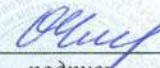


Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ТОМСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ (НИ ТГУ)
Физический факультет

ДОПУСТИТЬ К ЗАЩИТЕ В ГЭК
Руководитель ООП
д-р физ.-мат. наук, доцент



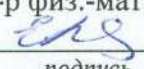

подпись О.Н. Чайковская
« 08 » июня 2023 г.

ВЫПУСКНАЯ КВАЛИФИКАЦИОННАЯ РАБОТА МАГИСТРА
(МАГИСТЕРСКАЯ ДИССЕРТАЦИЯ)

**ЭФФЕКТ ПАМЯТИ ФОРМЫ И СВЕРХЭЛАСТИЧНОСТЬ В
ГЕТЕРОФАЗНЫХ МОНОКРИСТАЛЛАХ СПЛАВА $\text{Ti}_{49.3}\text{Ni}_{50.7}$
БИОМЕДИЦИНСКОГО НАЗНАЧЕНИЯ**

по направлению подготовки 03.04.02 Физика
направленность (профиль) «Фундаментальная и прикладная физика»

Фаткуллин Илья Дмитриевич

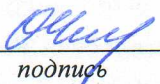
Руководитель ВКР
д-р физ.-мат. наук, профессор

подпись Е.Ю. Панченко
« 08 » июня 2023 г.

Автор работы
студент группы № 052111

подпись И.Д. Фаткуллин
« 08 » июня 2023 г.

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации.
НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ТОМСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ (НИ ТГУ)
Физический факультет

УТВЕРЖДАЮ
Руководитель ООП
д-р физ.-мат. наук, доцент


подпись О.Н. Чайковская
« 06 » февраля 2023 г.

ЗАДАНИЕ

по выполнению выпускной квалификационной работы магистра обучающегося
Фаткуллина Ильи Дмитриевича

Фамилия Имя Отчество обучающегося

по направлению подготовки 03.04.02 Физика, направленность (профиль)
«Фундаментальная и прикладная физика»

1. Тема выпускной квалификационной работы

Эффект памяти формы и сверхэластичность в гетерофазных монокристаллах сплава

$Ti_{49.3}Ni_{50.7}$ биомедицинского назначения

2. Срок сдачи обучающимся выполненной выпускной квалификационной работы:

а) в учебный офис / деканат – 08 июня 2023 б) в ГЭК – 08 июня 2023

3. Исходные данные к работе:

Объект исследования – Монокристаллы $Ti_{49.3}Ni_{50.7}$ (ат.%)

Предмет исследования – Функциональные свойства монокристаллов $Ti_{49.3}Ni_{50.7}$ (ат.%)

Цель исследования – Исследовать влияние оксидной поверхностной пленки на функциональные свойства и микроструктуру состаренных монокристаллов сплава $Ti_{49.3}Ni_{50.7}$

Задачи:

1. Изучить и проанализировать литературу по влиянию поверхностных фаз на микроструктуру и проявление функциональных свойств в сплавах на основе никелида титана.

2. Провести отжиги монокристаллов сплава $TiNi$ при различных режимах для упрочнения материала за счет дисперсных частиц и получения поверхностного оксидного слоя.

3. Исследовать состав поверхностного оксидного слоя, его влияние на температуры мартенситного превращения и изучить микроструктуру состаренных монокристаллов.

4. Изучить влияние поверхностного оксидного слоя на функциональные свойства (эффект памяти формы и сверхэластичность) в зависимости от ориентации кристаллов и температуры испытания.

5. Провести исследование влияния поверхностного оксидного слоя на сопротивление деградации функциональных свойств и разрушение состаренных кристаллов $TiNi$ при деформации сжатием и растяжением при циклических испытаниях.

Методы исследования:

1. Оптическая микроскопия;

2. Дифференциальная сканирующая калориметрия;

3. Механические испытания по исследованию эффекта памяти формы в циклах охлаждения/нагрев под постоянной нагрузкой;

4. Механические испытания по исследованию сверхэластичности в циклах нагрузка/разгрузка при постоянной температуре;

5. Просвечивающая электронная микроскопия;

6. Сканирующая электронная микроскопия.

Организация или отрасль, по тематике которой выполняется работа, –

Исследование выполнено при поддержке гранта в соответствии с Постановлением Правительства Российской Федерации № 220 от 09 апреля 2010 года (Соглашение № 075-15-2021-612 от 04 июня 2021 года).

4. Краткое содержание работы

Первый раздел: литературный обзор на тему ВКР.

Второй раздел: описание используемых материалов, режимов обработки, методов исследований.

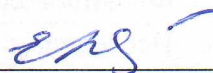
Третий раздел: результаты исследований химического состава и микроструктуры поверхностной оксидной пленки образовавшейся на монокристаллах в результате старения на воздухе. Влияние ориентации и способа деформации на механические свойства и циклическую стабильность в сплавах с поверхностной оксидной пленкой и без.

Руководитель выпускной квалификационной работы

Профессор кафедры физики металлов

ФФ НИ ТГУ

должность, место работы



подпись

/ Е.Ю. Панченко

И.О. Фамилия

Задание принял к исполнению

Студент группы № 052111 НИ ТГУ

должность, место работы



подпись

/ И.Д. Фаткуллин

И.О. Фамилия

РЕФЕРАТ

Выпускная квалификационная работа магистра «ЭФФЕКТ ПАМЯТИ ФОРМЫ И СВЕРХЭЛАСТИЧНОСТЬ В ГЕТЕРОФАЗНЫХ МОНОКРИСТАЛЛАХ СПЛАВА $\text{Ti}_{49,3}\text{Ni}_{50,7}$ БИОМЕДИЦИНСКОГО НАЗНАЧЕНИЯ» содержит 69 страниц печатного текста, 51 рисунок, 12 таблиц и 62 источника литературы.

Ключевые слова: никелид титана, монокристаллы, мартенситные превращения, оксидный поверхностный слой, эффект памяти формы, сверхэластичность, дисперсные частицы

Объектами исследования являются гетерофазные монокристаллы сплава TiNi , состаренные при различных режимах.

Цель работы: исследовать влияние оксидной поверхностной пленки на функциональные свойства и микроструктуру состаренных монокристаллов сплава $\text{Ti}_{49,3}\text{Ni}_{50,7}$.

В ходе исследований установлено, что старение монокристаллов $\text{Ti}_{49,3}\text{Ni}_{50,7}$ при 823 К, 1 ч на воздухе создает поверхностный слой толщиной $d \approx 420$ нм, состоящий из верхнего безникелевого оксидного слоя и нижнего слоя, обогащенного по никелю. Выявлено, что вблизи поверхностного слоя на глубине < 2 мкм сформировался один вариант частиц Ti_3Ni_4 с нормалью плоскости габитуса $\{111\}_{\text{B}_2}$, которая перпендикулярна нормали поверхности монокристаллов.

Тонкий поверхностный слой $d \approx 420$ нм, сформировавшийся при старении на воздухе, не оказывает влияния на характеристические температуры мартенситного превращения $\text{B}_2\text{-R-B}_{19}'$. Поверхностный слой не влияет на эффект памяти формы и сверхэластичность, а также на циклическую стабильность сверхэластичности при сжатии. Предполагается, что отсутствие влияния поверхностного слоя на функциональные свойства и отсутствие растрескивания поверхностного оксидного слоя после циклических испытаниях, связано с малой толщиной слоя и ориентированного расположения частиц вблизи него, которые компенсируют внутренние напряжения, созданные оксидным слоем.

Установлено, что от ориентации и способа деформации зависят обратимая деформация, коэффициент α и предел текучести B_2 -фазы в монокристаллах, состаренных при 823 К, 1 ч на воздухе и в гелии. Наибольшая обратимая деформации ($\varepsilon = 6,1$ %) наблюдается в монокристаллах с $[\bar{1}12]_{\text{B}_2}$ -ориентацией при растяжении, а максимальным пределом текучести B_2 -фазы $\sigma_{\text{cr}}(\text{M}_d) = 843$ МПа характеризуются $[\bar{1}17]_{\text{B}_2}$ -монокристаллы при растяжении. Установлены закономерности развития термического гистерезиса в зависимости от величины нагрузки в состаренных монокристаллах сплава $\text{Ti}_{49,3}\text{Ni}_{50,7}$ с оксидной поверхностным слоем и без.

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	4
1 Термоупругие мартенситные превращения в медицинских сплавах TiNi	7
1.1 Общая характеристика мартенситных превращений	7
1.2 Кристаллография B2-R и B2-B19' мартенситных превращений. Кристаллографический ресурс обратимой деформации.....	9
1.3 Функциональные свойства сплавов TiNi.....	14
1.4 Фазовая диаграмма и влияние дисперсных частиц на мартенситные превращения в сплавах TiNi.....	18
1.5 Поверхностные оксидные пленки и их влияние на функциональные свойства сплавов с памятью формы.....	27
2 Методика эксперимента.....	34
3 Закономерности влияния оксидной поверхностной пленки на функциональные свойства и микроструктуру состаренных монокристаллов сплава $Ti_{49,3}Ni_{50,7}$	38
3.1 Влияние поверхностной оксидной пленки на температуры B2-R-B19' мартенситного превращения	38
3.2 Ориентационная зависимость функциональных свойств монокристаллов сплава $Ti_{49,3}Ni_{50,7}$ при деформации растяжением	41
3.3 Зависимость функциональных свойств от способа деформации в монокристаллах сплава $Ti_{49,3}Ni_{50,7}$, ориентированных вдоль $[112]_{B2}$ -направления	49
3.4 Влияние оксидной поверхностной пленки на циклическую стабильность в монокристаллах $Ti_{49,3}Ni_{50,7}$, ориентированных вдоль $[117]_{B2}$ -направления.....	55
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	63
СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ	65

ПЕРЕЧЕНЬ УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

МП – мартенситные превращения

СЭ – сверхэластичность

ЭПФ – эффект памяти формы

ДСК – дифференциальная сканирующая калориметрия

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы. Сплавы с памятью формы на основе TiNi ($C_{Ni} > 50,5$ ат. %) используются как функциональные материалы в медицине, машиностроение, космической отрасли и т.д. Такое широкое применение связано с сочетанием ЭПФ, СЭ, коррозионной стойкости, высокой биосовместимости, высоких прочностных свойств, большой обратимой деформации при развитии В2-R-V19' МП (до 8 – 10 % в поликристаллах). Известно, что ЭПФ и СЭ в сплавах TiNi чувствительны к термическим обработкам, которые используют для управления свойствами сплава за счет изменения микроструктуры. Частицы Ti_3Ni_4 , которые выделяются при старении в В2-матрице приводят к уменьшению содержания никеля в матрице, упрочнению В2-матрицы и улучшению функциональных свойств сплава TiNi. Однако, главной проблемой использования сплава TiNi в медицинской сфере является высвобождение ионов никеля с поверхности имплантационной конструкции при длительном использовании. Вследствие этого понижается биосовместимость сплава TiNi с живыми тканями, т. к. ионы никеля являются крайне токсичными для человеческого организма. Известно, что поверхностная оксидная пленка толщиной более 1 мкм, которая образуется при температуре отжига более 873 К и времени выдержки более 1 ч на воздухе, не испытывает неупругих обратимых деформаций и растрескивается в процессе развития обратимых МП в материале. Решением данной проблемы может быть одновременное создание прочного, но тонкого (толщиной менее 1 мкм) поверхностного оксидного безникелевого слоя и дисперсных частиц при температуре старения $T \leq 823$ К. Оксидная пленка будет выступать в качестве барьера и минимизировать высвобождение ионов никеля с поверхности сплава. Однако, существует недостаточное количество исследований по совместному влиянию тонкого оксидного слоя и дисперсных частиц на функциональные свойства в монокристаллах TiNi с ЭПФ. Поэтому актуальным вопросом является исследование влияния оксидной поверхностной пленки на функциональные свойства и микроструктуру состаренных монокристаллов сплава $Ti_{49,3}Ni_{50,7}$, что является целью настоящей работы.

Для достижения поставленной цели были сформулированы следующие задачи:

1. Изучить и проанализировать литературу по влиянию поверхностных фаз на микроструктуру и проявление функциональных свойств в сплавах на основе никелида титана;
2. Провести отжиги монокристаллов сплава $Ti_{49,3}Ni_{50,7}$ при различных режимах для упрочнения материала за счет дисперсных частиц и получения поверхностного оксидного слоя;

3. Исследовать состав поверхностного оксидного слоя и его влияние на температуры мартенситного превращения;

4. Изучить влияние поверхностных оксидных слоев на функциональные свойства и разрушение образцов в зависимости от ориентации кристаллов и температуры испытания;

5. Провести исследование влияния поверхностных фаз на сопротивление деградации функциональных свойств и разрушение монокристаллов $Ti_{49,3}Ni_{50,7}$ при деформации сжатием и растяжением при циклических испытаниях.

Для решения поставленных в работе задач выбраны предварительно закаленные при 1253 К, 1 ч монокристаллы $Ti_{49,3}Ni_{50,7}$ с последующим старением при 823 К, 1 ч одной части образцов на воздухе, другой – в гелии. Для изучения функциональных свойств и характеристических температур были использованы монокристаллы $Ti_{49,3}Ni_{50,7}$, ориентированные вдоль $[\bar{1}17]_{B2}$ - и $[\bar{1}12]_{B2}$ -направлений.

Научная новизна работы. В диссертации получены следующие новые научные результаты:

1. Изучена структура поверхностного слоя, сформированного при старении 823 К, 1 ч монокристаллов $Ti_{49,3}Ni_{50,7}$, и выявлены новые закономерности формирования частиц Ti_3Ni_4 вблизи этого слоя.

2. Впервые на монокристаллах сплава $Ti_{49,3}Ni_{50,7}$, ориентированных вдоль $[\bar{1}17]_{B2}$ -направления, было исследовано влияние поверхностной оксидной пленки на циклическую стабильность сверхэластичности при деформации сжатием. Экспериментально показано, что поверхностная пленка не оказывает влияние на закономерности изменения параметров сверхэластичности (критические напряжения образования мартенсита, механический гистерезис и обратимая деформация) с ростом количества циклов нагрузка/разгрузка. После циклических испытаний не обнаружено растрескивания поверхностной пленки.

На защиту выносятся следующие положения:

1. Ориентированное расположение частиц Ti_3Ni_4 вблизи поверхностного оксидного слоя на глубине до 2 мкм в состаренных при 823 К, 1 ч на воздухе монокристаллов $Ti_{49,3}Ni_{50,7}$: нормаль плоскости габитуса частиц $\{111\}_{B2}$ перпендикулярно нормали поверхности монокристаллов.

2. Экспериментально установленные закономерности развития термоупругих $B2-R-B19'$ мартенситных превращений под нагрузкой и изменения параметров сверхэластичности при циклических испытаниях нагрузка/разгрузка при деформации сжатием, которые едины для состаренных монокристаллах $Ti_{49,3}Ni_{50,7}$ как без, так и с поверхностным оксидным слоем.

Апробация работы. По результатам магистерской диссертации было опубликовано 6 научных работ: 2 статьи входящих в базы данных Web of Science и ВАК, 4 публикации в сборниках научных трудов и материалов всероссийских и международных научных конференций. Основные результаты диссертационной работы были представлены и обсуждены на следующих конференциях: Международная конференция «Актуальные вопросы прочности» (Екатеринбург, 2022г.), XVII Российская научная студенческая конференция «Физика твердого тела» (г. Томск, 2022), Международная конференция «Физическая мезомеханика материалов. Физические принципы формирования многоуровневой структуры и механизмы нелинейного поведения» (Томск, 2022г.), XX Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Перспективы развития фундаментальных наук» (Томск, 2023г.)

Научно-практическая значимость работы. Экспериментально показано, что создание тонких оксидных пленок, не испытывающих МП, одновременно приводит к уменьшению выхода никеля в биологическую среду и не влияет на величину обратимой деформации при развитии МП в матрице материала TiNi. Научно-практическая значимость заключается в контролируемой модификации поверхности сплава TiNi без ухудшения функциональных свойств и их высокой циклической стабильности для применения в медицинских целях, а также использовании полученных результатов для развития физики МП в сплавах с поверхностными слоями.

Данная диссертационная работа выполнена в соответствии с программой НИР, проводимой при поддержке гранта в соответствии с Постановлением Правительства Российской Федерации № 220 от 09 апреля 2010 года (Соглашение № 075-15-2021-612 от 04 июня 2021 года).

1 Термоупругие мартенситные превращения в медицинских сплавах TiNi

1.1 Общая характеристика мартенситных превращений

МП – фазовый переход 1-го рода в твердом теле, который сопровождается большими тепловыми и объемными эффектами и гистерезисом между прямым (переход из аустенитной фазы в мартенситную) и обратным превращением (переход из мартенситной фазы в аустенитную). По определению Эренфеста, фазовые переходы 1-го рода характеризуются скачкообразным изменением первых производных (энтропия, объем), а вторые производные обращаются в бесконечность [1]. МП имеет четкую кристаллографическую связь между аустенитной и мартенситной фазой и при переходе атомы бездиффузионно смещаются на расстояния меньше межатомных [2 – 5]. Как известно из кристаллографической теории, при развитии МП существует габитусная плоскость, которая разделяет две фазы аустенит и мартенсит. Данная плоскость должна быть инвариантной, т.е. все линии на этой плоскости не должны менять своего положения и своей длины [6]. Для существования такой плоскости с сохранением кристаллической структуры фазы мартенсита и аустенита обычно требуется дополнительная деформация, которая реализуется в ходе МП. Важным является то, что различная внутренняя структура реализуется при разных способах вторичной деформации (скольжение, образование дефектов упаковки, двойникование). Сплавы, испытывающие термоупругие МП, характеризуются такими функциональными свойствами, как ЭПФ и СЭ.

Превращение из аустенита в мартенсит, которое происходит при понижении температуры называют прямым, а при повышении – обратным (из мартенсита в аустенит). Температуры, характеризующие начало и конец прямого превращения, обозначают как M_s и M_f , а обратного – A_s и A_f . Следует отметить, что температуры обратного МП смещены в сторону высоких температур по сравнению с температурами прямого МП и образуют петлю гистерезиса ΔT . Гистерезис на кривой МП определяется как разность температур $M_s - A_f$ или $M_f - A_s$ (рисунок 1.1). Величина гистерезиса, особенности зарождения и роста кристаллов мартенсита определяют термоупругий и нетермоупругий характер МП. В случае термически индуцированного МП (без нагрузки) образуется самоаккомодирующая структура мартенсита, при которой возникают 24 различных варианта мартенсита. Эти варианты взаимно компенсируют друг друга, вследствие этого не меняя форму и размеры образца.

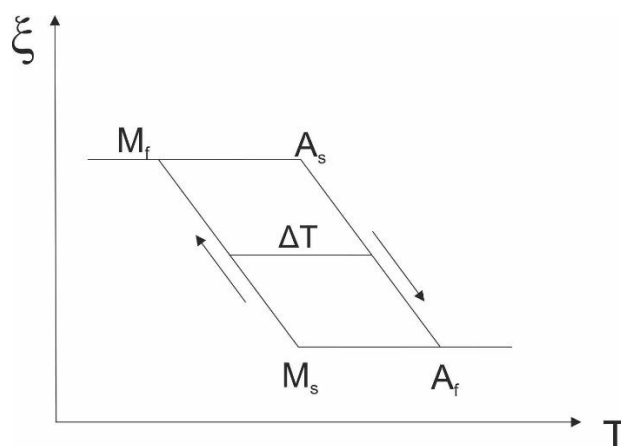


Рисунок 1.1 – Зависимость объемной доли мартенсита от температуры $\xi(T)$

Как известно из кристаллографической теории, при развитии МП существует габитусная плоскость, которая разделяет две фазы аустенит и мартенсит. Данная плоскость должна быть инвариантной, т.е. все линии на этой плоскости не должны менять своего положения и своей длины [6]. Для существования такой плоскости с сохранением кристаллической структуры фазы мартенсита и аустенита обычно требуется дополнительная деформация, которая реализуется в ходе МП. Важным является то, что различная внутренняя структура реализуется при разных способах вторичной деформации (скольжение, образование дефектов упаковки, двойникование).

Рост кристаллов мартенсита при термоупругом МП, который происходит за счет движения межфазной границы, имеет скорость равную скорости охлаждения, а при нагреве – происходит поэтапное уменьшение кристаллов мартенсита до их полного исчезновения. Важно отметить, что термоупругое превращение чаще всего имеет обратимый вид вследствие того, что различие решеток фаз небольшое и аккомодация кристаллов идет упругим образом, необратимая пластическая деформация при развитии МП не наблюдается. Межфазная границы способна к обратному движению, что свидетельствует о сохранении ею когерентности по прекращении прямого МП, а её подвижность сохраняется при многократных циклах МП. Характеристиками термоупругого МП являются: узкий температурный гистерезис (рисунок 1.2), дополнительная деформация с инвариантной решеткой происходит двойникованием, что способствует обратимому характеру превращения и малое изменение объема при превращении. Во время нетермоупругого МП разность между решетками двух фаз велика и вследствие этого аккомодация не может происходить упругим образом, возникают структурные дефекты, которые затрудняют свободное перемещение межфазных границ. Различие в размере петли гистерезиса для термоупругого и нетермоупругого МП показано на рисунке 1.2 – при термоупругом МП она значительно меньше [7].

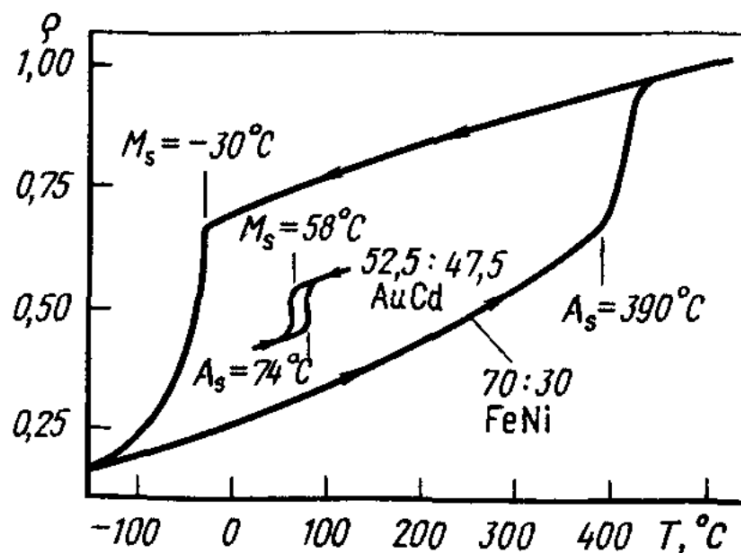


Рисунок 1.2 – Температурный гистерезис при развитии нетермоупругого (Fe – Ni) и термоупругого (Au – Cd) МП [7]

1.2 Кристаллография B2-R и B2-B19' мартенситных превращений. Кристаллографический ресурс обратимой деформации

Известно, что [1, 7 – 11] в сплавах на основе TiNi после термической или термомеханической обработки возможно МП двух типов B2-B19' и B2-R-B19'. Параметры решеток фаз зависят от химического состава и температуры испытания [12]. Однако, для сплавов TiNi с содержанием никеля от 50,0 до 50,7 ат. % при температуре $T = M_s$ ($M_s = 323$ К для Ti – 50,0 ат. % Ni и 261 К для Ti – 50,7 ат. % Ni) B2-решетка имеет параметр $a_0 = 0,30141$ нм (рисунок 1.3) [12]. Структурой B19'-фазы является решетка с параметрами $a \neq b \neq c$, которые равны $a = 0,2896$ нм, $b = 0,41255$ нм, $c = 0,46385$ нм, $\beta = 97,25^\circ$ (рисунок 1.3) [12]. Также сплавы TiNi способны испытывать B2-R переход, который характеризуется низкой деформацией превращения (~ 1 %), по сравнению с B2-B19' (~ 10 %). Фаза R – мартенситная фаза с ромбоэдрической симметрией, такая фаза существует в кристаллах только с дисперсными частицами (например, Ti_3Ni_4). Её шестислойная решетка может быть получена небольшим удлинением исходной кубической B2-решетки вдоль пространственной диагонали $\langle 111 \rangle_{B2}$, сжатием в перпендикулярной плоскости $\{111\}$ и соответствующими перетасовками атомов. Параметры R-фазы в ромбоэдрическом базисе зависят от термических обработок, фазового состава, но параметры решетки равны $a_R = 0,30165$ нм, $\alpha = 89,41^\circ$ при $T = T_R$ ($T_R = 309$ К для Ti – 50,0 ат. % Ni и 261 К для Ti – 50,7 ат. % Ni [12]).

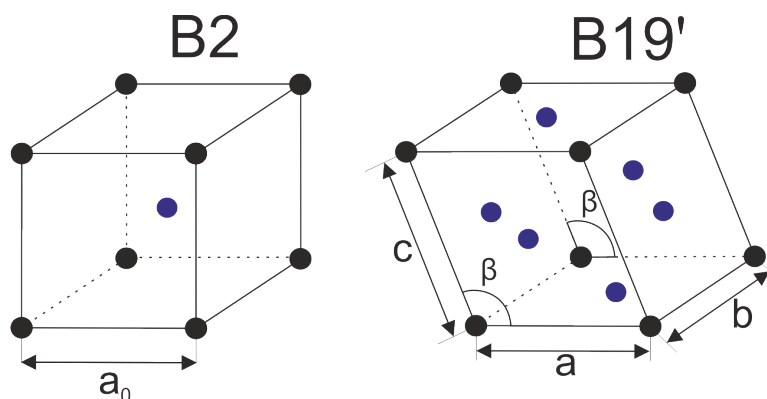


Рисунок 1.3 – Кристаллические решетки B2-аустенита и B19'-мартенсита

Из-за того, что на элементарную ячейку B2 приходится 2 атома, а на B19' 4 атома необходимо выбрать такую ячейку для B2, на которую также приходится 4 атома и из которой получается B19' при минимальных значениях деформации. Такая ячейка состоит из 4 кубических ячеек B2-фазы, в которых можно выделить ГЦТ ячейку (рисунок 1.4). Элементарная ячейка мартенситной B19'-фазы может быть получена трехосной деформацией ГЦТ решетки и однородным сдвигом, который обеспечивает моноклинное искажение решетки мартенсита.

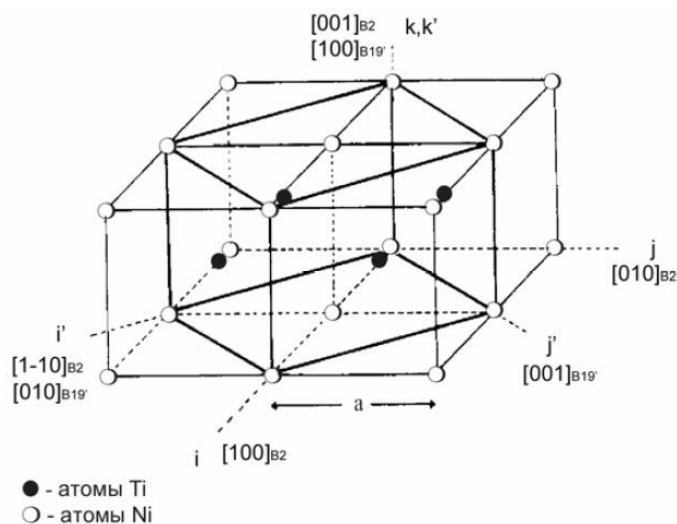


Рисунок 1.4 – Четыре ячейки B2-фазы на основе которых выделена ГЦТ ячейка [13]

Чтобы получить деформацию решетки, необходимо вычислить различие параметров решетки новой фазы относительно старой. Для этого надо записать деформацию решетки вдоль каждой оси, равной отношению конечной длины ячейки к начальной длине и, таким образом, деформация решетки при B2-B19' МП может быть представлена следующей матрицей [13]:

$$B_1' = \frac{1}{a_0} \begin{vmatrix} b/\sqrt{2} & 0 & 0 \\ 0 & c \sin \beta / \sqrt{2} & 0 \\ 0 & c \cos \beta / \sqrt{2} & a \end{vmatrix}$$

где a_0 – параметр B2-решетки; a, b, c, β – параметры моноклинной B19'-решетки. В базисе B2-решетки данная матрица примет вид [13]:

$$B_1 = \begin{vmatrix} \alpha_1 & \beta_1 & 0 \\ \beta_1 & \alpha_1 & 0 \\ \delta_1 & \delta_1 & \gamma_1 \end{vmatrix}$$

где $\alpha_1 = \frac{\sqrt{2}}{4a_0}(b + c \sin \beta)$; $\beta_1 = \frac{\sqrt{2}}{4a_0}(-b + c \sin \beta)$; $\gamma_1 = \frac{a}{a_0}$; $\delta_1 = \frac{c \cos \beta}{2a_0}$. При известных

параметрах решеток высокотемпературной и низкотемпературной фаз можно определить компоненты матрицы и в этом случае любой вектор решетки исходной фазы преобразуется в вектор по закону $\vec{\chi}' = B_1 \vec{\chi}$.

Данное рассмотрение деформации решетки основано на кристаллографической теории МП, которая учитывает только деформацию при переходе одной кристаллической решетки в другую. Закономерность перестройки кристаллической решетки вытекает из строгих кристаллографических соотношений между решетками исходной и мартенситной фаз. При термоупругом B2-B19' МП существует 12 уникальных ориентационных соотношений между B2- и B19'-кристаллическими решетками (таблица 1.1).

Таблица 1.1 – Ориентационные соотношения кристаллической решетки B2-аустенита и растущих вариантов B19'-мартенсита в сплаве TiNi [14]

Вариант	$[100]_{B19'}$	$[010]_{B19'}$	$[001]_{B19'}$	Вариант	$[100]_{B19'}$	$[010]_{B19'}$	$[001]_{B19'}$
1	$[100]_{B2}$	$[011]_{B2}$	$[0\bar{1}1]_{B2}$	4	$[010]_{B2}$	$[10\bar{1}]_{B2}$	$[\bar{1}0\bar{1}]_{B2}$
1'	$[\bar{1}00]_{B2}$	$[0\bar{1}\bar{1}]_{B2}$	$[0\bar{1}1]_{B2}$	4'	$[0\bar{1}0]_{B2}$	$[\bar{1}01]_{B2}$	$[\bar{1}0\bar{1}]_{B2}$
2	$[100]_{B2}$	$[0\bar{1}1]_{B2}$	$[0\bar{1}\bar{1}]_{B2}$	5	$[001]_{B2}$	$[110]_{B2}$	$[\bar{1}\bar{1}0]_{B2}$
2'	$[\bar{1}00]_{B2}$	$[01\bar{1}]_{B2}$	$[0\bar{1}\bar{1}]_{B2}$	5'	$[00\bar{1}]_{B2}$	$[\bar{1}\bar{1}0]_{B2}$	$[\bar{1}\bar{1}0]_{B2}$
3	$[010]_{B2}$	$[101]_{B2}$	$[10\bar{1}]_{B2}$	6	$[001]_P$	$[\bar{1}\bar{1}0]_{B2}$	$[\bar{1}\bar{1}0]_{B2}$
3'	$[0\bar{1}0]_{B2}$	$[\bar{1}0\bar{1}]_{B2}$	$[10\bar{1}]_{B2}$	6'	$[00\bar{1}]_P$	$[1\bar{1}0]_{B2}$	$[\bar{1}\bar{1}0]_{B2}$

Однако, в рассмотрении, представленном выше, деформация мартенсита с инвариантной решеткой не принималась во внимание. Если учитывать, что сдвиг с инвариантной решеткой осуществляется двойникованием по типу II $\{0,72053\ 1\ 1\} \langle 011 \rangle$, которое наблюдается экспериментально в сплавах TiNi, то каждый кристалл мартенсита состоит из двух мартенситных доменов с взаимно двойниковым соотношением ориентировок. На основе подобного рассмотрения были рассчитаны основные кристаллографические характеристики: габитусная плоскость $\{0,8889\ 0,4044\ 0,2152\}$ и направление и величина сдвига при МП в плоскости габитуса – $\langle 0,4345\ 0,7574\ 0,4874 \rangle$, $m_1^p = 0,1307$, соответственно.

В случае наличия одноосной внешней нагрузки, происходит ориентированный рост мартенсита с максимальным фактором Шмида, изменение размеров образца и меняется температура T_0 . Фактор Шмида рассчитывается по формуле $\cos(\lambda) \times \cos(\chi)$, где χ – это угол между нормалью плоскости скольжения и осью напряжения, а λ – это угол между осью напряжения и направлением скольжения (рисунок 1.5). Фактор Шмида принимает максимальное значение 0,5 при величине обоих углов 45° [7]. Наличие нагрузки позволяет наблюдать МП при более высоких температурах. Следует отметить, что чем выше температура испытания от M_s , тем выше напряжения σ_{cr} , необходимые для образования мартенсита напряжений. При внешней нагрузке термоупругие кристаллы ведут себя следующим образом: при нагрузке растут кристаллы мартенсита, а при снятии внешней нагрузки уменьшаются вплоть до полного исчезновения.

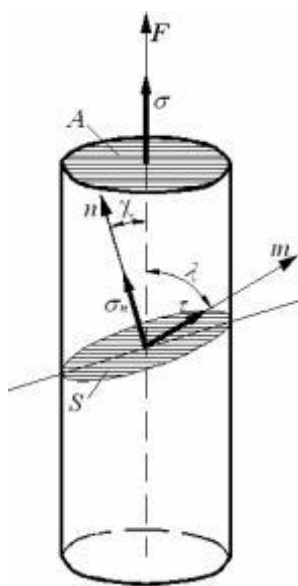
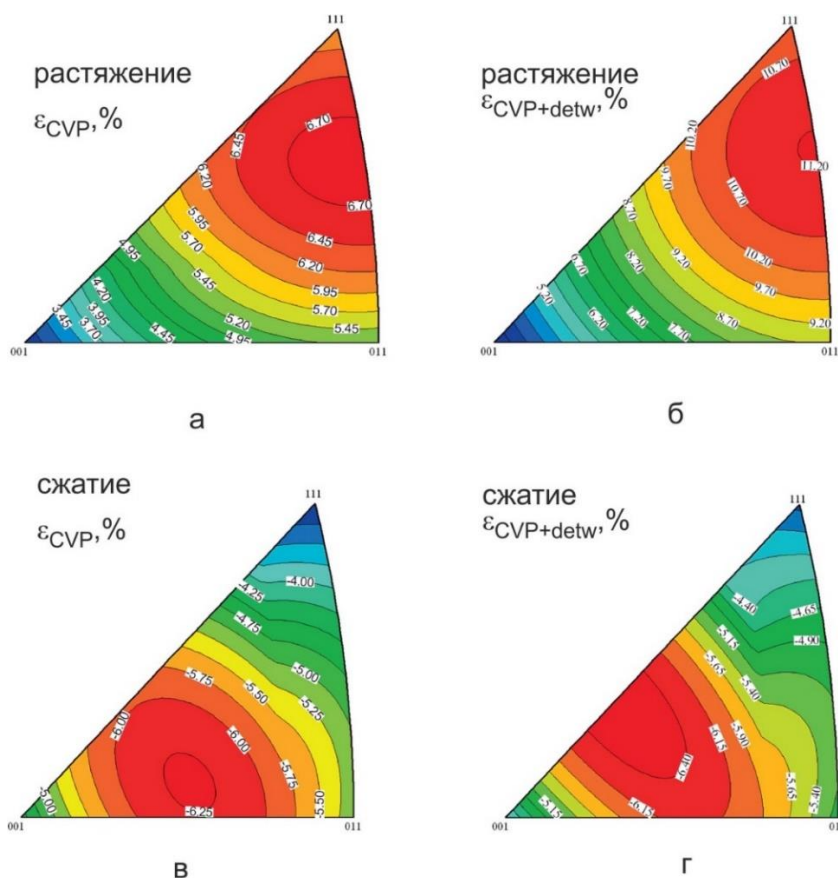


Рисунок 1.5 – Схема модели образца с выделенной габитусной плоскостью

Результаты расчетов деформации превращения для TiNi в зависимости от ориентации и способа деформации по феноменологической теории приведены на рисунке 1.6 [15]. Расчеты проведены по формуле $\varepsilon_{tr} \cong m_1^p \cos \chi \cos \lambda$.



а, в – при образовании CVP-структуры B19'-мартенсита ε_{CVP} для деформации растяжением и сжатием; б, г – при образовании CVP-структуры B19'-мартенсита с последующим полным раздвойникованием $\varepsilon_{CVP+detw}$ для деформации растяжением и сжатием

Рисунок 1.6 – Теоретический расчет деформации превращения при B2-B19' МП в монокристаллах TiNi [15]

Результаты расчетов теоретической величины обратимой деформации при B2-B19' представлены в таблице 1.2 (Р – растяжение, С – сжатие). Существуют ориентации, в которых вклад раздвойникования в деформацию превращения мал, например, [001], $[\bar{1}11]C$ $[\bar{1}17]C$ (до 0,3 %). Во всех остальных ориентациях вклад раздвойникования значителен и достигает вплоть до 3 – 4 %. Поскольку в феноменологической теории МП считается деформация превращения при учете полного раздвойникования, т.е. фактически при образовании монодомена мартенсита, то справедливо, что значения $\varepsilon_{CVP+detw}$ по этой теории и теоретические значения деформации решетки ε_0 близки.

Таблица 1.2– Ориентационная зависимость величины теоретической деформации для сплава TiNi [16]

Ориентация и способ деформации	ε_0 , %	ε_{CVP} , %	$\varepsilon_{CVP+detw}$, %
$[\bar{1}12]P$	9,6	6,2	9,7
$[\bar{1}12]C$	5,7	5,1	5,6
$[\bar{1}11]P$	9,8	5,9	10,3
$[\bar{1}17]P$	5	3,7	5,2
$[001]P$	2,7	2,7	2,9
$[\bar{1}11]C$	3,6	3,5	3,8
$[\bar{1}17]C$	5,3	5,25	5,25
$[001]C$	4,2	4,4	4,4

1.3 Функциональные свойства сплавов TiNi

Сплавы способные испытывать термоупругие МП в отсутствие пластической деформации и накопления остаточного мартенсита, способны полностью возвращать свою форму и размеры после деформации. Мартенсит, который образуется при температуре $T > M_s$, называется мартенситом напряжения (рисунок 1.7) При $T = M_s$ наблюдается минимальное напряжение необходимое для образования мартенсита так, как движущая сила превращения является достаточной для преодоления сопротивлению движения межфазной границы. Мартенсит образуется до температуры M_d , после этой температуры наблюдается пластическое течение аустенитной фазы. В пределах температур $M_s < T < M_d$ наблюдается МП под нагрузкой, рост напряжений образования мартенсита описывается уравнением Клапейрона-Клаузиуса и характеризуется углом наклона $d\sigma_{cr} / dT$. Уравнением Клапейрона-Клаузиуса описывает зависимость критических напряжений от температуры, а интервале температур: $M_s < T < M_d$ [17]

$$\frac{d\sigma_{cr}}{dT} = -\frac{\Delta S^{A-M}}{\varepsilon_{tr}^{A-M}} = -\frac{\Delta H^{A-M}}{T_0 \varepsilon_{tr}^{A-M}} \quad (1)$$

где $d\sigma_{cr}$ – изменение приложенного напряжения;

dT – изменение температуры перехода при изменении напряжения на величину $d\sigma_{cr}$;

ΔS^{A-M} – изменение энтропии;

ε_{tr}^{A-M} – деформация, обусловленная превращением;

ΔH^{A-M} – изменение энтальпии при превращении на единицу объема;

T_0 – температура химического равновесия мартенситной и аустенитной фаз.

Как известно – ε_{tr}^{A-M} зависит от способа деформации и от ориентации, соответственно $d\sigma_{cr} / dT$ будут определяться из тех же факторов.

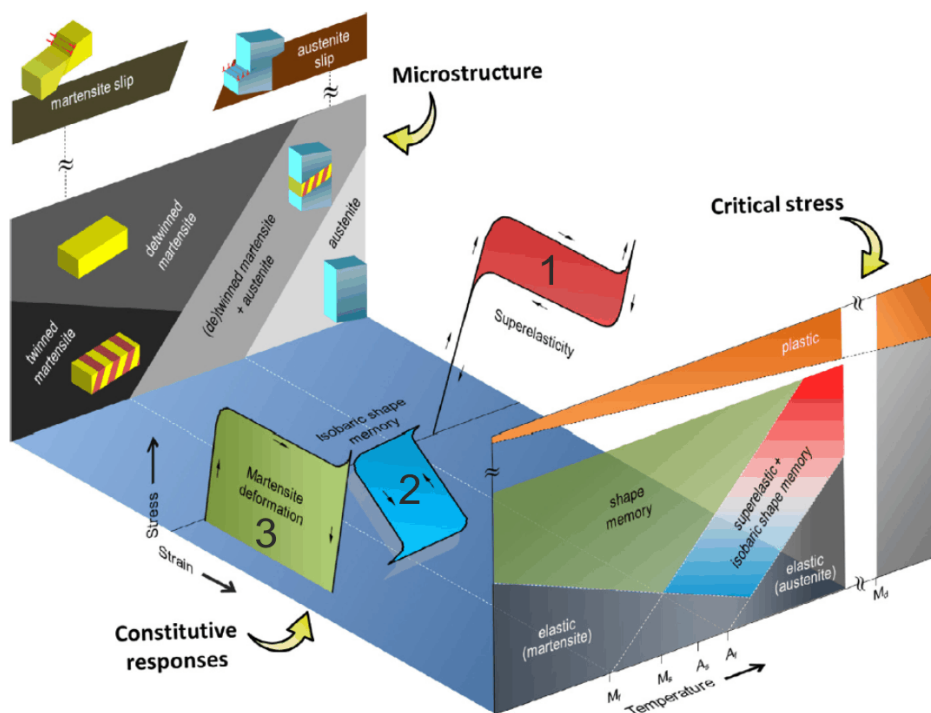


Рисунок 1.7 – Схема функциональных свойств в сплавах, испытывающих термоупругие МП [18]

При температурах ниже M_f образуется термоиндуцированный мартенсит (мартенсит охлаждения) или однофазная структура мартенсита охлаждения, структура которого представляет собой самоаккомодирующий комплекс из 24 вариантов мартенсита. В интервале температур от M_f до M_s может присутствовать как мартенсит, так и аустенит. Поэтому под нагрузкой может развиваться два процесса образования мартенсита в остаточном аустените и переориентации мартенсита охлаждения.

При температуре выше M_d критические напряжения уменьшаются с ростом температуры. При этом при такой температуре не наблюдается мартенсит напряжений из-за того, что происходит релаксация упругих напряжений вследствие пластической деформации высокотемпературной фазы.

Способность сплава NiTi испытывать термоупругие В2-В19' МП создает условия для проявления таких функциональных свойств, как ЭПФ и СЭ (рисунок 1.7). ЭПФ – способность сплава при нагреве выше A_f восстанавливать форму, приобретенную в мартенситном состоянии. В свою очередь, СЭ – способность сплава при $T > A_f$ испытывать в процессе нагрузки значительную неупругую деформацию, которая возвращается в процессе разгрузки [19, 20].

Есть несколько способов вызвать ЭПФ в сплавах NiTi, такими способами являются нагрузка/разгрузка при постоянной температуре с последующим нагревом (рисунок 1.7 кривая 3) и охлаждение/нагрев материала под постоянной нагрузкой (рисунок 1.7 кривая 2).

На рисунке 1.7 (кривая 3) представлена схема развития ЭПФ в цикле нагрузка/разгрузка при постоянной температуре $T < M_f$. При приложении нагрузки к образцу, структура которого является мартенситом охлаждения, происходит макродеформация, механизмами которой являются: 1) увеличение объемной доли благоприятно ориентированного мартенсита, за счет переориентации неблагоприятно ориентированного мартенсита, 2) раздвоение мартенситных кристаллов под действием внешних напряжений за счет движения двойниковых границ. Однако, форма и размеры образца в ходе цикла нагрузка/разгрузка не восстанавливаются. Их можно восстановить с помощью нагрева образца до температуры $T = A_f$ за счет развития обратного МП. Деформация, которая вернулась в ходе нагрева, характеризует величину ЭПФ.

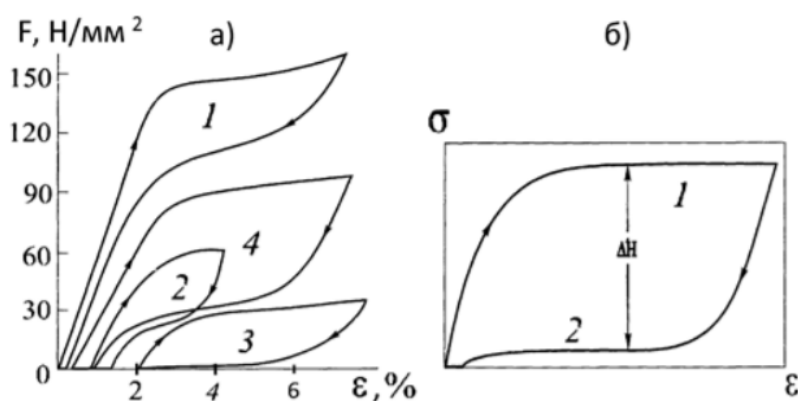
На рисунке 1.7 (кривая под номером 2) представлена схема развития ЭПФ в цикле охлаждение/нагрев под действием постоянных приложенных напряжений. При температурах $T > A_f$ материал находится полностью в аустенитном состоянии, затем при охлаждении до M_s начинается рост кристалла мартенсита, предпочтительно ориентированного относительно внешних напряжений. Данный эффект приводит к тому, что изменяется размер материала, т.е. наблюдается макродеформация. Процесс зарождения мартенсита продолжается вплоть до температуры M_f , скорость этого процесса зависит от скорости охлаждения. При достижении температуры $T < M_f$ материал находится полностью в мартенситном состоянии, дальнейшее охлаждение не приводит к дополнительным структурным или фазовым превращениям. При нагреве до температуры $T > A_s$ начинается обратное превращение, где кристаллы мартенсита начинают уменьшаться и данный процесс продолжается вплоть до температуры A_f , где материал уже полностью пребывает в аустенитном состоянии.

Теоретически возможная деформация для каждого сплава с термоупругим МП определяется, главным образом, величиной деформации кристаллической решетки при МП. Также во время МП возможно накопление пластической деформации, за счет дробления/переориентации мартенсита при ЭПФ, так и из-за превращения аустенита в мартенсит.

Эффект СЭ заключается в следующем: когда образец или изделие находится при температуре существования высокотемпературной фазы (аустенита) $T > A_f$, то под воздействием внешнего напряжения деформация осуществляется за счёт вызванного этим напряжением образования низкотемпературной фазы (мартенсита). После снятия внешнего

напряжения вся накопленная за счёт МП деформация возвращается. При снятии деформации процессы начинают происходить в обратном порядке и наблюдается обратное МП. СЭ происходит в тех случаях, когда температура M_d , выше которой наблюдается пластическая деформация аустенита, находится выше A_f , в случае, когда M_d и A_f близки, то МП сопровождается пластической деформацией аустенита и СЭ не наблюдается. Интервал развития СЭ можно записать в виде разницы: $T_{CЭ} = T_{CЭ2} - T_{CЭ1}$, при отсутствии внешней нагрузки мартенсит напряжений в этом интервале термодинамически нестабилен. Температура начала СЭ ($T_{CЭ1}$) равна температуре, при которой появляется первая совершенная петля СЭ. Температура конца СЭ ($T_{CЭ2}$), при которой наблюдается петля СЭ с необратимость $> 0,5 \%$.

Наличие подобных эффектов делает возможным использование таких сплавов в различных областях техники и медицины. Сплавы на основе TiNi нашли широкое применение в медицинской сфере [21], вследствие того, что для использования материала в качестве имплантов необходимым условием является подражание эффекту запаздывания, который наблюдается у натуральных материалов, таких как волосы, сухожилия и кости (рисунок 1.8). Он проявляется в том, что они реагируют на внешние нагрузки с некоторым запозданием. Так при снятии нагрузки живая система некоторое время сопротивляется снятию самих внешних факторов, например, сопротивляется снятию напряжения, оставаясь в напряженном (эластичном) состоянии. Как видно из рисунка 1.8 этот эффект запаздывания близок к сверхэластичному поведению TiNi.

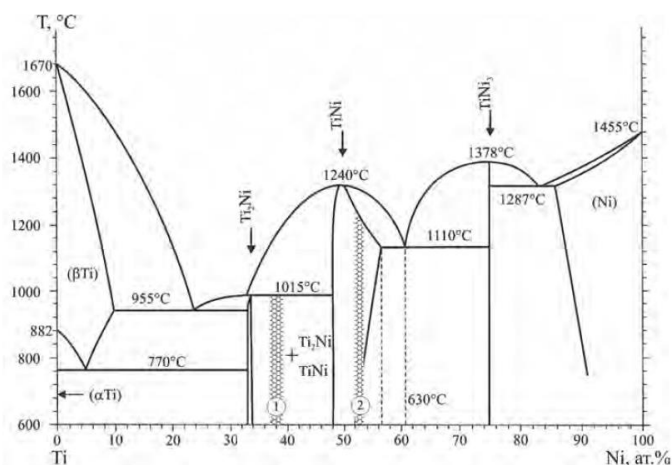


а – никелид титана и различные биологических тканей (1 – волос, 2 – живая костная ткань, 3 – коллаген, 4 – никелид титана); б – ткани организма (1 – плато нагрузки, 2 – плато разгрузки)

Рисунок 1.8 – Деформационная зависимость различных материалов в условиях нагрузка–разгрузка

1.4 Фазовая диаграмма и влияние дисперсных частиц на мартенситные превращения в сплавах TiNi

Известно, что для бинарных сплавов TiNi последовательность и температуры МП, прочностные свойства B2- и B19'-фаз, ЭПФ и СЭ сильно зависят от предшествующих термических и термомеханических обработок. Это связано с выделяющимися частицами, которые отличаются от матрицы по кристаллической структуре и по химическому составу. Такие фазы можно интерпретировать в соответствие с различными областями на фазовой диаграмме (рисунок 1.9).



Область 1 – концентрационный интервал межзеренных прослоек, обогащенных титаном;

Область 2 – концентрационный интервал зерен, обогащенных никелем

Рисунок 1.9 – Фазовая диаграмма для сплава TiNi [22]

Из фазовой диаграммы видно, что расплав, обогащенный титаном (33 – 50 % Ni), содержит кристаллы TiNi и, охлаждаясь, кристаллизуется по перитектической реакции в виде зерен, центральная часть которых является соединением TiNi, а периферийная часть – соединением Ti₂Ni (33 – 34 % Ni).

В следствие того, что в высокотемпературной области интервал гомогенности TiNi значительно расширен в сторону увеличения концентрации никеля, центральная часть зерна при температурах близких к 1273 К (1000 °C) способна растворять до 56 % никеля, но в ходе охлаждения степень растворимости никеля в соединении TiNi резко падает и в зерне начинает выделяться избыточный никель в виде вторичных фаз Ti₁₁Ni₁₄ – TiNi₃.

При снижении температуры до 1257 К (984 °C), в межзеренном пространстве сохраняется жидкость переменного состава близкого к Ti₂Ni, при снижении температуры кристаллизуется в виде дендритов. При разной скорости охлаждения меняется размер дендритов, так при низкой скорости охлаждения процессы рекристаллизации проходят

полнее и межзеренные дендриты становятся менее массивными, а при охлаждении с наивысшей скоростью – наиболее массивны.

В свою очередь, расплав, обогащенный никелем (51 – 57 % Ni) кристаллизуется в однородную фазу TiNi, в которой при температуре ниже 1460 К (1118 °C) выделяются мелкодисперсные частицы Ti₁₁Ni₁₄ – TiNi₃. Можно сказать, что в сплавах богатых как никелем, так и титаном (34 – 56 %) зерна имеют близкий структурно-фазовый состав. С приближением к эвтектической зоне (57 – 61 % Ni) зерна этой фазы окружены эвтектикой состава TiNi + TiNi₃.

Известно, что оксидные фазы в никелиде титане образуются несколькими способами: путем растворения кислорода в фазе Ti₂Ni для сплавов богатых титаном и путем окисления фаз, входящих в эвтектику в сплавах, обогащенных никелем. Фазы, входящие в эвтектику TiNi + TiNi₃ окисляются не одновременно (рисунок 1.10). Сначала окисляется более богатое титаном соединение TiNi, образуя окислы TiO и Ti₂O₃, Ti₄O₇, затем при достижении концентрации кислорода 0,5 моль появляется свободный никель, а затем исчезает и фаза TiNi₃ и остаются только окислы титана и свободный никель.

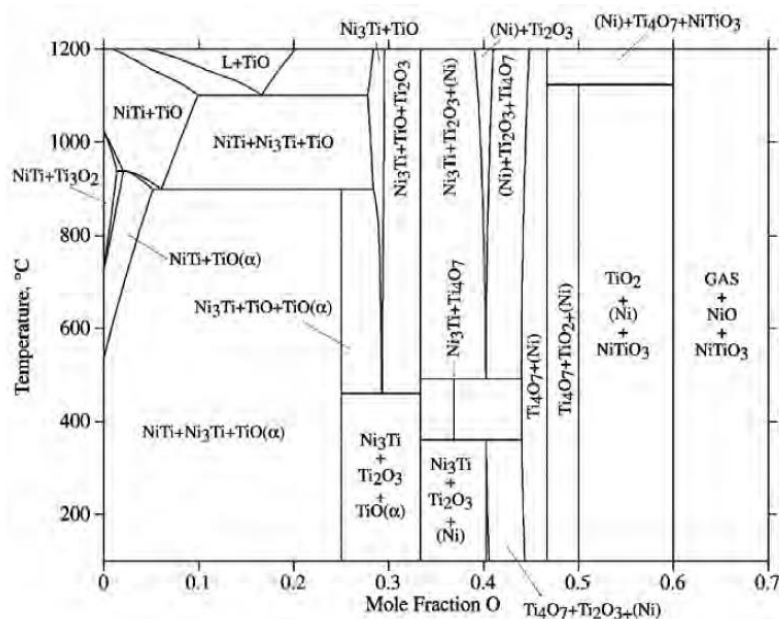


Рисунок 1.10 – Расчетная диаграмма фазового равновесия TiNi – O [22]

Сплавы никелид титана, обогащенные по никелю выгодно окислять, но чрезмерное окисление приводит к выделению фазы никеля на поверхности, которую все же можно убрать стравлением поверхности соответствующим раствором.

Наибольший интерес представляют частицы Ti₃Ni₄, которые оказывают благоприятное влияние на функциональные свойства сплавов на основе никелида титана

[1, 7, 8, 23 – 25]. На форму частиц сильно влияют кристаллическая структура матрицы и частицы, если кристаллическая решетка частицы и её параметры слабо отличается от параметров решетки матрицы, то частицы принимают сферическую форму. Соответственно, при увеличении несоответствия будут расти частицы неравноосной формы.

Дисперсные частицы оказывают большое влияние на развитие МП: они упрочняют высокотемпературную фазу и сами не испытывают МП, значит являются эффективным препятствием для движения межфазной границы, что способствуют увеличению рассеяния энергии при МП. Стоит добавить что, так как частицы сами накапливают упругую энергию в ходе упругой деформации, то это оказывает влияние на отношения упругой энергии к рассеянной: $\left| \frac{\Delta G_{rev}}{\Delta G_{irr}} \right| > 1$ при развитии МП, где упругая энергия является движущей силой превращения, а рассеянная энергия описывает работу по преодолению трения для движения межфазной границы и образования дефектов кристаллографического строения (двойников, дислокаций и т. д.) [26, 27].

Процесс развития МП различен при формировании мелких ($d \leq 50$ нм) и крупных ($d \geq 100$ нм) дисперсных частиц [28 – 30]. В случае если размер частиц меньше критического размера зародыша мартенсита частицы включаются в кристалл мартенсита. Это приводит к упрочнению материала, уменьшается механический гистерезис, критические напряжения образования мартенсита и характеристические температуры МП. В случае, когда размер частицы и межчастичное расстояние больше критического размера зародыша мартенсита, то мартенсит формируется и растет в матрице, свободной от частицы. Такого размера частицы ограничивают рост мартенсита, приводят к росту неориентированного мартенсита: вблизи поверхности раздела «частица-матрица» локально возникает вариант мартенситного кристалла, отличный от основного с максимальным фактором Шмида. В результате может происходить релаксация упругой энергии при развитии МП: вблизи частиц образуются дефекты упаковки и дислокации. Такого размера частицы приводят к увеличению температурного гистерезиса, величины обратимой деформации и работе при совершении термоупругих МП.

Метастабильная фаза Ti_3Ni_4 , которая выделяется в сплавах $TiNi$ в процессе старения при 673 – 800 К в течение 0,1 – 15 часов, при повышении температуры старения и времени выдержки переходит в метастабильную фазу Ti_2Ni_3 , а затем в стабильную равновесную фазу $TiNi_3$. В отличие от $TiNi_3$ и Ti_2Ni_3 , которые выделяются в виде грубых включений и вследствие этого снижают пластические характеристики сплавов и охрупчивают сплав, Ti_3Ni_4 выделяются когерентно. Ti_3Ni_4 оказывают благоприятное влияние на многие свойства сплавов на основе никелида титана, именно поэтому эти частицы представляют

большой интерес для исследований. Частицы Ti_3Ni_4 имеет ромбоэдрическую решетку с параметрами: $a = 0,672 \text{ нм}$, $\alpha = 113,9^\circ$. На рисунке 1.11 представлена кристаллическая решетка B2-матрицы и Ti_3Ni_4 .

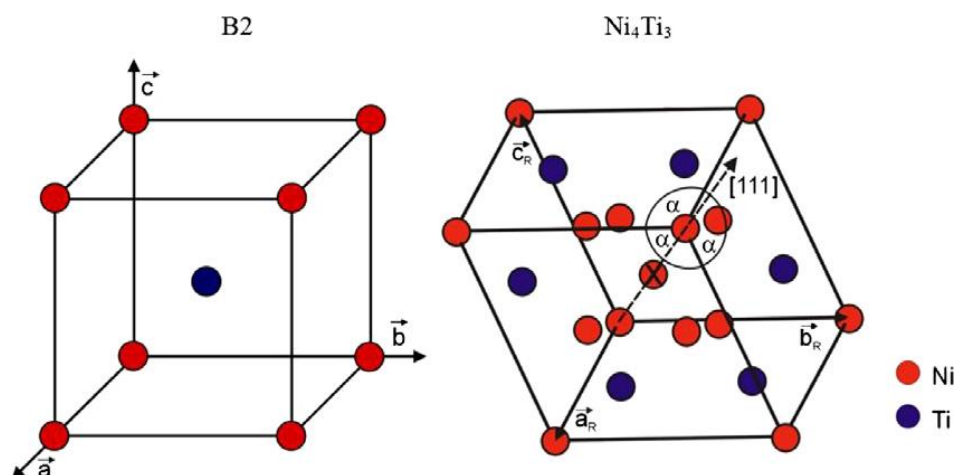


Рисунок 1.11 – Кристаллические решетки высокотемпературной B2-фазы и дисперсных частиц Ti_3Ni_4 [25]

Частицы Ti_3Ni_4 имеет линзообразную форму с габитусом близким к плоскостям $\{111\}_{B2}$. Вследствие этого при старении без нагрузки образуется восемь кристаллографически эквивалентных варианта частиц Ti_3Ni_4 . Учитывая, что плоскости с углом между нормальными друг друга 180° , например $[111]$ и $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$, эквивалентны, то они описывают один кристаллографический вариант частиц и всего наблюдается 4 кристаллографических варианта частиц. Трехмерная модель отдельной частицы Ti_3Ni_4 представлена на рисунке 1.12. Ориентационное отношение между 4 вариантами показано на рисунке 1.13.

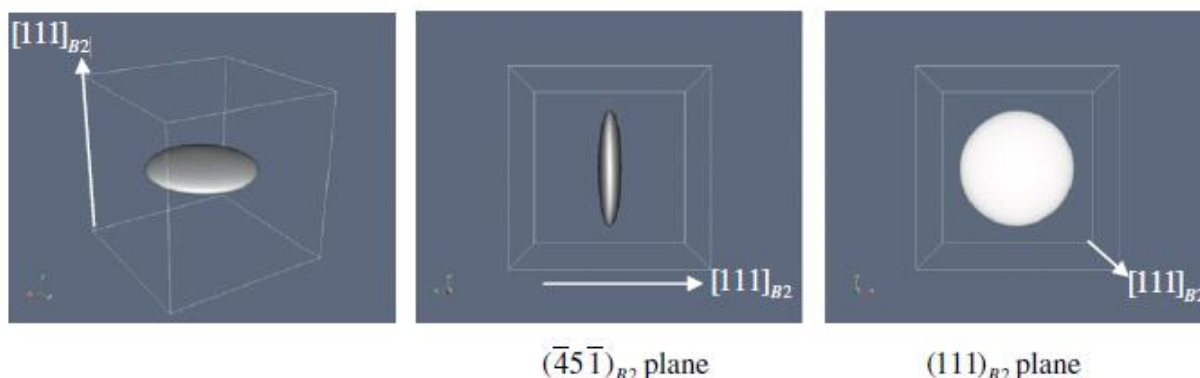


Рисунок 1.12 – Трехмерная модель частицы Ti_3Ni_4 , в равновесном состоянии [24]

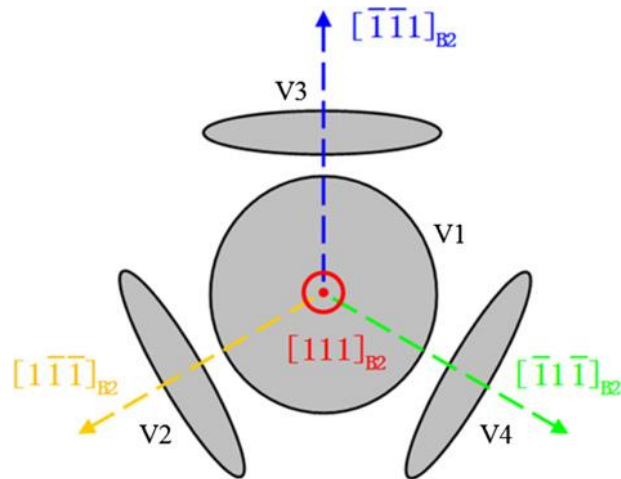
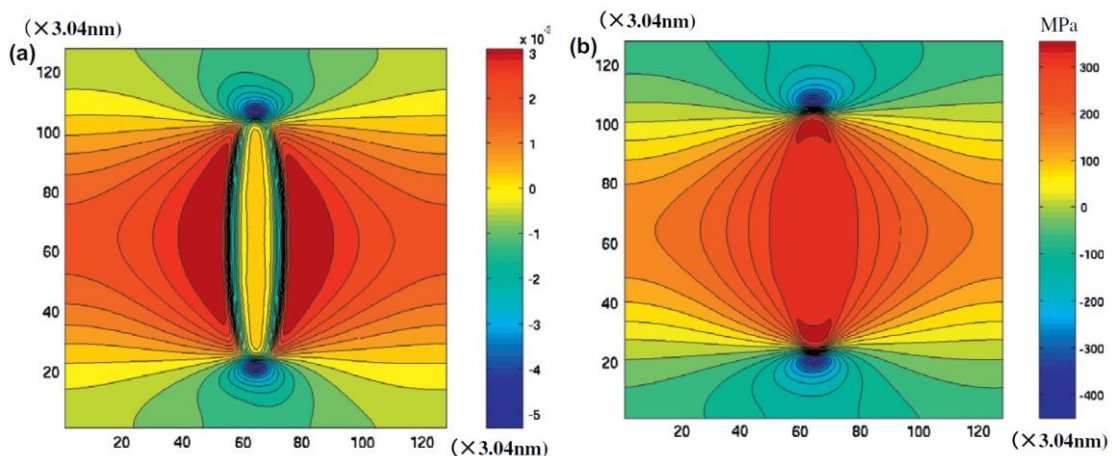


Рисунок 1.13 – Схематическое представление четырех вариантов частицы Ti_3Ni_4 принадлежащих плоскостям типа $\{111\}_{\text{B2}}$ [25]

Известно, что [31 – 34] при увеличении времени и температуры старения растет размер и расстояние между частицами. Подобное увеличение размера частиц вплоть до 600 – 900 нм может привести к потере когерентности и к появлению дислокаций с векторами Бюргерса вдоль направлений $\langle 111 \rangle_{\text{B2}}$ и $\langle 200 \rangle_{\text{B2}}$ на поверхности «частица-матрица». В результате происходит частичная релаксация упругих искажений, вызванных несоответствием решетки частицы и матрицы [31].

Локальные поля напряжений, создаваемые вокруг частиц Ti_3Ni_4 в матрице B2, может быть представлено в следующем виде (рисунок 1.14).



а – деформации ε_{zz} ; б – компонента напряжения σ_{zz}

Рисунок 1.14 – Поля деформации и напряжения частицы Ti_3Ni_4 в плоскости $(\bar{4}5\bar{1})$ [24]

Несовпадение параметров решеток матрицы и частицы Ti_3Ni_4 можно описать деформацией ε_{ij}^0 , которая в осях $x_1 \parallel [1\bar{1}0]_{\text{B2}}$, $x_2 \parallel [11\bar{2}]_{\text{B2}}$, $x_3 \parallel [111]_{\text{B2}}$ записывается, как [33]

$$\varepsilon_{ij}^0 = \begin{bmatrix} 0,014 & 0 & 0 \\ 0 & 0,014 & 0 \\ 0 & 0 & -0,029 \end{bmatrix}$$

Самая большая деформация оказывается в направлении x_3 , т.е. в направлении нормали к плоскости габитуса, $\varepsilon_{33} = -2,9 \%$. Такая деформация связана с несовпадением кристаллических решеток частицы и матрицы, приводит к возникновению внутренних полей напряжений в В2-фазе: растяжение в направлении нормали к габитусу $(111)_{V2}$ частицы и сжатие в двух других перпендикулярных направлениях (рисунок 1.14). Таким образом, частицы Ti_3Ni_4 не испытывают в отличие от В2-матрицы МП и создают упругие поля напряжений в кристалле из-за несоответствия решеток частицы и матрицы.

Старение в свободном состоянии $TiNi$ приводит к тому, что упругие напряжения от четырех вариантов мартенсита уравниваются друг друга и дальнедействующие поля напряжения в состаренных без нагрузки кристаллах не образуются [35].

Старение можно проводить под внешней нагрузкой, если эта нагрузка будет одноосным растяжением или сжатием, то плоскости типа $\{111\}$ не являются эквивалентными, и на них будут действовать разные напряжения. Варианты частиц с минимальной упругой энергией будут расти, а рост высокоэнергетических вариантов будет подавляться. Они будут обладать разной упругой энергией, это происходит вследствие разных углов между плоскостью и осью нагрузки. Можно качественно определить какие варианты будут расти под действием внешней растягивающей и сжимающей нагрузкой. При растяжении преимущественно будет расти вариант частиц, у которого проекция оси растяжения на плоскость габитуса максимальна. В случае сжатия – вариант, перпендикулярный оси сжатия так, как рост варианта, расположенного параллельно оси будет энергетически не выгоден. Также, при старении с ростом внешнего напряжения, приложенного вдоль $[111]_{V2}$ -направления, может увеличиваться объемная доля частиц Ti_3Ni_4 (рисунок 1.15).

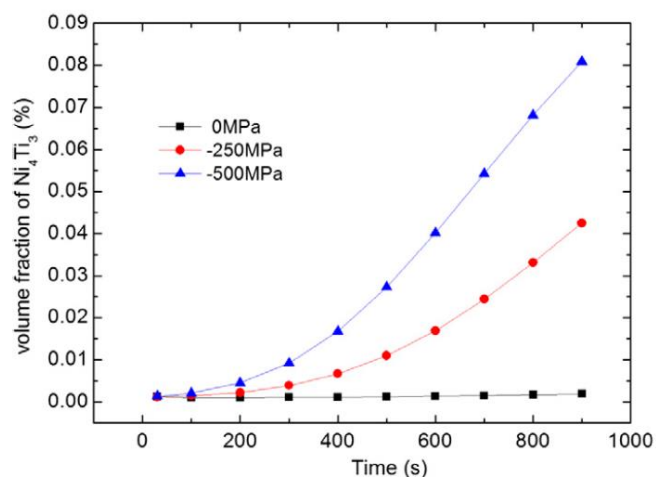
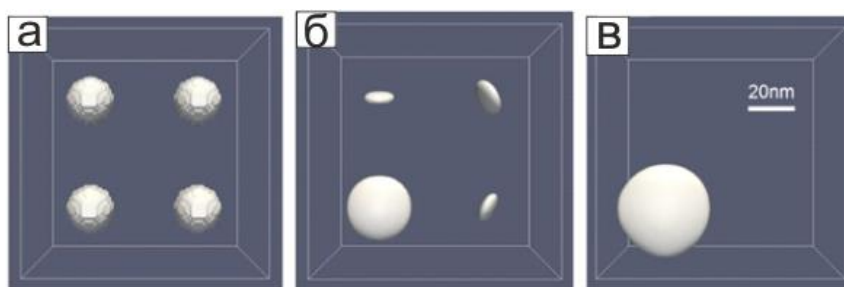


Рисунок 1.15 – Зависимость объемной доли частицы Ti_3Ni_4 в матрице B2 от времени старения под нагрузкой в монокристалле сплава $Ti_{49}Ni_{51}$ [24]

Схематически рост благоприятно ориентированного варианта частицы Ti_3Ni_4 можно представить следующим образом (рисунок 1.16) [25], где каждому варианту частиц соответствует один из четырех вариантов, представленных на рисунке 1.13. Вначале при старении при 823 K частицы зарождаются в виде небольших сфер и внешнее напряжение не оказывает влияние на отбор вариантов частиц. Через 340 с частицы принимают характерную линзообразную формы. Однако, внешние напряжения вдоль $[111]_{B2}$ -направления способствует развитию одного варианта частиц (левый нижний угол на рисунке 1.16). После 700 с только один благоприятно ориентированный вариант остается (рисунок 1.16 в).



а – Частицы при $t < 340$ с; б – частицы при $t > 340$ с; в – частицы при $t > 700$ с
Рисунок 1.16 – Схематическое представление роста частицы Ti_3Ni_4 под внешней нагрузкой в плоскости $[111]_{B2}$ при температуре 823 K [25]

Преимущественное распределение вариантов частиц приводит к существованию в материале внутренних дальнодействующих полей напряжений [35, 36]. Реальное поле внутренних напряжений в монокристаллах, содержащих один вариант дисперсных частиц, состоит из двух частей: во-первых, это локальные поля напряжений вокруг частиц

(рисунок 1.14), во-вторых, однородное дальнедействующее поле, обусловленное суммарным действием всех частиц одного варианта.

Таким образом, в монокристаллах никелида титана при старении, изменяя ориентацию внешней нагрузки, можно получать материалы, содержащие 1, 2 и более варианта дисперсных частиц, что приводит к образованию в кристаллах внутренних дальнедействующих полей напряжений и оказывает существенное влияние на механические и функциональные свойства материала.

Сплавы Ti – (50,6 – 52) ат. % Ni с дисперсными частицами Ti_3Ni_4 , которые не испытывают термоупругие МП [26, 37, 38] приводят к следующим изменениям свойств по сравнению со сплавами без частиц:

Во-первых, при наличии частиц МП реализуется через промежуточную ромбоэдрическую R-фазу. Зарождение R-фазы идет в местах максимальных упругих напряжений – у концов или в средней части частиц [37]. Однако, продолжительность и температура старения не оказывают значительного влияния на температуры B2-R превращения.

Во-вторых, в состаренных кристаллах Ti-Ni наблюдается немонотонное изменение температур R-B19' МП относительно закаленных кристаллов Ti-Ni с ростом температуры и продолжительности старения [1, 7, 8]. В результате старения поликристаллов Ti – 51 ат. % Ni при 523 – 673 К температура начала R-B19' МП сначала понижается относительно закаленных материалов, а при увеличении времени старения до 2 – 3 часов начинает расти [7, 29]. Старение при 773 К сразу приводит к увеличению температуры начала МП [1]. При увеличении времени старения возрастает средний размер частиц, поэтому можно предположить, что температуры МП во многом определяются именно средним размером частиц, наследуемых мартенситом из аустенита.

Также выделение дисперсных частиц Ti_3Ni_4 при старении сплавов TiNi приводит к изменению химического состава и происходит упрочнение аустенитной матрицы и частицы могут выступать как препятствия для движения межфазной границы при МП или являться преимущественными местами для зарождения B19'-мартенсита. Как показано на рисунке 1.17 уменьшение никеля в сплавах TiNi при старении приводит к росту температур начала МП, а упрочнение аустенитной матрицы за счет выделения мелких дисперсных частиц способствует стабилизации аустенита и понижению температур M_s . Таким образом, соответствием этих двух факторов определяется немонотонность влияния продолжительности старения на температуру начала МП в сплавах TiNi.

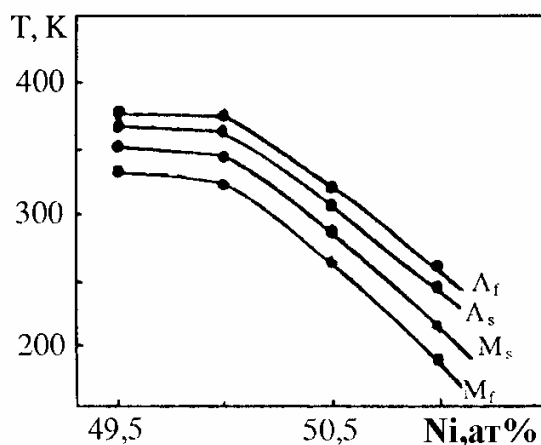


Рисунок 1.17 – Зависимость температур МП от концентрации Ni в закаленных сплавах TiNi [8]

В-третьих, наличие дисперсных частиц Ti_3Ni_4 уменьшает величину ЭПФ в сплавах TiNi по сравнению со сплавами без этих частиц [39]. Такое поведение можно объяснить следующим образом: часть объема материала занимают частицы второй фазы, которые не испытывают термоупругого МП; вблизи частиц матрица не участвует в МП; дисперсные частицы могут препятствовать раздвойникованию B19'-мартенсита и менять тип двойникования. Вследствие выделения частиц Ti_3Ni_4 во время старения изменяется тип двойникования. В сплавах, закаленных (без частиц) наблюдается двойникование II типа $\langle 011 \rangle$ при котором двойники имеют иррациональную плоскость и параметры (плоскости $K_1 = (0,7205 \ 1 \ \bar{1})$ и $K_2 = (0 \ 1 \ 1)$, направления $\eta_1 = [0 \ 1 \ 1]$ и $\eta_2 = [1,5727 \ 1 \ \bar{1}]$ и величиной сдвига 0,2804 [40]), при старении во время которого выделяются частицы двойникование меняется на составной тип (001) со следующими параметрами: плоскости $K_1 = (2 \ 0 \ \bar{1})$ и $K_2 = (0 \ 0 \ \bar{1})$, направления $\eta_1 = [\bar{1} \ 0 \ \bar{2}]$ и $\eta_2 = [1 \ 0 \ 0]$ и величиной сдвига 0,425 [40].

В-четвертых, в двойных сплавах TiNi с содержанием никеля больше 50,6 ат. % Ni при старении в интервале температур 673 – 873 K (400 – 600 °C) в течение нескольких часов за счет выделения дисперсных частиц Ti_3Ni_4 достигаются необходимые условия для появления СЭ. Появлению СЭ в широком температурном интервале (~ 70 K) способствуют мелкие дисперсные частицы, которые могут образовываться в результате низкотемпературной термомеханической обработки со старением. Это прямо связано с дисперсионным упрочнением B2-фазы. Увеличение размера дисперсных частиц до 300 нм (старение 823 K, 1 час) [38] сокращает величину температурного интервала СЭ.

На рисунке 1.18 представлены кривые $\sigma(\epsilon)$ при различных температурах для гетерофазных поликристаллов Ti – 50,6 Ni (ат. %). В интервале температур от 277 K (4 °C) до 323 K (50 °C) в этих кристаллах наблюдается СЭ.

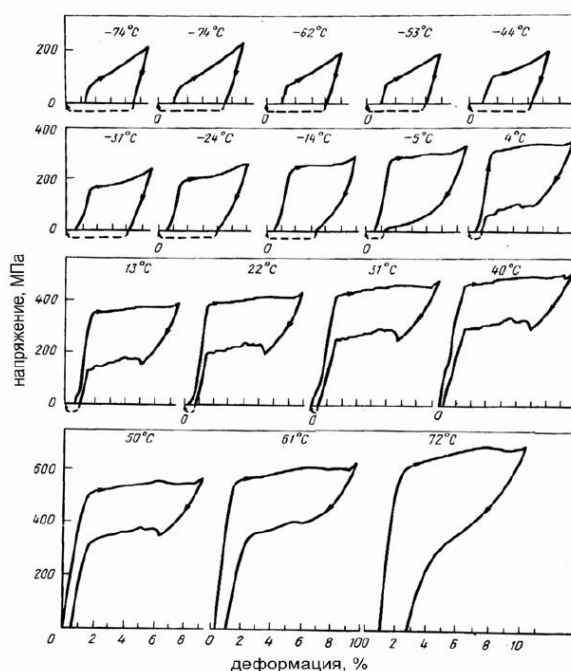


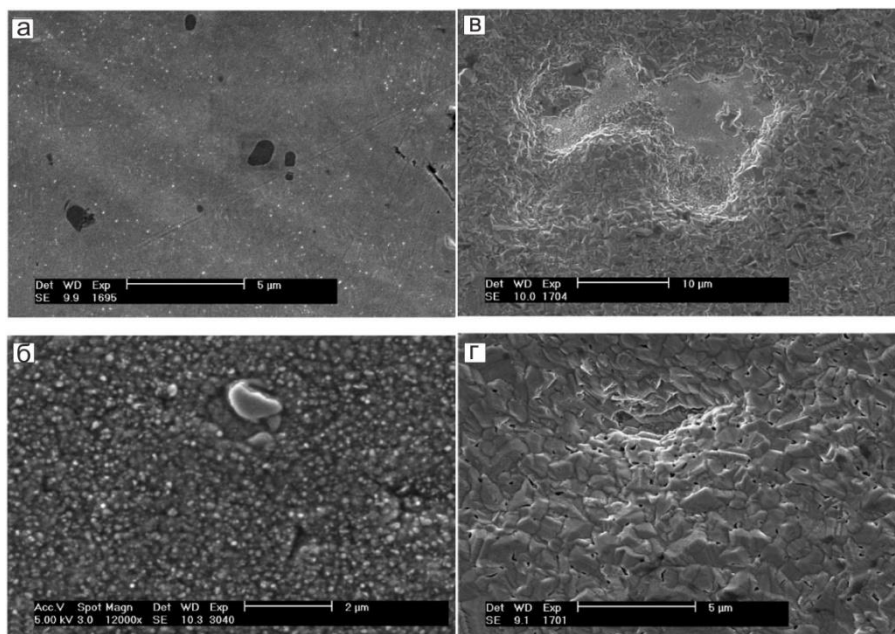
Рисунок 1.18 – Кривые $\sigma(\epsilon)$ для поликристаллов Ti – 50,6 ат. % Ni, состаренных при 673 K в течение 1 ч, $M_s = 220$ K (-53 °C), $A_f = 278$ K (5 °C) [7]

Таким образом, необходимо более подробное исследование влияния дисперсных частиц Ti_3Ni_4 на функциональные свойства, температуры МП и т.д, вследствие обширного влияния частиц на все свойства сплавов.

1.5 Поверхностные оксидные пленки и их влияние на функциональные свойства сплавов с памятью формы

Никелид титана активно используется в сфере медицины в качестве имплантатов, элементов для фиксации костных отломков, стержней и аппаратов для исправления деформации позвоночника, челюстно-лицевых имплантатов, искусственных клапанов сердца, протезов сосудов, эндопротезов в нейрохирургии, кератопротезов в офтальмологии и т.д. Однако, ионы никеля, которые высвобождаются с поверхности имплантов из сплава TiNi при их длительном использовании, повышают токсичность и понижают биосовместимость имплантов с органами человеческого организма. Известно, что [41] при окислении на воздухе при высокой температуре $T > 573$ K формируются, как тонкие < 10 мкм, так и толстые > 10 мкм пленки в зависимости от температуры и времени выдержки [42]. Получение тонких пленок может быть эффективнее вследствие того, что окисление при температурах 673 – 773 K приведет к появлению гладкого (рисунок 1.19 а), защитного и почти не содержащего никеля оксидного слоя, который не допускает выделения ионов никеля в организм человека [43 – 45]. В свою очередь окисление при температурах 873 K и выше приведет к появлению пористой фазы с шероховатой

поверхностью со впадинами (рисунок 1.19 б, в, г), которые имеют отличный состав от поверхностной фазы и содержат никель [41].



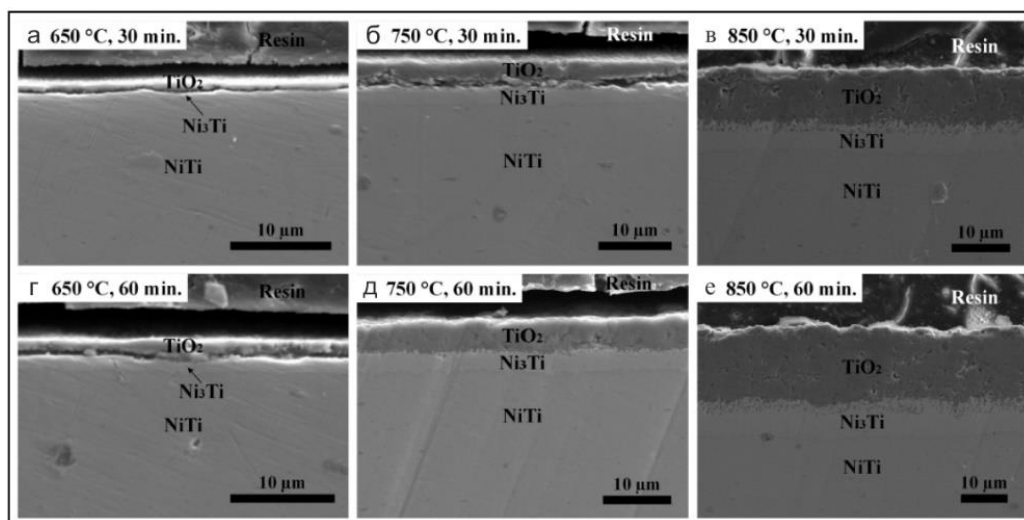
а – $T = 573 \text{ K}$; б – $T = 873 \text{ K}$; в, г – $T = 1073 \text{ K}$

Рисунок 1.19 – РЭМ изображение поверхности $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{50}$ окисленной в течение 0,5 ч при различных температурах T [41]

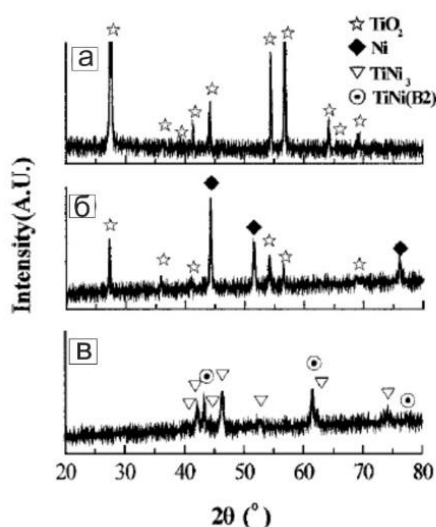
Главное отличие окисления при температуре 773 К и 873 К сплавов на основе TiNi является образование стабильного рутила (TiO_2) вместо метастабильного оксида TiO не только в нескольких нанометрах на границе воздух/оксид, но и в глубине. Температура 873 К является достаточно высокой для чтобы вакансии могли собираться и образовывать полости и поры в слое рутила. Изменение морфологии поверхности от гладкой при 573 – 773 К (рисунок 1.19 а) до шероховатой и, наконец, пористой при 873 – 1073 К (рисунок 1.19 б, в, г). При 1073 К рутил обнаруживается вместе с TiNiO_3 . Окисление при такой температуре приводит к утолщению рутила и вследствие этого он начинает трескаться и обнажать нижний слой содержащий рутил и TiNiO_3 . Что касается слоя, обогащенного Ni сплава под оксидной пленкой, то это результат сегрегации Ti в процессе окисления, что видно из рентгенофазового анализа.

В результате исследований поперечного среза сплава $\text{Ni}_{50,2}\text{Ti}_{49,8}$ состаренного при различных температурах и времени было установлено, что поверхностная пленка состоит из слоев с различным химическим составом и структурой (рисунок 1.20) [46]. Так первый слой от поверхности образца – это оксид титана (TiO_2 – рутил), следующий слой – интерметаллидный TiNi_3 -слой и нижний слой – матрица TiNi в сплавах на основе никелида титана. Такое разделение пленки на слои подтверждается работой [47], где была получена

рентгенограмма состаренного при $T = 1273$ К сплава $Ti_{51}Ni_{48,3}Mo_{0,7}$. На рисунке 1.21 а представлена рентгенограмма поверхности до удаления верхнего слоя, 22б – после полного удаления верхнего слоя TiO_2 , 22в – поверхности после удаления слоев TiO_2 и $TiNi_3$.



а – $T_{\text{окисл}} = 823$ К и $t_{\text{окисл}} = 30$ мин; б – 923 К и $t_{\text{окисл}} = 30$ мин; в – 1023 К и $t_{\text{окисл}} = 30$ мин; г – $T_{\text{окисл}} = 823$ К и $t_{\text{окисл}} = 60$ мин; д – 923 К и $t_{\text{окисл}} = 60$ мин; е – 1023 К и $t_{\text{окисл}} = 60$ мин
Рисунок 1.20 – РЭМ изображение поперечного среза окисленного сплава $Ti_{49,8}Ni_{50,2}$ при различных температурах $T_{\text{окисл}}$ и времени окисления $t_{\text{окисл}}$ [46]



а – до снятия слоя А; б – после снятия слоя А; в – после снятия слоя В
Рисунок 1.21 – Рентгенограммы сплава $Ti_{51}Ni_{48,3}Mo_{0,7}$ после окисления при температуре 1273 К [47]

Было установлено, что [47 – 49] от температуры термообработки изменяется цвет оксидной пленки в сплаве $Ti_{49,8}Ni_{50,2}$, как показано на рисунке 1.22. Различный цвет при разных режимах термообработки можно объяснить различной толщиной оксидного слоя. По краям цвет отличается от центральной части образца это связано с неравномерным

распределением пленки по всей площади поверхности. Обычно по краям поверхности оксидный слой тоньше, чем в середине. Стоит упомянуть, что при увеличении температуры от 923 К до 1173 К интерференционный цвет больше не наблюдается из-за толстого оксидного слоя. Цвет оксидной пленки при такой термообработке меняется от темно-серого до темно-зеленого. Так после окисления при 923 К толщина оксидного слоя не превышает 1 мкм, в то время как она резко возрастает с повышением температуры окисления выше 1023 К и достигает вплоть до 50 мкм (рисунок 1.23). В свою очередь удельный вес при нагреве 1 К/мин образцов $Ti_{50}Ni_{50}$ изменяется в два этапа за счет окисления. Первый этап происходит от 473 К до 773 К и увеличение веса можно аппроксимировать, как линейную функцию, в свою очередь от 773 К характер увеличения другой и приближение можно поменять на экспоненциальную функцию. Можно сделать вывод, что характер окисления при этих температурах различен. Также обнаружено [46, 50 – 52], что на увеличение толщины слоя оксида титана больше влияет температура окисления, чем продолжительность окисления (рисунок 1.23).

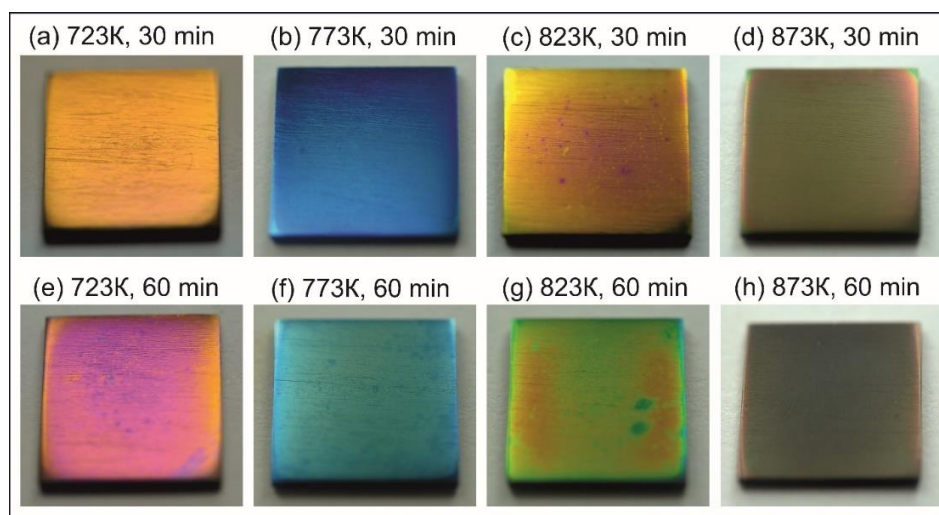


Рисунок 1.22 – Цвет поверхности образцов $Ti_{49.8}Ni_{50.2}$ с оксидной пленкой при различных температурах термообработки [46]

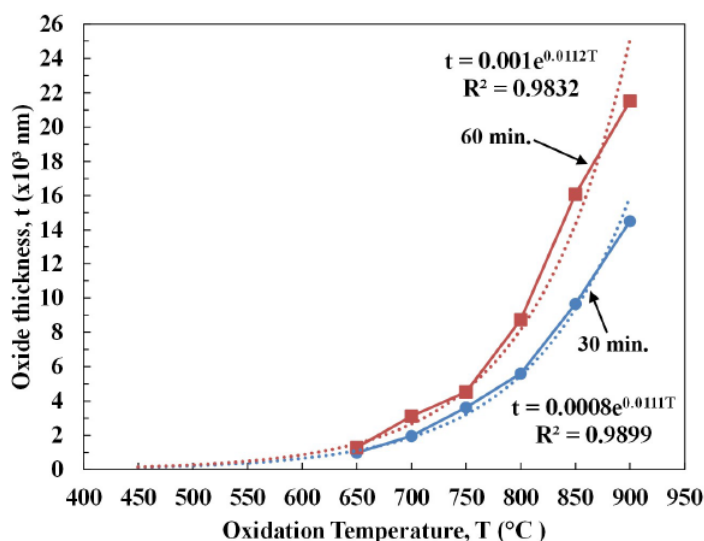
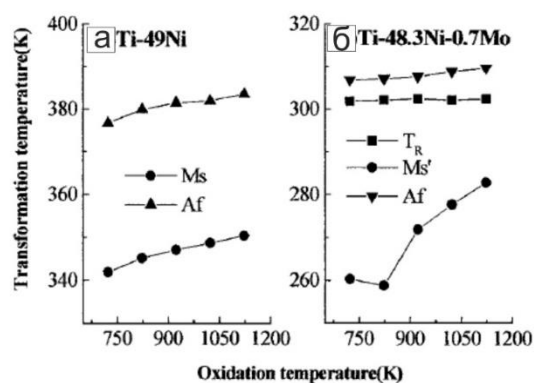


Рисунок 1.23 – Зависимость толщины оксидного слоя от температуры окисления в сплаве $\text{Ti}_{51}\text{Ni}_{48,3}\text{Mo}_{0,7}$ [46]

Скорость изменения удельного веса также различна во время процесса окисления при различных температурах. В ходе изотермического окисления при температуре 573 К основное окисление происходит от 1000 с и после 80000 с скорость окисления значительно замедляется, в свою очередь при 1073 К, оно начинается примерно через 100 с [41].

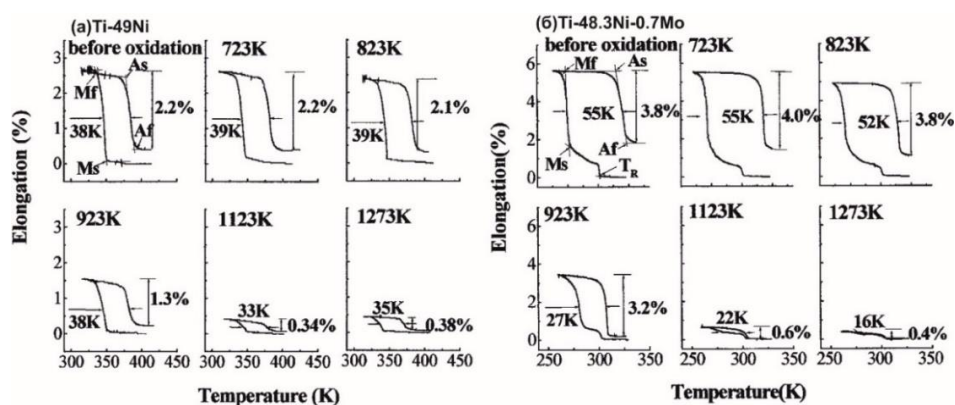
Были проведены измерения температур В2-Р-В19' МП с помощью ДСК на окисленных образцах при различной температуре $\text{Ti}_{51}\text{Ni}_{49}$ и $\text{Ti}_{51}\text{Ni}_{48,3}\text{Mo}_{0,7}$ [47]. В результате данного исследования был получен график зависимости характеристических температур от температуры старения (рисунок 1.24). Видно, что для сплава $\text{Ti}_{51}\text{Ni}_{49}$ температуры начала (M_s) и температуры конца обратного превращения (A_f) увеличиваются незначительно и равномерно с увеличением температуры старения. Для сплава $\text{Ti}_{51}\text{Ni}_{48,3}\text{Mo}_{0,7}$ картина несколько отличается – температура начала В2-Р превращения и температура конца В19'-В2 остаются неизменными, в свою очередь температура Р-В19' превращения увеличивается при температуре более 825 К. Повышение температуры превращения можно объяснить сжимающими напряжениями, вызванными оксидным слоем. Однако, как упоминалось ранее, температуры превращения, связанные с превращением В2-Р, почти не меняются. Это объясняется тем, что изменение объема, связанное с превращением В2-Р (-0,013 %), очень мало по сравнению с изменением, связанным с превращением В2-В19' (-0,526 %) [47].



а – $\text{Ti}_{51}\text{Ni}_{49}$; б – $\text{Ti}_{51}\text{Ni}_{48,3}\text{Mo}_{0,7}$

Рисунок 1.24 – Зависимость характеристических температур МП от температуры старения для различных сплавов [47]

Влияние оксидной пленки на характеристики эффекта памяти формы представлены на кривых деформации от температуры для различных режимов окисления (рисунок 1.25) для образцов $\text{Ti}_{51}\text{Ni}_{49}$ и $\text{Ti}_{51}\text{Ni}_{48,3}\text{Mo}_{0,7}$ соответственно. Кривые были получены при приложенном напряжении 60 МПа.



а – $\text{Ti}_{51}\text{Ni}_{49}$; б – $\text{Ti}_{51}\text{Ni}_{48,3}\text{Mo}_{0,7}$

Рисунок 1.25 – Кривые деформации от температуры при действии нагрузки 60 МПа после разных режимов окисления для различных сплавов [47]

Гистерезис превращения для сплавов $\text{Ti}_{51}\text{Ni}_{49}$ остается практически неизменным (38 К для неокисленных сплавов, 33 К для образцов, окисленных при 1273 К), в свою очередь для сплавов $\text{Ti}_{51}\text{Ni}_{48,3}\text{Mo}_{0,7}$ гистерезис превращения уменьшается в несколько раз (от 55 К до 16 К). Различное поведение гистерезиса можно объяснить тем, что при увеличении температуры окисления для сплавов $\text{Ti}_{51}\text{Ni}_{49}$ параллельно растут и температуры M_s и A_f , а в сплавах $\text{Ti}_{51}\text{Ni}_{48,3}\text{Mo}_{0,7}$ M_s увеличивается с повышением температуры окисления, в то время как A_f остается практически постоянной. Уменьшение обратимой деформации наблюдается как в сплавах $\text{Ti}_{51}\text{Ni}_{49}$ (от 2,2 % для неокисленных образцов, до 0,38 % для образцов, окисленных при 1273 К), так и в сплавах $\text{Ti}_{51}\text{Ni}_{48,3}\text{Mo}_{0,7}$ (от 3,8 до 0,4 %). Из

данных зависимостей видно, что величина обратимой деформации начинает сильно уменьшаться при температуре окисления выше 923 К. Такой эффект связан с сильным утолщением оксидных слоев при этой температуре. Отсюда можно сделать вывод, что для сохранения хороших функциональных свойств сплава температура термообработки не должна превышать 923 К.

Таким образом, основное внимание в известных работах уделено исследованию ЭПФ, температуры МП, а также химического состава и микроструктуры поверхностной пленки. Однако, более подробных исследований влияния поверхностной пленки на функциональные свойства, на циклическую стабильность и интервал СЭ не проводилось.

2 Методика эксперимента

Объектом исследования является монокристалл сплава $\text{Ti}_{49,3}\text{Ni}_{50,7}$ (ат. %) выращенные методом Бриджмена в атмосфере гелия на установке Редмет-1. Образцы вырезали из монокристаллических слитков на электроэрозионном проволочно-вырезном станке Арта 153. Образцы для деформации растяжением имели форму двусторонней лопатки с размерами рабочей части $12,5 \times 1,5 \times 2,5 \text{ мм}^3$, для деформации сжатием – форму параллелепипеда с размерами $3 \times 3 \times 6 \text{ мм}^3$. Поврежденный слой после резки образцов удалялся химическим травлением в растворе $3\text{H}_2\text{O} + 2\text{HNO}_3 + 1\text{HF}$.

Для исследований были выбраны образцы монокристаллов с ориентацией оси деформации вблизи полюсов $[001]_{\text{B2}}$ и $[111]_{\text{B2}}$. Фактическую ориентацию монокристаллов определяли на рентгеновском дифрактометре «Дрон-3» с использованием $\text{Fe K}\alpha$ -излучения. Рентгеноструктурный метод показал, что оси деформации образцов соответствуют ориентациям $[\bar{1}17]_{\text{B2}}$ и $[\bar{1}12]_{\text{B2}}$, представленным на рисунке 2.1. Выбор ориентаций вблизи данных полюсов обусловлен ориентационной зависимостью значений факторов Шмида для систем скольжения, теоретических значений деформации решетки ε_0 и вкладов раздвойникового мартенсита $\varepsilon_{\text{detw}}$ в полную деформацию ε_0 [17]. Ориентация $[\bar{1}17]_{\text{B2}}$ относится к классу высокопрочных из-за близкого к 0 фактора Шмида для действующих систем скольжения в отличие от $[\bar{1}12]_{\text{B2}}$ -ориентации. Ориентация $[\bar{1}12]_{\text{B2}}$ характеризуется большой теоретической величиной обратимой деформации, которая зависит от способа деформации в отличие от $[\bar{1}17]_{\text{B2}}$ -ориентации (таблица 2.1). Вклад раздвойникового мартенсита $\varepsilon_{\text{detw}}$ в ε_0 при растяжении больше, чем при сжатии для обеих ориентаций (таблица 2.1).

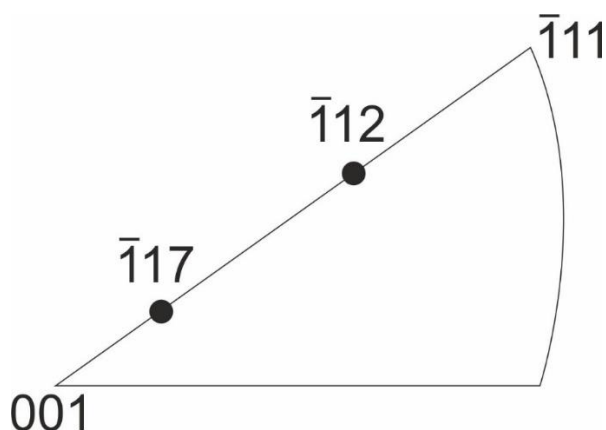


Рисунок 2.1 – Исследуемые ориентации монокристаллов в стереографическом треугольнике

Таблица 2.1 – Зависимость деформации превращения от ориентации и способа деформации для монокристаллов сплава $\text{Ti}_{49,3}\text{Ni}_{50,7}$ с учетом образования CVP-структуры и раздвойникования B19'-мартенсита [16]

Ориентация	Способ деформации	$\varepsilon_{\text{CVP}}, \%$	$\varepsilon_{\text{detw}}, \%$	$\varepsilon_0, \%$
$[\bar{1}17]_{\text{B2}}$	Растяжение	3,7	1,5	5,2
	Сжатие	5,25	0	5,25
$[\bar{1}12]_{\text{B2}}$	Растяжение	6,2	3,5	9,7
	Сжатие	5,1	0,5	5,6

Для исследования были выбраны монокристаллы, чтобы исключить влияние границ зерен на развитие МП и впервые изучить влияния оксидной пленки на функциональные и прочностные свойства именно в монокристаллах. Все образцы монокристаллов $\text{Ti}_{49,3}\text{Ni}_{50,7}$ (ат. %) выдерживали при температуре 1253 К в течение 1 часа в трубке с гелием с последующей закалкой в воду комнатной температуры. Затем поверхность образцов была механически отшлифована и электролитически отполирована в растворе 5 % HClO_4 + 95 % CH_3COOH при температуре 293 К и напряжении 20 В. Далее образцы старили при 823 К в течение 1 часа. При этом одну партию старили в атмосфере гелия, другую – в атмосфере воздуха для получения оксидной пленки. Поверхность образцов после выдержки в гелии была снова механически отшлифована и электролитически отполирована, чтобы точно предотвратить образование оксидной пленки на поверхности.

Механические испытания проводились на следующих установках:

1. Электромеханическая настольная разрывная машина Instron VHS 5969 применялась для проведения механических испытаний в воздушной среде;
2. Дилатометр ИМРС-1 в циклах охлаждение/нагрев под постоянной растягивающей/сжимающей нагрузкой.

Оптические исследования проводились на универсальном измерительном комплексе Keyence VHX-2000. Микроструктуру образцов исследовали на просвечивающем электронном микроскопе (ПЭМ) Hitachi HT-7700. Химический состав оксидной пленки и матрицы проверялся методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЭДС) в поперечном сечении образца на ПЭМ. Образцы поперечных срезов для ЭДС подготовлены с использованием однолучевой установки фокусируемого ионного пучка (ФИП) Hitachi FB- 2100 (Ga^+ , 40 кВ). Для предотвращения разрушения оксидной пленки и внесения в нее артефактов, вызванных пробоподготовкой на ФИП, на образец наносился слой перманентного маркера. После изготовления ФИП-ламели были дополнительно полированы ионами аргона с низкой энергией на установке ионного травления Leica RES102.

Характеристические температуры МП M_s и M_f , A_s и A_f определяли с помощью ДСК на DSC 404 F1 Pegasus. Прямое превращение представляет собой экзотермический пик, а обратное – эндотермический пик (рисунок 2.2). Характеристические температуры МП определяли, как показано на рисунке 2.2.

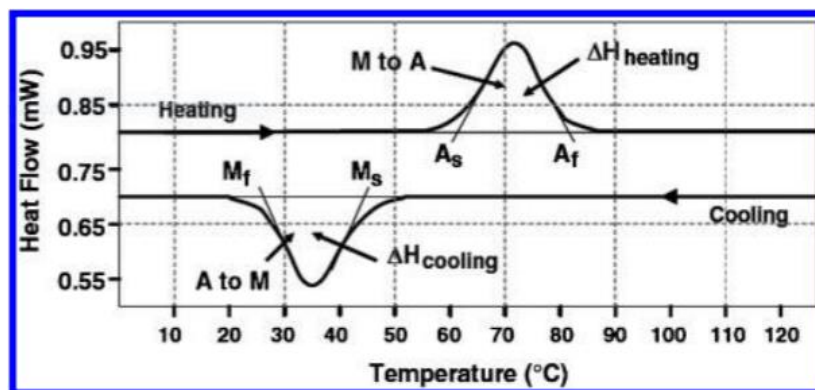


Рисунок 2.2 – Определение температур превращения с помощью ДСК [53]

Величину критических напряжений образования мартенсита σ_{cr} как условный предел текучести σ_{cr} (напряжение, при котором неупругая деформация составляет 0,1 % от длины образца), величину механического гистерезиса $\Delta\sigma$ и обратимую деформацию $\Delta\epsilon$ при СЭ определяли по кривым $\sigma(\epsilon)$ в циклах нагрузка/разгрузка при постоянной температуре, как показано на рисунке 2.3. Каждая точка на температурной зависимости критических напряжений образования мартенсита под нагрузкой $\sigma_{cr}(T)$ определялась на неиспытанном образце. Предел текучести мартенситной фазы, который на рисунке 2.3 обозначен σ_{cr}^M определяли аналогично с σ_{cr} .

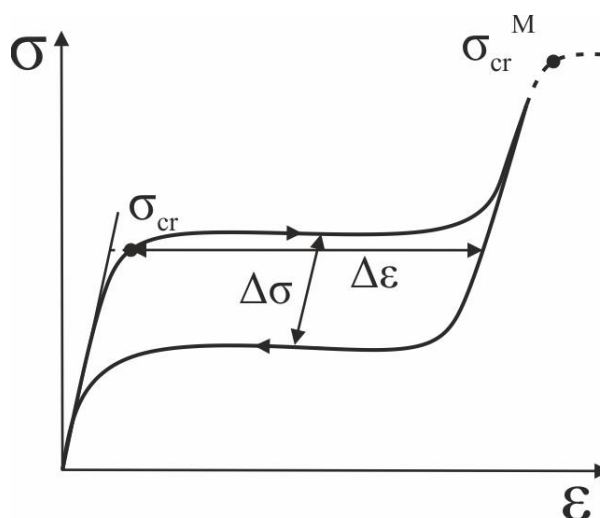


Рисунок 2.3 – Схема определения характеристик СЭ по зависимости $\sigma(\epsilon)$

На рисунке 2.4 представлен пример зависимости деформации от температуры $\varepsilon(T)$ при охлаждении/нагреве под действием постоянной нагрузки. Температура начала В2-R МП (T_R), температуры R-B19' МП (M_s , M_f) и B19'-B2 МП (A_s , A_f) определяли по касательным к кривым $\varepsilon(T)$. За величину $\varepsilon_{обр}$ принимали максимальное значение обратимой деформации после нагрева выше A_f . Кривую $\varepsilon(T)$ с двухстадийным В2-R-B19' МП характеризовали температурным гистерезисом, величина которого определялась для каждой стадии (рисунок 2.4). Величина температурного гистерезиса ΔT_2 рассчитывалась как разница между температурами A_s и M_f , величина ΔT_R – как разница между температурами A_f и T_R , а величина ΔT_1 – как разница между температурами A_f и M_s .

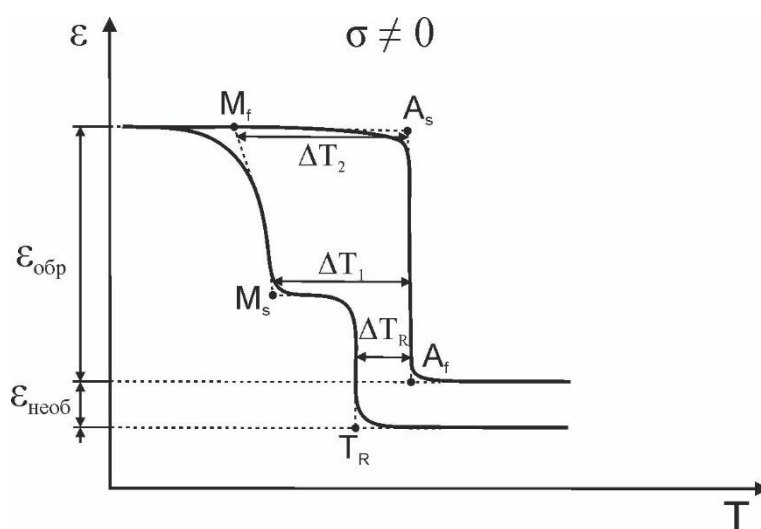


Рисунок 2.4 – Схема определения характеристик ЭПФ по зависимости $\varepsilon(T)$

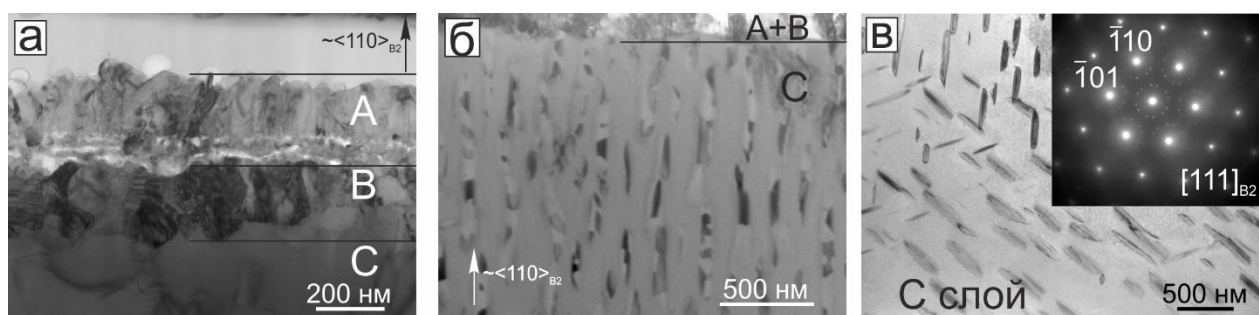
При анализе экспериментальных данных проводилось определение относительной погрешности измерений. Величина ошибок измерения обратимой деформации составляет $\pm 0,3 \%$, уровня критических напряжений – ± 2 МПа, температурного и механического гистерезисов, соответственно, ± 2 К и ± 2 МПа, температуру испытания поддерживали с точностью до ± 2 К. Погрешность в измерении температур МП методом DSC составляла ± 2 К.

3 Закономерности влияния оксидной поверхностной пленки на функциональные свойства и микроструктуру состаренных монокристаллов сплава $\text{Ti}_{49,3}\text{Ni}_{50,7}$

3.1 Влияние поверхностной оксидной пленки на температуры B2-R-B19' мартенситного превращения

В данном разделе представлены результаты по исследованию химического состава поверхностной пленки и влиянию поверхностной пленки на температуры МП в монокристаллах $\text{Ti}_{49,3}\text{Ni}_{50,7}$, состаренных при 823 К, 1 ч.

На рисунке 3.1 представлены электронно-микроскопические изображения монокристаллов $\text{Ti}_{49,3}\text{Ni}_{50,7}$, состаренных на воздухе, в поперечном сечении. В данных кристаллах обнаружен поверхностный слой толщиной 420 нм, который состоит из двух подслоев А и В. Область С представляет собой матрицу монокристалла $\text{Ti}_{49,3}\text{Ni}_{50,7}$.



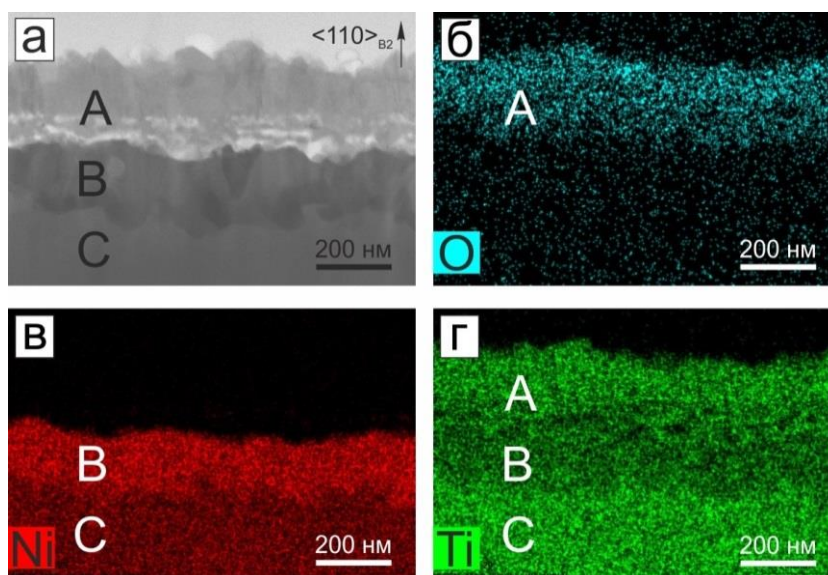
а – светлопольное изображение поверхностной пленки; б – светлопольное изображение B2-аустенита и частицы Ti_3Ni_4 вблизи поверхностной пленки; в – светлопольное изображение B2-аустенита и частицы Ti_3Ni_4 в слое С и соответствующая микродифракция
Рисунок 3.1 – Микроструктура в поперечном сечении $[\bar{1}17]_{\text{B2}}$ -монокристаллов $\text{Ti}_{49,3}\text{Ni}_{50,7}$, состаренных при 823 К, 1 ч на воздухе

Химический состав слоев А, В и С, измеренный методом ЭДС, представлен в таблице 3.1 и рисунке 3.2. Поверхностная пленка, образовавшаяся в результате старения на воздухе, характеризуется градиентным изменением элементного состава по глубине, что свидетельствует о формировании диффузионного перехода между областью оксидного слоя и B2-матрицей (рисунок 3.2). Верхний слой А является безникелиевым (содержание Ni не превышает 0,3 %) с аморфо-кристаллической структурой, обогащенным кислородом титаном (таблице 3.1, рисунке 3.2). Из литературы известно, что подобные слои идентифицируются как рутил TiO_2 [54, 55]. В подслое В преобладающим элементом является Ni так, что соотношение Ti/Ni составляет 1:3 (таблице 3.1, рисунке 3.2). Толщина этого слоя равна 170 нм и в соответствии с литературой идентифицируется как фаза TiNi_3 [54, 55]. Вследствие того, что кислорода в слое В настолько мало, методом ЭДС нельзя

правильно определить его количественное значение. Состав слоя С близок к номинальному составу материала (таблица 3.1).

Таблица 3.1 – Химический состав слоев в монокристаллах $\text{Ti}_{49,3}\text{Ni}_{50,7}$, состаренных при 823 K, 1 ч на воздухе

Слой	d, нм	Ni, ат. %	Ti, ат. %	O, ат. %
А	250	0,3 ($\pm 0,1$)	21,8 ($\pm 0,6$)	78 ($\pm 1,9$)
В	170	75,5	24,5	-



а – STEM-изображение; б – распределение O; в – распределение Ni; г – распределение Ti
Рисунок 3.2 – Картирование химических элементов в поперечном сечении $[\bar{1}17]_{\text{B2}}$ -монокристаллов $\text{Ti}_{49,3}\text{Ni}_{50,7}$, состаренных при 823 K, 1 ч на воздухе

Экспериментально установлено, что в состаренных монокристаллах $\text{Ti}_{49,3}\text{Ni}_{50,7}$ как оксидной пленкой так и без в матрице выделяется четыре эквивалентных варианта частиц Ti_3Ni_4 с габитусной плоскостью $\{111\}_{\text{B2}}$. Такое изменение микроструктуры после старения без приложения внешней нагрузки является характерным для сплавов TiNi [28, 29]. Частицы Ti_3Ni_4 в исследуемых состаренных кристаллах имеют линзовидную форму дисков с размером в диаметре 300 – 400 нм и объемной долей 11 – 13 %. Эти частицы не претерпевают B2-R-B19' и деформируются упруго.

Как показано в обзоре (глава 1.4) при приложении внешней нагрузки во время старения монокристаллов TiNi , в матрице будет расти один вариант частиц Ti_3Ni_4 . Аналогично внешней нагрузки, оксидный слой в состаренных на воздухе монокристаллах $\text{Ti}_{49,3}\text{Ni}_{50,7}$ создает внутренние напряжения в матрице, которые способствуют росту одного варианта частиц Ti_3Ni_4 на глубину менее 2 мкм от оксидной пленки. Электронно-

микроскопическое подтверждения ориентированного роста частиц в исследуемых кристаллах вблизи оксидного слоя представлено на рисунке 3.1 в.

На рисунке 3.3 показаны ДСК кривые при охлаждении/нагреве для монокристаллов $\text{Ti}_{49,3}\text{Ni}_{50,7}$, состаренных при 823 К, 1 ч на воздухе с оксидным слоем и в гелии без оксидного слоя. При прямом МП существует два температурных пика. Из литературы [22] известно, что эти пики обусловлены различными фазовыми переходами. При охлаждении первый пик выделения тепла на калориметрических кривых связан с B2-R МП, где T_R означает начало этого превращения. Дальнейшее охлаждение приводит к развитию прямого R-B19' МП, которое характеризуется температурой начала и конца – M_s и M_f . Существование R-фазы характерно для всех состаренных сплавов TiNi , содержащих дисперсные частицы Ti_3Ni_4 [56 – 59]. Существования R-фазы в сплавах TiNi можно объяснить тем, что в связи с разницей параметров частиц и кристаллической решетки матрицы вблизи поверхности частиц образуются упругие локальные поля напряжения, которые имеют максимальное значение вдоль $[111]_{\text{B2}}$ -направления и способствует ромбоэдрическому искажению решетки. Ромбоэдрические решетки частиц и R-мартенсита имеют близкие параметры, и B2-R МП характеризуется значительно меньшей энтальпией превращения $\Delta S = -0,219$ Дж/(моль·К) [59] и величиной сдвига $m_1^P = 0,01$ [9, 10] чем B2-B19' МП ($\Delta S = -1,734$ Дж/(моль·К), $m_1^P = 0,13$). При обратном переходе наблюдается один температурный пик, который связан с B19'-B2 МП.

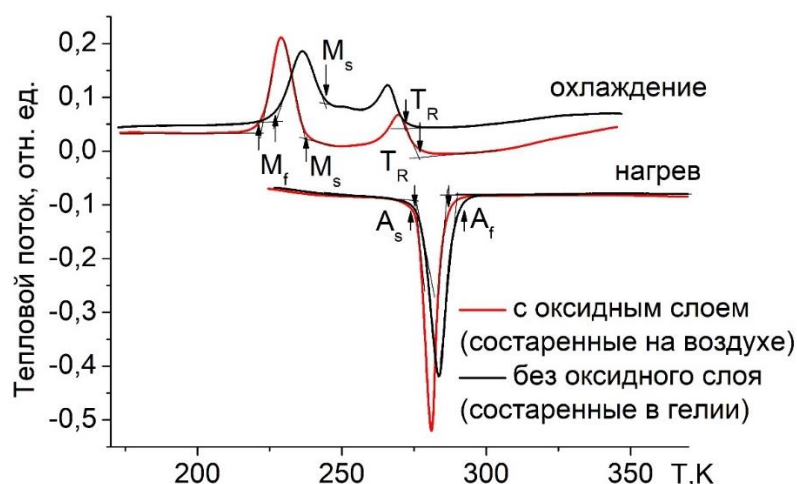


Рисунок 3.3 – ДСК кривые при охлаждении/нагреве для состаренных при 823 К, 1 ч монокристаллов сплава $\text{Ti}_{49,3}\text{Ni}_{50,7}$

Температуры термоупругого B2-R-B19' МП в состаренных монокристаллах $\text{Ti}_{49,3}\text{Ni}_{50,7}$, полученные методом ДСК, представлены в таблице 3.2. Из рисунка 3.3 и таблицы 3.2 видно, что наличие поверхностной оксидной пленки приводит к уменьшению

на 6 К температур начала и конца R-B19' МП M_s и M_f по сравнению с монокристаллами без пленки. Температура T_R , наоборот, возрастает на 4 К в кристаллах с оксидным слоем в отличие от кристаллов без него. При этом температуры обратного B19'-B2 МП A_s и A_f не изменяются для образцов с пленкой и без и испытывают флуктуацию в пределах погрешности измерений ± 2 К.

Таблица 3.2 – Характеристические температуры МП для монокристаллов $Ti_{49,3}Ni_{50,7}$, состаренных на воздухе и в гелии

Старение 823 К, 1 ч	M_s (± 2), К	M_f (± 2), К	A_s (± 2), К	A_f (± 2), К	T_R (± 2), К	Δ_1 (± 2), К	Δ_2 (± 2), К	Δ_3 (± 2), К
С оксидным слоем	238	221	276	288	275	17	12	37
Без оксидног о слоя	244	227	277	289	271	17	12	27

Поверхностная пленка не оказывает влияние на интервалы прямого и R-B19' обратного МП и, соответственно, они равны $\Delta_1 = M_s - M_f = 17$ К и $\Delta_2 = A_f - A_s = 12$ К как в кристаллах с пленкой, так и без. Однако, оксидный слой приводит к росту термического гистерезиса на 5 К ($\Delta T = A_f - M_s = 50$ К) и интервалу прямого B2-R превращения на 10 К ($\Delta_3 = T_R - M_s = 37$ К) по сравнению с образцами без пленки ($\Delta T = 45$ К, $\Delta_3 = 27$ К). Слабое влияние оксидного слоя на характеристические температуры МП могут быть связаны с релаксацией внутренних напряжений вблизи оксидного слоя.

Таким образом, можно сказать, что старение при 823 К, 1 ч в атмосфере воздуха образует на поверхности монокристаллов $Ti_{49,3}Ni_{50,7}$ сложную структуру, состоящую из слоя, обогащенного кислородом толщиной 250 нм, и слой, обогащенный никелем толщиной 170 нм. Наличие данных слоев не приводят к изменению закономерностей развития B2-R-B19' МП при охлаждении/нагреве, но увеличивает температурный интервал между B2-R и R-B19' МП.

3.2 Ориентационная зависимость функциональных свойств монокристаллов сплава $Ti_{49,3}Ni_{50,7}$ при деформации растяжением

В данном разделе рассмотрена ориентационная зависимость ЭПФ и СЭ при деформации растяжением в состаренных при 823 К, 1 ч монокристаллах $Ti_{49,3}Ni_{50,7}$ с поверхностной оксидной пленкой (на воздухе) и без (в гелии).

В соответствие с таблицей 2.1, ориентационная зависимость теоретической деформация В2-R-B19' МП наиболее выражена при растяжении: $\varepsilon_0^{[\bar{1}12]} = \varepsilon_{\text{detw}+\text{CVP}} = 6,2 + 3,5 = 9,7 \%$ и $\varepsilon_0^{[\bar{1}17]} = \varepsilon_{\text{detw}+\text{CVP}} = 3,7 + 1,5 = 5,2 \%$. Таким образом, такой выбор ориентаций позволит проследить влияние ориентации кристалла на функциональные свойства монокристалла сплава $\text{Ti}_{49,3}\text{Ni}_{50,7}$.

На рисунке 3.4 представлены кривые деформация-температура $\varepsilon(T)$, полученные при охлаждении/нагреве под постоянной растягивающей нагрузкой $\sigma_{\text{вн}} = 10 - 400$ МПа для $[\bar{1}17]_{\text{B2}}$ - и $[\bar{1}12]_{\text{B2}}$ -монокристаллов сплава $\text{Ti}_{49,3}\text{Ni}_{50,7}$ (ат. %), состаренных на воздухе и в гелии.

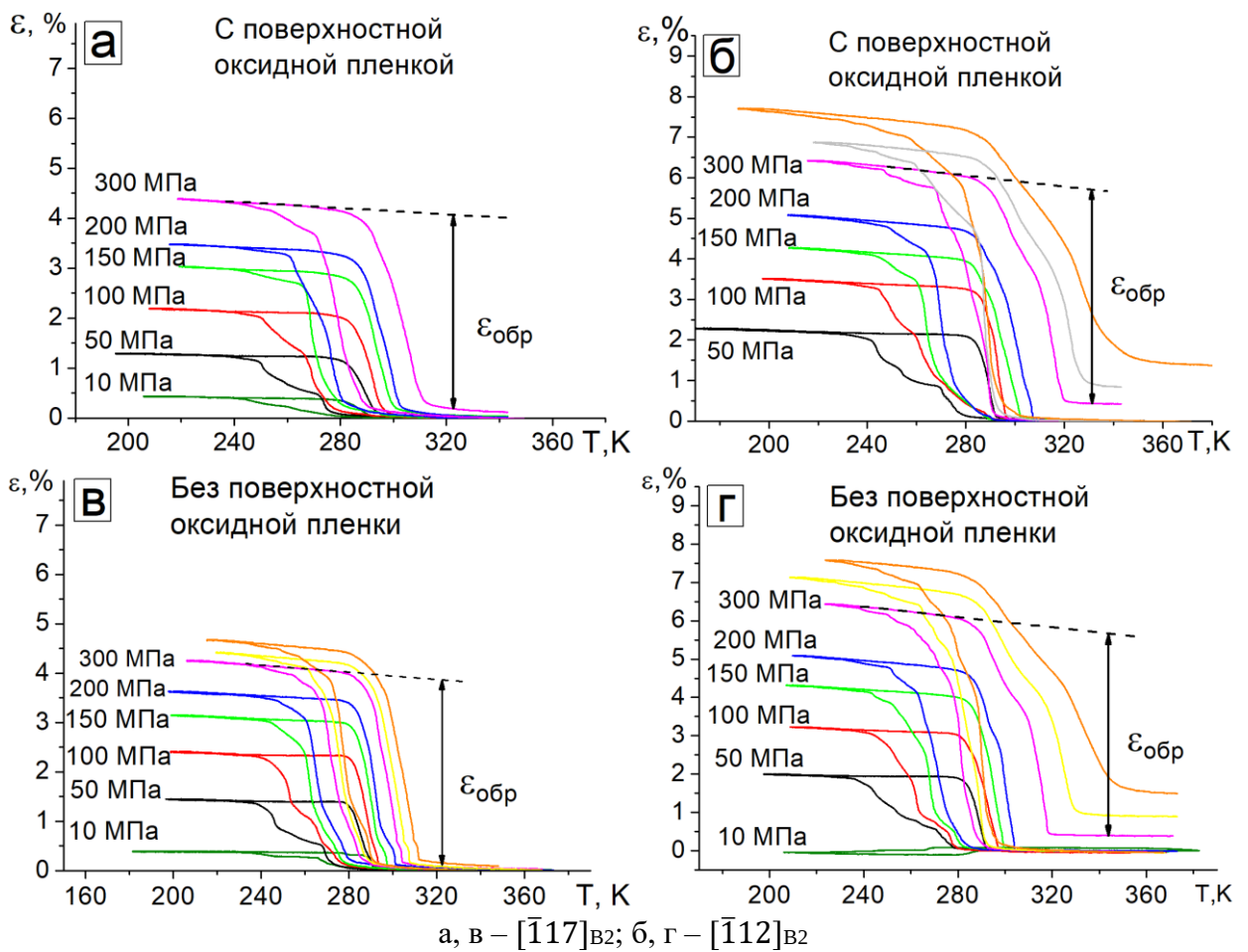


Рисунок 3.4 – Кривые $\varepsilon(T)$ при охлаждении/нагреве под растягивающими напряжениями для монокристаллов $\text{Ti}_{49,3}\text{Ni}_{50,7}$, состаренных при 823 K, 1 ч на воздухе и в гелии

Вид кривых $\varepsilon(T)$ и характеристические параметры ЭПФ не зависят от режима ТО для обеих ориентаций. Стадийность кривых $\varepsilon(T)$ связана с последовательным развитием В2-R-B19' МП. Характеристические температуры МП определялись в соответствии с методикой (см. пункт 2). Однако, вклад В2-R МП под нагрузкой в обратимую деформацию не превышает 1 %, а температура T_R , характеризующая В2-R МП, слабо зависит от уровня

приложенных напряжений и меняются в пределах погрешности измерений (таблицы 3.3 и 3.4). B2-R МП наблюдается только при приложенных напряжениях не более 200 МПа для всех ориентаций.

Таблица 3.3 – Характеристические температуры B2-R-B19' МП для состаренных при 823 К, 1 ч на воздухе монокристаллов $Ti_{49,3}Ni_{50,7}$, ориентированных вдоль $[\bar{1}12]_{B2}$ -направления

$\sigma_{вн}$, МПа	M_s (± 2), К	M_f (± 2), К	A_s (± 2), К	A_f (± 2), К	T_R (± 2), К	ΔT_1 (± 2), К	ΔT_2 (± 2), К	ΔT_R (± 2), К
50	257	242	284	292	278	35	42	14
100	264	244	285	296	279	32	41	17
150	289	260	282	302	276	13	22	26
200	273	263	283	307	277	34	20	30
250	279	262	285	314	-	35	23	--
300	290	266	290	319	-	29	24	--

Таблица 3.4 – Характеристические температуры B2-R-B19' МП для состаренных при 823 К, 1 ч на воздухе монокристаллов $Ti_{49,3}Ni_{50,7}$, ориентированных вдоль $[\bar{1}17]_{B2}$ -направления

$\sigma_{вн}$, МПа	M_s (± 2), К	M_f (± 2), К	A_s (± 2), К	A_f (± 2), К	T_R (± 2), К	ΔT_1 (± 2), К	ΔT_2 (± 2), К	ΔT_R (± 2), К
10	255	240	281	294	278	39	41	16
50	263	248	281	294	275	31	33	19
100	270	249	283	296	276	26	34	20
150	282	266	290	300	277	18	24	23
200	280	262	287	303	-	23	25	--
250	286	268	289	306	-	20	21	--
10	255	240	281	294	278	39	41	16

Из таблиц 3.3 и 3.4 видно, что при напряжениях $\sigma_{вн} < 150 - 200$ МПа гистерезис $\Delta T_2 = A_s - M_f$ больше, чем $\Delta T_R = A_f - T_R$ для обеих ориентаций. Такую разницу в температурном гистерезисе можно объяснить тем, что при внешних напряжениях $\sigma_{вн} < 150 - 200$ МПа, напряжения, которые создают дисперсные частицы генерируют вблизи частиц варианты B19'-мартенсита и для их переориентации необходимо сильное переохлаждение. Также различный гистерезис может быть связан с составными двойниками B19'-мартенсита. Схематическое развитие B2-R-B19' МП в гетерофазных монокристаллах $TiNi$ представлено на рисунке 3.5. Так как частицы Ti_3Ni_4 не испытывают МП, а деформируются только упруго, поэтому B2-R-B19' МП идет между частицами Ti_3Ni_4

и во время прямого МП область В2-матрицы между частицами испытывает однородный сдвиг. Как видно из рисунка 3.5, область между частицами после превращения в В19'-мартенсит деформировалась и для возвращения «параллелепипед» (деформированной области) необходимо его продеформировать, например, за счет образования геометрически необходимых составных двойников мартенсита $\langle 100 \rangle \{001\}$. Для сохранения совместности упругой деформации частиц и деформации матрицы, мартенсит должен деформироваться пластически за счет составного двойникования $\langle 100 \rangle \{001\}$. В результате между частицами будет расти упругая энергия, которая приведет к взрывной кинетике обратного превращения.

При увеличении внешних приложенных напряжений $\sigma_{\text{вн}} > 150 - 200$ МПа гистерезис $\Delta T_1 = A_f - M_s$ и $\Delta T_2 = A_s - M_f$ становятся равными. Это связано с тем, что при высоких напряжениях вблизи частиц сразу начинает формироваться ориентированный вариант мартенсита. Так гистерезис в высокопрочной $[\bar{1}17]_{\text{В2}}$ -монокристаллах $\text{Ti}_{49,3}\text{Ni}_{50,7}$ при напряжении больше 200 МПа постоянен и равен 23 К. В свою очередь, в монокристаллах с низкопрочной $[\bar{1}12]_{\text{В2}}$ -ориентацией он также постоянен и равен 28 К. Однако, при увеличении нагрузки до 400 МПа гистерезис возрастает до 38 К, такое увеличение связано с появлением необратимой деформации до 1,4 %.

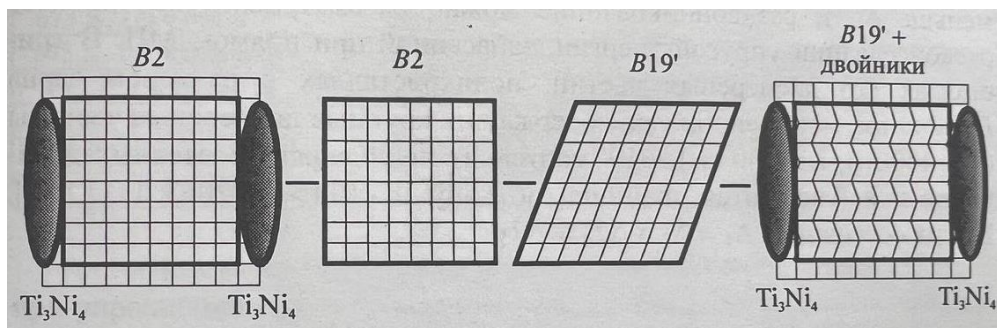
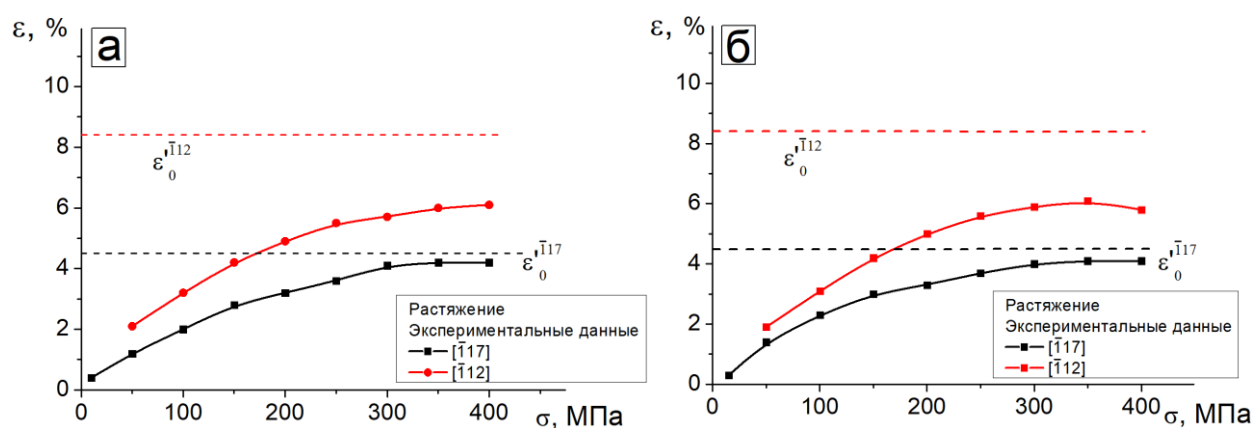


Рисунок 3.5 – Схематическое представление развития термоупругого В2-R-B19' МП при охлаждении/нагреве в гетерофазных монокристаллах TiNi [29]

На рисунке 3.6 показана зависимость обратимой деформации $\varepsilon_{\text{обр}}$ от уровня приложенных растягивающих напряжений в цикле охлаждение/нагрев. Обратимая деформация растет на 3,7 – 4 % с увеличением внешних растягивающих напряжений от 10 до 400 МПа для обеих ориентаций. Увеличение обратимой деформации с ростом приложенных напряжений связано с ростом и увеличением объемной доли ориентированного В19'-мартенсита.



а – с поверхностным оксидным слоем (состаренные на воздухе);

б – без поверхностного оксидного слоя (состаренные в гелии)

Рисунок 3.6 – Зависимость обратимой деформации от уровня приложенных растягивающих напряжений в цикле охлаждение/нагрев для монокристаллов $\text{Ti}_{49,3}\text{Ni}_{50,7}$, состаренных при 823 К, 1 ч

Максимальная обратимая деформация ЭПФ при растяжении определяются деформацией решетки и зависит от ориентации. Для $[\bar{1}12]_{\text{B2}}$ -ориентации максимальная экспериментальная обратимая деформация $\varepsilon_{\text{обр}} = 6,1\%$ больше, чем для $[\bar{1}17]_{\text{B2}}$ -ориентации ($\varepsilon_{\text{обр}} = 4,1\%$) как с пленкой, так и без (таблица 3.5). При этом для $[\bar{1}17]_{\text{B2}}$ -ориентации развитие МП в циклах охлаждение/нагревание под нагрузкой не сопровождается накоплением пластической деформации. Однако, для $[\bar{1}12]_{\text{B2}}$ -ориентации во время ЭПФ в циклах охлаждение/нагреве под нагрузкой 300 МПа начинает накапливается необратимая деформация $\varepsilon_{\text{необ}}$ и при максимальной внешней нагрузки 400 МПа достигает значений $\varepsilon_{\text{необ}} = 1,4\%$. Появление необратимости на кривых $\varepsilon(T)$ при высоких напряжениях в $[\bar{1}12]_{\text{B2}}$ -кристаллах связано с развитием локального пластического течения при развитии МП под нагрузкой при приближении к пределу текучести В2-фазы.

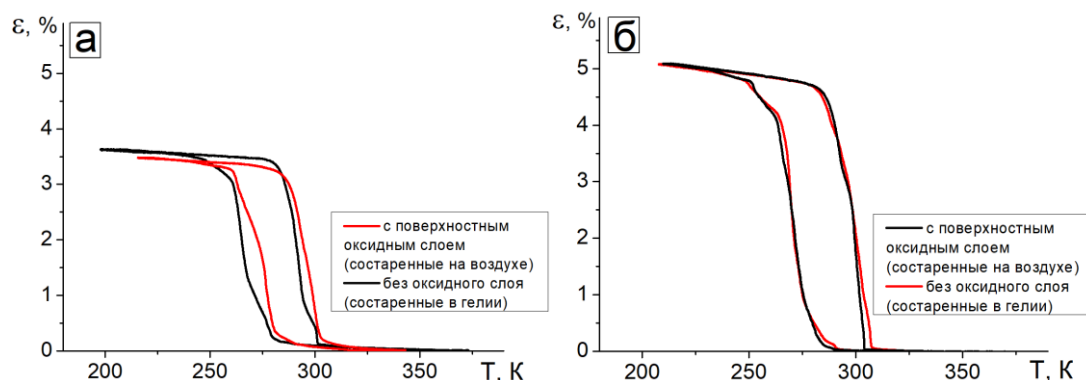
Таблица 3.5 – Величина теоретической и экспериментальной обратимой деформации В2-R-V19' МП при растяжении в зависимости от ориентации для монокристаллов $\text{Ti}_{49,3}\text{Ni}_{50,7}$, состаренных при 823 К в течение 1 ч [59]

Ориентация	Экспериментальные значения	Теоретические значения	
	$\varepsilon_{\text{обр}} (\pm 0,3), \%$	$\varepsilon_0, \%$	$\varepsilon'_0, \%$
$[\bar{1}17]_{\text{B2}}$	4,1	5,2	4,5
$[\bar{1}12]_{\text{B2}}$	6,1	9,7	8,4

Для $[\bar{1}12]_{\text{B2}}$ - и $[\bar{1}17]_{\text{B2}}$ -кристаллов максимальная экспериментальная обратимая деформация при ЭПФ меньше теоретического ресурса превращения (рисунок 3.6, таблица 3.5). Теоретические значения деформации при В2-V19' МП при растяжении с учетом полного раздвойникового мартенсита составляют $\varepsilon_0 = 5,2\%$ и $\varepsilon_0 = 9,7\%$ для $[\bar{1}17]_{\text{B2}}$

и $[\bar{1}12]_{B2}$ -ориентации, соответственно (таблица 3.5). Однако, в исследуемых кристаллах содержатся частицы Ti_3Ni_4 с объемной долей 11 – 13 %, которые не испытывают B2-R-B19' МП и способствуют уменьшению объема материала, испытывающего МП. Теоретические значения деформации с учетом объемной доли частиц рассчитываются по формуле $\varepsilon'_0 = \varepsilon_0 \times (1 - f)$, где f – объемная доля частиц. С учетом f теоретические значения деформации уменьшаются и составляют $\varepsilon'_0 = 4,5 \%$ и $\varepsilon'_0 = 8,4 \%$ для ориентации $[\bar{1}17]_{B2}$ и $[\bar{1}12]_{B2}$ -ориентации, соответственно. В результате экспериментальные и теоретические значения обратимой деформации становятся близки (таблица 3.5). Также, уменьшение обратимой деформации по сравнению с теоретической может быть связано с существованием “геометрически необходимых” составных двойников $\langle 100 \rangle \{001\}$ раздвойниковании, с непревращенными объемами или наличием вторичных фаз и дендритов.

Было рассмотрено влияние поверхностной оксидной пленки на ЭПФ в циклах охлаждение/нагрев под нагрузкой. На рисунке 3.7 представлены примеры кривых деформации от температуры $\varepsilon(T)$ в циклах охлаждение/нагрев под растягивающей нагрузкой 200 МПа для монокристаллов сплава $Ti_{49,3}Ni_{50,7}$, состаренных на воздухе (с поверхностной оксидной пленкой) и в атмосфере гелия (без поверхностной оксидной пленки). Как видно, кривые $\varepsilon(T)$ для обеих ориентаций практически идентичные независимо от термообработки. Максимальные значения обратимой деформации для кристаллов без пленки и с пленкой одинаковые. При $\sigma = 200$ МПа обратимая деформация для $[\bar{1}17]_{B2}$ -кристаллов равна 4 – 4,1 % ($\pm 0,3 \%$), а для $[\bar{1}12]_{B2}$ -кристаллов – 5,8 – 6,1 % ($\pm 0,3 \%$). Отсутствие влияния оксидной поверхностной пленки на ЭПФ связано с тем, что напряжения, образующиеся вблизи поверхностной оксидной пленкой релаксируют за счет роста одного варианта дисперсных частиц Ti_3Ni_4 , с малой объемной долей одного варианта частиц по сравнению с частицами по всему объему образца.



а – $[\bar{1}17]_{B2}$; б – $[\bar{1}12]_{B2}$

Рисунок 3.7 – Кривые $\varepsilon(T)$ при охлаждении/нагреве под растягивающим напряжением 200 МПа для монокристаллов $Ti_{49,3}Ni_{50,7}$, состаренных при 823 К, 1 ч

На рисунке 3.8 представлены кривые напряжение-деформация $\sigma(\epsilon)$, полученные в циклах нагрузка/разгрузка при постоянной температуре для $[\bar{1}17]_{B2}$ - и $[\bar{1}12]_{B2}$ -монокристаллов сплава $Ti_{49,3}Ni_{50,7}$ (ат. %), состаренных при 823 К, 1 ч на воздухе.

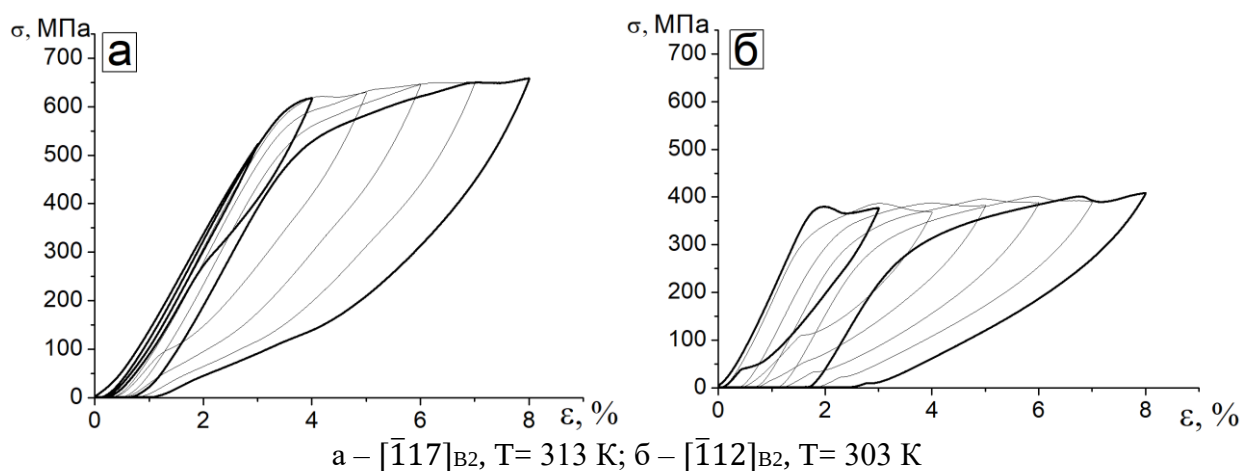
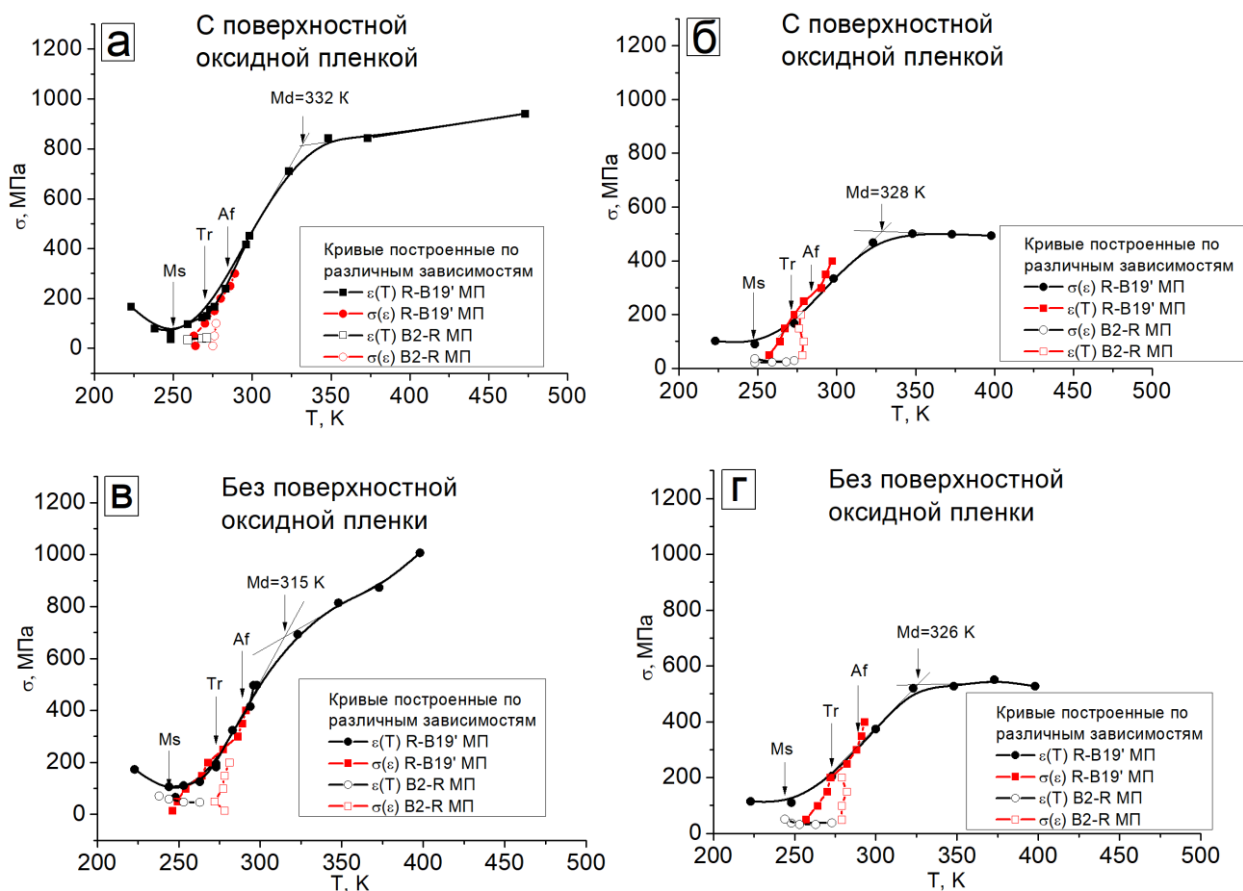


Рисунок 3.8 – Кривые $\sigma(\epsilon)$ при нагрузке/разгрузке для монокристаллов $Ti_{49,3}Ni_{50,7}$, состаренных при 823 К, 1 ч на воздухе

Полных кривых СЭ при растяжении не наблюдается для обеих ориентаций в интервале развития МП под нагрузкой $M_s < T < M_d$. На рисунке 3.8 представлены примеры кривых СЭ при 313 К и 303 К для $[\bar{1}17]_{B2}$ и $[\bar{1}12]_{B2}$ -ориентаций, соответственно, полученные в интервале $M_s < T < M_d$. Для обеих ориентаций справедливо то, что от заданной деформации зависят критические напряжения образования мартенсита, механический гистерезис и обратимая деформация. Так, при увеличении заданной деформации уменьшаются критические напряжения σ_{cr} и увеличивается механический гистерезис $\Delta\sigma$ (рисунок 3.8). Например, для $[\bar{1}12]_{B2}$ -монокристаллов при температуре 303 К критические напряжения при заданной деформации 3 % равны 374 МПа, а при 7 % – 219 МПа. В обеих кристаллах накапливается необратимая деформация с ростом заданной деформации. Например, для $[\bar{1}12]_{B2}$ -монокристаллов накопленная необратимая деформация равна $\epsilon_{необ} = 2,5 \%$, для $[\bar{1}17]_{B2}$ -монокристаллов – $\epsilon_{необ} = 1 \%$.

По кривым $\epsilon(T)$ и $\sigma(\epsilon)$ построена температурная зависимость критических напряжений образования R и B19' мартенсита под растягивающей нагрузкой $\sigma_{cr}(T)$ (рисунок 3.9). Видно, что зависимости $\sigma_{cr}(T)$ являются идентичными для кристаллов одной ориентации с пленкой и без. Независимо от ориентации на графике $\sigma_{cr}(T)$ наблюдается падение критических напряжений с температурой в области $T < M_s$. В этом интервале температур деформация кристаллов мартенсита охлаждения происходит за счет движения двойниковых. Минимальные напряжения наблюдаются при температуре M_s . Критическое

напряжение в точке M_s для монокристаллов $Ti_{49,3}Ni_{50,7}$ с пленкой и без равны 99 МПа для $[\bar{1}12]_{B2}$ -ориентации и 75 МПа для $[\bar{1}17]_{B2}$ -ориентации.



а, в – $[\bar{1}17]_{B2}$; б, г – $[\bar{1}12]_{B2}$

Рисунок 3.9 – Зависимость $\sigma_{кр}(T)$ при растяжении для монокристаллов $Ti_{49,3}Ni_{50,7}$, состаренных при 823 К, 1 ч на воздухе и в гелии

Интервал развития МП под нагрузкой от M_s до M_d одинаковый и равен 90 – 95 К для монокристаллов, ориентированных вдоль $[\bar{1}17]_{B2}$ - и $[\bar{1}12]_{B2}$ -направления. Температура M_d близка и равны 328 – 332 К для $[\bar{1}12]_{B2}$ - и $[\bar{1}17]_{B2}$ -кристаллов. Однако, сильная ориентационная зависимость наблюдается в уровне предела текучести высокотемпературной фазы. $[\bar{1}17]_{B2}$ -ориентация характеризуется уровнем напряжений $\sigma_{cr}(M_d) = 843$ МПа почти в два раза большим в сравнении с $[\bar{1}12]_{B2}$ -ориентацией $\sigma_{cr}(M_d) = 493$ МПа. Такое сильное различие в пределе текучести высокотемпературной фазы согласуется с литературой, где $[\bar{1}17]_{B2}$ -ориентация является высокопрочной по сравнению с $[\bar{1}12]_{B2}$ -ориентацией [16].

Линейное увеличение критических напряжений образования B19'-мартенсита в интервале развития МП под нагрузкой описывается уравнением Клапейрона-Клаузиуса (1) и определяется коэффициентом $\alpha = d\sigma_{cr} / dT$. Исходя из соотношения (1) низкому

коэффициенту α соответствует высокая теоретическая деформация превращения ε_0 , а высокому коэффициенту α низкая величина ε_0 , т.к. $\alpha = d\sigma_{cr} / dT \sim 1 / \varepsilon_0$. В исследуемых монокристаллах это выполняется. Ориентация $[\bar{1}17]_{B2}$ имеет минимальную деформацию $\varepsilon'_0 = 4,5 \%$, что соответствует максимальному коэффициенту $\alpha = 9$ МПа/К, а для $[\bar{1}12]_{B2}$ -ориентации максимальное значение деформации $\varepsilon'_0 = 8,4 \%$ соответствует минимальному коэффициенту $\alpha = 5,3$ МПа/К.

Температура T_R (275 – 280 К), определенная по кривым $\varepsilon(T)$, соответствует началу B2-R МП. В температурном интервале $T_R < T < M_s$ материал находится в R-фазе и под нагрузкой реализуется B2-R МП. Вследствие того, что напряжения необходимые для образования R-мартенсита из B2-фазы быстро возрастают с увеличением температуры и превышают напряжения необходимые для образования B19'-фазы область существования R-мартенсита под нагрузкой достаточно узкая на зависимости $\sigma_{кр}(T)$ (рисунок 3.9). T_R определенная по кривым $\varepsilon(T)$ при ЭПФ согласуется со значением T_R , полученным по ДСК кривым (см. пункт 3.1).

Участок на кривой $\sigma_{кр}(T)$, который наблюдается при $T > M_d$ связан с деформацией высокотемпературной B2-фазы и характеризуется нормальной температурной зависимостью предела текучести. При температуре выше M_d мартенсит напряжений не образуется и σ_{cr} соответствует напряжениям необходимым для пластической деформации аустенита.

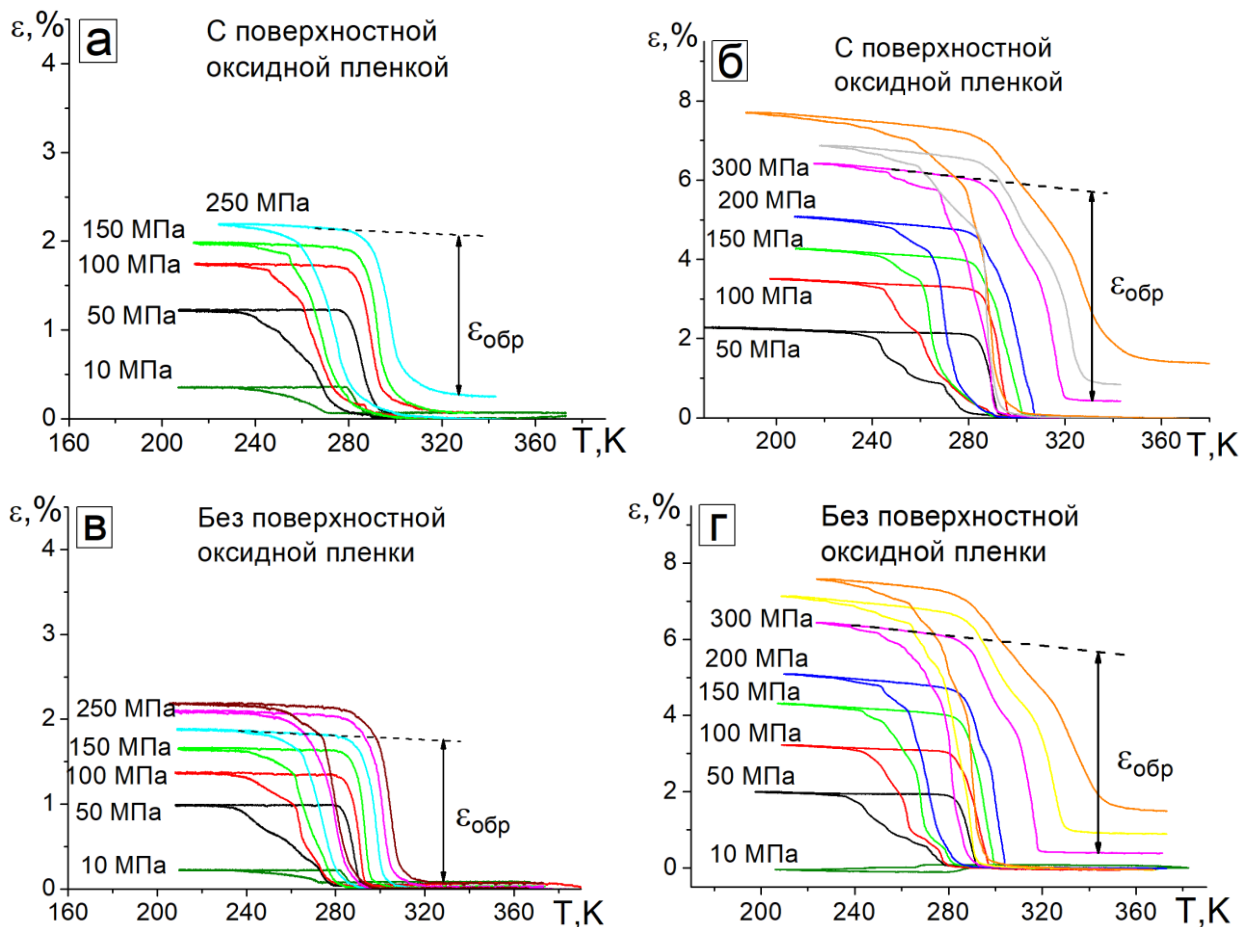
Таким образом, поверхностный оксидный слой, который образовался в монокристаллах $Ti_{49,3}Ni_{50,7}$ после старения 823 К, 1 ч на воздухе не приводит к изменению параметров ЭПФ и СЭ по сравнению с образцами без данного слоя. В состаренных монокристаллах $Ti_{49,3}Ni_{50,7}$ наблюдается зависимость критических напряжений образования мартенсита σ_{cr} , обратимой деформации $\varepsilon_{обр}$ и коэффициента α от ориентации высокотемпературной фазы. Однако, отсутствует ориентационная зависимость интервала развития МП под нагрузкой.

3.3 Зависимость функциональных свойств от способа деформации в монокристаллах сплава $Ti_{49,3}Ni_{50,7}$, ориентированных вдоль $[\bar{1}12]_{B2}$ -направления

В данном разделе рассмотрена асимметрия ЭПФ и СЭ при деформации растяжение и сжатие в монокристаллах $Ti_{49,3}Ni_{50,7}$, ориентированных вдоль $[\bar{1}12]_{B2}$ -направления с поверхностной оксидной пленкой (старение при 823 К, 1 ч на воздухе) и в гелии (старение при 823 К, 1 ч в гелии).

В соответствие с таблицей 2.1 деформация решетки при B2-R-B19' МП ϵ_0 зависит от способа деформации для $[\bar{1}12]_{B2}$ -ориентации $\epsilon_0^{\text{раст}} = \epsilon_{\text{detw}} + \text{CVP} = 3,5 + 6,2 = 9,7 \%$ и $\epsilon_0^{\text{сж}} = \epsilon_{\text{detw}} + \text{CVP} = 0,5 + 5,1 = 5,6 \%$. Таким образом, такой выбор ориентации позволит проследить влияние способа деформации на функциональные свойства монокристалла сплава $\text{Ti}_{49,3}\text{Ni}_{50,7}$.

На рисунке 3.10 представлены кривые деформация-температура $\epsilon(T)$, полученные при охлаждении/нагреве под постоянной растягивающей и сжимающей нагрузкой для $[\bar{1}12]_{B2}$ -монокристаллов сплава $\text{Ti}_{49,3}\text{Ni}_{50,7}$ (ат. %), состаренных на воздухе и в гелии.

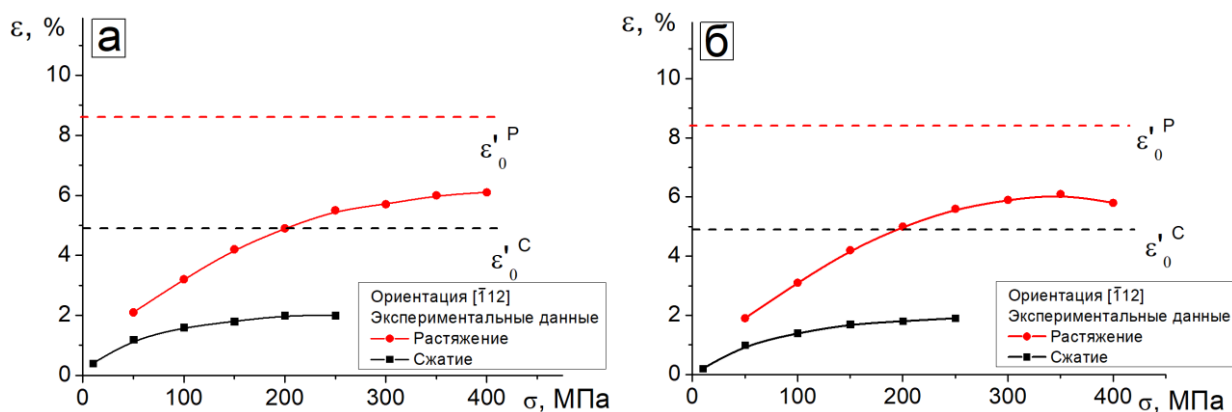


а, в – сжатие; б, г – растяжение

Рисунок 3.10 – Кривые $\epsilon(T)$ при охлаждении/нагреве под постоянной приложенной нагрузкой для состаренных при 823 К, 1 ч на воздухе и в гелии монокристаллов $\text{Ti}_{49,3}\text{Ni}_{50,7}$, ориентированных вдоль $[\bar{1}12]_{B2}$ -направления

При сжатии на кривых $\epsilon(T)$ B2-R перехода не наблюдается в отличие от растяжения, где есть стадийность при напряжениях $\sigma_{\text{вн}} < 150 - 200$ МПа, которая связана с последовательным развитием B2-R-B19' МП (см. подраздел 3.2). Отсутствие B2-R перехода при сжатии связано с низкой величиной деформации перехода R-фазы $< 0,5 \%$, в отличие от растяжения [59].

На рисунке 3.11 показана зависимость обратимой деформации от приложенных напряжений для монокристаллов с поверхностной оксидной пленкой и без. При любой нагрузке деформация при растяжении выше, чем при сжатии, например, при внешнем напряжении 100 МПа, для растяжения величина обратимой деформации в 2 раза больше ($\epsilon_{обр} = 3,2 \%$), чем для сжатия ($\epsilon_{обр} = 1,6 \%$). В свою очередь максимальная экспериментальная обратимая деформация при сжатии равна $\epsilon_{обр} = 2 \%$, а при растяжении $\epsilon_{обр} = 6,1 \%$ для $[\bar{1}12]_{B2}$ -ориентации (таблица 3.8). Такая разница в величине обратимой деформации при разных способах деформации связана с разным ресурсом обратимой деформации при B2-R-B19' МП (таблицы 3.6 и 3.7). Как было сказано ранее для $[\bar{1}12]_{B2}$ -ориентации при деформации растяжением во время ЭПФ в циклах охлаждение/нагреве накапливается большая необратимая деформация. При растяжении $\sigma_{вн} = 400$ МПа необратимая деформация достигает значений $\epsilon_{необр} = 1,4 \%$, при сжатии необратимая деформация не превышает 0,2 %. Разницу в величине необратимой деформации можно объяснить разным вкладом раздвойникового в величину обратимой деформации.



а – с поверхностным оксидным слоем (состаренные на воздухе);

б – без поверхностного оксидного слоя (состаренные в гелии)

Рисунок 3.11 – Зависимость обратимой деформации от уровня приложенных растягивающих и сжимающих напряжений в цикле охлаждение/нагрев для состаренных при 823 К, 1 ч монокристаллов $Ti_{49,3}Ni_{50,7}$, ориентированных вдоль $[\bar{1}12]_{B2}$ -направления

Таблица 3.6 – Характеристические температуры B2-R-B19' МП для состаренных при 823 К, 1 ч на воздухе монокристаллов Ti_{49,3}Ni_{50,7}, ориентированных вдоль $[\bar{1}12]_{B2}$ -направления, при растяжении

σ_{BH} , МПа	M_s (± 2), К	M_f (± 2), К	A_s (± 2), К	A_f (± 2), К	T_R (± 2), К	ΔT_1 (± 2), К	ΔT_2 (± 2), К	ΔT_R (± 2), К
50	257	242	284	292	278	14	42	14
100	264	244	285	296	279	17	41	17
150	289	260	282	302	276	26	22	26
200	273	263	283	307	277	30	20	30
250	279	262	285	314	-	35	23	-
300	290	266	290	319	-	38	24	-

Таблица 3.7 – Характеристические температуры B2-R-B19' МП для состаренных при 823 К, 1 ч на воздухе монокристаллов Ti_{49,3}Ni_{50,7} ориентированных вдоль $[\bar{1}12]_{B2}$ -направления при сжатии

σ_{BH} , МПа	M_s (± 2), К	M_f (± 2), К	A_s (± 2), К	A_f (± 2), К	ΔT_1 (± 2), К	ΔT_2 (± 2), К
10	270	235	279	288	18	44
50	275	241	280	291	16	39
100	275	254	284	294	19	30
150	279	257	284	303	24	27
200	279	259	286	306	27	27
250	283	262	287	307	24	25

Таблица 3.8 – Величина теоретической и экспериментальной обратимой деформации B2-B19' МП в зависимости от способа деформации для состаренных при 823 К, 1 ч монокристаллов Ti_{49,3}Ni_{50,7}, ориентированных вдоль $[\bar{1}12]_{B2}$ -направления [58]

Способ деформации	Экспериментальное значения	Теоретическое значение	
	$\varepsilon_{обр}$ (± 2), %	ε_0 , %	ε'_0 , %
Сжатие	2	5,6	4,9
Растяжение	6,1	9,7	8,4

Теоретические значения деформации при B2-B19' МП для $[\bar{1}12]_{B2}$ -ориентации с учетом полного раздвойникования составляют $\varepsilon_0 = 5,6$ % для деформации сжатием, $\varepsilon_0 = 9,7$ % для деформации растяжением. Теоретические значения деформации с учетом объемной доли частиц рассчитывается по формуле $\varepsilon'_0 = \varepsilon_0 * (1 - f)$, где f – объемная доля частиц и составляют $\varepsilon'_0 = 4,9$ % при деформации сжатием, $\varepsilon'_0 = 8,4$ % при деформации растяжением. Уменьшение обратимой деформации по сравнению с теоретической наблюдается в $[\bar{1}12]_{B2}$ -ориентации вне зависимости от способа деформации. Такое

поведение может быть связано с тем, что существуют “геометрически необходимые” составные двойники $\langle 100 \rangle \{001\}$, которые приводят к высокой энергии, которая может быть подавлена. Также снижение обратимой деформации по сравнению с теоретической может быть связана с непревращёнными объемами, наличием вторичных фаз и дендритов.

Как отмечалось в предыдущей главе кривые ЭПФ при низких напряжениях имеют несимметричный вид. По кривым $\epsilon(T)$ (рисунок 3.12) видно, что для сжатия и растяжения можно выделить гистерезис при прямом превращении $\Delta T_1 = A_f - M_s$ и гистерезис при обратном превращении $\Delta T_2 = A_s - M_f$. Однако, для растяжения существует гистерезис $\Delta T_R = A_f - T_R$, который характеризует R- превращение. При высоких напряжениях $\sigma_{вн} > 150$ МПа гистерезис при деформации сжатием не зависит от уровня приложенных напряжений и гистерезисы ΔT_1 и ΔT_2 становятся равными. При низких напряжениях $\sigma_{вн} < 150$ МПа как для растяжения, так и для сжатия ΔT_1 и ΔT_2 зависят от уровня приложенных напряжений и гистерезис характеризующий обратное превращение ΔT_2 больше, чем гистерезис характеризующий прямое ΔT_1 . Гистерезис ΔT_R при растягивающей нагрузке $\sigma_{вн} < 150$ МПа меньше ΔT_1 и ΔT_2 , а при достижении нагрузки в 150 МПа становится равен им (рисунок 3.12).

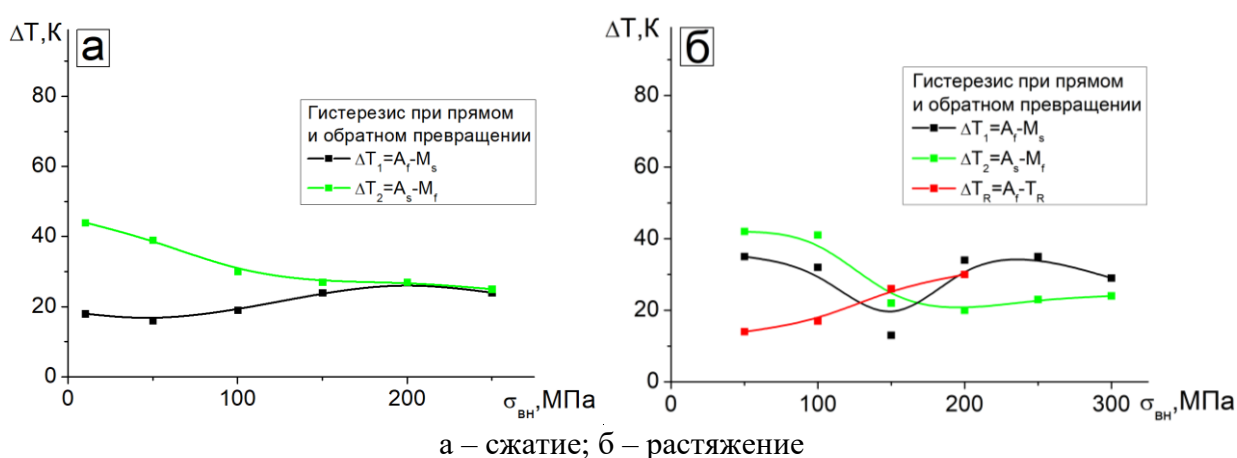
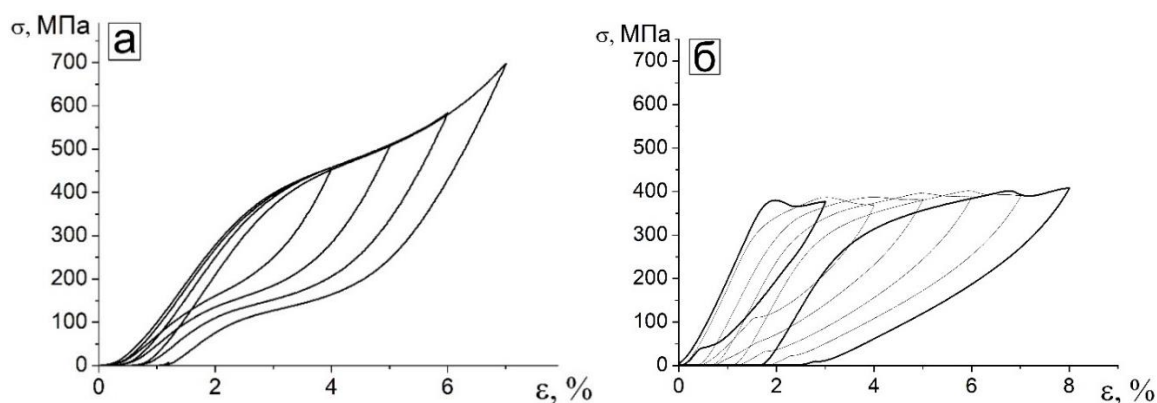


Рисунок 3.12 – Зависимость $\Delta T(\sigma_{вн})$ для состаренных при 823 К, 1 ч на воздухе монокристаллов Ti_{49,3}Ni_{50,7}, ориентированных вдоль $[\bar{1}12]_{B2}$ -направления

На рисунке 3.13 представлены кривые напряжение-деформация $\sigma(\epsilon)$, полученные при нагрузке/разгрузке при постоянной температуре и различном способе деформации для $[\bar{1}12]_{B2}$ -монокристаллов сплава Ti_{49,3}Ni_{50,7} (ат. %) состаренных при 823 К в течение 1 часа на воздухе.

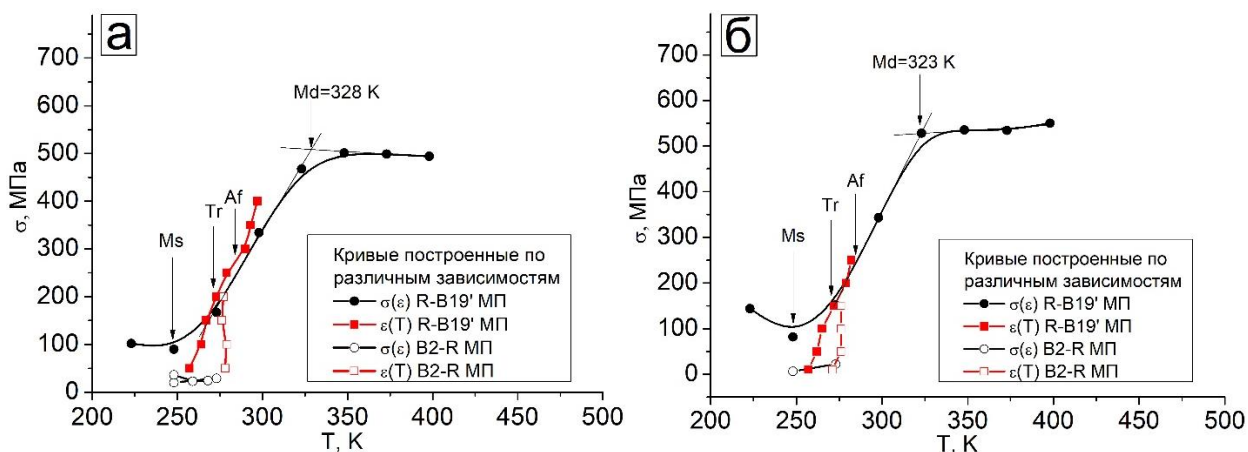


а – сжатие, $T = 297 \text{ K}$; б – растяжение, $T = 303 \text{ K}$

Рисунок 3.13 – Кривые $\sigma(\epsilon)$ при нагрузке/разгрузке при постоянной температуре для состаренных при 823 K, 1 ч на воздухе монокристаллов $\text{Ti}_{49,3}\text{Ni}_{50,7}$, ориентированных вдоль $[\bar{1}12]_{\text{B2}}$ -направления

На рисунке 3.13 представлены примеры кривых СЭ вблизи комнатной температуры для состаренных на воздухе монокристаллов $\text{Ti}_{49,3}\text{Ni}_{50,7}$, ориентированных вдоль $[\bar{1}12]_{\text{B2}}$ -направления для сжатия и растяжения, соответственно. Для растяжения с ростом заданной деформации накапливается необратимая деформация, уменьшаются критические напряжения образования мартенсита и растет гистерезис в циклах нагрузка/разгрузка при постоянной температуре в отличие от сжатия. Необратимая деформация накапливаемая в циклах нагрузка/разгрузка при постоянной температуре для деформации растяжением при увеличении заданной деформации достигает 2,5 % при температуре 303 K, в свою очередь, для деформации сжатием необратимость равна 1 % при температуре 297 K. Однако при сжатии уровень критических напряжений постоянен и не зависит от заданной деформации и равен $\sigma_{\text{cr}} = 350 \text{ МПа}$. Также для растяжения при увеличении заданной деформации образцы разрушаются.

По кривым $\epsilon(T)$ и $\sigma(\epsilon)$ построены температурная зависимость критических напряжений образования R и B19'-мартенсита $\sigma_{\text{cr}}(T)$ при различном способе деформации (рисунок 3.14). Из рисунка 3.14 видно, что независимо от способа деформации на графике $\sigma_{\text{cr}}(T)$ наблюдается падение критических напряжений с температурой в интервале $T < M_s$. Установлено, что уровень критических напряжений при $T = M_s$ не зависит от способа деформации, так при деформации сжатием $\sigma_{\text{кр}} = 99 \text{ МПа}$, а при деформации растяжением $\sigma_{\text{кр}} = 111 \text{ МПа}$.



а – растяжение; б – сжатие

Рисунок 3.14 – Зависимость $\sigma_{кр}(T)$ для монокристаллов $Ti_{49,3}Ni_{50,7}$, состаренных при 823 К, 1 ч на воздухе ориентированных вдоль $[\bar{1}12]_{B2}$ -направления

Вне зависимости от способа деформации для $[\bar{1}12]_{B2}$ -ориентации МП под нагрузкой наблюдается в одном интервале температур от $M_s = 238$ К до $M_d = 323 - 328$ К и равен 85 – 90 К. При $T > M_d$ напряжения уменьшаются с ростом температуры и соответствуют напряжениям пластической деформации высокотемпературной фазы. Температура M_d и уровень критических напряжений σ_{cr} при температуре $T = M_d$ не зависят от способа деформации ($\sigma_{cr}(M_d = 328 \text{ К}) = 493$ МПа и $\sigma_{cr}(M_d = 323 \text{ К}) = 530$ МПа для растяжения и сжатия, соответственно).

Линейное увеличение критических напряжений образования мартенсита под нагрузкой в интервале $M_s < T < M_d$ описывается уравнением Клапейрона-Клаузиуса (1) и определяется коэффициент α . Коэффициент $\alpha = d\sigma_{cr} / dT$ при деформации сжатием равен 8 МПа/К, а для деформации растяжением 6,3 МПа/К.

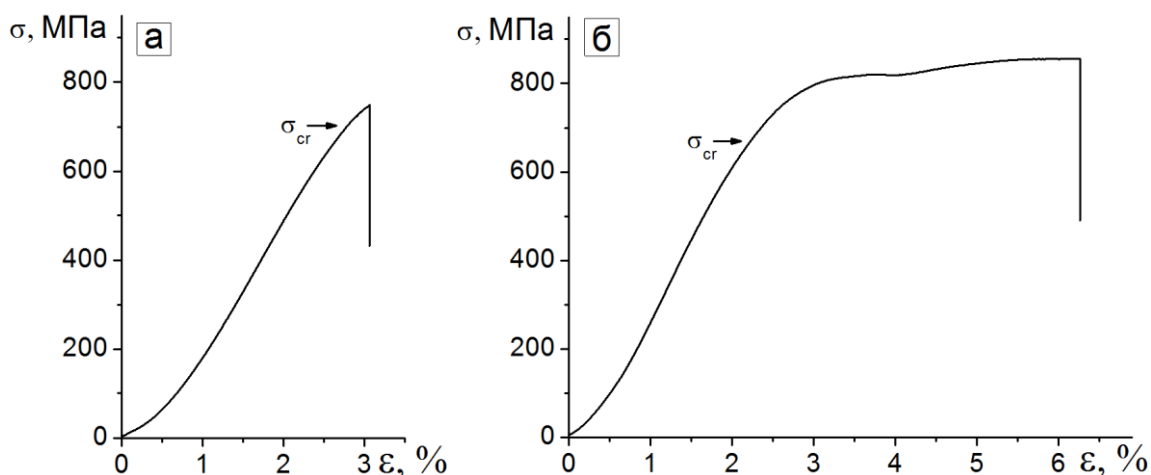
Таким образом, можно сказать, что в сплаве $Ti_{49,3}Ni_{50,7}$ для $[\bar{1}12]_{B2}$ -ориентации от способа деформации зависит величина коэффициента α , который для сжатия равен 8 МПа/К, а для растяжения 6,3 МПа/К и значение обратимой деформации (при сжатии 2 %, при растяжении 6,1 %). Однако критические напряжения и интервал развития МП под нагрузкой не зависят от способа деформации.

3.4 Влияние оксидной поверхностной пленки на циклическую стабильность в монокристаллах $Ti_{49,3}Ni_{50,7}$, ориентированных вдоль $[\bar{1}17]_{B2}$ -направления

В данном разделе представлены результаты исследования прочностных свойств низкотемпературной фазы при монотонной нагрузке (при сжатии и растяжении) и стабильности свойств СЭ при циклической нагрузке (при сжатии и растяжении) в

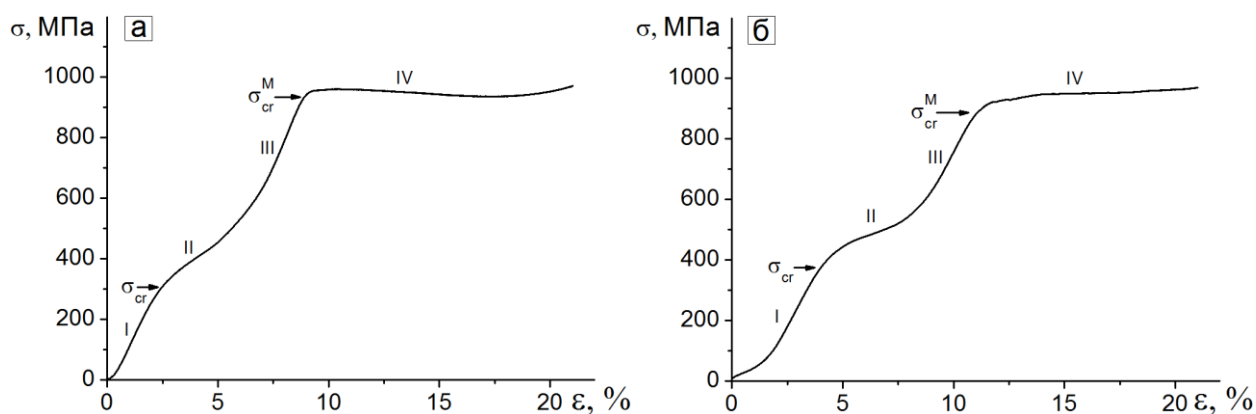
монокристаллах сплава $\text{Ti}_{49,3}\text{Ni}_{50,7}$, ориентированных вдоль $[\bar{1}17]_{\text{B2}}$ -направления, с оксидным слоем и без.

Для монотонного нагружения монокристаллов $\text{Ti}_{49,3}\text{Ni}_{50,7}$ с и без оксидного слоя при растяжении и сжатии была выбрана температура 313 К, при которой реализуется МП под нагрузкой ($T > A_f$) (рисунки 3.15 и 3.16). Как видно из рисунков 3.15 и 3.16 оксидный слой не оказывает влияние на кривые $\sigma(\epsilon)$ при сжатии и при растяжении в условиях монотонного нагружения.



а – кристаллы с оксидным слоем; б – кристаллы без оксидного слоя

Рисунок 3.15 – Монотонное нагружение в условиях развития СЭ при $T = 313$ К состаренных монокристаллов сплава $\text{Ti}_{49,3}\text{Ni}_{50,7}$ ориентированных вдоль $[\bar{1}17]_{\text{B2}}$ -направления, при деформации растяжением



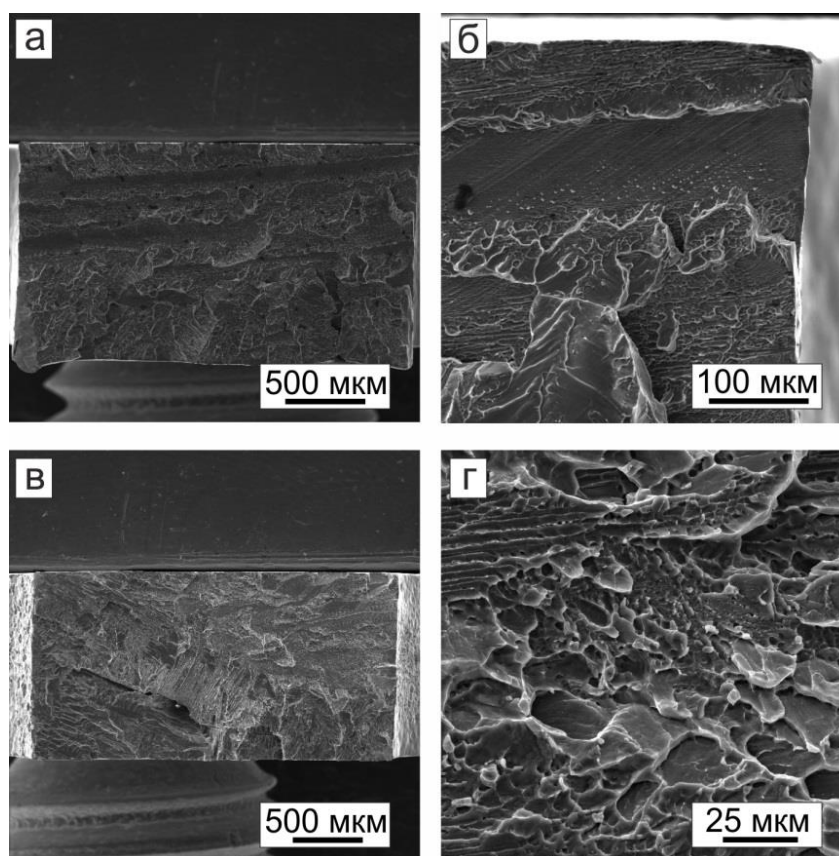
а – кристаллы с оксидным слоем; б – кристаллы без оксидного слоя

Рисунок 3.16 – Монотонное нагружение в условиях развития СЭ при $T = 313$ К состаренных монокристаллов сплава $\text{Ti}_{49,3}\text{Ni}_{50,7}$ ориентированных вдоль $[\bar{1}17]_{\text{B2}}$ -направления, при деформации сжатием

При растяжении во время монотонного нагружения образцы разрушаются при деформации 3 – 7 % вблизи критических напряжений образования мартенсита под нагрузкой σ_{cr} или на плато напряжений. Напряжение, при котором происходит разрушение

образцов с оксидной пленкой и без равны 750 – 850 МПа (рисунок 3.15). При разрушении наблюдается резкий спад напряжений, свидетельствующий о вязко-хрупком характере разрушения монокристаллов при растяжении. Поверхностный слой не влияет на характер разрушение.

РЕМ изображения поверхности разрушения после монотонного нагружения монокристаллов представлены на рисунке 3.17. Микроструктура также свидетельствует, что разрушение имеет вязко-хрупкий характер, вне зависимости от поверхностной пленки. Образцы разрушаются без образования шейки и зон сдвига, а по плоскостям перпендикулярным оси растяжения.



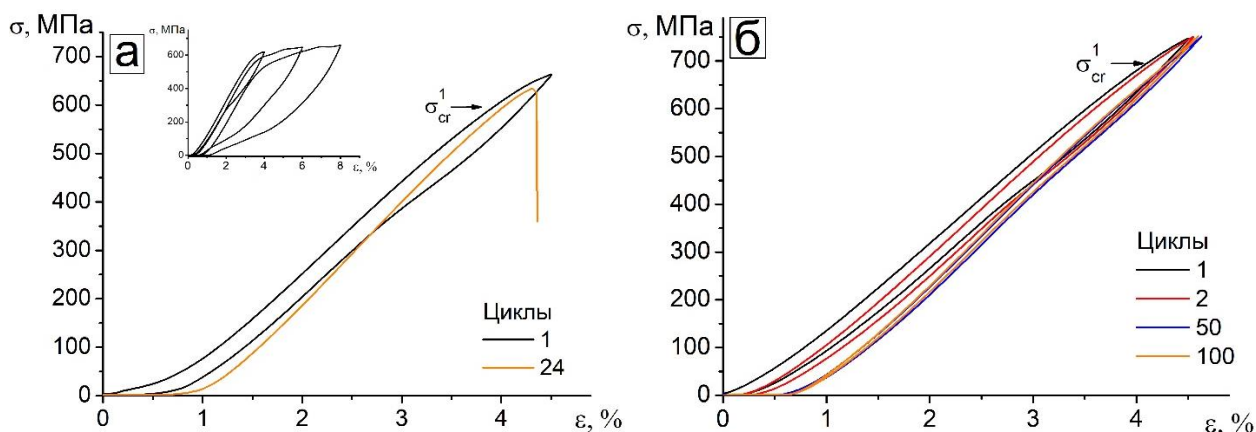
а, б – без оксидного слоя (старение в гелии), после монотонного нагружения с последующим разрывом при $T = 313$ К; в, г – с оксидным слоем (старение на воздухе), после циклического нагружения с последующим разрушением при $T = 313$ К
Рисунок 3.17 – РЕМ изображение поверхности разрыва после деформации растяжением состаренных монокристаллов сплава $Ti_{49,3}Ni_{50,7}$ ориентированных вдоль $[\bar{1}17]_{B2}$ -направления

В отличие от растяжения, при монотонном нагружении образцы на сжатие не разрушаются, но сильно меняют геометрию. Деформация при сжатии характеризуется 4-мя стадиями. И в отличие от растяжения, при сжатии удастся достичь предела текучести $B19'$ -мартенсита $\sigma_{cr}^M = 940$ МПа. На I стадии (ниже σ_{cr}) деформация происходит за счет упругой

деформации В2-аустенита, на II стадии (плато напряжений) развивается МП под нагрузкой, на III (до σ_{cr}^M) происходит упругая деформация В19'-мартенсита и на IV стадии выше σ_{cr}^M происходит пластическая деформация В19'-мартенсита (рисунок 3.16).

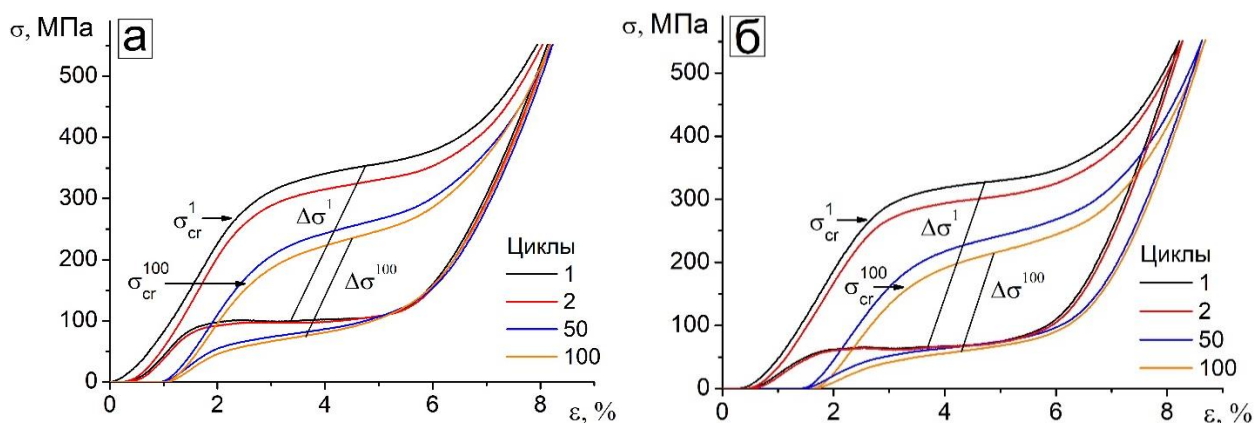
Циклические испытания проводили при деформации растяжением проводились при заданной нагрузке 700 МПа и температуре испытания $T = 313$ К, при сжатии – 550 МПа и $T = 298$ К. Такие напряжения и температура были выбраны на основании исследования монотонного нагружения и зависимостей $\sigma_{cr}(T)$ – при заданных параметрах существует кривая СЭ с минимальной необратимой деформацией, также образцы не разрушаются в ходе нагрузки.

Кривые $\sigma(\epsilon)$, полученные в зависимости от числа циклов нагрузка/разгрузка n для состаренных монокристаллов $Ti_{49,3}Ni_{50,7}$ с оксидным слоем и без, представлены на рисунках 3.18 и 3.19. При растяжении наблюдается плохая циклическая стабильность СЭ и разрушение образцов после $n = 30$ циклов нагрузка/разгрузка. Кривые СЭ характеризуются малой обратимой деформацией, а гистерезис трудно определяем (рисунок 3.18). Циклические испытания при растяжении при больших деформациях для развития полного МП в цикле нагрузка/разгрузка невозможны, так как образцы разрушаются. При увеличении заданной деформации, достигаемые в цикле напряжения практически не изменяются, но увеличивается гистерезис и накапливается необратимая деформация (вкладка на рисунке 3.18 а) и в результате образцы тоже разрушаются.



а – кристаллы с оксидным слоем; б – кристаллы без оксидного слоя

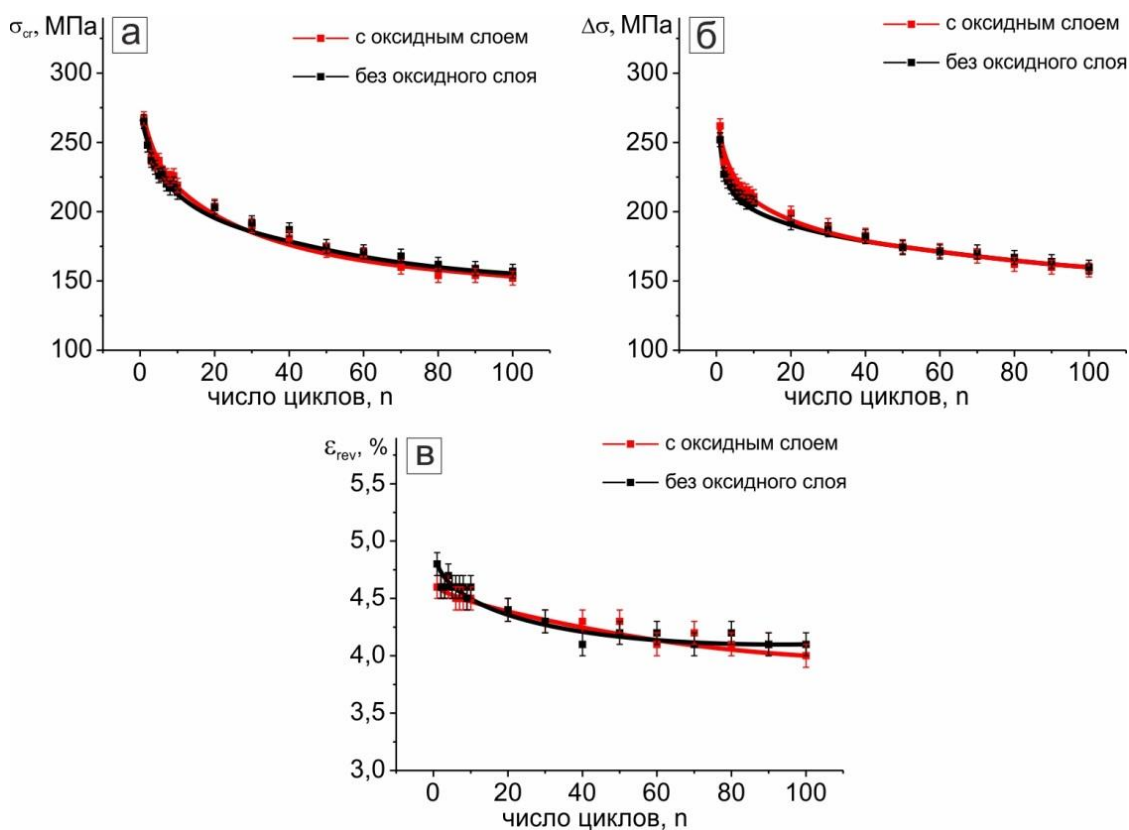
Рисунок 3.18 – СЭ в условиях циклического нагружения при $T = 313$ К для состаренных монокристаллов сплава $Ti_{49,3}Ni_{50,7}$ ориентированных вдоль $[117]_{V2}$ -направления, при деформации растяжением



а – кристаллы с оксидным слоем; б – кристаллы без оксидного слоя

Рисунок 3.19 – Циклическое нагружение в условиях развития СЭ при $T = 298\text{ K}$ для состаренных монокристаллов сплава $\text{Ti}_{49,3}\text{Ni}_{50,7}$ ориентированных вдоль $[\bar{1}17]_{\text{B2}}$ -направления, при деформации сжатием

Из рисунка 3.19 видно, что при сжатии реализуется полная кривая СЭ с характерным механическим гистерезисом. На основе рисунка 3.19 были посчитаны основные параметры кривых СЭ (механический гистерезис $\Delta\sigma$, критические напряжения образования мартенсита σ_{cr} , обратимая деформация ε_{rev}) от количества циклов n (рисунок 3.20). Известно [60], что оксидная пленка создает внутренние напряжения в матрице материала и способна влиять на функциональные свойства сплава. Однако, как видно по рисунку 3.20 основные параметры СЭ с числом циклов меняются также, как и без оксидного слоя. Это связано с тем, что в сплавах TiNi формирование тонкого поверхностного слоя происходит совместно с зарождением четырех вариантов частиц Ti_3Ni_4 . Однако, для уравнивания внутренних напряжений, создаваемых поверхностным слоем, вблизи этого слоя растет один ориентированный вариант частиц Ti_3Ni_4 , так что нормаль габитусной плоскости частиц перпендикулярна нормали поверхности образца. В результате в монокристаллах $\text{Ti}_{49,3}\text{Ni}_{50,7}$ оксидная пленка не влияет на параметры СЭ при циклических испытаниях так же, как и на функциональные свойства в целом.



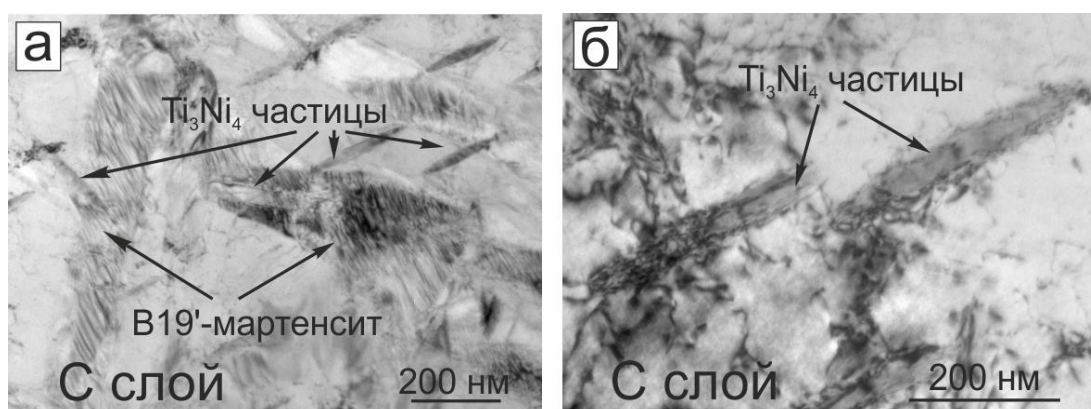
а – $\sigma_{cr}(n)$; б – $\Delta\sigma(n)$; в – $\epsilon_{обр}(n)$

Рисунок 3.20 – Зависимость параметров СЭ от числа циклов n для состаренных монокристаллов сплава $Ti_{49,3}Ni_{50,7}$ ориентированных вдоль $[\bar{1}17]_{B2}$ -направления, при деформации сжатием

При циклических испытаниях наблюдается значительная эволюция кривых СЭ при сжатии (рисунки 3.19 и 3.20, таблица 3.9). Наибольшее падение параметров СЭ на 30 % и накопление необратимой деформации происходит в первых 30 циклах. В последующих циклах (с $n = 30$ по $n = 100$) параметры снижаются на 15 – 20 % и процессы пластической деформации отсутствуют. Так для монокристаллов $Ti_{49,3}Ni_{50,7}$ состаренных на воздухе параметры СЭ такие, как критические напряжения образования мартенсита σ_{cr} , механический гистерезис $\Delta\sigma$ и обратимая деформация $\epsilon_{обр}$ в первых 30 циклах снижаются на 65 МПа, 73 МПа и на 0,3 %, соответственно. В свою очередь по достижению 100-го цикла параметры падают на 42 МПа, 27 МПа и 0,3 %, по сравнению с 30-ым циклом. Достаточно хорошая циклическая стабильность СЭ при сжатии во время циклических испытаниях в $[\bar{1}17]_{B2}$ -монокристаллах связана с высоким уровнем прочностных свойств B2-фазы $\sigma_{cr}(M_d) > 1000$ МПа, по сравнению с другими ориентациями [61, 62]. Во время первых 30 циклов наблюдается локальная пластическая деформация матрицы с образованием как дислокаций вблизи частиц Ti_3Ni_4 , так и остаточного B19'-мартенсита с высокой плотностью двойников. В связи с этим снижаются критические напряжения σ_{cr} и гистерезис $\Delta\sigma$, мартенсит в последующих циклах легче зарождается (рисунок 3.21).

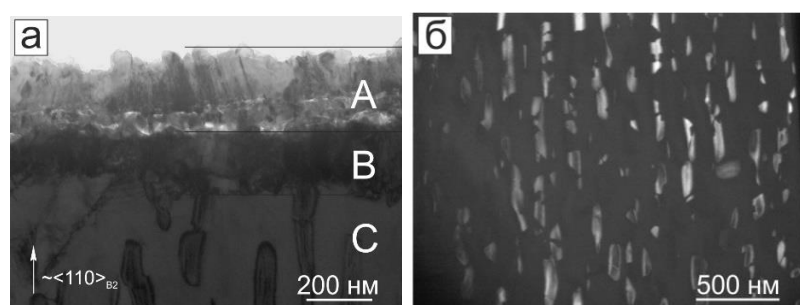
Таблица 3.9 – Величина параметров СЭ при сжатии в зависимости от числа циклов нагрузка/разгрузка в состаренных монокристаллах $Ti_{49,3}Ni_{50,7}$ с и без оксидной пленки, ориентированных вдоль $[\bar{1}17]_{B2}$ -направления.

Старение 823 К, 1 ч	п, число циклов нагрузка/разгрузка	$\sigma_{cr} (\pm 2)$, МПа	$\Delta\sigma (\pm 2)$, МПа	$\varepsilon_{обр} (\pm 0,3)$, %
С оксидным слоем	1	265	252	4,6
	30	200	179	4,3
	100	158	152	4
Без оксидного слоя	1	267	262	4,8
	30	195	185	4,3
	100	160	157	4



а – светлпольное изображение частиц Ti_3Ni_4 и остаточного B19'-мартенсита в B2-матрице; б – светлпольное изображение частиц Ti_3Ni_4 и дислокаций в B2-матрице
Рисунок 3.21 – Микроструктура в поперечном сечении $[\bar{1}17]_{B2}$ -монокристаллов $Ti_{49,3}Ni_{50,7}$, состаренных при 823 К, 1 ч в атмосфере гелия, после циклических испытаний

На ПЭМ была исследована микроструктура монокристаллов $Ti_{49,3}Ni_{50,7}$, состаренных при 823 К, 1 ч в атмосфере воздуха и в гелии, после циклических испытаний без разрушения (рисунок 3.22). Следов разрушения поверхностного слоя не обнаружено, несмотря на то, что поверхностный слой обычно является достаточно хрупким и деформируется в основном упруго, в отличие от B2-матрицы, испытывающей МП (рисунок 3.22 а).



а – светлпольное изображение поверхностной пленки; б – темнопольное изображение B2-аустенита и частиц Ti_3Ni_4 вблизи поверхностной пленки

Рисунок 3.22 – Микроструктура в поперечном сечении монокристаллов $Ti_{49,3}Ni_{50,7}$, состаренных при 823 К, 1 ч на воздухе, ориентированных вдоль $[\bar{1}17]_{B2}$ -направления после циклических испытаний

Проводимые ранее исследования оксидного слоя TiO_2 показали [25, 51], что по мере того, как оксидный слой становится толще (более 10 мкм), он начинает отслаиваться, обнажая нижний слой (матрицу материала-подложки), богатый никелем, что опасно для пациентов с аллергией на никель. Однако, эти работы проводились на поликристаллах. В отличие от исследований предыдущих лет, где оксидная пленка была толще 1 мкм мы получили поверхностную оксидную пленку (не более ~ 250 нм) на поверхности монокристаллов. При исследовании поперечного среза монокристаллов $\text{Ti}_{49,3}\text{Ni}_{50,7}$ состаренных на воздухе после циклических испытаний растрескивание поверхностной пленки не было обнаружено (рисунок 3.22). Отсутствие связано с наличием дисперсных частиц Ti_3Ni_4 и оксидной пленки.

Таким образом, окисление сплава $\text{Ti}_{49,3}\text{Ni}_{50,7}$ при температуре 823 К в течение 1 ч приводит к образованию тонкого поверхностного оксидного слоя, который не приводит к ухудшению свойств СЭ и разрушению слоя при циклической и монотонной нагрузке. Отсутствие трещин в оксидном слое сильно повышают биосовместимость имплантатов из исследуемого сплава. Предполагается, что слабое влияние поверхностной пленки на характер разрушения при монотонной нагрузке, на вид кривых СЭ и деградацию параметров СЭ при циклических испытаниях может быть связано с релаксацией напряжений от поверхностного слоя за счет роста одного варианта частиц Ti_3Ni_4 .

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Экспериментально установлено, что старение 823 К, 1 ч на воздухе монокристаллов сплава $\text{Ni}_{50,7}\text{Ti}_{49,3}$ (ат. %) приводит к образованию поверхностного слоя, состоящего из верхнего оксидного слоя (О – 78 ($\pm 3,9$) ат. %, Ti – 21,8 ($\pm 1,1$) ат. %, Ni – 0,3 ($\pm 0,1$) ат. %) толщиной 250 нм и нижнего слоя, обогащенного никелем (Ti – 24,5 ($\pm 1,2$) ат. %, Ni – 75,5 ($\pm 3,8$) ат. %) толщиной 170 нм.

2. Старение при 823 К в течение 1 часа как на воздухе, так и в гелии приводит к выделению частиц Ti_3Ni_4 с размерами 300 – 400 нм и объемной долей 11 – 13 %, морфология которых зависит от наличия поверхностного слоя. В монокристаллах без поверхностного слоя наблюдается 4 варианта частиц Ti_3Ni_4 с ориентацией плоскости габитуса вдоль 4 плоскостей типа $\{111\}_{\text{B2}}$. В то время как в кристаллах, состаренных на воздухе, вблизи поверхностного слоя на глубине до 2 мкм формируется один вариант частиц Ti_3Ni_4 , ориентированных так, что нормаль плоскости габитуса частиц перпендикулярна нормали поверхности образца. Предполагается, что ориентированное расположение частиц способствует релаксации внешних напряжений, которые создает поверхностный слой в матрице, что нивелирует влияние поверхностного слоя на температуры B2-R-B19' мартенситных превращений.

3. На состаренных монокристаллах $\text{Ti}_{49,3}\text{Ni}_{50,7}$ установлено влияние ориентации и способа деформации на обратимую деформацию при ЭПФ. Экспериментальная величина обратимой деформации при растяжении для низкопрочной $[\bar{1}12]_{\text{B2}}$ -ориентации $\varepsilon = 6,1(\pm 0,3) \%$ выше в 1,5 раза, чем для $[\bar{1}17]_{\text{B2}}$ -ориентации $\varepsilon = 4,1(\pm 0,3) \%$. Это соответствует обратной зависимости коэффициента α , характеризующего развитие МП под нагрузкой на зависимости $\sigma_{\text{cr}}(T)$, и обратимой деформации ε , которые связаны соотношением $\alpha = 1 / \varepsilon$. В $[\bar{1}17]_{\text{B2}}$ -монокристаллах $\alpha = 9$ МПа/К выше, чем в $[\bar{1}12]_{\text{B2}}$, где α равен 5,2 МПа/К. Для $[\bar{1}12]_{\text{B2}}$ -монокристаллов экспериментально получено, что обратимая деформация при ЭПФ при растяжении $\varepsilon = 6,1 \%$ в 3 раза выше, чем при сжатии $\varepsilon = 2 \%$. Снижение экспериментальных значений обратимой деформации по сравнению с теоретическим ресурсом B2-R-B19' мартенситных превращений (для сжатия $\varepsilon_0 = 5,6 \%$, для растяжения $\varepsilon_0 = 9,7 \%$) для всех исследуемых монокристаллов может быть связано с наличием “геометрически необходимых” составных двойников $\langle 100 \rangle \{001\}$, непревращенных объемов, дисперсных частиц и небольшой объемной доли оксидной и карбидной фаз.

4. Установлена закономерность изменения температурного гистерезиса при охлаждении/нагреве под нагрузкой для состаренных монокристаллов $\text{Ti}_{49,3}\text{Ni}_{50,7}$ как с

оксидным слоем, так и без. При низких напряжениях $\sigma_{\text{вн}} < 150 - 200$ МПа как при сжатии, так и при растяжении двухстадийное В2-Р-В19' МП характеризуется различными величинами температурного гистерезиса $\Delta T_R = A_f - T_R < \Delta T_2 = A_s - M_f$. Разница $\Delta T_R < \Delta T_2$ связана с формированием Р-фазы и составных двойников В19'-мартенсита $\langle 100 \rangle \{001\}$ при развитии прямого МП в гетерофазной В2-матрицы. Напряжения $\sigma_{\text{вн}} > 150 - 200$ МПа оказываются достаточными для формирования, ориентированного В19'-мартенсита во всем объеме гетерофазной матрицы и $\Delta T_2 = \Delta T_R = A_f - M_s$.

5. Экспериментально показано, что состаренные монокристаллы $\text{Ti}_{49,3}\text{Ni}_{50,7}$ как без, так и с поверхностным оксидным слоем, ориентированные вдоль $[\bar{1}17]_{\text{В2}}$ -направления, выдерживают 100 циклов в условиях СЭ при сжатии при комнатной температуре без разрушения. Установлены закономерности падения параметров СЭ на 30 %, (критические напряжения образования мартенсита $\sigma_{\text{сг}}$, механический гистерезис $\Delta\sigma$ и обратимая деформация $\varepsilon_{\text{обр}}$) и накопления необратимой деформации в первых 30 циклах нагрузка/разгрузка с ростом числа циклов нагрузка/разгрузка. Параметры сверхэластичности одинаковы для состаренных монокристаллов $\text{Ti}_{49,3}\text{Ni}_{50,7}$ как без, так и с поверхностным оксидным слоем. Деградация параметров сверхэластичности связана с образованием остаточного В19'-мартенсита и дислокаций. С 31 по 100 цикл деградация параметров СЭ замедляется: уменьшаются критические напряжения образования мартенсита $\sigma_{\text{сг}}$, величины механического гистерезиса $\Delta\sigma$ и обратимой деформации $\varepsilon_{\text{обр}}$ на 15 – 20 %.

6. Установлено, что в монокристаллах $\text{Ti}_{49,3}\text{Ni}_{50,7}$ образование тонкого поверхностного оксидного слоя толщиной 420 нм совместно с дисперсными частицами Ti_3Ni_4 при старении 823 К, 1 ч на воздухе является эффективным способом создания безникелевого слоя на поверхности для повышения биосовместимости имплантатов, который не растрескивается при циклической и монотонной нагрузке, а также улучшает функциональные свойства за счет наличия дисперсных частиц.

СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Otsuka K. Shape memory materials / K. Otsuka, C.M. Wayman. – Cambridge: Cambridge University Press, 1998. – 284 p.
2. Лободюк В. А. Мартенситные превращения / В.А. Лободюк, Э.И. Эстрин. – М.: Физматлит, 2009. – 352 с.
3. Large magnetic-field-induced strains in Ni₂MnGa single crystals / K. Ullakko, J.K. Huang, C. Kartner [et al.] // *Applied Physics Letters*. – 1996. – V. 69, № 13. – P. 1966–1968.
4. Giant magnetic-field-induced strain in NiMnGa seven-layered martensitic phase / A. Sozinov, A.A. Likhachev, N. Lansca, K. Ullakko // *Applied Physics Letters*. – 2002. – V. 80. – P. 1746–1748.
5. Тимофеева Е.Е. Закономерности термоупругих мартенситных превращений, эффекта памяти формы и СЭ в монокристаллах ферромагнитных сплавов Ni-Fe-Ga-(Co): дис. ... канд. физ.-мат. наук / Е.Е Тимофеева. – Томск, 2012. – 195 с.
6. High strength NiTiHf shape memory alloys with tailorable properties / S.M. Saghaian, H.E. Karaca, H. Tobe [et al.] // *Acta Materialia*. – 2017. – V. 134. – P. 211–220.
7. Отцука К. Сплавы с эффектом памяти формы / К. Отцука, С.М. Вэйман ; под ред. Х. Фунакубо. – М. : Металлургия, 1990. – 224 с.
8. Пушин В. Г. Предпереходные явления и мартенситные превращения / В.Г. Пушин, В.В. Кондратьев, В.Н. Хачин. – Екатеринбург: УрО РАН, 1998. – 368 с.
9. Журавлев В. Н. Сплавы с термомеханической памятью и их применение в медицине / В.Н. Журавлев, В.Г. Пушин. – Екатеринбург: УрО РАН, 2000. – 150 с.
10. Металлы с эффектом памяти формы: Справ. изд. в 4х томах / Под ред. В. А. Лихачева. – СПб.: Изд-во НИИХ СПбГУб, 1998. – Т. 4. – 268 с.
11. Хачин В.Н. Мартенситная неупругость В2 соединений титана: дис. ... д-ра. физ.-мат. наук / В.Н. Хачин. – Томск, 1987. – 278 с.
12. On the lattice parameters of phases in binary Ti-Ni shape memory alloys / S.D. Prokoshkin, A.V. Korotitskiy, V. Brailovski [et al.] // *Acta Materialia*. – 2004. – V. 52. – P. 4479–4492.
13. Knowles K.M. The crystallography of the Martensitic transformation in equiatomic nickel-titanium/ K.M. Knowles., D.A. Smith // *Acta Metallurgica*. – 1981. – V. 29. – P. 101–110.
14. Miyazaki S. The shape memory mechanism associated with the martensitic transformation in Ti-Ni alloys–I. Self-accommodation / S. Miyazaki, K. Otsuka, C.M. Wayman // *Acta Metallurgica*. – 1989. – V. 37, № 7. – P. 1873–1884.
15. Detwinning in NiTi alloys / H. Sehitoglu, R. Hamilton, D. Canadinc // *Metallurgical and Materials Transaction A*. – 2003. – V. 34, № 5. – P. 6–13.

16. Bucheit T.E. Modeling the stress-induced transformation behavior of shape memory alloy single crystals / T.E. Bucheit, S.L. Kumpf, J.A. Wert // *Acta Metalurgica et Materialia*. – 1995. – V. 43, № 11. – P. 4189–4199.
17. A review of shape memory alloy research, applications and opportunities / J.M. Jani, M. Leary, A. Subic, M.A. Gibson // *Materials and Design*. – 2014. – V. 56. – P. 1078–1113.
18. Chowdhury P.A revisit to atomistic rationale for slip in shape memory alloys/ P. Chowdhury, H. Sehitoglu // *Progress in Materials Science*. – 2014. – V. 85. – P. 1–42.
19. Панченко Е.Ю. Закономерности термоупругих мартенситных превращений и механизмы ориентационной зависимости функциональных свойств в монокристаллах однофазных и гетерофазных сплавов с B2 (L12)-сверхструктурой: дис. ... д-ра физ. - мат. наук / Е.Ю. Панченко. – Томск, 2013. – 453 с.
20. Медицинские материалы и имплантаты с памятью формы: в 14 т. / В.Э. Гюнтер [и др.] ; науч. ред. В.Э. Гюнтер. – Томск: Изд-во МИЦ, 2011. – Т. 1. – 534 с.
21. Nematzadeh, F.A computational study on the effect of bending number on superelastic behavior of NiTi for medical application // *Journal Intelligent Material Systems and Structure*. – 2020. – V. 31, № 18. – P. 2117–2127.
22. Никелид титана. Медицинский материал нового поколения. / В.Э. Гюнтер, В.Н. Ходоренко, Ю.Ф. Ясенчук, Т.Л. Чекалкин. – Томск: Изд-во МИЦ, 2006. – 296 с.
23. Effect of ageing treatment on the transformation behavior of Ti–50.9 at. % Ni alloy / Y. Zheng, F. Jiang, L. Li [et al.] // *Acta Materialia*. – 2008. – V. 56. – P. 736–745.
24. Effect of Ni₄Ti₃ precipitation on martensitic transformation in Ti–Ni / N. Zhou, C. Shen, M.F.-X. Wagner [et al.] // *Acta Materialia*. – 2010. – V. 58. – P. 6685–6694.
25. On the effect of superimposed external stresses on the nucleation and growth of Ni₄Ti₃ particles: A parametric phase field study / W. Guo, I. Steinbach, C. Somsen, G. Eggeler // *Acta Materialia*. – 2011. – V. 59. – P. 3287–3296.
26. Hornbogen E. The effect of variables on martensitic transformation temperatures // *Acta metallurgica*. – 1985. – V. 33, № 4. – P. 595–601.
27. Structural analysis of a new precipitate phase in high-temperature TiNiPt shape memory alloys / L. Kovarik, F. Yang, A. Garg [et. al.] // *Acta Materialia*. – 2010. – V. 58, № 14. – P. 4660–4673.
28. Влияние дисперсных частиц Ti₃Ni₄ на мартенситные превращения в монокристаллах никелида титана / Е.Ю. Панченко, Ю.И. Чумляков, И.В. Киреева [и др.] // *Физика Металлов и Металловедение*. – 2008. – Т. 106, № 6. – С. 597–603.
29. Механизмы термоупругих мартенситных превращений в высокопрочных монокристаллах сплавов на основе железа и никелида титана / Ю.И. Чумляков, И.В.

Киреева, Е.Ю. Панченко, Е.Е. Тимофеева ; под ред. Ю.И. Чумлякова. – Томск: Изд-во НТЛ, 2016. – 244 с

30. Microstructure-property relationships in a high-strength 51Ni-29Ti-20Hf shape memory alloy / D.R. Coughlin, L. Casalena, F. Yang [et. al.] // Journal of Materials Science. – 2016. – V. 51. – P.766–778.

31. The nature of reversible change in MS temperatures of Ti-Ni alloys with alternating aging / J. Zhang, W. Cai, X. Ren [et al.] // Materials Transactions. JIM. – 1999. – V. 40, № 12. – P. 1367–1375.

32. Nishida M. Precipitation processes in near-equiatomic TiNi shape memory alloys / M. Nishida, C.M. Wayman, T. Honma // Metallurgical Transaction A. – 1986. – V. 17. – P. 1505–1515.

33. Crystal structure, composition and morphology of a precipitate in an aged Ti- 51 at.%Ni shape memory alloy / T. Tadaki, Y. Nataka, K. Shimizu, K. Otsuka // Transaction of Japan Institute of Metals. – 1986. – V. 27, № 10. – P. 731–740.

34. 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 Less Common Metals. – 1986. – V. 125. – P. 157–166.

35. Chen L. Q. Shape of a rhombohedral coherent Ti11Ni14 precipitate in a cubic matrix and its growth and dissolution during constrained aging / L.Q. Chen, D. Y. Li // Acta Materialia. – 1997. – V. 45, № 6. – P. 2435–2442.

36. Chen L.Q. Morphological evolution of coherent multi-variant Ti11Ni14 precipitates in a Ti-Ni alloys under an applied stresses – a computer simulation study / L.Q. Chen, D.Y. Li // Acta Materialia. – 1998. – V. 46, № 2. – P. 639–649.

37. Nishida M. Electron Microcopy Studies of the "Premartensitic" Transformations in an Aged Ti- 51 at%Ni Shape Memory Alloy / M. Nishida, C.M. Wayman / Metallography. – 1988. – V. 21, № 3. – P. 255–273.

38. Hornbogen E. Microstructure and tensile properties of two binary NiTi-alloys / E. Hornbogen, V. Mertinger, D. Wurzel // Scripta Materialia. – 2001. – V. 44, № 1. – P. 171–178.

39. Bhattacharya K. Symmetry, texture and the recoverable strain of shapememory polycrystals / K. Bhattacharya, R.V. Kohn // Acta Materialia. – 1996. – V. 44, № 2. – P. 529–542.

40. Otsuka K. Physical metallurgy of Ti-Ni- based shape memory alloys / K. Otsuka, X. Ren // Progress in Materials Science. – 2005. – V. 50, № 5. – P. 511–678.

41. Surface oxidation of NiTi shape memory alloy / G.S. Firstov, R.G. Vitchev, H. Kumar [et.al.] // Biomaterials. – 2002. – V. 23. – P. 4863–4871.

42. Characterisation of NiTi Orthodontic Archwires Surface after the Simulation of Mechanical Loading in CACO2-2 Cell Culture / N. Lepojević, I. Šćepan, B. Glišić [et al.] // *Coatings*. – 2019. – V. 9 – Art. № 440.
43. Characterization of TiO₂ Nanofilms Obtained by Sol-Gel and Anodic Oxidation / M.L. Vera, M.Á. Alterach, M.R. Rosenberger [et al.] // *Nanomaterials and Nanotechnology*. – 2014. – V. 4, № 10 – P. 1–11.
44. Effect of thermomechanical pre-treatment on short- and long-term Ni release from biomedical NiTi / K.E. Freiberg, S. Bremer-Streck, M. Kiehntopf [et al.] // *Acta Biomaterialia*. – 2014. – V. 10. – P. 2290–2295.
45. Corrosion resistance of surface modified nickel titanium archwires / M. Krishnan, S. Seema, A.V. Kumar [et al.] // *Angle Orthodontist*. – 2014. – V. 84. – P. 358–367.
46. Estimation of titanium oxide layer thickness on thermally oxidized NiTi alloy based on color variations / C.W. Ng, A.S. Mahmud, M.N. Ahmad [et al.] // *Materials Science and Engineering Technology*. – 2022. – V. 53. – P. 47–55.
47. Effect of the surface oxide layer on transformation behavior and shape memory characteristics of Ti-Ni and Ti-Ni-Mo alloys / T.H. Nam, D.W. Chung, H.W. Lee [et al.] // *Journal of material science*. – 2003. – V. 38. – P. 1333–1338.
48. In situ observation of surface oxide layers on medical grade Ni-Ti alloy during straining / A. Undisz, F. Schrempel, W. Wesch, M. Rettenmayr // *Journal of Biomedical Material Research*. – 2008. – V. 88A, is. 4. – P. 1000–1008.
49. Zupanc J. New thermomechanically treated NiTi alloys – a review / J. Zupanc, N. Vahdat-Pajouh, E. Schafer // *International Endodontic Journal*. – 2018. – V. 51, is. 10. – P. 1088–1103.
50. TiNi Oxidation: Kinetics and Phase Transformations / A.R. Pelton, A. Mehta, L. Zhu [et al.] // *Solid-to-Solid Phase Transformations in Inorganic Materials* / eds.: J.M. Howe, D.E. Laughlin, J.K. Lee [et al.]. – San Francisco, 2005. – P. 1029–1034.
51. Effect of thermal oxidation on titanium oxides characteristics / M.V. Diamanti, S. Codeluppi, A. Cordioli, M.P. Pedferri // *Journal of Experimental Nanoscience*. – 2009. – V. 4, is. 4. – P. 365–372.
52. Surface oxidation of NiTi and its effects on thermal and mechanical properties/ A. Mahmud, Z. Wu, J. Zhang [et al.] // *Intermetallics*. – 2018. – V. 103. – P. 52–62.
53. Ma J. High temperature shape memory alloys / J. Ma, I. Karaman, R.D. Noebe // *International Materials Reviews*. – 2010. – V. 55, № 5. – P. 257–315.

54. Mechanism of oxide layer growth during annealing of NiTi / A. Undisz, F. Schrempel, W. Wesch, M. Rettenmayr // *Journal Biomedical Materials Research A*. – 2012. – V. 100, № 7. – P. 1743–1750.
55. Microstructure-property relationships in a high-strength 51Ni-29Ti-20Hf shape memory alloy / D.R. Coughlin, L. Casalena, F. Yang [et. al.] // *Journal of Materials Science*. – 2016. – V. 51. – P. 766–778.
56. Kim J.I. Ageing-induced two-stage R-phase transformation in Ti–50.9 at.%Ni / J.I. Kim, Yi. Liu, S. Miyazaki // *Acta Materialia*. – 2004. – V. 52. – P. 487–499.
57. Panchenko E.Y. Features of multistage thermoelastic B2–R–B19' martensitic transformations in heterophase single crystals of Ti–Ni alloys / E.Y. Panchenko, Y.I. Chumlyakov, H. Maier // *Russian Physics Journal*. – 2014. – V. 57. – P. 1116–1125.
58. Бойко В. С. Обратимая пластическая деформация / В.С. Бойко, Р.И. Гарбер, А.М. Косевич. – М.: Наука, 1991. – 280 с.
59. Miyazaki S. The R phase transition and associated shape memory mechanism in Ti-Ni single crystals / S. Miyazaki, C.M. Wayman // *Acta Metallurgica*. – 1987. – V. 36. – P. 181–192.
60. The Cyclic Stability of Superelasticity in Aged Ti49.3Ni50.7 Single Crystals with Oxide Surface / A.S. Eftifeeva, E.Y. Panchenko, I.D. Fatkullin [et al.] // *Metals*. – 2022. – V. 21. – Art. № 2113.
61. Compressive response of NiTi single crystals / H. Sehitoglu, I. Karaman, R. Anderson [et al.] // *Acta Materialia*. – 2000. – V. 48, № 13. – P. 3311–3326.
62. Effect of one family of Ti₃Ni₄ precipitates on shape memory effect, superelasticity and strength properties of the B2-phase in high-nickel [001]-oriented Ti-51.5 at.%Ni single crystals / E.E. Timofeeva, E.Yu. Panchenko, M.V. Zherdeva [et al.] // *Materials Science Engineering: A*. – 2022. – V. 832. – Art. № 142420.

Отчет о проверке на заимствования №1



Автор: Фаткуллин Илья

Проверяющий: Фаткуллин Илья

Отчет предоставлен сервисом «Антиплагиат» - <http://users.antiplagiat.ru>

ИНФОРМАЦИЯ О ДОКУМЕНТЕ

№ документа: 25
Начало загрузки: 24.05.2023 12:13:28
Длительность загрузки: 00:00:04
Имя исходного файла: Для библио.pdf
Название документа: Магистерская работа_
Фаткуллин И.Д.
Размер текста: 115 кБ
Символов в тексте: 117560
Слов в тексте: 14774
Число предложений: 853

ИНФОРМАЦИЯ ОБ ОТЧЕТЕ

Начало проверки: 24.05.2023 12:13:32
Длительность проверки: 00:00:08
Комментарии: не указано
Модули поиска: Интернет Free



СОВПАДЕНИЯ	САМОЦИТИРОВАНИЯ	ЦИТИРОВАНИЯ	ОРИГИНАЛЬНОСТЬ
16,89% 	0% 	0% 	83,11% 

Совпадения — фрагменты проверяемого текста, полностью или частично сходные с найденными источниками, за исключением фрагментов, которые система отнесла к цитированию или самоцитированию. Показатель «Совпадения» — это доля фрагментов проверяемого текста, отнесенных к совпадениям, в общем объеме текста.

Самоцитирования — фрагменты проверяемого текста, совпадающие или почти совпадающие с фрагментом текста источника, автором или соавтором которого является автор проверяемого документа. Показатель «Самоцитирования» — это доля фрагментов текста, отнесенных к самоцитированию, в общем объеме текста.

Цитирования — фрагменты проверяемого текста, которые не являются авторскими, но которые система отнесла к корректно оформленным. К цитированиям относятся также шаблонные фразы; библиография; фрагменты текста, найденные модулем поиска «СПС Гарант: нормативно-правовая документация». Показатель «Цитирования» — это доля фрагментов проверяемого текста, отнесенных к цитированию, в общем объеме текста.

Текстовое пересечение — фрагмент текста проверяемого документа, совпадающий или почти совпадающий с фрагментом текста источника.

Источник — документ, проиндексированный в системе и содержащийся в модуле поиска, по которому проводится проверка.

Оригинальный текст — фрагменты проверяемого текста, не обнаруженные ни в одном источнике и не отмеченные ни одним из модулей поиска. Показатель «Оригинальность» — это доля фрагментов проверяемого текста, отнесенных к оригинальному тексту, в общем объеме текста.

«Совпадения», «Цитирования», «Самоцитирования», «Оригинальность» являются отдельными показателями, отображаются в процентах и в сумме дают 100%, что соответствует полному тексту проверяемого документа.

Обращаем Ваше внимание, что система находит текстовые совпадения проверяемого документа с проиндексированными в системе источниками. При этом система является вспомогательным инструментом, определение корректности и правомерности совпадений или цитирований, а также авторства текстовых фрагментов проверяемого документа остается в компетенции проверяющего.

№	Доля в тексте	Источник	Актуален на	Модуль поиска
[01]	7,1%	http://vital.lib.tsu.ru/vital/access/services/Download/vital:2080/SOURCE01 http://vital.lib.tsu.ru	07 Сен 2020	Интернет Free
[02]	7,05%	https://esu.citis.ru/dissertation/3MUWGTEAYYJ9JHBYJTXCH9TW https://esu.citis.ru	21 Мар 2018	Интернет Free
[03]	3,26%	http://vital.lib.tsu.ru/vital/access/services/Download/vital:11718/SOURCE01 http://vital.lib.tsu.ru	07 Сен 2020	Интернет Free

Еще источников: 5
Еще совпадений: 4%