactions. – 1997. – Vol. 28A. – P. 537-544.
73. Purdy, G.R. A Study of the Titanium-Nickel System Between Ti_2Ni and $TiNi$ / G.R. Purdy, J.G. Parr // Trans. Metall. Soc. AIME. – 1961. – Vol. 221. – P. 636-639.
74. Holec, D. Ab initio study of point defects in NiTi-based alloys / D. Holec, M. Friak, A. Dlouhy, J. Neugebauer // Physical Review. – 2014. – В 89, 014110. – P. 1-6.
75. Lu, J.M. Point defects and their interaction in TiNi from first-principles calculations / J.M. Lu, Q.M. Hu, L. Wang, Y.J. Li, D.S. Xu, R. Yang // Physical Review. – 2007. – В 75, 094108. – P. 1-7.
76. Ren, X. A unified model for point-defect formation in B2 intermetallic compounds / X. Ren, K. Otsuka // Philosophical Magazine A. – 2000. – Vol. 80, №2. – P. 467-491.
77. Erdelyi, G. Pressure dependence of Ni self-diffusion in NiTi / G. Erdelyi, Z. Erdelyi, D.L. Beke, J. Bernardini, C. Lexcellent // Physical Review B. – 2000. – Vol. 62, №17. – P. 11284-11287.

78. 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.

79. Прокошкин, С.Д. Создание субструктуры и наноструктуры при термомеханической обработке и управление функциональными свойствами Ti-Ni-сплавов с эффектом запоминания формы / С.Д. Прокошкин, В. Браиловский, И.Ю. Хмелевская, С.В. Добаткин, К.Э. Инаекян, В.Ю. Турилина, В. Демерс, Е.В. Татьянанин // МиТОМ. – 2005. – №5. – С. 24-29.

80. Прокошкин, С.Д. Исследование влияния состояния поверхности изделий из сплавов Ti-Ni на параметры эффектов памяти формы / С.Д. Прокошкин, Е.П. Рыклина, А.А. Чернавина, В.Я. Абрамов, Н.С. Крестиков // Металлы. – 2009. – №6. – С. 76-84.

81. Chu, S.L. Oxidation behavior of equiatomic TiNi alloy in high temperature air environment / S.L. Chu, S.K. Wu, Y.C. Yen // Materials Science and Engineering A. – 1996. №216. – P.193-200.

82. Pelton, A.R. TiNi oxidation: kinetics and phase transformations / A.R. Pelton, A. Mehta, L. Zhu, C. Trépanier, V. Imbeni, S. Robertson, M. Barney, A. Minor // Solid-to-Solid Transformations in Inorganic Materials. – 2005. – Vol. 2. – P. 1029-1034.

83. Чуприна, В.Г. Изучение процесса окисления никелида титана. I. Кинетика / В.Г. Чуприна // Порошковая металлургия. – 1989. – №4. – С. 75-80.

84. Чуприна, В.Г. Изучение процесса окисления никелида титана. II. Фазовый состав окарины / В.Г. Чуприна // Порошковая металлургия. – 1989. – №6. – С. 57-61.

85. 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.

86. 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.

87. Treppmann, D. The effect of combined recrystallization and precipitation processes on the functional and structural properties in NiTi alloys / D. Treppmann, E.

Hornbogen, D. Wurzel // Journal de Physique IV. Colloque C8, supplement au Journal de Physique III. – 1995. – Vol. 5. – P. 569-574.

88. Собянина, Г.А. Фазовые превращения в сплавах никелида титана. IV. Мартенситные превращения в состаренных сплавах / Г.А. Собянина, В.И. Зельдович // ФММ. – 1998. – 86, №1. – С. 145-153.

89. Гусев, Д.Е. Влияние объемной доли Ti_2Ni и старения на структуру и свойства сплавов на основе никелида титана / Д.Е. Гусев, М.Ю. Коллеров, А.А. Попов // Metallovedenie i termicheskaya obrabotka metallorv. – 2018. – №2 (752). – С. 14-21.; Gusev, D.E. Effect of the volume fraction of Ti_2Ni and aging on the structure and properties of alloys based on titanium nickelide / D.E. Gusev, M.Yu. Kollerov, A.A. Popov // Metal Science and Heat Treatment. – 2018. – Vol. 60, Nos. 1 – 2. – P. 72-79.

90. Сенкевич, К.С. Исследование микроструктуры сплавов на основе $TiNi$ после высокотемпературной обработки / К.С. Сенкевич, Д.Е. Гусев // Metallovedenie i termicheskaya obrabotka metallorv. – 2016. – №5 (731). – С. 28 – 33.; Senkevich, K.S. Study of alloy microstructure based on $TiNi$ after high-temperature treatment / K.S. Senkevich, D.E. Gusev // Metal Science and Heat Treatment. – 2016. – Vol. 58, Nos. 5 – 6. – P. 273-278.

91. Коллеров, М.Ю. Формирование структуры сплава $TiNi$ при деформации и термической обработке / М.Ю. Коллеров, Д.Е. Гусев, А.А. Шаронов, А.В. Овчинников, А.В. Александров // Титан. – 2010. – №3. – С. 4-10.

92. Гусев, Д.Е. Влияние высокотемпературной обработки на структуру и характеристики сверхупругого повеления сплавов на основе $TiNi$ / Д.Е. Гусев, С.Д. Шляпин, К.С. Сенкевич, М.И. Князев // Актуальные проблемы прочности: сборник трудов XL VIII Международной конференции, посвященной памяти М.А. Криштала. – Тольятти: ТГУ, 2009. – 270 с., с. 155-158.

93. Ильин, А.А. Возможности управления свойствами эффекта запоминания формы сплавов на основе никелида титана для использования в медицине / А.А. Ильин, М.Ю. Коллеров, Д.Е. Гусев, А.А. Попов // Технология легких сплавов. – 2002. – №3. – С. 23-29.

94. Коллеров, М.Ю. Влияние технологии производства на структуру и коррозионные свойства изделий из никелида титана / М.Ю. Коллеров, Д.Е. Гусев,

А.В. Александров, Ю.В. Чернышова, Н.Н. Кузнецова // В сб. тр. Международной конференции «Ti-2009 в СНГ», Украина, Одесса. – Киев: 2009г., с. 409-412.

95. Коллеров, М.Ю. Выбор режимов термической обработки при производстве медицинского инструмента и имплантатов с памятью формы из сплава TiNi / М.Ю. Коллеров, Д.Е. Гусев, А.А. Шаронов, А.С. Файнброн, А.В. Евдокимов // Технология легких сплавов. – 2007. – №3. – С. 52-56.

96. Лободюк, В.А. Кристаллоструктурные особенности предпереходных явлений и термоупругих мартенситных превращений в сплавах цветных металлов / В.А. Лободюк, Ю.Н. Коваль, В.Г. Пушин // Физика металлов и металловедение. – 2011. – Том 111, № 2. – С. 169–194.

97. Сюткина, В.И. Пластическая деформация упорядоченного сплава медь-палладий / В.И. Сюткина, А.Б. Телегин, А.Ю. Волков // ФММ. – 1987. – Т.63, №1. – С. 151 – 155.

98. Антонова, О.В. Особенности микроструктуры упорядоченного сплава CuPd при деформации сдвигом под давлением / О.В. Антонова, А.Ю. Волков, А.М. Пацелов // Физическая мезомеханика. – 2006. – Т.9, №6. – С. 91 – 101.

99. Zheng, Y. Effect of ageing treatment on the transformation behaviour of Ti-50.9 at.% Ni alloy / Y. Zheng, F. Jiang, L. Li, H. Yang, Y. Liu // Acta Materialia. – 2008. – №56. – P. 736–745.

100. Chen, Q. The effects of Ti_3Ni_4 precipitates on the R-phase transformation / Q. Chen, X.F. Wu, T. Ko // Scripta Metallurgica et Materialia. – 1993. – Vol. 29, №1. – P. 49-53.

101. Saburi, T. Crystal structure and morphology of the metastable X phase in shape memory Ti-Ni alloys / T. Saburi, S. Nenno, T. Fukuda // Journal of the Less-Common Metals. – 1986. – №125. – P. 157–166.

102. Tan, L. In situ TEM observation of two-step martensitic transformation in aged NiTi shape memory alloy / L. Tan, W.C. Crone // Scripta Materialia. – 2004. – №50. – P. 819–823.

103. Khalil-Allafi, J. The mechanism of multistage martensitic transformations in aged Ni-rich NiTi shape memory alloys / J. Khalil-Allafi, X. Ren, G. Eggeler // Acta Materialia. – 2002. – №50(4). – P. 793–803.

104. Khalil-Allafi, J. On the influence of heterogeneous precipitation on martensitic transformations in a Ni-rich NiTi shape memory alloy / J. Khalil-Allafi, G. Eggeler, A. Dlouhy, W.W. Schmahl, C. Somsen // *Materials Science and Engineering A*. – 2004. – №378 (1–2). – P. 148–151.
105. Khalil-Allafi, J. Space group and crystal structure of the R-phase in binary NiTi shape memory alloys / J. Khalil-Allafi, W.W. Schmahl, D.M. Toebbens // *Acta Materialia*. – 2006. – №54. – P. 3171–3175.
106. Zhou, Y.M. Origin of 2-stage R-phase transformation in low-temperature aged Ni-rich Ti–Ni alloys / Y.M. Zhou, J. Zhang, G.L. Fan, X.D. Ding, J. Sun, X.B. Ren, K. Otsuka // *Acta Materialia*. – 2005. – №53(20). – P. 5365–5377.
107. Michutta, J. Martensitic phase transformation in Ni-rich NiTi single crystals with one family of Ni₄Ti₃ precipitates / J. Michutta, M.C. Carroll, A. Yawny, Ch. Somsen, K. Neuking, G. Eggeler // *Materials Science and Engineering A*. – 2004. – №378. – P. 152–156.
108. Nishida, M. Further electron microscopy studies of the Ti₁₁Ni₁₄ phase in an aged Ti–52at.%Ni shape memory alloy / M. Nishida, C.M. Wayman, R. Kainuma, T. Honma // *Scripta Metallurgica*. – 1986. – №20. – P. 899–904.
109. Nishida, M. Electron microscopy studies of precipitation process in near-equiatomic TiNi shape memory alloys / M. Nishida, C.M. Wayman // *Materials Science and Engineering*. – 1987. – №93. – P. 191–203.
110. 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.
111. 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.
112. Jiang, F. Cyclic ageing of Ti–50,8 at.% Ni alloy / F. Jiang, L. Li, Y. Zheng, H. Yang, Y. Liu // *Intermetallics*. – 2008. – №16. – P. 394–398.
113. Коллеров, М.Ю. Закономерности формоизменения сплавов на основе никелида титана при механическом и тепловом воздействии (Глава 8) / М.Ю. Коллеров, Д.Е. Гусев, А.В. Бурнаев // *Актуальные проблемы прочности*:

монография. В 2-х т. Т. 1. / Алифанов А. В. [и др.]; под ред. В. В. Рубаника. – Витебск : УО «ВГТУ», 2018. (423 с.), с. 141 – 160.

114. Гусев, Д.Е. Влияние структуры и условий испытаний на критические деформации и напряжения в сплавах на основе никелида титана / Д.Е. Гусев, М.Ю. Коллеров, Р.Е. Виноградов // Деформация и разрушение материалов. – 2018. – №7. – С. 17-23.; Gusev, D.E. Effect of a Structure and Test Conditions on the Critical Strains and Stresses in Titanium Nickelide-Based Alloys / D.E. Gusev, M.Yu. Kollerov, R.E. Vinogradov // Russian Metallurgy (Metally). – 2019. – No. 4. – P. 309–314.

115. Коллеров, М.Ю. Влияние химического состава и структуры на термомеханическое поведение сплавов на основе никелида титана / М.Ю. Коллеров, Д.Е. Гусев, А.В. Бурнаев, А.А. Шаронов // Металловедение и термическая обработка металлов. – 2017. – № 6 (744). – С. 38-44.; Kollerov, M.Yu. Effect of the chemical composition and structure on the thermomechanical behavior of alloys based on titanium nickelide / M.Yu. Kollerov, D.E. Gusev, A.V. Burnaev, A.A. Sharonov // Metal Science and Heat Treatment. – 2017. – Vol. 59, Nos. 5 – 6. – P. 363 – 369.

116. Коллеров, М.Ю. Структурный механизм управления характеристиками запоминания формы сплавов на основе никелида титана / М.Ю. Коллеров, Д.Е. Гусев, А.А. Шаронов, Е.В. Шинаева // Деформация и разрушение материалов. – 2016. – № 2. – С. 20-25.

117. Ильин, А.А. Технологические способы управления структурой и термомеханическими свойствами сплавов на основе никелида титана / А.А. Ильин, М.Ю. Коллеров, Д.Е. Гусев, С.И. Гуртовой, А.А. Шаронов, Д.А. Ламзин // Технология легких сплавов. – 2005. – №1-4. – С. 18-23.

118. Коллеров, М.Ю. Температурная зависимость критической степени деформации в сплавах с эффектом запоминания формы / М.Ю. Коллеров, Д.Е. Гусев, А.В. Матыцин // Актуальные проблемы прочности: Сб. тр. - СП-б. 2001. С. 114-119.

119. Пушин, В.Г. Сплавы никелида титана с памятью формы. Ч. I. Структура, фазовые превращения и свойства / В.Г. Пушин, С.Д. Прокошкин, Р.З. Валиев и др. // Екатеринбург: Изд-во УрО РАН, 2006. 440 с.

120. Эффект памяти формы в сплавах / Пер. с англ. Бернштейна Л.М., ред. Займовского В.А. – М.: Металлургия, 1979. – 472 с.
121. Бойко, В.С. Обратимая пластичность кристаллов / В.С. Бойко, Р.И. Гарбер, А.М. Косеевич – М.: Наука, 1991. – 280 с.
122. Браун, Н.В. Наблюдение микропластичности. В кн.: Микропластичность. / Н.В. Браун. Перев. с англ. М., «Металлургия», 1972, с. 37 – 61.
123. Головин, С.А. Микропластичность и усталость металлов / С.А. Головин, А. Пушкар, под ред. Головина С.А. - М., «Металлургия», 1980. 240 с.
124. Ильин, А.А. Исследование механизмов формоизменения при деформации и нагреве титановых сплавов с эффектом запоминания формы / А.А. Ильин, М.Ю. Коллеров, С.И. Головин, А.А. Шинаев // *Металловедение и термическая обработка металлов.* – 1998. – №4. – С. 12-16.; Il'in, A.A. Mechanisms of change of shape in deforming and heating titanium alloys with the shape memory effect / A.A. Il'in, M.Yu. Kollerov, S.I. Golovin, A.A. Shinaev // *Metal Science and Heat Treatment.* – 1998. – Vol. 40., Nos. 3-4. – P. 143-147.
125. Shape Memory Alloys. Modeling and Engineering Applications / Editor Dimitris C. Lagoudas – Springer Science+Business Media, LLC, 2008. – p. 435.
126. Материалы с эффектом памяти формы: Справ. Изд. / Под ред. Лихачева В.А. – Т.1. – СПб.: Изд-во НИИХ СПбГУ, 1997. – 424 с.
127. Wurzel, D. The influence of thermomechanical treatments on fatigue behavior of NiTi alloys / D. Wurzel, E. Hornbogen // “SMST-2000 Proceedings of the International Conference on Shape Memory and Superelastic Technologies”, Pacific Grove, California, USA, 30th April–4th May, 2000, eds. S.M. Russell and A.R. Pelton, ASM International, Ohio, USA, 2000, pp. 383-389.
128. Robertson, S.W. Mechanical fatigue and fracture of Nitinol / S.W. Robertson, A.R. Pelton, R.O. Ritchie // *International Materials Reviews.* –2012. – Vol. 57, № 1. – P. 1 – 36.
129. Eggeler, G. Structural and functional fatigue of NiTi shape memory alloys / G. Eggeler, E. Hornbogen, A. Yawny, A. Heckmann, M. Wagner // *Materials Science and Engineering A.* – 2004. – Vol. 378. – P. 24–33.

130. Lagoudas, D.C. Thermomechanical fatigue of shape memory alloys / D.C. Lagoudas, D.A. Miller, L. Rong, P.K. Kumar // *Smart materials and structures*. – 2009. – Vol. 18, 085021. – P. 1–12.
131. 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.; 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.
132. Коллеров, М.Ю. Термомеханическое поведение сплавов на основе никелида титана при постоянном противодействии / М.Ю. Коллеров, Д.Е. Гусев, С.И. Гуртовой, А.В. Бурнаев // *Металлы*. – 2018. – №5. – С. 17-25.; Kollerov, M.Yu. Thermomechanical Behavior of Titanium Nickelide-Based Alloys at a Constant Counteraction / M.Yu. Kollerov, D.E. Gusev, S.I. Gurtovoi, A.V. Burnaev // *Russian Metallurgy (Metally)*. – 2018. – No. 9. – P. 808–814.
133. Коллеров, М.Ю. Закономерности термомеханического поведения актуаторов из никелида титана / М.Ю. Коллеров, А.В. Бурнаев, Д.Е. Гусев, А.А. Шаронов // *Титан*. – 2017. – № 1 (55). – С. 46-51.
134. Коллеров, М.Ю. Закономерности процесса восстановления формы сплавов на основе никелида титана в условиях постоянного противодействия / М.Ю. Коллеров, Д.Е. Гусев, С.И. Гуртовой, Г.В. Гуртовая, А.В. Бурнаев // *Титан*. – 2014. – №1. – С. 38-43.
135. Гусев, Д.Е. Влияние высокотемпературной обработки на структуру и свойства сплавов на основе TiNi / Д.Е. Гусев, К.С. Сенкевич, М.И. Князев // *Металловедение и термическая обработка металлов*. – 2012. – №4. – С. 33-37.; Gusev, D.E. Effect of high-temperature treatment on the structure and properties of TiNi-base alloys / D.E. Gusev, K.S. Senkevich, M.I. Knyazev // *Metal Science and Heat Treatment*. – 2012. – Vol. 54, Nos. 3 – 4. – P. 184-188.
136. Сенкевич, К.С. Влияние термической обработки на механическое поведение и особенности разрушения сплава на основе TiNi / К.С. Сенкевич, Д.Е. Гусев // *Физическая мезомеханика*. – 2017. – 20 (6). – С. 105 – 111.

137. Kollerov, M. Influence of the Structure on the Strain-Controlled Fatigue of Nitinol / M. Kollerov, E. Lukina, D.E. Gusev, P. Mason, P. Wagstaff // *Materials Science Forum*. – 2013. – Vols. 738-739. – P. 316-320.

138. Kollerov, M. Impact of material structure on the fatigue behaviour of NiTi leading to a modified Coffin–Manson equation / M. Kollerov, E. Lukina, D.E. Gusev, P. Mason, P. Wagstaff // *Materials Science and Engineering: A*. – 2013. – Vol. 585. – P. 356–362.

139. Коллеров, М.Ю. Влияние механизмов деформации на усталостные свойства сплавов на основе титана и никелида титана / М.Ю. Коллеров, А.А. Ильин, Д.Е. Гусев, Д.А. Ламзин // В сб. тр. Международной конференции «Ti-2008 в СНГ», Россия, Санкт-Петербург. – Киев: 2008г., с. 269-274.

140. Коллеров, М.Ю. Влияние механизмов деформации на усталостные свойства металлических материалов / М.Ю. Коллеров, А.А. Ильин, Д.Е. Гусев, Д.А. Ламзин // *Металлы*. – 2008. – №5. – С.72-79.; Kollerov, M.Yu. Effect of Deformation Mechanisms on the Fatigue Properties of Metallic Materials / M.Yu. Kollerov, A.A. Il'in, D.E. Gusev, D.A. Lamzin // *Russian Metallurgy (Metally)*. – 2008. – No. 5. – P. 419 – 424.

141. Гусев, Д.Е. Влияние структуры и условий испытания на усталостную прочность сплавов на основе никелида титана / Д.Е. Гусев, М.Ю. Коллеров, М.Б. Афонина, Д.А. Ламзин. // В сб. тр. Международной конференции «Ti-2005 в СНГ», Украина, Киев, 22-25 мая 2005 г., с. 192-197.

142. Popov, N.N. Mechanical Properties and Reactive Stresses of Ti–Ni–Nb Shape Memory Alloys / N.N. Popov, T.I. Sysoeva, S.D. Prokoshkin, V.F. Lar'kin, I.I. Vedernikova // *Russian Metallurgy (Metally)*. – 2007. – No. 4. – P. 310–316.

143. Николаев, В.И. Влияние неполной деформации памяти формы на генерацию реактивных напряжений в монокристаллах сплава Cu–Al–Ni / В.И. Николаев, А.И. Аверкин, В.М. Егоров, Г.А. Малыгин, С.А. Пульнев // *Физика твердого тела*. – 2014. – Том 56, вып. 3. – С. 508-511.

144. Пульнев, С.А. Генерация и релаксация реактивных напряжений в сплаве Cu–Al–Ni с эффектом памяти формы / С.А. Пульнев, В.И. Николаев, Г.А. Малыгин, С.Л. Кузьмин, В.В. Шпейзман, С.П. Никаноров // *Журнал технической физики*. – 2006. – Том 76, вып. 8. – С. 42-45.

145. Николаев, В.И. Псевдоупругая деформация и генерация реактивных напряжений в сплаве с эффектом памяти формы Cu–Al–Ni в диапазоне температур 4.2–293 К / В.И. Николаев, С.А. Пульнев, Г.А. Малыгин, В.В. Шпейзман, С.П. Никаноров // Физика твердого тела. – 2007. – Том 49, вып. 10. – С. 1791-1796.
146. Tanaka, K. A Phenomenological Theory of Transformation Superplasticity / K. Tanaka // Engineering Fracture Mechanics. – 1985. – Vol. 21, No. 4. – P. 709-720.
147. Tanaka, K. Transformation Start Lines in TiNi and Fe-Based Shape Memory Alloys after Incomplete Transformations Induced by Mechanical and/or Thermal Loads / K. Tanaka, F. Nishimura, H. Tobushi // Mechanics of Materials. – 1995. – Vol. 19, No. 4. – P. 271-280.
148. Duerig, T.W. TiNi Shape Memory Alloys / T.W. Duerig, A.R. Pelton // In: Boyer R.F., Collings E.W. (eds.) Materials Properties Handbook: Titanium Alloys. - Metals Park: ASM International, 1994. P. 1035 – 1048.
149. Takeda, K. Transformation-Induced Creep and Creep Recovery of Shape Memory Alloy / K. Takeda, H. Tobushi, E.A. Pieczyska // Materials. – 2012. – №5. – P. 909-921.
150. Takeda, K. Transformation-Induced Relaxation and Stress Recovery of TiNi Shape Memory Alloy / K. Takeda, R. Matsui, H. Tobushi, E.A. Pieczyska // Materials. – 2014. – №7. – P. 1912-1926.
151. Физическое металловедение. Под редакцией Кана Р.У., Хаазена П.Т. Пер. с англ. – М.: Металлургия, 1987. 624 с.
152. Ильин, А.А. Некоторые инновационные технологии в производстве медицинских имплантатов из титановых сплавов / А.А. Ильин, А.М. Мамонов, С.В. Скворцова, Л.М. Петров, В.С. Мамаев // Технология легких сплавов. – 2007. – №3. – С. 131-137.
153. Hornbogen, E. Review Thermo-mechanical fatigue of shape memory alloys / E. Hornbogen // Journal of materials science. – 2004. – Vol. 39. – P. 385– 399.
154. Gloanec, A.-L. Fatigue crack initiation and propagation of a TiNi shape memory alloy / A.-L. Gloanec, P. Cerracchio, B. Reynier, A. Van Herpen, P. Riberty // Scripta Materialia. – 2010. – Vol. 62. – P. 786 – 789.
155. Zahari, N.I. A Microcrystallographic Study of Fatigue Damage in Ti-Ni Shape Memory Alloy / N.I. Zahari, M. Sugano, M.A. Imam, Z. Tanaka, T. Satake // Ti-

2003 Science and Technology, Proc. 10th World Conference on Titanium Held, Germany. 2003. P. 1903-1910.

156. Robertson, S.W. A statistical approach to understand the role of inclusions on the fatigue resistance of superelastic Nitinol wire and tubing / S.W. Robertson, M. Launey, O. Shelley, I. Ongd, L. Viend, K. Senthilnathand, P. Saffarie, S. Schlegelf, A.R. Pelton // *Journal of the mechanical behavior of biomedical materials*. – 2015. – № 51. – P. 119–131.

157. Gupta, S. High compressive pre-strains reduce the bending fatigue life of nitinol wire / S. Gupta, A.R. Pelton, J.D. Weaver, X.-Y. Gong, S. Nagaraja // *Journal of the mechanical behavior of biomedical materials*. – 2015. – № 44. – P. 96–108.

158. Sawaguchi, T. Crack Initiation and Propagation in 50.9 at. pct. Ni-Ti Pseudoelastic Shape-Memory Wires in Bending-Rotation Fatigue / T. Sawaguchi, G. Kaustrater, A. Yawny, M. Wagner, G. Eggeler // *Metallurgical and materials transactions A*. – 2003. – Vol. 34A. – P. 2847–2860.

159. Rahim, M. Impurity levels and fatigue lives of pseudoelastic NiTi shape memory alloys / M. Rahim, J. Frenzel, M. Frotscher, J. Pftzing-Micklich, R. Steegmuller, M. Wohlschlogel, H. Mughrabi, G. Eggeler // *Acta Materialia*. – 2013. – № 61. – P. 3667–3686.

160. Wick, A. Bending fatigue characteristics of nitinol / A. Wick, X.-Y. Gong, J. Fino, J. Sheriff, A.R. Pelton // *Proceedings of SMST-2004*. 2006. Germany. P. 361 – 366.

161. Мамонов, А.М. Закономерности изменения усталостных свойств сплавов на основе никелида титана / А.М. Мамонов, Д.Е. Гусев, Д.А. Курников, И.А. Амочкин // В сб. «Научные труды МАТИ им. К.Э. Циолковского», вып. 5(77). - М.: Издательство ЛАТМЭС, 2002. с. 64-69.

162. Гусев, Д.Е. Влияние структуры и напряжений мартенситного сдвига на усталостные свойства сплавов на основе никелида титана / Д.Е. Гусев, Д.А. Ламзин, Л.П. Васильева, А.А. Чернышова // В сб. «Научные труды МАТИ им. К.Э. Циолковского», вып. 8 (80). - М.: ИТЦ «МАТИ»-РГТУ, 2005. с. 28-32.

163. Melton, K.N. Fatigue of NiTi Thermoelastic Martinsites / K.N. Melton, O. Mercier // *Acta Metallurgica*. – 1979. – Vol. 27. – P. 137-144.

164. Коллеров, М.Ю. Особенности производства и применения биологически и механически совместимых имплантатов из никелида титана / М.Ю. Коллеров, А.А. Ильин // Титан. – 2018. – № 1 (59). – С. 47 - 54.
165. Федоров, А.В. Применение нанотехнологически структурированного никелида титана в медицине / А.В. Федоров, М.Ю. Коллеров, С.С. Рудаков, П.А. Королев // Хирургия. – 2009. – № 2. – С. 71-74.
166. Плоткин, Г.Л. Место конструкций из никелида титана в лечении травм и заболеваний опорно-двигательной системы (Обзор литературы) / Г.Л. Плоткин, А.А. Домашенко, О.К. Суховольский, К.Г. Плоткина, А.В. Олейник, А.Н. Рассошанский // Травматология и ортопедия России. – 2005. – №2(35). – С. 60 – 64.
167. Thompson, S.A. An overview of nickel–titanium alloys used in dentistry / S.A. Thompson // International Endodontic Journal. – 2000. – Vol. 33. – P. 297–310.
168. Wever, D.J. Cytotoxic, allergic and genotoxic activity of a nickel-titanium alloy / D.J. Wever, A.G. Veldhuizen, M.M. Sanders, J.M. Schakenraad, J.R. Van Horn // Biomaterials. – 1997. – Vol. 18 (16). – P. 1115 - 1120.
169. Ryhanen, J. Biocompatibility evaluation of nickel-titanium shape memory metal alloy [Ph.D. dissertation] / J. Ryhanen. – Publisher: Oulu University Press, 1999. – P. 119.
170. Es-Souni, M. Assessing the biocompatibility of NiTi shape memory alloys used for medical applications / M. Es-Souni, M. Es-Souni, H. Fischer-Brandies // Anal Bioanal Chem. – 2005. – № 381. – P. 557 – 567.
171. Shabalovskaya, S.A. Surface, corrosion and biocompatibility aspects of Nitinol as an implant material / S.A. Shabalovskaya // Bio-Medical Materials and Engineering. – 2002. – №12. – P. 69–109.
172. Morita, M. Evaluation of Biocompatibility for Titanium-Nickel Shape Memory Alloy in Vivo and in Vitro Environments / M. Morita, T. Hashimoto, K. Yamauchi, Y. Suto, T. Homma, Y. Kimura // Materials Transactions. – 2007. – Vol. 48, No. 3. – P. 352 – 360.
173. Медицинские материалы и имплантаты с памятью формы: В 14 томах / Под ред. В.Э. Гюнтера. – Томск: Изд-во МИЦ, 2012.

174. Тихонов, А.В. Применение пассивной самолигирующей системы Damon в ортодонтической практике; учебное пособие для врачей-ортодонт / А.В Тихонов. — СПб.: 2010 - 72 с.
175. Duerig, T. An overview of nitinol medical applications / T. Duerig, A. Pelton, D. Stockel // *Materials Science and Engineering A.* – 1999. – Nos 273–275. – P. 149–160.
176. Duerig, T.W. An Overview of Superelastic Stent Design / T.W. Duerig, A.R. Pelton // *Materials Science Forum.* – 2002. – Vol. 394-395. – P. 1-8.
177. Duerig, T.W. An overview of superelastic stent design / T.W. Duerig, D.E. Tolomeo, M. Wholey // *Min. Invas. Ther. & Allied Technol.* – 2000. – Vol. 9(3/4). – P. 235-246.
178. Morgan, N.B. Taking the art out of smart! - Forming processes and durability issues for the application of NiTi shape memory alloys in medical devices. / N.B. Morgan, M. Broadley // In: Shrivastava S, editor. *Proceedings of the materials and processes for medical devices conference.* ASM International; 2003. p. 247–252.
179. Ильин, А.А. Медицинский инструмент и имплантаты из никелида титана: металловедение, технология, применение / А.А. Ильин, М.Ю. Коллеров, В.И. Хачин, Д.Е. Гусев // *Металлы.* – 2002. – №3. – С.105-110.; П'ин, А.А. Medical instruments and implants of titanium nickelide: physical metallurgy, technology, and application / А.А. П'ин, М.У. Kollerov, V.I. Khachin, D.E. Gusev // *Russian Metallurgy (Metally).* – 2002. – No. 3. P. – 296–300.
180. Коллеров, М.Ю. Повышение характеристик работоспособности медицинских имплантатов из сплавов титана и никелида титана методом термической обработки / М.Ю. Коллеров, Д.Е. Гусев, Е.И. Орешко, А.В. Бурнаев // *Технология легких сплавов.* – 2013. – №3. – С. 40-46.
181. Гусев, Д.Е. Исследование реактивных напряжений, генерируемых имплантатами из сплавов на основе никелида титана / Д.Е. Гусев, М.Ю. Коллеров, А.А. Шаронов, С.И. Гуртовой // *Титан.* – 2015. – № 1 (47). – С. 39-42.
182. Коллеров, М.Ю. Прогноз надежности имплантатов из сплавов на основе титана и никелида титана по результатам малоцикловых усталостных испытаний материала / М.Ю. Коллеров, Д.Е. Гусев, Е.И. Орешко, И.А. Шаронов //

В сб. тр. Международной конференции «Ti-2012 в СНГ», Россия, Казань. – Киев: 2012 г., с. 115-117.

183. Коллеров, М.Ю. Циклическая долговечность имплантатов из сплавов на основе никелида титана / М.Ю. Коллеров, Д.Е. Гусев, А.А. Шаронов, С.И. Гуртовой // *Металлы*. – 2009. – №6. – С. 85-91.; Kollerov, M.Yu. Fatigue Life of Implants Made of Titanium Nickelide-Based Alloys / M.Yu. Kollerov, D.E. Gusev, A.A. Sharonov, S.I. Gurtovoi // *Russian Metallurgy (Metally)*. – 2009. – No. 6. – P. 527–532.

184. Коллеров, М.Ю. Прогноз надежности медицинских изделий из никелида титана на основе ускоренных усталостных испытаний материала / М.Ю. Коллеров, Д.Е. Гусев, А.А. Шаронов, С.И. Гуртовой // В сб. тр. Международной конференции «Ti-2009 в СНГ», Украина, Одесса. – Киев: 2009г., с. 385-388.

185. Коллеров, М.Ю. Материаловедческие и биомеханические особенности применения фиксаторов с саморегулирующимся уровнем компрессии из сплава ТН1 для остеосинтеза / М.Ю. Коллеров, Д.Е. Гусев, Н.Н. Кузнецова // В сб. «Научные труды МАТИ им. К.Э. Циолковского». 2007. Вып. 13 (85). - М.: ИТЦ «МАТИ»-РГТУ, с. 273-277.

186. Гусев, Д.Е. Технологические особенности использования сплавов на основе никелида титана с эффектом запоминания формы в технике / Д.Е. Гусев, А.В. Матыцин, Д.А. Ламзин // В сб. Второй научно-практической конференции молодых ученых и специалистов «Исследования и перспективные разработки в авиационной промышленности» (Статьи и материалы конференции). – М: Издательство МАИ, 2004. с. 371-376.

187. Ilyin, A. Production and application features of implants from nitinol with shape memory effect / A. Ilyin, M. Kollerov, D. Gusev, E. Davydov, R. Gazzani // *The 9th World Conference on Titanium*. St. Petersburg, 1999. CRISM “Prometey”. 2000. P.1223-1229.

188. Коллеров, М.Ю. Методы определения характеристик работоспособности имплантатов из никелида титана с эффектом запоминания формы / М.Ю. Коллеров, Д.Е. Гусев // *Актуальные проблемы прочности: Сб. тр., СП-6*. 2001. С. 120-125.

189. Коллеров, М.Ю. Исследование прочности соединения грудины различными методами и материалами после проведения срединной стернотомии / М.Ю. Коллеров, А.А. Печетов, Д.Е. Гусев, А.В. Матыцин // В сб. «Применение биологически и механически совместимых имплантатов в ортопедии и травматологии. Внедрение новых технологий в регионах» Материалы научно-практического семинара с международным участием, Великий Новгород, 2006 г. С. 138–140.

190. Коллеров, М.Ю. Механические испытания системы кость-имплантат, имитирующей соединение грудины после срединной стернотомии / М.Ю. Коллеров, Д.Е. Гусев, А.В. Матыцин, А.А. Печетов, А.А. Чернышова, Д.А. Ламзин // В сб. «Научные труды МАТИ им. К.Э. Циолковского», вып. 11 (83). - М.: ИТЦ «МАТИ»-РГТУ, 2006. С. 233-238.

191. Гусев, Д.Е. Исследование прочности соединения грудины человека проволокой из нержавеющей стали 316L / Д.Е. Гусев, А.А. Печетов // В сб. «Научные труды МАТИ им. К.Э. Циолковского», вып. 13 (85). - М.: ИТЦ «МАТИ»-РГТУ, 2007. С. 278-282.

192. Centofanti, P. Sternal closure using semirigid fixation with thermoreactive clips / P. Centofanti, M. La Torre, L. Barbato, A. Verzini, F. Patane, M. Summa // Ann. Thorac. Surg. (The society of thoracic surgeons). – 2002. – №74. – P. 943-945.

193. Negri, A. Prospective evaluation of a new sternal closure method with thermoreactive clips / A. Negri, J. Manfredi, A. Terrini, G. Rodella, G. Bisleri, S. El Quarra, C. Muneretto // European journal of cardiothoracic surgery. – 2002. – №22. – P. 571-575.

194. Асатрян, Т.В. Использование фиксаторов с саморегулирующейся компрессией для остеосинтеза грудины при операциях на сердце / Т.В. Асатрян, П.В. Кахкцян, М.Ю. Коллеров, А.А. Ильин, И.И. Скопин // Грудная и сердечно-сосудистая хирургия. – 2007. – №4. – С. 24-28.

195. Вишневский, А.А. Реостеосинтез грудины с применением фиксаторов с эффектом памяти формы после срединной стернотомии в условиях хронического стерномедиастинита / А.А. Вишневский, А.А. Печетов, В.В. Головтеев, Л.А.

Блатун,

А.А. Звягин, И.А. Коряков, М.Ю. Коллеров, Д.Е. Гусев // Инфекции в хирургии. – 2009. – Т.7, №2. – С. 5-9.

196. Вишневский, А.А. Реостеосинтез грудины у больных с хроническим послеоперационным стерномедиастинитом с применением фиксаторов с памятью формы / А.А. Вишневский, А.А. Печетов, В.В. Головтеев, М.Ю. Коллеров, Д.Е. Гусев, Л.А. Блатун, А.А. Звягин, И.А. Коряков, С.С. Родионова // Материалы с памятью формы и новые медицинские технологии. Под ред. Гюнтера В.Э. - Томск: Изд-во МИЦ. — 2010. - с. 85-86.

197. Коллеров, М.Ю. Применение фиксаторов из никелида титана для остеосинтеза грудины при кардиохирургических и торакальных операциях / М.Ю. Коллеров, А.А. Ильин, Д.Е. Гусев, Т.В. Асатрян, А.А. Печетов // В сб. тр. Международной конференции «Ti-2008 в СНГ», Россия, Санкт-Петербург. – Киев: 2008г. С. 407-413.

198. Ильин, А.А. Материаловедческие и биомеханические преимущества применения фиксаторов с саморегулирующейся компрессией из нитинола для остеосинтеза грудины / А.А. Ильин, А.А. Вишневский, М.Ю. Коллеров, Д.Е. Гусев, А.А. Печетов // Титан. – 2009. – №4(26). – С. 46-53.

199. Коллеров, М.Ю. Влияние геометрических параметров проволочных имплантатов с эффектом запоминания формы из никелида титана на их характеристики работоспособности / М.Ю. Коллеров, А.А. Крастилевский, Д.Е. Гусев, А.В. Матыцин // В сб. «Научные труды МАТИ им. К.Э. Циолковского», вып. 3(75). - М.: Издательство ЛАТМЭС, 2000. С. 32-36.

200. Гусев, Д.Е. Оценка биомеханической совместимости имплантируемых опорных пластин из сплавов на основе титана и никелида титана методом компьютерного моделирования / Д.Е. Гусев, М.Ю. Коллеров, Е.И. Орешко, С.С. Рудаков, П.А. Королев // Титан. – 2011. – №3. – С. 37-42.

201. Коллеров, М.Ю. Экспериментально-теоретическое обоснование выбора метода и имплантатов для устранения воронкообразной деформации грудной клетки / М.Ю. Коллеров, Д.Е. Гусев, Е.И. Орешко // В сб. «Научные труды МАТИ им. К.Э. Циолковского /Вестник МАТИ/», вып. 19 (91). - М.: МАТИ, 2012. С. 331-336.

202. Коллеров, М.Ю. Медико-техническое обоснование использования титановых сплавов в имплантируемых конструкциях для стабилизации позвоночника / М.Ю. Коллеров, В.Д. Усиков, В.С. Куфтов, Д.Е. Гусев, Е.И. Орешко // Титан. – 2013. – №1. – С. 39-45.

203. Feipel, V. Three-dimensional kinematics of the lumbar spine during treadmill walking at different speeds / V. Feipel, T. De Mesmaeker, P. Klein, M. Rooze // Eur. Spine J. – 2001. – № 10. – P. 16-22.

204. Leardini, A. Multi-segment trunk kinematics during locomotion and elementary exercises / A. Leardini, F. Biagi, A. Merlo, C. Belvedere, M.G. Benedetti // Clinical Biomechanics. – 2011. – № 26. – P. 562-571.

205. Wolf, A. Morphometric Study of the Human Lumbar Spine for Operation - Workspace Specifications / A. Wolf, M. Shoham, S. Michael, R. Moshe // Spine. – 2001. – Vol. 26, № 22. – P. 2472-2477.

206. Ильин, А.А. Биологически и механически совместимые имплантаты из никелида титана в лечении повреждений грудного и поясничного отделов позвоночника / А.А. Ильин, М.Ю. Коллеров, С.В. Сергеев, Н.В. Загородний, Э.Б. Раднаев, А.М. Невзоров, А.В. Джоджуа // Вестник травматологии и ортопедии им. Н.Н. Приорова. – 2002. – №2. – С. 19-26.

207. Коллеров, М.Ю. Влияние структуры полуфабрикатов и технологии их обработки на коррозионную стойкость медицинских изделий из никелида титана / М.Ю. Коллеров, Д.Е. Гусев, А.В. Александров, Ю.В. Чернышова // Технология легких сплавов. – 2009. – №4. – С. 87-94.

208. Ильин, А.А. Исследование коррозионной стойкости биоматериалов на основе титана и никелида титана / А.А. Ильин, Д.Е. Гусев, Ю.В. Чернышова, Е.А. Рощина // Технология легких сплавов. – 2007. – №3. – С. 123-130.

209. Чернышова, Ю.В. Исследование стойкости к контактной коррозии титановых сплавов и других металлических материалов для медицинских имплантатов / Ю.В. Чернышова, А.И. Сафарян, В.Н. Карпов, Д.Е. Гусев // Титан. – 2016. – №1. – С. 27-32.

210. Чернышова, Ю.В. Исследование контактной коррозии медицинских материалов / Ю.В. Чернышова, Д.Е. Гусев, Е.А. Лукина, С.М. Сарычев, А.И.

Сафарян // В сб. тр. Международной конференции «Ti-2014 в СНГ», Россия, Нижний Новгород. – Киев: 2014 г., с. 169-172.

211. Ильин, А.А. Исследование электрохимической коррозии пористых имплантатов из материалов на основе титана и никелида титана / А.А. Ильин, С.В. Скворцова, Ю.В. Чернышова, Д.Е. Гусев, М.Б. Афолина // В сб. тр. Международной конференции «Ti-2007 в СНГ», Украина, Киев, 2007г., с. 400-402.

212. Ильин, А.А. Поведение пористых имплантатов из титана и никелида титана при электрохимической коррозии / А.А. Ильин, М.Ю. Коллеров, Е.Д. Давыдов, Ю.В. Чернышова, Д.Е. Гусев // В сб. тр. Международной конференции «Ti-2008 в СНГ», Россия, Санкт-Петербург. – Киев: 2008г., с. 282-287.

213. Прокошкин, С.Д. Создание субмикроструктурной структуры и повышение функциональных свойств сплавов системы Ti-Ni-Fe с эффектом запоминания формы с помощью РКУП / С.Д. Прокошкин, М.Н. Белоусов, В.Я. Абрамов, С.Ю. Макушев, И.Ю. Хмелевская, С.В. Добаткин, В.В. Столяров, Е.А. Прокофьев, А.И. Жариков, Р.З. Валиев // *Металловедение и термическая обработка металлов.* – 2007. – № 2. – С. 8-13.

214. Прокошкин, С.Д. Формирование нанокристаллической структуры при интенсивной пластической деформации прокаткой и отжиге и повышение комплекса функциональных свойств сплавов Ti-Ni / С.Д. Прокошкин, В. Браиловский, И.Ю. Хмелевская, С.В. Добаткин, К.Э. Инаекян, В. Демерс, Е.В. Татьянанин // *Известия РАН. Серия физическая.* – 2006. – Т. 70, №9. – С. 1344-1348.

215. Абрамов, В.Я. Реализация обратимой деформации, генерация и релаксация реактивного напряжения в сплавах Ti-Ni-Nb(-Zr) с широким мартенситным гистерезисом / В.Я. Абрамов, Н.М. Александрова, Д.В. Боровков, С.Ю. Макушев, Н.А. Полякова, Н.Н. Гомов, С.Д. Прокошкин, И.Ю. Хмелевская // *Фунд. Пробл. Современ. Материаловед.* – 2005. – Т.2, № 4. – С. 42-50.

216. *Shape memory materials* / Edited by K. Otsuka and C.M. Wayman. - Cambridge University Press, 1998. – 284 p.

217. Шибанов, М.В. Использование фиксаторов с памятью формы при оперативном лечении hallux valgus, hallux rigidus / М.В. Шибанов, Н.В. Загородний, М.Ю. Коллеров, А.А. Ильин // В сборнике «Биосовместимые материалы с памятью

формы и новые технологии в медицине» Под ред. Гюнтера В.Э. – Томск: ИПФ; Изд-во НТЛ, 2004. С. 172 – 174.

218. Давыдов, Е.А. Применение нитиноловых краниофиксаторов в нейрохирургии / Е.А. Давыдов, В.П. Берснев, А.Ю. Улитин, А.В. Геворков, А.А. Ильин, М.Ю. Коллеров // Российский нейрохирургический журнал им. проф. А.Л. Поленова. – 2011. – Том III. Специальный выпуск. – С. 149 – 150.

219. Геворков, А.В. Применение демпферных краниофиксаторов из нитинола при пластике дефектов черепа / А.В. Геворков, Е.А. Давыдов, Б.И. Сафаров, А.А. Ильин, М.Ю. Коллеров, С.Н. Черемкин, А.Ю. Улитин // Вестник хирургии. – 2010. – Том 169, № 2. – С. 69 – 73.

220. Давыдов, Е.А. Демпферные фиксаторы из нитинола в нейрохирургии / Е.А. Давыдов, А.В. Геворков, А.А. Ильин, М.Ю. Коллеров, Новокшенов А.В., С.Н. Черемкин // Политравма. – 2009. – №2. – С. 28-35.

221. Геворков, А.В. Закрытие посттрепанационных дефектов черепа с применением никелидтитановых краниофиксаторов / А.В. Геворков, Е.А. Давыдов, С.Н. Черемкин, А.А. Ильин, М.Ю. Коллеров // Якутский медицинский журнал. – 2009. – №1(25). – С. 66 – 69.

222. Королев, П.А. Семилетний опыт хирургической коррекции воронкообразной деформации грудной клетки с фиксацией грудино-реберного комплекса пластинами из никелида титана / П.А. Королев, С.С. Рудаков, М.Ю. Коллеров, О.В. Кожевников // В сборнике «Материалы с памятью формы и новые технологии в медицине». Под ред. Гюнтера В.Э., Томск: Изд-во НТЛ. 2010. С. 173 – 174.

223. Рудаков, С.С. Радикальная торакопластика из малых доступов при воронкообразной деформации грудной клетки у взрослых / С.С. Рудаков, М.Ю. Коллеров, П.А. Королев // Хирургия. – 2011. – №7. – С. 36 – 42.

224. Рудаков, С.С. Характеристика радикальной торакопластики по поводу воронкообразной деформации грудной клетки у взрослых по Sulamaa-Paltia и пластинами из металла с эффектом памяти формы / С.С. Рудаков, М.Ю. Коллеров, О.В. Кожевников, И.А. Косова, П.А. Королев // Хирургия. – 2010. – №11. – С. 23 – 28.

225. Давыдов, Е.А. Применение биологически и механически совместимых имплантатов из нитинола для хирургического лечения повреждений и заболеваний позвоночника и спинного мозга / Е.А. Давыдов, А.Ю. Мушкин, И.В. Зуев, А.А. Ильин, М.Ю. Коллеров // Гений ортопедии. – 2010. – №1. – С. 5 – 11.

226. Давыдов, Е.А. Особенности применения фиксаторов из никелида титана (нитинола) для динамической стабилизации позвоночника при травмах / Е.А. Давыдов, А.А. Ильин, М.Ю. Коллеров // Российский нейрохирургический журнал имени профессора А.Л. Поленова. – 2011. – Том III. Специальный выпуск. – С. 150-151.

227. Колесов, С.В. Использование стержней из нитинола при фиксации пояснично-крестцового отдела позвоночника (проспективное рандомизированное клиническое исследование) / С.В. Колесов, В.В. Швец, Д.А. Колбовский, Л.И. Казьмин, Н.С. Морозова // Вестник травматологии и ортопедии им. Н.Н. Приорова. – 2014. – № 2. – С. 19-24.

Приложение А

Вывод формул (1.1) и (1.2)

Выделим в матрице рассматриваемого сплава некоторый объем, например, равный 1 мм^3 , в котором содержится N атомов вещества. Допустим, что этот выделенный объем является однофазным монокристаллом и имеет кубическую объемно-центрированную решетку, упорядоченную по типу В2. Поскольку в элементарной ячейке В2-решетки содержится 2 атома, то число всех атомов N равно $2 \cdot N_{\text{яч}}$, где $N_{\text{яч}}$ – число элементарных ячеек Браве, содержащихся в 1 мм^3 . Тогда:

$$N = 2 \cdot N_{\text{яч}} = 2 \cdot \frac{V_{\text{об}}}{V_{\text{яч}}},$$

где $V_{\text{яч}}^{B2}$ – объем одной элементарной ячейки В2-решетки, равный $V_{\text{яч}}^{B2} = a_0^3$, где параметр решетки $a_0 = 0,301 \div 0,302 \text{ нм}$ [1], $V_{\text{об}}$ – общий объем (1 мм^3).

Поскольку атомные доли титана и никеля в В2-матрице можно определить из формул: $x_{\text{Ti}} = \frac{N_{\text{Ti}}}{N_{\text{Ti}} + N_{\text{Ni}}}$ и $x_{\text{Ni}} = \frac{N_{\text{Ni}}}{N_{\text{Ti}} + N_{\text{Ni}}}$, то $N = N_{\text{Ti}} + N_{\text{Ni}} = \frac{N_{\text{Ti}}}{x_{\text{Ti}}} = \frac{N_{\text{Ni}}}{x_{\text{Ni}}}$.

Следовательно количество атомов титана и никеля в выделенном объеме равно $N_{\text{Ti}} = 2 x_{\text{Ti}} \frac{V_{\text{об}}}{V_{\text{яч}}^{B2}}$ и $N_{\text{Ni}} = 2 x_{\text{Ni}} \frac{V_{\text{об}}}{V_{\text{яч}}^{B2}}$, соответственно.

Допустим, что в рассматриваемом объеме из В2-фазы выделилось некоторое количество интерметаллидной фазы Ti_2Ni , объемная доля которой составляет α . Объем, занимаемый этой фазой, равен $\alpha \cdot V_{\text{об}}$.

Если полагать, что кристаллическая решетка Ti_2Ni имеет большую гранецентрированную кубическую элементарную ячейку типа $\text{Fe}_3\text{W}_3\text{C}$ ($E9_3$) с периодом решетки $a = 1,13279 \text{ нм}$ (рис. П.1), содержащую 96 атомов (n) [2-5], то исходя из стехиометрического соотношения Ti_2Ni , в ней содержится 64 атома Ti (n_{Ti}) и 32 атома Ni (n_{Ni}).

Тогда число элементарных ячеек выделившейся фазы Ti_2Ni равно $\alpha \cdot \frac{V_{\text{об}}}{V_{\text{яч}}^{Ti_2Ni}}$, а число атомов титана и никеля в этой фазе равно $\alpha \cdot n_{\text{Ti}} \cdot \frac{V_{\text{об}}}{V_{\text{яч}}^{Ti_2Ni}}$ и $\alpha \cdot n_{\text{Ni}} \cdot \frac{V_{\text{об}}}{V_{\text{яч}}^{Ti_2Ni}}$, соответственно.

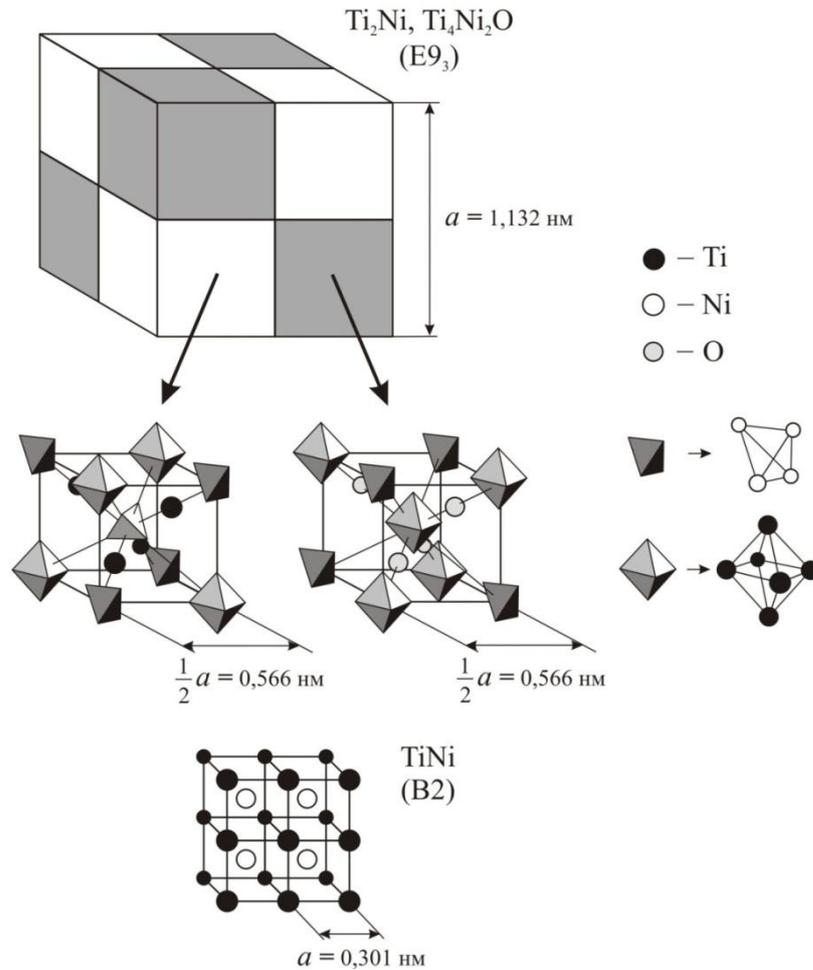


Рисунок П.1 – Кристаллические решетки фаз Ti_2Ni ($\text{Ti}_4\text{Ni}_2\text{O}$) и TiNi [4, 5].

Оставшийся объем B2-матрицы равен $(1 - \alpha) \cdot V_{\text{об}}$. В нем содержится атомов

титана: $N_{\text{Ti}}^{B2} = 2 \cdot x_{\text{Ti}} \cdot \frac{V_{\text{об}}}{V_{\text{яч}}^{B2}} - \alpha \cdot n_{\text{Ti}} \cdot \frac{V_{\text{об}}}{V_{\text{яч}}^{\text{Ti}_2\text{Ni}}}$ и атомов никеля:

$$N_{\text{Ni}}^{B2} = 2 \cdot x_{\text{Ni}} \cdot \frac{V_{\text{об}}}{V_{\text{яч}}^{B2}} - \alpha \cdot n_{\text{Ni}} \cdot \frac{V_{\text{об}}}{V_{\text{яч}}^{\text{Ti}_2\text{Ni}}}.$$

Тогда атомная доля никеля в оставшемся объеме B2-фазы равна:

$$x_{\text{Ni}}^{B2} = \frac{2 \cdot x_{\text{Ni}} \cdot \frac{V_{\text{об}}}{V_{\text{яч}}^{B2}} - \alpha \cdot n_{\text{Ni}} \cdot \frac{V_{\text{об}}}{V_{\text{яч}}^{\text{Ti}_2\text{Ni}}}}{2 \cdot x_{\text{Ni}} \cdot \frac{V_{\text{об}}}{V_{\text{яч}}^{B2}} - \alpha \cdot n_{\text{Ni}} \cdot \frac{V_{\text{об}}}{V_{\text{яч}}^{\text{Ti}_2\text{Ni}}} + 2 \cdot x_{\text{Ti}} \cdot \frac{V_{\text{об}}}{V_{\text{яч}}^{B2}} - \alpha \cdot n_{\text{Ti}} \cdot \frac{V_{\text{об}}}{V_{\text{яч}}^{\text{Ti}_2\text{Ni}}}}.$$

ИЛИ

$$x_{\text{Ni}}^{B2} = \frac{2 x_{\text{Ni}} / V_{\text{яч}}^{B2} - \alpha n_{\text{Ni}} / V_{\text{яч}}^{\text{Ti}_2\text{Ni}}}{2 (x_{\text{Ni}} + x_{\text{Ti}}) / V_{\text{яч}}^{B2} - \alpha (n_{\text{Ni}} + n_{\text{Ti}}) / V_{\text{яч}}^{\text{Ti}_2\text{Ni}}} \quad \text{или} \quad x_{\text{Ni}}^{B2} = \frac{2 x_{\text{Ni}} / a_{B2}^3 - \alpha n_{\text{Ni}} / a_{\text{Ti}_2\text{Ni}}^3}{2 / a_{B2}^3 - \alpha n / a_{\text{Ti}_2\text{Ni}}^3}.$$

Таким образом, расчет содержания никеля в B2-фазе можно произвести по формуле:

$$x_{Ni}^{B2} = \frac{\frac{x_{Ni}}{a_{B2}^3} - \frac{n_{Ni}}{2} \frac{\alpha}{a_{Ti_2Ni}^3}}{\frac{1}{a_{B2}^3} - \frac{n}{2} \frac{\alpha}{a_{Ti_2Ni}^3}} \cdot 100\%,$$

где x_{Ni}^{B2} – атомная доля никеля в B2-матрице, x_{Ni} – усредненная атомная доля никеля в сплаве, a_{B2} – период решетки B2-фазы, a_{Ti_2Ni} – период решетки Ti_2Ni , α – объемная доля Ti_2Ni в сплаве. При расчетах принимали $n_{Ni} = 32$, $n = 96$, $a_{B2} = 0,301$ нм, и $a_{Ti_2Ni} = 1,132$ нм.

После несложных математических преобразований этой формулы можно получить следующее выражение:

$$\begin{aligned} x_{Ni} &= x_{Ni}^{B2} \left(1 - \frac{n}{2} \frac{a_{B2}^3}{a_{Ti_2Ni}^3} \alpha \right) + \frac{n_{Ni}}{2} \frac{a_{B2}^3}{a_{Ti_2Ni}^3} \alpha = \\ &= x_{Ni}^{B2} (1 - 0,902\alpha) + 0,301\alpha \end{aligned}$$

Вывод формул (1.8) и (1.9)

Минимальную объемную долю фаз $Ti_4Ni_2(O, N)$ и TiC для ситуации, когда в их кристаллической решетке содержится максимально возможное количество атомов кислорода и азота (в первом случае) и углерода (во втором), можно рассчитать из следующих соображений.

Предположим, что в сплаве всего содержится N атомов так, что:

$$N = \sum N_i = N_{Ti} + N_{Ni} + N_O + N_N + N_C.$$

Тогда атомные доли всех компонентов сплава можно определить по соотношению: $x_i = N_i/N$. Следовательно, количество атомов каждого компонента будет равно $N_i = x_i \cdot N$.

Выше уже было отмечено, что для образования одной элементарной ячейки фазы Ti_2Ni необходимо 64 атома Ti и 32 атома Ni . Тогда в одной элементарной ячейке фаз Ti_4Ni_2O , Ti_4Ni_2N и $Ti_4Ni_2(O, N)$ должно содержаться 16 атомов кислорода и/или азота. Это позволяет оценить суммарное количество

элементарных ячеек фаз типа Ti_2Ni ($N_{яч}^{Ti_2Ni}$), образующихся в сплаве из-за присутствия примесей, по соотношению:

$$N_{яч}^{Ti_2Ni} = \frac{(x_o + x_N)N}{16}$$

Тогда объем, занимаемый этими ячейками, будет приблизительно равен:

$$V^{Ti_2Ni} = V_{яч}^{Ti_2Ni} \cdot N_{яч}^{Ti_2Ni} = a_{Ti_2Ni}^3 \cdot \frac{(x_o + x_N)N}{16},$$

где $V_{яч}^{Ti_2Ni}$ – объем одной элементарной ячейки кристаллической решетки фаз типа Ti_2Ni , a_{Ti_2Ni} – параметр решетки.

Аналогичные рассуждения можно применить по отношению к фазе TiC , имеющей кубическую решетку типа $NaCl$ и содержащую 8 атомов в одной элементарной ячейке (4 атома титана и 4 атома углерода):

$$V^{TiC} = V_{яч}^{TiC} \cdot N_{яч}^{TiC} = a_{TiC}^3 \cdot \frac{x_C N}{4}.$$

Поскольку образование фаз Ti_4Ni_2O , Ti_4Ni_2N , $Ti_4Ni_2(O,N)$ и TiC изменяет количество атомов титана (N_{Ti}^{B2}) и никеля (N_{Ni}^{B2}), содержащихся в $B2$ -матрице сплава, то это изменение можно учесть следующим образом:

$$N_{Ni}^{B2} = N_{Ni} - N_{Ni}^{Ti_2Ni} = x_{Ni}N - 32 \cdot N_{яч}^{Ti_2Ni} = x_{Ni}N - 2 \cdot (x_o + x_N)N ;$$

$$N_{Ti}^{B2} = N_{Ti} - N_{Ti}^{Ti_2Ni} - N_{Ti}^{TiC} = x_{Ti}N - 64 \cdot N_{яч}^{Ti_2Ni} - 4 \cdot N_{яч}^{TiC} ,$$

$$N_{Ti}^{B2} = x_{Ti}N - 4 \cdot (x_o + x_N)N - x_C N,$$

где $N_{Ni}^{Ti_2Ni}$ – количество атомов никеля, содержащихся в фазах типа Ti_2Ni , $N_{Ti}^{Ti_2Ni}$ и N_{Ti}^{TiC} – количество атомов титана, содержащихся в фазах типа Ti_2Ni и TiC .

Количество элементарных ячеек $B2$ -фазы ($N_{яч}^{B2}$) и их суммарный объем (V^{B2}) можно рассчитать так:

$$N_{яч}^{B2} = \frac{N_{Ni}^{B2} + N_{Ti}^{B2}}{2},$$

$$V^{B2} = V_{яч}^{B2} \cdot N_{яч}^{B2} = a_{B2}^3 \cdot \frac{N_{Ni}^{B2} + N_{Ti}^{B2}}{2},$$

$$V^{B2} = 0,5 \cdot a_{B2}^3 \cdot (x_{Ni} + x_{Ti} - 6(x_o + x_N) - x_C) \cdot N .$$

Общий объем сплава равен сумме объемов составляющих его фаз:

$$V_{об} = V^{B2} + V^{Ti_2Ni} + V^{TiC} .$$

Таким образом, объемная доля фаз типа Ti_2Ni (α) будет равна:

$$\alpha = \frac{V^{Ti_2Ni}}{V} = \frac{a_{Ti_2Ni}^3 \cdot \frac{(x_o+x_N)N}{16}}{a_{Ti_2Ni}^3 \cdot \frac{(x_o+x_N)N}{16} + a_{TiC}^3 \cdot \frac{x_C N}{4} + 0,5 \cdot a_{B_2}^3 \cdot (x_{Ni}+x_{Ti}-6(x_o+x_N)-x_C) \cdot N},$$

$$\alpha = \frac{a_{Ti_2Ni}^3 (x_o + x_N)}{a_{Ti_2Ni}^3 (x_o + x_N) + 4 a_{TiC}^3 x_C + 8 \cdot a_{B_2}^3 (x_{Ni} + x_{Ti} - 6(x_o + x_N) - x_C)},$$

а объемная доля фазы TiC (φ) будет равна:

$$\varphi = \frac{V^{TiC}}{V} = \frac{a_{TiC}^3 \cdot \frac{x_C N}{4}}{a_{Ti_2Ni}^3 \cdot \frac{(x_o+x_N)N}{16} + a_{TiC}^3 \cdot \frac{x_C N}{4} + 0,5 \cdot a_{B_2}^3 \cdot (x_{Ni}+x_{Ti}-6(x_o+x_N)-x_C) \cdot N},$$

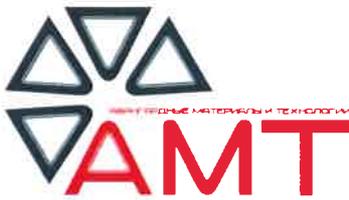
$$\varphi = \frac{a_{TiC}^3 x_C}{0,25 a_{Ti_2Ni}^3 (x_o + x_N) + a_{TiC}^3 x_C + 2 \cdot a_{B_2}^3 (x_{Ni} + x_{Ti} - 6(x_o + x_N) - x_C)}.$$

Литература:

1. Ооцука, К. Сплавы с эффектом памяти формы / К. Ооцука, К. Симидзу, Ю. Судзуки, Ю. Сэкигути, Ц. Табаки, Т. Хомма, С. Миядзаки; Под ред. Х.Фунакубо. – Москва: Металлургия, 1990. –224 с.
2. Хачин, В.Н. Никелид титана / В.Н. Хачин, В.Г. Пушкин, В.В. Кондратьев. – Москва: Наука, 1992. – 161 с.
3. Клопотов, А.А. Кристаллогеометрические и кристаллохимические закономерности образования бинарных и тройных соединений на основе титана и никеля: монография. / А.А. Клопотов, А.И. Потекаев, Э.В. Козлов и др. // Под общ. ред. Потекаева А.И. Томский политехнический университет. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2011. – 312 с.
4. Manh, D.N. Structural stability of $NiTi_2$ intermetallic compounds / D.N. Manh, A. Pasturel, A.T. Paxton, M. van Schilfgarde // J. Phys.: Condens. Matter. – 1993. – №5. – P. 9087-9098.
5. Manh, D.N. Electronic structure and stability of the transition metal oxide Ni_2Ti_4O / D.N. Manh, A. Pasturel, A.T. Paxton, M. van Schilfgarde // J. Phys.: Condens. Matter. – 1994. – №6. – P. 2861-2868.

Приложение Б

Акты внедрения и использования результатов работы



АКЦИОНЕРНОЕ ОБЩЕСТВО «КИМПФ»
АО «КИМПФ»

тел: +7 (495) 7-403-403
e-mail: amt@implants.ru
адрес: 121552, Москва, ул. Оршанская, 5, ком. 3



«УТВЕРЖДАЮ»

Генеральный директор
АО «КИМПФ»

/ Шаронов А.А.

« 4 » мая 2019 г.

АКТ ВНЕДРЕНИЯ №01/19

Настоящий акт составлен в том, что установленные Гусевым Дмитрием Евгеньевичем и обобщенные в его диссертационной работе «Физико-химические принципы управления структурой и свойствами сплавов на основе никелида титана для обеспечения регламентированных характеристик работоспособности функциональных конструкций» закономерности влияния химического состава сплавов на основе никелида титана и технологии переработки слитков в полуфабрикаты и медицинские изделия на термомеханические и усталостные свойства материала и характеристики работоспособности и надежности имплантатов были использованы при разработке следующих технологических документов:

1. Технические требования к поставляемому материалу для изготовления имплантатов из сплавов на основе никелида титана. К01-00.05000.
2. Технологическая инструкция К01-01.25200.00000. Изготовление фиксаторов с саморегулирующейся компрессией для остеосинтеза и протезирования связочно-хрящевых и костных структур позвоночника «КИМПФ-ДИ» по ТУ 9438-001-49340894-01.
3. Технологическая инструкция МК02-01.25200.00000. Изготовление фиксаторов с саморегулирующейся компрессией для остеосинтеза и укрепления связочно-хрящевых структур суставов Финт-«МАТИ-КИМПФ» по ТУ 9438-002-49340894-2003

4. Технологическая инструкция К03-01.25200.00000. Изготовление опорных пластин для стабилизации грудинореберного комплекса при коррекции воронкообразной деформации грудной клетки НФСК-«КИМПФ» по ТУ 9438-003-49340894-2004.

5. Технологическая инструкция К04-02.25200.00000. Изготовление балок для фиксаторов транспедикулярных (имплантаты для стабилизации позвоночника) по ТУ 9438-004-49340894-2007.

6. Технологическая инструкция К01-01.25200.00305. Технический контроль температур восстановления формы фиксаторов с саморегулирующейся компрессией.

Перечисленные выше документы были включены в комплект технологической документации предприятия, введены в действие и используются при серийном производстве продукции.

Директор по производству
АО «КИМПФ», к.т.н.


/ Гуртовой С.И./



АКЦИОНЕРНОЕ ОБЩЕСТВО «КИМПФ»
АО «КИМПФ»

тел: +7 (495) 7-403-403
e-mail: amt@implants.ru
адрес: 121552, Москва, ул. Оршанская, 5, ком. 3



«УТВЕРЖДАЮ»
Генеральный директор
АО «КИМПФ»
/ Шаронов А.А.

14 » 199 2019 г.

АКТ ВНЕДРЕНИЯ №02/19

Настоящий акт составлен в том, что установленные Гусевым Дмитрием Евгеньевичем и обобщенные в его диссертационной работе «Физико-химические принципы управления структурой и свойствами сплавов на основе никелида титана для обеспечения регламентированных характеристик работоспособности функциональных конструкций» закономерности влияния температуры и схемы деформации на характеристики работоспособности медицинских имплантатов для травматологии, ортопедии и нейрохирургии из сплавов на основе никелида титана были использованы при разработке следующих методических указаний по проведению входного контроля, приемо-сдаточных и периодических испытаний исходного материала и готовой продукции:

1. Методические указания МУ 49340894.004-05. Методика проведения входного контроля термомеханических свойств материалов, обладающих эффектом запоминания формы.
2. Методические указания МУ 49340894.001-01. Методика определения термомеханических параметров и надежности фиксаторов из сплава ТН1 (по ТУ 9438-001-49340894-01).
3. Методические указания МУ 49340894.002-01. Методика определения термомеханических параметров и надежности фиксаторов из сплава ТН1 (по ТУ 9438-002-49340894-2003).
4. Методические указания МУ 49340894.003-03. Методика определения термомеханических параметров и надежности фиксаторов с саморегулирующейся компрессией для стабилизации грудинореберного комплекса при торакопластике (по ТУ 9438-003-49340894-2004).

5. Методические указания МУ 49340894.004-05. Методика определения температурных и механических параметров и надежности балок транспедикулярного аппарата (по ТУ 9438-004-49340894-2007).

6. Методические указания МУ 49340894.008-2015. Методика определения температурных и механических параметров и надежности балок аппарата динамического для исправления сколиотической деформации позвоночника (по ТУ 9438-005-49340894-16).

7. Методические указания МУ 49340894.009-2017. Методика определения надежности, температурных и механических параметров имплантатов для ремоделирования воронкообразной грудной клетки (по ТУ 32.50.22-006-49340894-2017).

Перечисленные выше документы были включены в комплект технологической документации предприятия, введены в действие и используются при серийном производстве продукции.

Директор по производству
АО «КИМПФ», к.т.н.

 / Гуртовой С.И./



«УТВЕРЖДАЮ»

Проректор по учебной работе МАИ

Козорез Д.А.

«24» апреля 2019 г.

АКТ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ

Настоящий акт составлен в том, что на кафедре «Материаловедение и технология обработки материалов» федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московский авиационный институт (национальный исследовательский университет)» при подготовке и проведении учебного процесса были использованы и в настоящее время используются материалы, содержащиеся в докторской диссертации Гусева Дмитрия Евгеньевича, в следующих курсах:

1. «Материаловедение и технологии современных и перспективных материалов» для студентов, обучающихся в магистратуре по направлению 22.04.01 «Материаловедение и технологии материалов»;

2. «Биотехнические системы медицинского назначения» для студентов, обучающихся в бакалавриате по направлению 12.03.04 «Биотехнические системы и технологии».

По обобщенным в диссертационной работе научным результатам исследований были подготовлены следующие учебные пособия:

1. Материалы с памятью формы: учеб. пособие / Ильин А.А., Коллеров М. Ю., Ночовная Н.А., Гусев Д.Е. – М.: МАТИ, 2009. – 126 с.;

2. Функциональные материалы с эффектом памяти формы: учеб. пособие / Коллеров М.Ю., Гусев Д.Е., Гуртовая Г.В., Ручина Н.В., Гвоздева О.Н. – М.: ИНФРА-М, 2016. – 140 с.

Директор Института №11

А.В. Беспалов

Заведующий кафедрой
«Материаловедение и технология
обработки материалов»,
академик РАН

А.А. Ильин