

РЕСНИНА НАТАЛЬЯ НИКОЛАЕВНА

**ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА СТРУКТУРНО НЕОДНОРОДНЫХ СПЛАВОВ С
ПАМЯТЬЮ ФОРМЫ НА ОСНОВЕ TiNi**

01.04.07 – Физика конденсированного состояния

АВТОРЕФЕРАТ

Диссертации на соискание ученой степени

Доктора физико-математических наук

Санкт-Петербург

2015

Работа выполнена в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего профессионального образования «Санкт-Петербургский государственный университет», в лаборатории прочности материалов.

Научный консультант доктор физико-математических наук
Беляев Сергей Павлович

Официальные оппоненты **Прокошкин Сергей Дмитриевич**
Доктор физико-математических наук, профессор, Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего профессионального образования "Национальный исследовательский технологический университет "МИСиС" (НИТУ "МИСиС"), главный научный сотрудник кафедры пластической деформации специальных сплавов

Кащенко Михаил Петрович

Доктор физико-математических наук, профессор, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Уральский государственный лесотехнический университет», (ФГБОУ ВПО УГЛТУ), заведующий кафедрой физики

Панченко Елена Юрьевна

Доктор физико-математических наук, доцент, Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский Томский государственный университет», Сибирский физико-технический институт, ведущий научный сотрудник лаборатории физики высокопрочный кристаллов,

Ведущая организация Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физики прочности и материаловедения Сибирского отделения Российской академии наук, г. Томск

Защита состоится 21 октября 2015 г. на заседании диссертационного совета Д 212.229.05, созданного на базе ФГАОУ ВО «Санкт Петербургский Политехнический университет Петра Великого», по адресу: 195251, Россия, г. Санкт – Петербург, ул. Политехническая, д.29, к. __, а. ____

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГАОУ ВО «Санкт Петербургский Политехнический университет Петра Великого» и на сайте университета <http://www.spbstu.ru>

Автореферат разослан «__» _____ 2015 г.

Ученый секретарь
Диссертационного совета
к.ф.м.н.

Воробьева Татьяна Владимировна

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Одной из основных задач физики конденсированного состояния является разработка физических основ получения материалов с заданными свойствами. Для этого необходимо установить взаимосвязь между изменением структуры конденсированных тел и изменением их физических, механических, электрических, магнитных свойств и определить структурные факторы, отвечающие за формирование того или иного свойства. Если для большинства конструкционных материалов эта задача в значительной степени решена, то для функциональных материалов, претерпевающих фазовые переходы, решение до сих пор не найдено. Это связано с тем, что фазовое превращение, происходящее в материале, необходимо рассматривать как самостоятельный, дополнительный инструмент формирования свойств материалов и принимать этот фактор во внимание при разработке физических основ для получения материалов с заданными свойствами.

Среди большого класса металлов и сплавов, претерпевающих фазовые переходы, можно выделить особый класс материалов, испытывающих термоупругие мартенситные превращения, поскольку эти сплавы обладают высоким потенциалом с точки зрения их применения от микротехники и аэрокосмических технологий до медицины и робототехники. Это обусловлено тем, что в этих материалах, называемых сплавами с эффектом памяти формы, термоупругое мартенситное превращение ответственно не только за изменение физических и механических свойств, но и является причиной проявления специфических функциональных свойств, которые заключаются в уникальной способности сплавов восстанавливать значительные неупругие деформации (до 10-12%) при нагревании (эффект памяти формы) или разгрузке (эффект псевдоупругости) и создавать высокие реактивные напряжения (до 1000 МПа) (эффект генерации реактивных напряжений) [1-2].

Несмотря на то, что термоупругие мартенситные превращения являются объектом пристального исследования на протяжении более 70 лет, количество работ, посвященных изучению способов управления параметрами этих переходов, не только не снижается, а напротив, возрастает. Это определяется, в первую очередь, новыми техническими задачами, которые требуют создания сплавов с эффектом памяти формы с новыми свойствами. Необходимые свойства могут быть получены за счет использования новых структурно неоднородных материалов, в которых за счет сложной структуры обеспечиваются наилучшие условия для проявления функциональных свойств. Такие сплавы характеризуются не только неоднородным химическим и фазовым составом, но и наличием внутренних ориентированных или неориентированных напряжений. Все это в совокупности приводит к тому, что стандартные способы управления параметрами мартенситных переходов оказываются не применимыми. Поэтому необходимо разрабатывать новые способы воздействия на характеристики мартенситных переходов. В связи с этим, **особенно актуальным** оказывается установление взаимосвязи между факторами, ответственными за формирование структурной неоднородности, с одной стороны, и изменением параметров мартенситных переходов и функциональных свойств, с другой.

Под структурно неоднородными сплавами будем понимать материалы, структурные элементы которых отличаются по физическим и механическим свойствам, что приводит к существенному

изменению параметров мартенситных переходов, и как следствие, их функциональных свойств. При этом, под структурными элементами будем подразумевать как фазы различного состава, так и области фазы одного химического состава по тем или иным причинам проявляющие различные свойства. Структурно неоднородные сплавы можно классифицировать по разным признакам, например, по химическому составу, способам получения, отраслям применения. Однако, поскольку основной особенностью таких материалов является наличие структурной неоднородности, то в настоящей работе предлагается классифицировать эти сплавы по способу формирования этой неоднородности. Тогда можно выделить три вида структурно-неоднородных сплавов:

- ✓ Сплавы с «врожденной» структурной неоднородностью, в которых структурная неоднородность формируется самопроизвольно, неконтролируемо в процессе получения сплава;
- ✓ Сплавы с «приобретенной» структурной неоднородностью, в которых структурная неоднородность появляется в процессе некоторого воздействия на исходно структурно однородный сплав;
- ✓ Сплавы с «искусственной» структурной неоднородностью, в которых структурная неоднородность вводится искусственно. К таким материалам можно отнести в первую очередь композиционные материалы, в которых сплавы с эффектом памяти формы являются основой или наполнителем.

В последнее время структурно неоднородные сплавы с эффектом памяти формы являются объектом пристального внимания ученых, однако полученных данных недостаточно для формирования общей картины взаимосвязи структурной неоднородности с характеристиками мартенситных переходов. В первую очередь это обусловлено тем, что большинство существующих работ направлено на исследование какого-то одного свойства или одного объекта, что не позволяет получить всеобъемлющей информации о взаимосвязи между структурной неоднородностью и термоупругими мартенситными превращениями и функциональными свойствами. Кроме этого отсутствуют работы, в которых были бы изучены различные аспекты взаимодействия между структурой и свойствами для материалов с различными типами структурной неоднородности. Отсутствие этих закономерностей не позволяет разработать физические основы получения новых функциональных сплавов с заданными свойствами и препятствует решению многих важных технических задач.

В связи с этим, **целью настоящей работы явилось установление взаимосвязи между особенностями строения структурно неоднородных сплавов с памятью формы и термоупругими мартенситными превращениями, реализующимися в таких материалах, а также исследование закономерностей влияния структурных неоднородностей различного типа на функциональные свойства сплавов.** Поскольку с точки зрения применения сплавов с памятью формы наиболее распространенными и перспективными являются сплавы на основе интерметаллида TiNi, то такие сплавы, содержащие структурные неоднородности, и были выбраны в качестве объектов исследования. Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие задачи:

- ✓ Определить структурные элементы сплавов, формирующие структурную неоднородность того или иного типа;

- ✓ Определить факторы, влияющие на формирование структурной неоднородности;
- ✓ Определить взаимосвязи между структурой сплавов и характеристиками мартенситных переходов;
- ✓ Установить влияние структурной неоднородности на функциональные свойства сплавов с памятью формы.

Для решения поставленных задач были проведены комплексные исследования структуры, фазовых превращений и эффектов обратимости неупругой деформации в сплавах на основе TiNi с различным типом структурной неоднородности. В качестве материалов с «врожденной» структурной неоднородностью изучали пористые сплавы на основе TiNi, полученные методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС), которые характеризуются гетерофазной структурой. В качестве материала с «приобретенной» структурной неоднородностью был выбран эквиатомный сплав $Ti_{50}Ni_{50}$, в котором плотность дефектов в различных локальных областях изменялась по-разному при термоциклировании через температурный интервал мартенситных переходов. В качестве сплавов с «искусственной» структурной неоднородностью исследовали аморфно-кристаллические сплавы на основе TiNi, полученные контролируемой кристаллизацией из аморфного состояния, в которых объемную долю кристаллической фазы варьировали от 0 до 100 %. Выбор этих материалов в первую очередь обусловлен перспективами их практического использования.

Полученный объем экспериментальных данных о взаимосвязи структурной неоднородности и характеристиками мартенситных переходов был использован для термодинамического анализа влияния структурной неоднородности на изменение энергетических вкладов в уравнение термодинамического баланса при мартенситном переходе (химической свободной энергии, «упругой» энергии, «диссипативной энергии», скрытой теплоты перехода). Это позволило выявить общие закономерности формирования свойств в структурно неоднородных сплавах с памятью формы.

Научная новизна:

1. Показано, что параметры мартенситных превращений и функциональные свойства в пористых сплавах на основе TiNi, полученных методом СВС, определяются неоднородным распределением никеля в фазе TiNi. Установлено, что концентрация никеля в локальных областях фазы TiNi и объемы этих областей регулируются путем изменения химического состава порошковой шихты, используемой для синтеза материала и режимами термообработки пористого сплава. Определены оптимальные условия синтеза и термообработки, необходимые для получения пористых сплавов, которые проявляют функциональные свойства, качественно близкие к свойствам литых сплавов $Ti_{50}Ni_{50}$ и $Ti_{49,3}Ni_{50,7}$.

2. Установлены новые закономерности накопления необратимой деформации при термоциклировании эквиатомного сплава TiNi через температурные интервалы мартенситных переходов. Предложено объяснение процессов, ответственных за возникновение и нарастание необратимой деформации в ходе повторяющихся мартенситных превращений при различных действующих напряжениях. Показано, что макроскопическая необратимая деформация обусловлена тем, что при охлаждении доля возникающих «благоприятно ориентированных» мартенситных кристаллов превышает долю каждого из остальных вариантов мартенсита. При этом нарушается

компенсация пластической деформации, в результате чего в материале накапливается необратимая деформация в направлении приложенной силы. Предложено объяснение явления многократного увеличения накопленной пластической деформации при термоциклировании под напряжением, превышающим предел переориентации мартенситных кристаллов. Показано, что при охлаждении под таким напряжением неориентированные кристаллы мартенсита, возникшие на начальном этапе прямого перехода, испытывают силовую переориентацию на завершающем этапе перехода. Именно этот процесс сопровождается интенсивным накоплением необратимой пластической деформации.

3. Впервые экспериментально обнаружено явление разупрочнения при обратном мартенситном превращении, полнота которого обуславливает скорость изменения температур мартенситных переходов, изменение величин эффектов памяти формы и скорость накопления необратимой деформации при термоциклировании эквиаомного сплава TiNi через температурный интервал мартенситного перехода в различных силовых режимах (без напряжения или в условия действия постоянного напряжения).

4. Предложена новая методика получения аморфно-кристаллических сплавов с заданной долей кристаллической фазы в дифференциальном сканирующем калориметре, которая основана на сопоставлении количества теплоты, выделяющейся при частичной и полной кристаллизации исходно аморфного материала.

5. Экспериментально обнаружены ранее неизвестные особенности термоупругого мартенситного превращения в сплаве $Ti_{40,7}Hf_{9,5}Ni_{44,8}Cu_5$, которые заключаются в том, что превращение происходит с аномально широким температурным гистерезисом, и температурный интервал обратного перехода в несколько раз превышает интервал прямого превращения, а последовательность появления мартенситных кристаллов при охлаждении не совпадает с последовательностью исчезновения этих кристаллов при нагревании. Установлено, что такие особенности определяются образованием квазистатических деформационных доменов в аустенитной фазе в предмартенситной области температур, что приводит к появлению дополнительной «упругой энергии», которая меняет условия термодинамического баланса для прямого и обратного мартенситных переходов. Экспериментально обнаружено, что прямое термоупругое $B2 \rightarrow B19'$ мартенситное превращение в сплаве $Ti_{40,7}Hf_{9,5}Ni_{44,8}Cu_5$ может быть реализовано в изотермических условиях при температурах, предшествующих температурам прямого мартенситного превращения. Предложено объяснение этому явлению, которое заключается в том, что в результате развития релаксационных процессов уменьшается «упругая энергия», обусловленная образованием деформационных доменов, вследствие чего становится возможным выполнение условия термодинамического баланса энергий при прямом мартенситном переходе, и в сплаве возникают кристаллы мартенсита при постоянной температуре

6. Установлено, что мартенситные превращения и функциональные свойства аморфно-кристаллических сплавов с памятью формы определяются напряжениями, создаваемыми границами раздела различного типа: «аморф/кристалл», «кристалл/кристалл», «аустенит/мартенсит» и «мартенсит/мартенсит». Такие напряжения влияют на температуры мартенситных переходов, способствуют возникновению благоприятных условий для проявления эффекта обратимой памяти

формы и оказывают влияние на образование благоприятно ориентированных кристаллов мартенсита под напряжением, тем самым определяя величины эффекта псевдоупругости и памяти формы. Впервые выявлена взаимосвязь между концентрацией кристаллической фазы в аморфно-кристаллическом композите с одной стороны и температурами мартенситных переходов и величинами эффектов памяти формы и обратимой памяти формы – с другой.

7. Предложен новый метод определения скачка энтропии при мартенситном превращении, основанный на зависимости энергетических вкладов в уравнение термодинамического баланса от температур мартенситных переходов и скачка энтропии с одной стороны, и зависимости величины тепла, выделяемого при мартенситном переходе от энергетических вкладов в уравнение термодинамического баланса – с другой. Показано, что предложенный метод оказывается наиболее простым из существующих методов и позволяет определить скачок энтропии при мартенситном переходе на основе данных калориметрического эксперимента по охлаждению сплава через интервал температур прямого мартенситного превращения.

Теоретическая и практическая значимость. Экспериментальные и теоретические результаты имеют большое значение для развития фундаментальной науки о термоупругих мартенситных превращениях; позволяют установить новые закономерности проявления термоупругих мартенситных переходов в сплавах с памятью формы с различными типами структурной неоднородности; установить взаимосвязь между структурной неоднородностью сплава с одной стороны и параметрами фазовых переходов и эффектами памяти формы – с другой. Это позволяет разработать физические основы для получения новых функциональных материалов с заданными свойствами, что существенно расширяет круг технических задач, которые могут быть решены с использованием этих материалов.

Полученные результаты позволили обнаружить новые физические явления, которые значительно расширяют представления о механизмах термоупругих мартенситных превращений в кристаллах и вносят вклад в развитие физических представлений о свойствах материалов с фазовыми превращениями.

Результаты могут быть непосредственно использованы для получения пористых сплавов с эффектом памяти формы с заданными свойствами, качественно близкими к свойствам литых сплавов $Ti_{50}Ni_{50}$ и $Ti_{49.3}Ni_{50.7}$; для разработки термомеханических актуаторов многократного действия, в том числе и мартенситных двигателей, преобразующих низкокалорийное тепло в работу; для создания микроприводов однократного и многократного действия для микротехники; для расчета скачка энтропии при мартенситных переходах и вычисления различных вкладов в нехимическую составляющую термодинамического потенциала Гиббса (вкладов «упругой энергии», обусловленных различными источниками внутренних напряжений, вкладов «диссипативной энергии» и скрытой теплоты перехода).

Диссертационная работа выполнена в соответствии с планами государственных научных программ, федеральных целевых программ и грантов: ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» № П1237 от 27 августа 2009г (2009 – 2011), № 16.740.11.0248 от 24 сентября 2010 г (2010 – 2012), № 8761 от 4 октября 2012 (2012 – 2013), № 8192 от 27.07.2012 (2012 - 2013); РФФИ № 04 – 01 – 00406_a (2004 - 2006), 05 – 01 – 08020-офи_a (2005 – 2006), 08 – 08 – 00281_a (2008 – 2009),

10 – 01 – 00671_a (2010 – 2012); 12 – 07 – 00811_a (2012 – 2014), 15 – 08 – 05021_a (2015 – 2017); проектов СПбГУ № 0.37.177. 2014 (20014 – 2016); гранта президента РФ для молодых кандидатов наук № МК-1813.2007.8 (2007 – 2008).

Положения, выносимые на защиту:

1. Макроскопическая необратимая деформация при термоциклировании эквиатомного никелида титана под напряжением, обусловлена тем, что при прямом переходе аккомодационная пластическая деформация, связанная с растущими кристаллами мартенсита, оказывается нескомпенсированной вследствие того, что объемная доля благоприятно ориентированных кристаллов мартенсита превышает объемную долю каждого из остальных вариантов мартенсита. Увеличение объемной доли «благоприятно ориентированных» кристаллов мартенсита приводит к возрастанию пластической деформации.

2. При обратном переходе в сплаве наблюдается процесс разупрочнения, полнота которого определяет скорость изменения температур мартенситных переходов при термоциклировании в ненапряженном состоянии и скорость накопления необратимой деформации при термоциклировании эквиатомного сплава TiNi под напряжением через температурный интервал мартенситного перехода.

3. Квазистатические деформационные домены в аустенитной фазе в предмартенситной области температур порождают внутренние напряжения, что приводит к появлению дополнительной упругой энергии и, как следствие, к понижению температур прямого мартенситного перехода; расширению температурного интервала обратного превращения за счет дополнительного уменьшения температуры A_s , несоответствию величины $A_f - M_s$ значению гистерезиса превращения, нарушению термодинамических условий появления мартенситных кристаллов при охлаждении и их исчезновения при нагревании, нарушению последовательности появления и исчезновения мартенситных кристаллов, возможности реализации прямого перехода в изотермических условиях.

4. Объемная доля кристаллической фазы и напряжения, создаваемыми границами раздела различного типа «аморф/кристалл», «кристалл/кристалл», «мартенсит/аустенит» и «мартенсит/мартенсит» определяют параметры мартенситных переходов и функциональные свойства аморфно-кристаллических сплавов. Величина напряжений на границах определяется размером зерна и типом мартенситного превращения, реализуемого в кристаллической фазе. Чем меньшая величина сдвиговой деформации сопровождается перестройку решетки при мартенситной переходе, тем слабее влияние размера зерна и напряжений, создаваемых на границах раздела различного типа, на функциональные свойства аморфно-кристаллических сплавов с памятью формы на основе TiNi.

5. Метод определения скачка энтропии при мартенситном превращении, основанный на том положении, что химический и нехимический вклады в уравнение термодинамического баланса энергий определяются скачком энтропии и температурами мартенситных переходов. Применение этого метода делает возможным вычисление нехимических энергетических вкладов, связанных с различными структурными неоднородностями, и позволяет рассчитать их изменение при изменении различных параметров, отвечающих за изменение структурной неоднородности сплавов с термоупругими мартенситными превращениями.

Достоверность результатов работы обеспечена использованием современных методов решения поставленных задач, воспроизводимостью результатов экспериментов, согласием экспериментальных и расчетных данных и соответствием обнаруженных закономерностей и их интерпретации известным представлениям о механизмах реализации термоупругих мартенситных превращений и эффектов памяти формы в сплавах.

Личный вклад: Материалы диссертации являются обобщением работ автора по данному направлению и отражают его личный вклад в решаемую проблему. Все результаты, приведенные в диссертации, получены либо самим автором, либо при его непосредственном участии. Автору принадлежат идеи при определении цели и задач работы, выполнение экспериментальных исследований и расчет термодинамических параметров при мартенситном переходе. Автор непосредственно проводил анализ и интерпретацию полученных результатов, формулировал положения, выносимые на защиту, и основные выводы. Все публикации были подготовлены при непосредственном участии автора.

Диссертационная работа является развитием направления, сформулированного на начальном этапе научным консультантом работы ведущим научным сотрудником СПбГУ, доктором физико-математических наук С.П. Беляевым. Совместно с ним проводилось обсуждение основных результатов и выводов работы.

Апробация результатов: Результаты работы были представлены и обсуждены на следующих научных форумах: Международная конференция «Актуальные проблемы прочности» (Санкт-Петербург, 2001, Белгород, 2006, Нижний Новгород, 2008, Витебск, Беларусь, 2010, Харьков 2011, Витебск, Беларусь, 2012, Екатеринбург 2013); семинар «Нелинейные проблемы механики и физики деформируемого твердого тела» (Санкт-Петербург, 2005); «Бернштейновские Чтения по термомеханической обработке металлических материалов» (Москва, 2006, 2009, 2011, 2014); International conference «E-MRS Fall Meeting» (Warsaw, Poland, 2007); International Conference “Smart Materials, Structures & Systems”, (Acireale, Italy, 2008, Montecatini Terme Italy, 2012); International symposium on Physics of Materials -ISPMA 11 (Prague, Czech Republic, 2008); «Перспективные материалы и технологии» (Витебск, Беларусь, 2009); European Symposium on Martensitic Transformations – ESOMAT 2009 (Prague, Czech Republic, 2009), ESOMAT 2012 (Saint-Petersburg, Russia, 2012); «Физические свойства металлов и сплавов» (Екатеринбург, 2009); Международная школа «Физическое материаловедение» (Тольятти, 2009); Евразийская научно-практическая конференция «Прочность неоднородных структур» (Москва, 2010, 2012, 2014); «Микромеханизмы пластичности, разрушения и сопутствующие явления» (Тамбов, 2010, 2013); International conference «E-MRS Spring Meeting» (Strasbourg, France, 2010); «International conference on Martensitic Transformations – ICOMAT 2011» (Osaka, Japan, 2011), «ICOMAT 2014» (Bilbao, Spain, 2014); «European congress on Advanced Materials and Processes» (Monpellier, France, 2011); «XX Петербургские чтения по проблемам прочности» (Санкт-Петербург, 2012); «Shape memory and superelastic technologies - SMST 2013» (Prague, Czech Republic, 2013); «Сплавы с эффектом памяти формы: свойства, технологии, перспективы» (Витебск, Беларусь 2014). Опубликованы тезисы и статьи в сборниках информационных материалов этих конференций.

Публикации: Основное содержание работы изложено в 38 работах, из них 6 статей опубликовано в российских журналах, рекомендованных ВАК РФ для опубликования научных результатов диссертаций на соискание ученой степени доктора физ.-мат. наук, 17 статей опубликовано в международных журналах, входящих в базы цитирования Scopus и Web of Science, 1 глава в коллективной монографии, опубликованной на русском языке, 1 глава в коллективной монографии, опубликованной на английском языке.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения и списка литературы из 274 наименований. Работа содержит 308 страниц текста, включая 153 рисунков и 18 таблиц.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы диссертации, сформулированы цель и задачи исследования, научная и практическая значимость, приводятся основные положения, выносимые на защиту, отражены структура, объем и содержание диссертационной работы.

В первой главе «Влияние «врожденной» структурной неоднородности на параметры мартенситных превращений и функциональные свойства пористых сплавов на основе TiNi, полученных методом СВС» приведены результаты комплексного исследования структуры и свойств пористых сплавов на основе TiNi, полученных методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза, и представляющих собой материалы с «врожденной» структурной неоднородностью. Порошковые смеси различного состава, в которых концентрация никеля варьировалась от 45 до 52 ат.%, использовали для получения пористых сплавов методом СВС при различных температурах предварительного нагрева (T_n). Установлено, что вне зависимости от концентрации никеля в порошковой шихте полученные пористые образцы характеризуются сквозной пористостью $60 \pm 5\%$ и средним размером пор от 140 до 400 мкм.

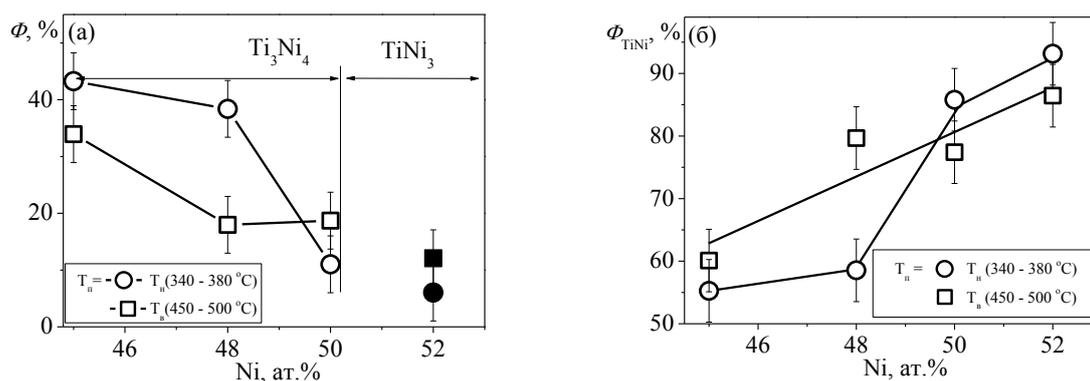


Рисунок 1 – Зависимость объемной доли фазы Ti_3Ni_4 (пустые символы) и $TiNi_3$ (закрашенные символы) (а) и фазы $TiNi$ (б) от концентрации никеля в шихте, используемой для синтеза пористых сплавов на основе $TiNi$, при различных температурах предварительного нагрева T_n .

Показано, что структура пористых сплавов характеризуется как неоднородным составом (в сплаве одновременно присутствуют фазы $TiNi$, Ti_3Ni_4 ($TiNi_3$), Ti_2Ni), так и неоднородным распределением никеля в фазе $TiNi$, что хорошо согласуется с данными [3], и может быть модифицирована за счет изменения концентрации никеля в порошковой шихте. Установлено, что увеличение концентрации

никеля в смеси приводит к уменьшению объемной доли фазы Ti_3Ni_4 с $40 \% \pm 5 \%$ в сплаве $Ti - 45.0$ ат. % Ni до $10 \% \pm 5 \%$ в сплаве $Ti - 50.0$ ат. % Ni . При этом объемная доля фазы $TiNi$ значительно увеличивается с $60 \% \pm 5 \%$ в сплаве $Ti - 45.0$ ат. % Ni до $90 \% \pm 5 \%$ в сплаве $Ti - 52.0$ ат. % Ni (Рисунок 1).

Таблица 1 Температуры и теплота мартенситных переходов, определенные по калориметрическим кривым, полученным при охлаждении и нагревании пористых сплавов на основе $TiNi$, полученных методом СВС при различных температурах предварительного нагрева. Пики А и D - $B2 \leftrightarrow B19'$ превращение, реализуемое при высоких температурах. Пики В и С - $B2 \leftrightarrow B19'$ превращение, реализуемое при низких температурах.

Состав смеси	Прямое мартенситное превращение						Обратное мартенситное превращение					
	Температуры [$^{\circ}C$]				Теплота [Дж/г]		Температуры [$^{\circ}C$]				Теплота [Дж/г]	
	M_s^A	M_f^A	M_s^B	M_f^B	E_{np}^A	E_{np}^B	A_s^C	A_f^C	A_s^D	A_f^D	$E_{обр}^C$	$E_{обр}^D$
Температура предварительного нагрева 340 – 380 $^{\circ}C$ ($T_H = T_H$)												
Ti–45.0 ат. % Ni	71	55	-	-	16.6	-	-	-	85	108	-	16.6
Ti–48.0 ат. % Ni	74	56	-21	-75	7.4	0.71	-56	22	87	106	0.9	6.4
Ti–50.0 ат. % Ni	68	31	-33	-67	1.64	0.8	-54	23	83	100	2.8	0.16
Ti–52.0 ат. % Ni	60	-	-35	-68	0.8	1.6	-60	23	-	-	3.1	-
Температура предварительного нагрева 450 – 500 $^{\circ}C$ ($T_H = T_B$)												
Ti–45.0 ат. % Ni	72	56	-	-	18.0	-	-	-	87	108	-	18.0
Ti–48.0 ат. % Ni	73	-	-	-74	17.0	-	-24	-	-	102	-	16.7
Ti–50.0 ат. % Ni	66	-30	-36	-67	1.6	0.55	-47	66	-	-	3.88	-
Ti–52.0 ат. % Ni	30	-	-38	-67		0.8	-53	21	-	-	3.3	-

Данные дифференциальной сканирующей калориметрии показали, что в пористом сплаве, синтезированном из смеси $Ti - 45.0$ ат. % Ni , при охлаждении и нагревании наблюдается по одному пику выделения и поглощения тепла, что связано с реализацией $B2 \leftrightarrow B19'$ перехода. В остальных пористых сплавах, вне зависимости от состава порошковой шихты, при охлаждении и нагревании на калориметрических кривых присутствуют по два пика выделения и поглощения тепла, наблюдаемых при низких и высоких температурах. Это указывает на то, что в этих материалах $B2 \leftrightarrow B19'$ превращение реализуется в двух температурных интервалах (Таблица 1), что обусловлено наличием в фазе $TiNi$ областей с большей и меньшей концентрациями никеля. В пористых сплавах, синтезированных из смесей с концентрацией никеля 50 и 52 ат. %, интенсивность калориметрического пика, обусловленного $B19' \rightarrow B2$ обратным переходом, реализуемым при высоких температурах, оказывается на уровне чувствительности прибора, поэтому параметры этого пика не приведены в Таблице 1. Установлено, что изменение температуры предварительного нагрева не оказывает заметного влияния на кинетику мартенситных переходов, за исключением сплава $Ti - 48.0$ ат. % Ni

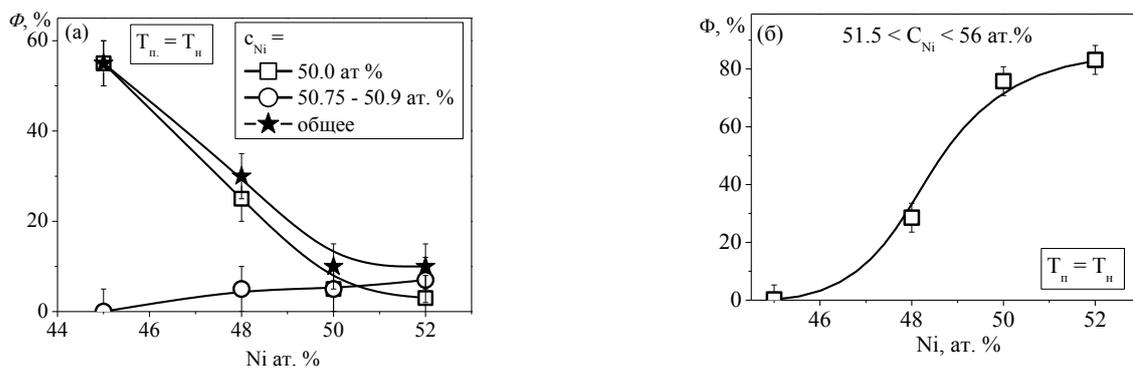


Рисунок 2 – Зависимости объемных долей фазы TiNi с содержанием никеля 50,0 и 50,75 – 50,9 ат % (а) и с содержание никеля 51,5 – 56 ат% (б) от концентрации никеля в порошковой шихте

Для того, чтобы определить концентрацию никеля в различных областях фазы TiNi и объемные доли этих областей, в работе разработана методика, основанная на сопоставлении температуры M_s и энергии $E_{пр}$, выделившейся при прямом переходе, определенных по калориметрическим пикам, полученным при охлаждении пористых сплавов, с одной стороны (Таблица 1), и зависимостям температуры M_s и энергии $E_{пр}$ от концентрации никеля, полученным в литых сплавах на основе TiNi, взятых из [4], с другой стороны. Полученные результаты показали, что в пористых сплавах на основе TiNi, полученных методом СВС, в фазе TiNi присутствуют области с концентрацией никеля близкой к 50,0 ат.%, в которых реализуется $B2 \leftrightarrow B19'$ мартенситное превращение при высоких температурах (пики А и D), и области с концентрацией никеля от 50,75 до 50,9 ат. %, где это превращение имеет место при низких температурах (пики В и С). На Рисунке 2 а представлены зависимости объемных долей фазы TiNi с различной концентрацией никеля от концентрации никеля в шихте. Видно, что увеличение концентрации никеля в порошковой шихте приводит к резкому уменьшению объемной доли фазы TiNi с концентрацией никеля 50,0 ат.% и увеличению объемной доли фазы TiNi с концентрацией никеля 50,75 – 50,9 ат.%, при этом общая доля пористого сплава, способного претерпевать мартенситные превращения, уменьшается

Сопоставление данных дифференциальной сканирующей калориметрии и рентгеноструктурного анализа показало, что не весь объем фазы TiNi способен претерпевать мартенситные превращения. Это обусловлено тем, что в фазе TiNi никель распределен неоднородно и в некоторых объемах, где его концентрация превосходит 51,5 ат %, мартенситные превращения не реализуются [1, 2]. С увеличением концентрации никеля в порошковой шихте доля фазы TiNi, не претерпевающей мартенситные превращения, возрастает от 0 % в сплаве Ti – 45.0 ат. % Ni до 80 % в сплаве Ti – 52.0 ат. % Ni (Рисунок 2 б).

Таким образом, результаты исследования показали, что в пористых сплавах на основе TiNi, полученных методом СВС, мартенситные переходы зависят не только и не столько от присутствия вторичных фаз, которые лишь занимают некоторое количество объема сплава, а определяются наличием областей фазы TiNi с различной концентрацией никеля. Следовательно, именно эти объемы и являются важными структурными элементами, которые определяют структурную неоднородность сплава.

Изменяя химический состав порошковой шихты можно управлять объемными долями областей фазы TiNi с различной концентрацией никеля, тем самым направленно изменяя характеристики мартенситных переходов.

Вместе с тем, полученные данные свидетельствуют о том, что только изменением химического состава сплава не удастся получать пористые образцы, в которых весь объем фазы TiNi испытывает мартенситные превращения. Это связано с тем, что в фазе TiNi присутствует большая доля областей с концентрацией никеля более 51,5 ат. %, которые не претерпевают фазовых переходов, и не участвуют в формировании функциональных свойств материала. Для того чтобы понизить концентрацию никеля в этих областях все пористые сплавы были подвергнуты термообработке. Установлено, что отжиг может быть успешно применен для модификации структуры и свойств пористых сплавов на основе TiNi, полученных методом СВС. Изохронный отжиг в интервале температур 300–600 °С позволил установить температурные интервалы, при которых наблюдается максимальное увеличение объемной доли фазы TiNi, способной испытывать мартенситные превращения в пористых сплавах Ti – 48.0 ат. % Ni, Ti – 50.0 ат. % Ni и Ti – 52.0 ат. % Ni. В сплаве Ti – 45.0 ат. % Ni термообработка не оказывает влияния на структуру сплава, потому что в этом материале во всей фазе TiNi концентрация никеля составляет 50,0 ат. %.

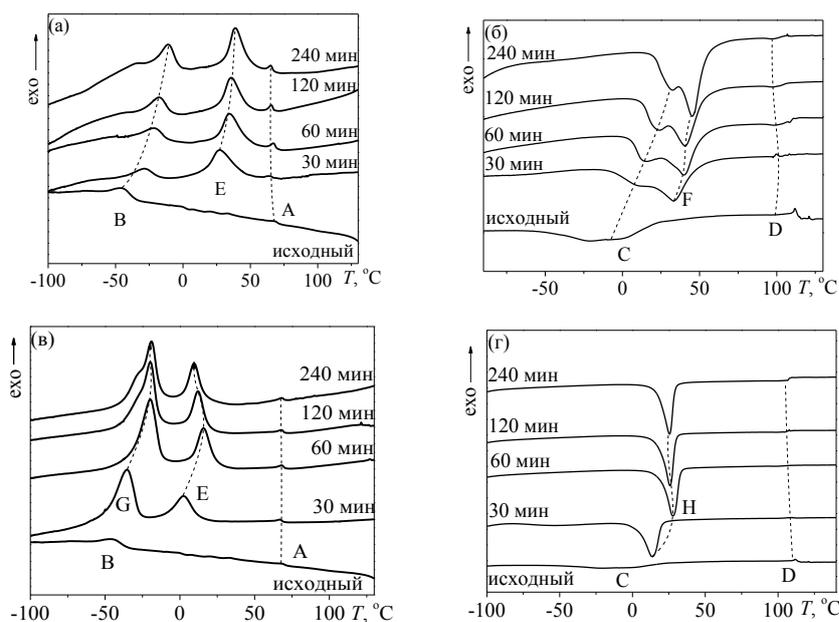


Рисунок 3 – Калориметрические кривые, полученные при охлаждении (а, в) и нагревании (б, г) сплава Ti-52.0 ат. %Ni, синтезированного при температуре предварительного нагрева 380 °С и подвергнутого отжигу при температурах 400 °С (а, б) и 500 °С (в, г) в течение различной длительности (указана у кривых).

Показано, что оптимальное изменение структуры и свойств происходит при отжиге в интервале температур 400–500 °С, и обусловлено, как и в литых сплавах, выделением частиц фазы Ti₃Ni₄. Изотермический отжиг при температуре 400 °С показал, что пористые сплавы, полученные методом СВС и подвергнутые отжигу при этой температуре, содержат области фазы TiNi, претерпевающие различные мартенситные превращения (Рисунок 3 а,б). Эти области могут быть условно разделены на три группы: TiNi фаза с концентрацией Ni близкой к 50.0 ат.%, претерпевающая B2 ↔ B19' мартенситное превращения при высоких температурах (пики А и D); TiNi фаза с концентрацией никеля, близкой к 50,6 – 50.7 ат.%, испытывающая B2 ↔ B19' мартенситное превращения при низких температурах (пики В и С); TiNi фаза с концентрацией Ni между 50.5 и 50.7 ат.%, претерпевающая B2 ↔

R мартенситное превращение (пики E и F). Объемная доля фазы TiNi, претерпевающая B2 ↔ B19' мартенситное превращение при высоких и низких температурах не меняется при отжиге, следовательно, выпадение частиц фазы Ti₃Ni₄, происходит в объемах фазы TiNi, в которых после синтеза концентрация никеля составляла более 51,5 ат.%. Сопоставление калориметрических и рентгеноструктурных данных показывает, что после отжига при температуре 400 °С практически весь объем фазы TiNi (70 – 80 % от объема сплава) способен претерпевать мартенситные переходы.

Отжиг при температуре 500 °С приводит к тому, что в пористых сплавах на основе TiNi, полученных методом СВС и подвергнутых отжигу при температуре 500 °С, фаза TiNi состоит из объемов с концентрацией никеля близкой к 50,0 ат.% и близкой к 50,75 - 50,85 ат.%. В первом случае, фаза TiNi испытывает переход B2 ↔ B19' при высоких температурах (пики A и D). Во втором случае, фаза TiNi претерпевает при охлаждении переход B2 → R → B19' при охлаждении (пики E и G) и B19' → B2 переход при нагревании (пик H) (Рисунок 3 в, г). Следовательно, отжиг приводит к тому, что вместо областей фазы TiNi с концентрацией никеля более 51,5 ат.%, которая не претерпевает мартенситных превращений и областей фазы TiNi, с концентрацией никеля 50,75 – 50,9 ат.%, в которых наблюдалось превращение при низких температурах (пики B и C) в исходном сплаве, в отожженном материале появляются области фазы TiNi с концентрацией никеля 50,75–50,85 ат.%, в которых реализуется B2 → R → B19' превращение при охлаждении и B19' → B2 переход при нагревании. Сопоставление данные калориметрии и рентгеноструктурного анализа позволило установить, что объемная доля этих областей составляет 40 – 60 % в зависимости от концентрации никеля в порошковой шихте. Определена оптимальная длительность термообработки, способствующая максимальному увеличению объема сплава, претерпевающего фазовые переходы, которая составляет 120 минут.

Все полученные данные сопоставлены в таблицу 2, в которой указано процентное содержание областей фазы TiNi с различной концентрацией никеля в пористых сплавах, в зависимости от концентрации никеля в шихте и параметров термообработки. Поскольку отжиг при температуре 500 °С приводит к уменьшению степени структурной неоднородности сплава, так как после этой термообработки фаза TiNi содержит только две области с различной концентрацией никеля, то следует признать, что данная термообработка является наиболее оптимальной.

Пористые сплавы TiNi, полученные методом СВС и подвергнутые оптимальной термообработке, проявляют функциональные свойства (эффекты памяти формы), присущие литым сплавам с памятью формы. Величина и параметры этих эффектов зависят от концентрации никеля в смеси, используемой для получения пористых сплавов, и от условий испытания (температуры деформирования, величины предварительной деформации). Полученные результаты показали, что сплавы, синтезированные из смесей Ti–50,0 ат.% Ni и Ti–52,0 ат.% Ni, демонстрируют высокую способность к восстановлению деформации при разгрузке (до 90%), что связано с высокой объемной долей фазы TiNi с концентрацией никеля 50,75–50,85 ат.%. Пористые сплавы Ti–45,0 ат.% Ni и Ti–48,0 ат.% Ni не проявляют высокой способности к псевдоупругому возврату деформации и характеризуются накоплением при деформировании значительной необратимой деформации, что связано с присутствием больших объемов фазы TiNi с концентрацией никеля 50,0 ат.%, которая обладает низким пределом текучести.

Установлено, что пористый сплав Ti – 45.0 ат. % Ni демонстрирует не только самое высокое значение эффекта памяти формы, но и характеризуется высокой степенью восстановления деформации. В пористых сплавах Ti – 50.0 ат. % Ni и Ti – 52.0 ат. % Ni величина эффекта памяти формы варьируется от 0.3 до 0,5 %, при этом коэффициент восстановления не превосходит 60 %.

Таблица 2. Влияние химического состава порошковой шихты и термообработки пористых сплавов, полученных методом СВС, на объемные доли, концентрацию никеля и последовательность мартенситных превращений в фазе TiNi. Ошибка определения фазового состава составляет 5 %.

ТО	Состав порошковой шихты, используемой для СВС			
	Ti – 45.0 ат.% Ni	Ti – 48.0 ат.% Ni	Ti – 50.0 ат.% Ni	Ti – 52.0 ат.% Ni
Нет	$c_{Ni} = \leq 50.0$ ат.% $\Phi = 60\%$ B2 ↔ B19'	$c_{Ni} = \leq 50.0$ ат.% $\Phi = 25\%$ B2 ↔ B19'	$c_{Ni} = 50.0-50.6$ ат.% $\Phi = 5\%$ B2 ↔ B19'	$c_{Ni} = 50.0-50.6$ ат.% $\Phi = 3\%$ B2 ↔ B19'
	$c_{Ni} = 50.75$ ат.% $\Phi = 0\%$	$c_{Ni} = 50.75$ ат.% $\Phi = 5\%$ B2 ↔ B19'	$c_{Ni} = 50.85$ ат.% $\Phi = 5\%$ B2 ↔ B19'	$c_{Ni} = 50.9$ ат.% $\Phi = 10\%$ B2 ↔ B19'
	$c_{Ni} > 51.5$ ат.% $\Phi = 0\%$	$c_{Ni} > 51.5$ ат.% $\Phi = 30\%$	$c_{Ni} > 51.5$ ат.% $\Phi = 75\%$	$c_{Ni} > 51.5$ ат.% $\Phi = 77\%$
400 °C 120 мин	$c_{Ni} = \leq 50.0$ ат.% $\Phi = 60\%$ B2 ↔ B19'	$c_{Ni} = \leq 50.0$ ат.% $\Phi = 25\%$ B2 ↔ B19'	$c_{Ni} = 50.0$ ат.% $\Phi = 5\%$ B2 ↔ B19'	$c_{Ni} = 50.0$ ат.% $\Phi = 3\%$ B2 ↔ B19'
	$c_{Ni} = 50.75$ ат.% $\Phi = 0\%$	$c_{Ni} = 50.7$ ат.% $\Phi = 5\%$ B2 ↔ B19'	$c_{Ni} = 50.6$ ат.% $\Phi = 5\%$ B2 ↔ B19'	$c_{Ni} = 50.6$ ат.% $\Phi = 10\%$ B2 ↔ B19'
	$c_{Ni} > 51.5$ ат.% $\Phi = 0\%$	$c_{Ni} \approx 50.5-50.7$ ат.% $\Phi = 30-40\%$ B2 ↔ R	$c_{Ni} \approx 50.5-50.7$ ат.% $\Phi \approx 70\%$ B2 ↔ R	$c_{Ni} \approx 50.5-50.7$ ат.% $\Phi \approx 70\%$ B2 ↔ R
500 °C 120 мин	$c_{Ni} = \leq 50.0$ ат.% $\Phi = 60\%$ B2 ↔ B19'	$c_{Ni} = \leq 50.0$ ат.% $\Phi = 25\%$ B2 ↔ B19'	$c_{Ni} = 50.0$ ат.% $\Phi = 5\%$ B2 ↔ B19'	$c_{Ni} = 50.0$ ат.% $\Phi = 3\%$ B2 ↔ B19'
	$c_{Ni} = 50.75$ ат.% $\Phi = 0\%$	$c_{Ni} = 50.75$ ат.% $\Phi \approx 45\%$	$c_{Ni} = 50.75$ ат.% $\Phi \approx 50\%$	$c_{Ni} = 50.85$ ат.% $\Phi \approx 50\%$
	$c_{Ni} > 51.5$ ат.% $\Phi = 0\%$	B2 → R → B19'	B2 → R → B19'	B2 → R → B19'

Таким образом, результаты, представленные в первой главе, показывают, что параметры мартенситных превращений и эффекты памяти формы определяются структурной неоднородностью пористых сплавов, а именно различной концентрацией никеля в различных областях фазы TiNi и объемной долей этих областей. Варьирование структурной неоднородности за счет изменения состава смеси, используемой для СВС, и термообработки, позволяет получать материалы с различными функциональными свойствами, которые могут быть использованы, как в медицине, при температурах, близких к температуре человеческого тела, например, в качестве имплантатов, так и в других приложениях при температурах выше комнатной, например, в качестве демпферов.

Во второй главе «Влияние структурной неоднородности, приобретенной при многократном термоциклировании, на мартенситные превращения и функциональные свойства эквиаомного сплава TiNi» представлены результаты систематического исследования изменения параметров

мартенситных превращений, функциональных свойств и накопления пластической деформации при термоциклировании эквиатомного сплава TiNi через температурный интервал мартенситных переходов в различных силовых режимах.

Установлено, что при термоциклировании сплава TiNi меняется количество пиков выделения и поглощения тепла, что связано с тем, что различные объемы материала претерпевают различные последовательности мартенситных превращений при различных температурах (Рисунок 4). Поскольку температуры и тип мартенситного перехода определяются плотностью дефектов [5 - 7], то сделано заключение о том, что при термоциклировании в сплаве TiNi плотность дефектов нарастает и распределяется неоднородно по объему, в результате чего образуются области с высокой и низкой плотностью дефектов. Это хорошо согласуется с данными просвечивающей электронной микроскопии, представленными в [7]. В областях с высокой плотностью дефектов меняется последовательность прямого перехода с $B2 \rightarrow B19'_I$ на $B2 \rightarrow R \rightarrow B19'_{II}$, а в областях с меньшей плотностью дефектов $B2 \rightarrow B19'_I$ последовательность сохраняется (Рисунок 4).

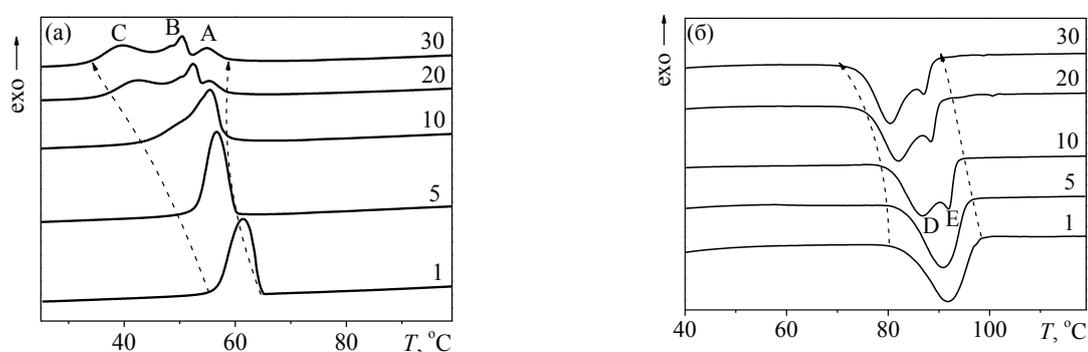


Рисунок 4 – Калориметрические кривые, полученные при охлаждении (а) и нагревании (б) сплава Ti₅₀Ni₅₀ в 1-м, 5-м, 10-м, 20-м и 30-м циклах. Пики В и Е – $B2 \leftrightarrow B19'_I$ мартенситное превращение, реализуемое в областях с низкой плотностью дефектов. Пики А и С обусловлены $B2 \rightarrow R \rightarrow B19'_{II}$ переходами, а пик D – обратным $B19'_{II} \rightarrow B2$ переходом, реализуемым в областях с высокой плотностью дефектов.

По сопоставлению теплоты, выделившейся в результате $B2 \rightarrow B19'_I$ мартенситного перехода в каждом цикле (Рисунок 5 а), с теплотой этого превращения в отожженном сплаве, была произведена оценка содержания областей, с различной плотностью дефектов (Рисунок 5 б). Видно, что в отожженном сплаве присутствуют только области с низкой плотностью дефектов, в которых реализуется $B2 \rightarrow B19'_I$ превращение. Начиная с 5 цикла, в сплаве формируются области с высокой плотностью дефектов и по мере термоциклирования объемная доля этих областей возрастает. Начиная с 22 цикла, объемная доля областей с высокой и низкой плотностью дефектов перестает меняться и составляет 60-65%, и 35-40% соответственно (Рисунок 5 б). Увеличение скорости изменения температуры при термоциклировании увеличивает степень структурной неоднородности, что проявляется в том, что области с низкой плотностью дефектов, в свою очередь, делятся на подобласти, различающиеся плотностью дефектов в которых $B2 \rightarrow B19'_I$ превращение реализуется при различных температурах.

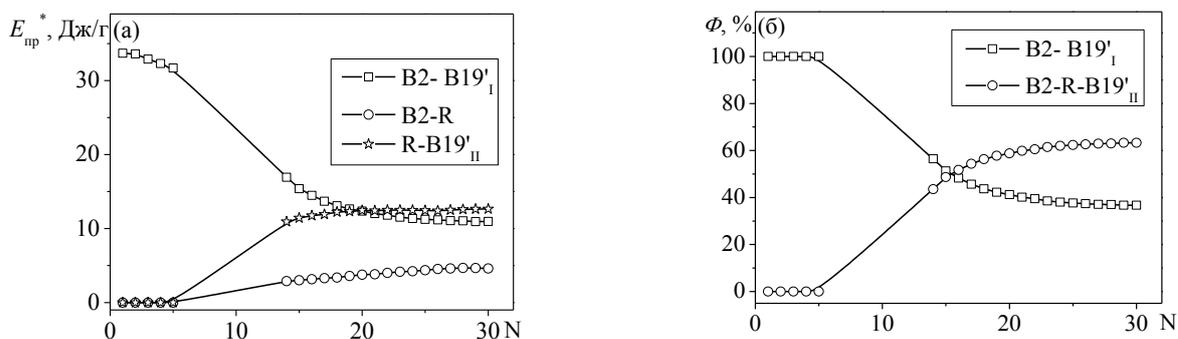


Рисунок 5 – Зависимости теплоты прямых мартенситных переходов $B2 \rightarrow R$, $B2 \rightarrow B19'_I$ и $R \rightarrow B19'_{II}$ (а) и объемной доли сплава TiNi, претерпевающего $B2 \rightarrow R \rightarrow B19'_{II}$ и $B2 \rightarrow B19'_I$ переходы (б), от количества термоциклов. Ошибка измерения Φ не превосходит 5%.

Термоциклирование сплава $Ti_{50}Ni_{50}$ в неполном интервале температур мартенситных превращений показало, что при охлаждении рост мартенситной пластины сопровождается пластической аккомодацией, что приводит к накоплению дефектов, как в превращающихся областях, так и в аустенитных объемах сплава, не испытывающих фазового перехода. Изменение плотности дефектов в «превращающихся объемах» не зависит от объемной доли этих областей и имеет место уже на начальных этапах прямого превращения. Показано, что в превращающихся объемах сплава изменение кинетики мартенситных переходов такое же, как если бы весь объем сплава испытывал мартенситные переходы при термоциклировании в полном интервале температур.

При нагревании в «превращающихся» объемах происходит разупрочнение, что способствует изменению и перераспределению плотности дефектов, и оказывает влияние на изменение температур обратного перехода. Степень разупрочнения зависит от объемной доли сплава, претерпевшего обратное мартенситное превращение, максимальной температуры в цикле и скорости термоциклирования. Сопоставление данных, полученных при термоциклировании сплава $Ti_{50}Ni_{50}$ в интервале температур неполного прямого и обратного переходов позволило сделать заключение о том, что напряжения, которые создаются при охлаждении растущими мартенситными пластинами, инициируют в аустенитной фазе дислокационное скольжение, а в мартенситной фазе – переориентацию мартенситных пластин, что обусловлено различием в пределах дислокационного скольжения в аустенитной фазе и переориентации мартенситных пластин и дислокационного скольжения в мартенситной фазе. Сделано предположение о том, что формирование при термоциклировании областей с высокой и низкой плотностями дефектов обусловлено упрочнением, которое происходит при охлаждении, и разупрочнением, которое имеет место при нагревании. Установлено, что степень структурной неоднородности, которая формируется при термоциклировании сплава $Ti_{50}Ni_{50}$, зависит от того, насколько полно разупрочнение было реализовано при нагревании.

Исследовано влияние процессов упрочнения и разупрочнения, которые формируют структурную неоднородность в материале при термоциклировании, на накопление необратимой деформации и функциональные свойства в сплаве $Ti_{50}Ni_{50}$. Для этого изучали изменение деформации при термоциклировании сплава $Ti_{50}Ni_{50}$ под напряжением 50 и 200 МПа через различную долю прямого и обратного переходов. Уровень напряжений был выбран таким образом, чтобы действующее напряжение

было меньше или больше предела переориентации мартенситных кристаллов, поскольку в [8, 9] отмечено, что это влияет на уровень накопленной необратимой деформации. Полученные данные позволили установить, что величины эффектов памяти формы и интенсивность накопления необратимой деформации при термоциклировании сплава $Ti_{50}Ni_{50}$ под напряжением зависят от доли прямого превращения, реализуемого при охлаждении (Рисунок 6). Чем больший объем материала претерпевает переход в мартенситную фазу при охлаждении под напряжением, тем большая необратимая односторонняя пластическая деформация накапливается в образце.

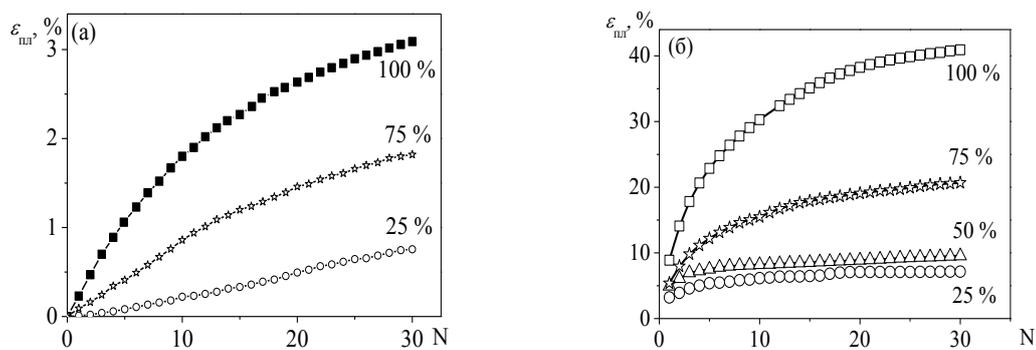


Рисунок 6 – Зависимости суммарной накопленной пластической деформации $\epsilon_{пл}$ от количества циклов, полученные при термоциклировании сплава $Ti_{50}Ni_{50}$ под напряжением 50 МПа (а) и 200 МПа (б) в интервале температур неполного прямого перехода. Доля прямого перехода, реализованного при охлаждении, указана у кривых.

Сравнение данных, представленных на Рисунке 6, показывает, что увеличение действующего напряжения приводит к многократному увеличению накопленной пластической деформации, что хорошо согласуется с данными [8, 9]. Кроме этого, необратимая деформация на завершающем этапе превращения под напряжением 200 МПа, более чем в два раза превышает уровень накопленной пластической деформации в том случае, если только 75 % объема сплава испытало мартенситное превращение (Рисунок 6 б). Очевидно, что процессы, ответственные за накопление необратимой деформации при термоциклировании, зависят как от отношения приложенного напряжения к величине предела переориентации мартенситных кристаллов, так и от доли прямого перехода.

Для того чтобы проанализировать процессы, ответственные за накопление необратимой деформации при термоциклировании, было исследовано изменение электросопротивления, измеренного при температуре $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$, которое указывает на изменение плотности дефектов. На Рисунке 7 представлены зависимости прироста электросопротивления за 30 термоциклов от доли прямого перехода, реализованного при термоциклировании сплава $Ti_{50}Ni_{50}$ через различную долю прямого перехода под различным напряжением. Видно, что относительное изменение электросопротивления, как и пластическая деформация, зависит от доли прямого перехода, реализованного при охлаждении. Вместе с тем, важно отметить, что увеличение напряжения от 0 до 200 МПа не приводит к значительному возрастанию величины $\Delta\rho/\rho$. Приложение нагрузки в 50 МПа приводит к тому, что за 30 полных термоциклов сопротивление возрастает в 1,3 раза по сравнению с тем же количеством циклов без напряжения. Это указывает на то, что плотность дефектов слабо зависит от того, осуществлялось ли термоциклирование без нагрузки или под напряжением. Тогда получается, что примерно одинаковое

изменение плотности дефектов в одном случае приводит к накоплению пластической деформации, если термоциклирование проводили под нагрузкой, а в другом – если теплосмены проводили без напряжения – не вызывает никакого изменения пластической деформации. Различие между двумя сериями экспериментов заключается лишь в том, действовало ли напряжение при термоциклировании или нет.

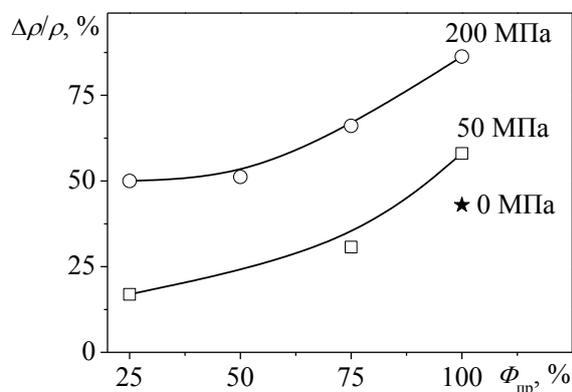


Рисунок 7 – Зависимость изменения $\Delta\rho/\rho$ от доли прямого перехода Φ , реализованного за тридцать термоциклов под напряжением 50 и 200 МПа. Звездочкой отмечено относительное изменение $\Delta\rho/\rho$ за 30 полных термоциклов без напряжения. Электросопротивление измерено при $T = -196$ °С.

В работе этому факту предложено следующее объяснение. При охлаждении без напряжения в сплаве $Ti_{50}Ni_{50}$ возникает 24 кристаллографически эквивалентных варианта В19' мартенсита, при этом объемная доля каждого из вариантов одинакова. Это приводит к тому, что сдвиги, которые происходят в материале при перестройке кристаллической решетки, компенсируют друг друга, и изменение формы не наблюдается. Возникновение каждого из вариантов мартенсита помимо сдвиговой фазовой деформации влечет за собой возникновение пластической деформации, которая инициируется локальными напряжениями, появляющимися вследствие того, что образование мартенситного кристалла сопровождается значительной сдвиговой деформацией. Как показано в [10] пластическая деформация развивается в строго определенных кристаллографических направлениях. Вместе с тем, поскольку объемная доля каждого из вариантов одинакова, то пластические деформации, вызванные появлением различных вариантов, компенсирует друг друга, поэтому при термоциклировании без напряжения плотности дефектов увеличивается, а макроскопической пластической деформации не наблюдается. В том случае, если при охлаждении действует напряжение, то образование различных вариантов мартенсита оказывается неравновероятным и те кристаллы, образование которых сопровождается сдвигом, направление которого совпадает с направлением приложенной силы (назовем их «благоприятно ориентированные» кристаллы), появляются при более высоких температурах, а значит, к моменту завершения мартенситного перехода их доля будет больше доли каждого из остальных вариантов мартенсита [11]. Поскольку объемные доли различных вариантов мартенсита оказываются неодинаковыми, то это приводит, во-первых, к тому, что не компенсируется фазовая деформация, что является причиной проявления эффекта пластичности превращения, а, во-вторых, не компенсируется пластическая деформация, связанная с появлением каждого из кристаллов, поэтому наблюдается макроскопическое изменение пластической деформации в направлении приложенного напряжения.

Таким образом, результаты работы и данные, представленные на Рисунке 7, показали, что причиной появления макроскопической необратимой деформации является то, что при охлаждении под напряжением доля «благоприятно ориентированных» кристаллов мартенсита превосходит долю каждого из остальных вариантов. Отсюда становится понятным почему одно и тоже изменение плотности

дефектов в одном случае не вызывает макроскопической пластической деформации, а в другом, приводит к изменению формы образца. Кроме этого, очевидна зависимость накопленной пластической деформации от доли прямого превращения, поскольку, чем больше материала превратилось из аустенита в мартенсит под напряжением, тем больше доля «благоприятно ориентированных» кристаллов и тем сильнее эта доля превосходит доли остальных вариантов мартенсита, а, следовательно, тем меньше компенсация пластической деформации и тем больше необратимая деформация накапливается при термоциклировании. Если это так, то величина пластической деформации должна пропорционально зависеть от приложенного напряжения. Однако, результаты, представленные на Рисунке 6, показывают, что увеличение напряжения в 4 раза приводит к непропорциональному возрастанию накопленной за 30 циклов пластической деформации почти в 14 раз. Это может означать, что при термоциклировании под напряжением, превышающем предел переориентации мартенситных кристаллов, в сплаве реализуются дополнительные процессы, приводящие к накоплению пластической деформации. Для того чтобы проанализировать эти процессы, на Рисунке 8 представлены изменения пластической деформации, накопленной за 30 циклов, и изменения электросопротивления за те же тридцать циклов.

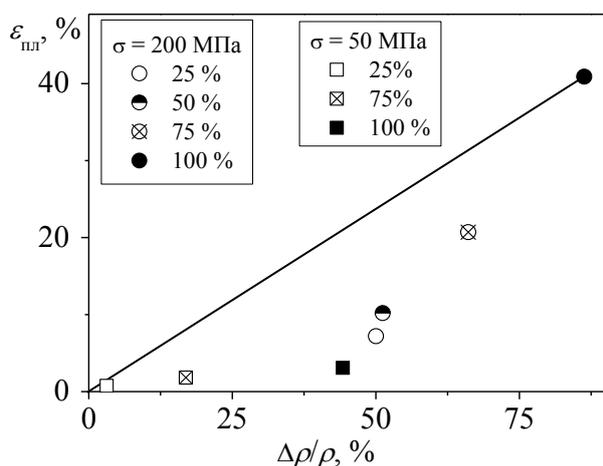


Рисунок 8 – Изменение пластической деформации и изменения удельного электросопротивления за 30 термоциклов под напряжением 50 МПа (квадратики) и 200 МПа (кружочки). Доля прямого превращения, реализуемого при термоциклировании, указана в легенде.

Согласно [12] изменение электросопротивления пропорционально изменению плотности дислокаций, поэтому можно полагать, что на Рисунке 8 представлена зависимость пластической деформации, накопленной за 30 циклов, от изменения плотности дефектов, произошедшего за те же 30 циклов. Если бы все изменение плотности дефектов вносило вклад в изменение пластической деформации, то зависимость должна была бы быть прямо пропорциональной. В работе предположено, что все изменение плотности дефектов дает вклад в накопление пластической деформации в том случае, когда подавляющая часть кристаллов мартенсита имеет благоприятную ориентацию. В исследованном сплаве это имеет место при термоциклировании под напряжением 200 МПа через полный интервал мартенситного перехода, поскольку в этом случае величина фазовой деформации (эффект памяти формы) составляет 9%, что близко к теоретическому ресурсу. На основании этого начало координат соединили с точкой, полученной в этих условиях. Тогда, если экспериментальные точки оказываются на этой линии, то это означает, что все изменение дефектов дает вклад в накопление пластической деформации, т.е. в материале возникают только «благоприятно ориентированные» кристаллы мартенсита. Если точки лежат ниже этой линии, то, следовательно, лишь часть изменения плотности

дислокаций вносит вклад в накопление пластической деформации, следовательно, в сплаве возникают как «благоприятно ориентированные», так и неориентированные кристаллы мартенсита. Чем ближе точка к прямой линии, тем больше доля «благоприятно ориентированных» кристаллов мартенсита. Анализ результатов, представленных на Рисунке 8, показывает, что при охлаждении под напряжением 50 МПа в сплаве на всех этапах прямого перехода возникают как ориентированные, так и неориентированные кристаллы мартенсита, поскольку все точки лежат ниже линии. При термоциклировании под напряжением 200 МПа на начальном этапе прямого перехода возникают как ориентированные, так и не ориентированные кристаллы мартенсита, однако по мере увеличения доли прямого превращения доля ориентированных кристаллов мартенсита возрастает и становится равной 100 % при завершении прямого превращения. Таким образом на начальном этапе прямого перехода под напряжением 200 МПа в сплаве присутствует некоторое количество неориентированных кристаллов, а на завершающем этапе неориентированные кристаллы отсутствуют. Это может быть только в том случае, если в процессе прямого превращения неориентированные мартенситные кристаллы, возникшие на начальном этапе превращения, переориентируются и становятся «благоприятно ориентированными». Следовательно, при прямом превращении происходит переориентация неориентированных кристаллов. Этот процесс имеет место только при охлаждении под напряжением 200 МПа, поскольку для переориентации необходимо, чтобы действующее напряжение было выше предела переориентации мартенситных кристаллов, который для исследуемого сплава составляет 125 МПа. С другой стороны известно, что процесс силовой переориентации мартенситных кристаллов сопровождается более интенсивным процессом накопления пластической деформации [2]. Это означает что, именно процесс переориентации мартенситных кристаллов обеспечивает дополнительное накопление значительной пластической деформации и объясняет, почему при термоциклировании под напряжением, превышающем предел переориентации мартенситных кристаллов, накопление пластической деформации возрастает непропорционально увеличению приложенного напряжения.

Обнаружено, что при обратном переходе в процессе нагревания под напряжением, в сплаве происходит разупрочнение. Этот процесс влияет на процесс накопления необратимой деформации при термоциклировании сплава $Ti_{50}Ni_{50}$ под нагрузкой. Разупрочнение обеспечивает уменьшение предела текучести при нагревании, что облегчает процесс накопления пластической деформации при последующем охлаждении. Увеличение скорости изменения температуры при термоциклировании подавляет процесс разупрочнения и способствует уменьшению накопленной пластической деформации. Установлено, что процессы накопления необратимой деформации и изменения функциональных свойств сплава зависят от изменения плотности дислокаций, происходящего при упрочнении и разупрочнении за один термоцикл.

Таким образом, результаты, представленные во второй главе, показали, что процессы упрочнения и разупрочнения формируют структурную неоднородность сплава при термоциклировании, определяют параметры мартенситных переходов и оказывают влияние на стабильность физических свойства и накопление необратимой пластической деформации. Чем больше в сплаве областей с высокой плотностью дефектов, тем меньше величина необратимой деформации и стабильнее свойства сплава при

термоциклировании. Для того, чтобы этого добиться необходимо подавить процессы разупрочнения, которые имеют место при нагревании.

В третьей главе «Влияние «искусственной» структурной неоднородности на функциональные свойства аморфно-кристаллических сплавов на основе TiNi» представлены результаты исследования структуры, мартенситных превращений и функциональных свойств аморфно-кристаллических сплавов с памятью формы. Для выполнения исследования была разработана специальная методика получения аморфно-кристаллических сплавов на основе TiNi с заданной долей кристаллической фазы. Она основана на зависимости тепла, выделившегося при кристаллизации, от объемной доли кристаллической фазы и заключалась в следующем:

1. Получали калориметрическую кривую при изотермической выдержке полностью аморфного сплава. Определяли время начала ($t_{н.к.}$) и окончания ($t_{о.к.}$) кристаллизации, рассчитывали $\Delta t^{кр} = t_{о.к.} - t_{н.к.}$ и вычисляли $H_{п.к.}$ – теплоту полной кристаллизации, как площадь под калориметрическим пиком.

2. Вычисляли величину теплоты, которая соответствовала бы частичной кристаллизации по формуле $H_{ч.к.} = \Phi_{кр} \cdot H_{п.к.}$, где $\Phi_{кр}$ – доля кристаллической фазы, которую необходимо сформировать в образце, и определяли временной интервал $\Delta t^{кр}_{ч.}$, в течение которого необходимо выдерживать сплав при данной температуре для того, чтобы выделилась необходимая величина $H_{ч.к.}$.

3. Помещали аморфный образец в камеру дифференциального сканирующего калориметра, нагревали до нужной температуры, и проводили выдержку. Длительность выдержки определяли по формуле $t = t_{н.к.} + \Delta t^{кр}_{ч.}$, где $t_{н.к.}$ – время начала кристаллизации. После этого образец охлаждали парами жидкого азота для того чтобы остановить дальнейшую кристаллизацию.

Подобную методику разработали так же и для динамической кристаллизации, в которой в качестве управляющего параметра выступало не время, а температура, до которой нагревали исходно аморфный образец.

Эти методики использовали для получения аморфно-кристаллических образцов сплавов $Ti_{40,7}Hf_{9,5}Ni_{44,8}Cu_5$ и $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$, которые были получены в виде аморфных тонких лент А.В. Шеляковым (НИЯУ МИФИ). На Рисунке 9 представлены изображения структуры полученных образцов (все изображения структуры образцов и картины микродифракции получены методом просвечивающей электронной микроскопии с.н.с Убийвовком Е.В. в междисциплинарном ресурсном центре по направлению «Нанотехнологии» СПбГУ). Дополнительно получали образцы, которые были подвергнуты термообработке после полной кристаллизации, для того чтобы получить полностью кристаллические сплавы с большим размером зерна. Такие образцы обозначали 100 %+О(мин), где в скобках указывали дополнительное время выдержки сверх времени, необходимого для полной кристаллизации сплава.

На Рисунке 9 видно, что в композите сферические кристаллические зерна внедрены в аморфную матрицу. В образцах с небольшой объемной долей кристаллической фазы зерна преимущественно изолированы и не соприкасаются с другими зёрнами. В образцах со значительной долей кристаллической фазы зерна соприкасаются друг с другом и образуют сложные цепочки.

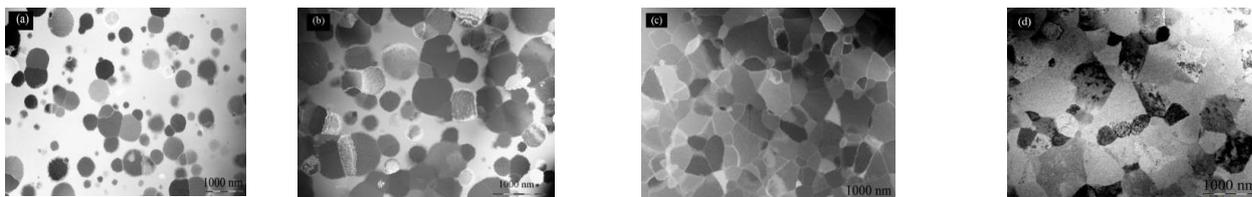


Рисунок 9 – Изображения структуры образцов сплава $Ti_{40,7}Hf_{9,5}Ni_{44,8}Cu_5$ с объемной долей кристаллической фазы 40 % (a), 60 % (b), 100% (c) и 100 %+O(30 мин) (d), полученные в колонне просвечивающего электронного микроскопа в сканирующем режиме при температуре 25 °С.

По изображениям структуры аморфно-кристаллических образцов были определены размеры кристаллических зерен и построено распределение зерен по размерам. Полученные данные показали, что экспериментальные данные хорошо описываются бимодальным логнормальным распределением. Средние размеры зерен варьируются от 180 нм и 400 нм в образце с 15 % кристаллической фазы до 300 нм и 700 нм в полностью кристаллическом образце. С увеличением доли кристаллической фазы средний размер зерен увеличивается, при этом средний размер крупных зерен возрастает быстрее, чем размер малых зерен. Дополнительная выдержка в 30 минут полностью кристаллического образца приводит к росту как крупных, так и малых зерен на 150 нм.

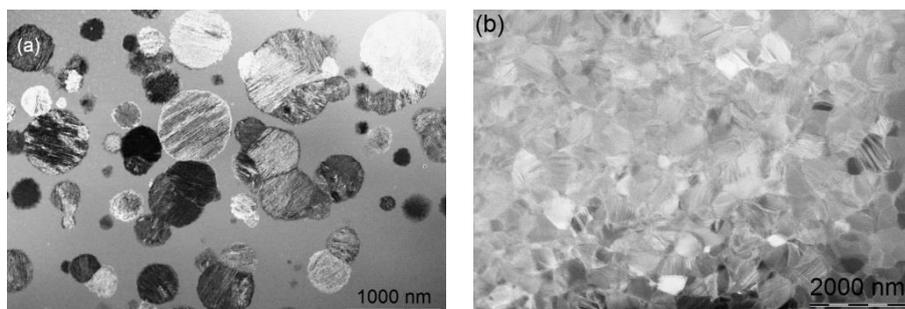


Рисунок 10 – Изображения структуры аморфно кристаллического сплава $Ti_{40,7}Hf_{9,5}Ni_{44,8}Cu_5$ с 40 (a) и 100 % (b) кристаллической фазы, полученные при температуре -150 °С в колонне ПЭМ.

На Рисунке 10 представлены изображения структуры аморфно-кристаллических образцов сплава $Ti_{40,7}Hf_{9,5}Ni_{44,8}Cu_5$ с 40 и 100 % кристаллической фазы, полученные при температуре минус 150 °С в колонне ПЭМ. Видно, что в аморфно-кристаллическом образце в большинстве крупных зерен наблюдается контраст, характерный для мартенситной фазы, следовательно, эти зерна испытали мартенситное превращение при охлаждении. В зернах малого размера контраст не наблюдается, и можно полагать, что превращение в них не реализуется. Пороговый размер зерна, ниже которого мартенситные превращения не реализуется, как это и было обнаружено в [12], зависит от того, соприкасаются ли зерна с другими зернами или они граничат только с аморфной матрицей. На Рисунке 10 а видно, что в изолированных зернах размером меньше 250 – 300 нм контраст не обнаружен, в то время как в зернах того же размера, которые находятся в контакте с другими зернами, контраст обнаружен. Сравнение полученных пороговых значений размера зерен с данными, представленными в [13], показывает, что для изолированных зерен в сплаве $Ti_{40,7}Hf_{9,5}Ni_{44,8}Cu_5$ пороговое значение размера зерна, при котором возможна реализация мартенситного перехода, в 4- 5 раз выше, чем для сплава TiNi. В полностью кристаллическом образце контраст, характерный для мартенситной фазы обнаружен во всех зернах. Важно отметить то, что в зернах присутствует, в основном, одна система двойников, и это не зависит от того, оказываются ли зерна внедренными в аморфную матрицу, как на Рисунке 10 а, или

окружены другими зёрнами, как на Рисунке 10 б. Кроме этого, видно, что двойники характеризуются малой толщиной, что хорошо согласуется с данными [14].

Калориметрические исследования позволили установить, что в сплаве $Ti_{40,7}Hf_{9,5}Ni_{44,8}Cu_5$ пики выделения и поглощения тепла, обусловленные $B2 \leftrightarrow B19'$ переходом, наблюдаются только в том случае, если объемная доля кристаллической фазы составляет 30 % и выше. В сплаве $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$ $B2 \leftrightarrow B19$ мартенситное превращение обнаружено даже в образцах с 15 % кристаллической фазы. Увеличение объемной доли кристаллической фазы приводит к увеличению температур мартенситных переходов, однако в сплаве $Ti_{40,7}Hf_{9,5}Ni_{44,8}Cu_5$ эти изменения намного значительнее, чем в сплаве $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$. Так, при увеличении объемной доли кристаллической фазы от 40 до 100 %, температура M_s в сплаве $Ti_{40,7}Hf_{9,5}Ni_{44,8}Cu_5$ увеличивается от -59 °C до -18 °C, в то время, как в сплаве $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$ от 57 до 65 °C. Установлено, что при последующем отжиге температуры мартенситных переходов продолжают увеличиваться. Можно полагать, что такое изменение параметров мартенситных превращений связано с увеличением среднего размера зерен.

Сравнение влияния объемной доли кристаллической фазы на $B2 \leftrightarrow B19'$ мартенситное превращение в сплаве $Ti_{40,7}Hf_{9,5}Ni_{44,8}Cu_5$ и на $B2 \leftrightarrow B19$ переход в сплаве $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$ показало, что $B2 \leftrightarrow B19'$ превращение оказывается более чувствительным к изменению объемного соотношения между аморфной и кристаллической фазами, а, следовательно, и к увеличению размера зерна, чем $B2 \leftrightarrow B19$ переход. Это связано с тем, что $B2 \leftrightarrow B19'$ превращение сопровождается существенно большей деформацией сдвига, чем $B2 \leftrightarrow B19$ переход. В [14] показано, что величина энергии границ различного типа, под которыми понимаются междвойниковые границы, границы зерна и аустенитно/мартенситные границы, зависит от деформации сдвига, которая сопровождает образование мартенситного кристалла. При $B2 \leftrightarrow B19$ переходе эта деформация меньше почти в 3 – 4 раза, чем при $B2 \leftrightarrow B19'$ переходе, следовательно, энергия границ различного типа, которая определяет параметры мартенситного перехода, также оказывается меньше, поэтому зависимость температур $B2 \leftrightarrow B19$ перехода при изменении размера зерна оказывается слабее, чем для $B2 \leftrightarrow B19'$ превращения.

Обнаружено, что аморфно-кристаллический сплав $Ti_{40,7}Hf_{9,5}Ni_{44,8}Cu_5$ демонстрирует $B2 \leftrightarrow B19'$ мартенситное превращение, которое характеризуется необычными параметрами: узким интервалом прямого перехода, широким интервалом обратного превращения и широким гистерезисом, вычисленным, как разность между A_f и M_s . Установлено, что при охлаждении до температуры начала прямого мартенситного перехода в сплаве наблюдаются предмартенситные явления, которые сопровождаются появлением твидового контраста и диффузных тяжей на дифрактограммах, аномальным изменением электросопротивления и внутреннего трения и накоплением обратимой деформации под нагрузкой. Показано, что все эти изменения вызваны образованием квазистатических деформационных доменов в $B2$ фазе.

Появление деформационных доменов сопровождается сдвигами в аустенитной матрице, поэтому в сплаве появляется «упругая энергия» (под этим термином понимается работа, которую необходимо совершить превращающемуся объему против внутренних напряжений, в частности напряжений, создаваемых деформационными доменами). Это понижает температуры начала прямого мартенситного

перехода. Образование мартенситных кристаллов при более низких температурах также сопровождается накоплением «упругой энергии», поскольку появляющиеся мартенситные кристаллы создают локальные напряжения. Это приводит к тому, что общая упругая энергия, накопленная в сплаве при охлаждении, становится существенно больше, чем, если бы превращение реализовывалось в сплаве, в котором деформационные домены не образуются. Чем больше «упругая энергия», тем ниже температура начала обратного перехода A_s , при этом температура окончания обратного перехода не изменяется [15]. Тогда, дополнительное уменьшение температуры A_s , за счет накопления высокой «упругой энергии» при охлаждении, приведет к тому, что температурный интервал обратного перехода существенно расширится и станет, во-первых, шире интервала прямого перехода, а во-вторых, будет больше, чем температурный интервал этого же перехода, реализуемого в сплавах, в которых не образуются деформационные домены. Кроме этого наличие «упругой энергии», накопленной за счет появления деформационных доменов в предмартенситной области, приводит к тому, что первый мартенситный кристалл будет образовываться при условии наличия «упругой энергии», накопленной за счет образования деформационных доменов. Вместе с тем при нагревании последний кристалл мартенсита будет исчезать в условиях, когда «упругая энергия» равна нулю, поскольку ни доменов, ни мартенситных кристаллов в материале не остается. В этом случае, термодинамические условия возникновения кристаллов при охлаждении оказываются не тождественными условиям исчезновения этих же кристаллов при нагревании и это должно привести к нарушению последовательности появления кристаллов мартенсита при охлаждении и их исчезновению при нагревании. Такое явление было впервые экспериментально обнаружено в настоящей работе при изучении изменения структуры *in situ* при охлаждении и нагревании в колонне просвечивающего электронного микроскопа (Рисунки 11, 12). Были сняты видеофильмы и проведена раскадровка. На Рисунке 11 видно, что прямое мартенситное превращение происходит путем зарождения и роста в узком интервале температур. Мартенситный зародыш возникает на границе между двумя зернами и растет до противоположной границы с другим зерном. Остальные кристаллы мартенсита возникают в первую очередь у границ с другими зернами и в последнюю очередь на границе с аморфной матрицей, что еще раз подтверждает наблюдение, сделанное в [14], о том, что граница между кристаллами является более предпочтительным местом для зарождения мартенситных кристаллов, чем граница между аморфной и кристаллической фазами. На Рисунке 12 видно, что обратное превращение происходит путем обратного перемещения межфазных границ. Следовательно, превращение сохраняет признаки термоупругого перехода, однако нарушается последовательность появления мартенситных кристаллов при охлаждении и их исчезновения при нагревании, что связано, как было показано выше, с вкладом «упругой энергии», обусловленной появлением деформационных доменов в B2 фазе, в энергетический баланс при превращении.

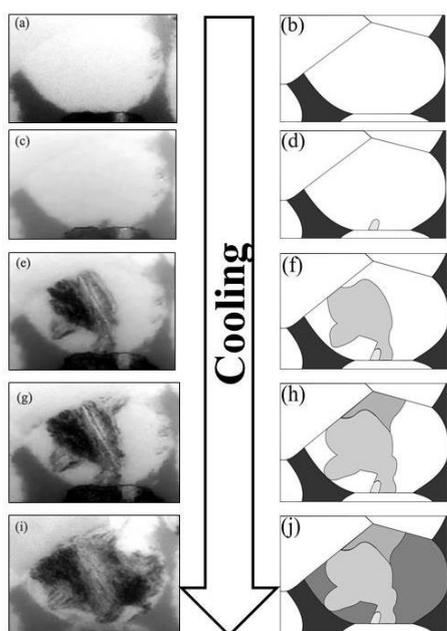


Рисунок 11 – Структура кристаллического зерна в образце с 85 % кристаллической фазы сплава $Ti_{40.7}Hf_{9.5}Ni_{44.8}Cu_5$ при охлаждении при температурах $T = -79\text{ }^{\circ}C$ (a, b), $T = -79.5\text{ }^{\circ}C$ (c, d), $T = -80\text{ }^{\circ}C$ (e, f), $T = -82\text{ }^{\circ}C$ (g, h), $T = -90\text{ }^{\circ}C$ (i, j). a, c, e, g, i – кадры видеосъемки, проведенной в колонне электронного микроскопа; b, d, f, h, j – рисунки, сделанные в графическом редакторе.

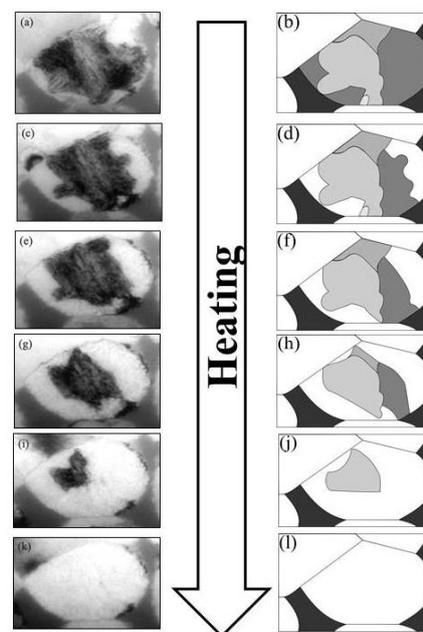


Рисунок 12 – Структура кристаллического зерна в образце с 85 % кристаллической фазы сплава $Ti_{40.7}Hf_{9.5}Ni_{44.8}Cu_5$ при нагревании при температурах $T = -18\text{ }^{\circ}C$ (a, b), $T = -8\text{ }^{\circ}C$ (c, d), $T = -2\text{ }^{\circ}C$ (e, f), $T = +3\text{ }^{\circ}C$ (g, h), $T = +7\text{ }^{\circ}C$ (i, j), $T = +8\text{ }^{\circ}C$ (k, l). a, c, e, g, i, k – кадры видеосъемки, проведенной в колонне электронного микроскопа; b, d, f, h, j, l – рисунки, сделанные в графическом редакторе.

Обнаружено, что при изотермической выдержке прямое мартенситное превращение реализуется в изотермических условиях при температурах, превышающих температуру прямого мартенситного перехода. Показано, что доля материала, перешедшего в мартенсит в изотермических условиях, зависит от того, насколько температура выдержки превышает температуру начала прямого мартенситного перехода и от длительности выдержки (Рисунок 13). Установлено, что в изотермических условиях до 70 % объема сплава способно превратиться в мартенситную B19' фазу. Сделано заключение о том, что «упругая энергия», обусловленная появлением деформационных доменов, может релаксировать, что меняет термодинамическое равновесие энергий и обеспечивает появление мартенситных кристаллов при постоянной температуре.

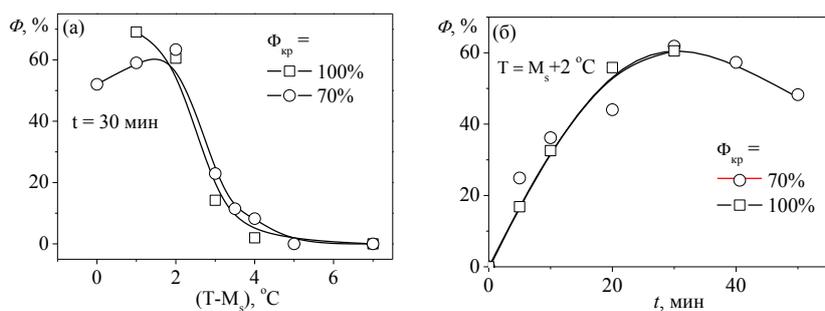


Рисунок 13 – Зависимости доли сплава, претерпевшего прямое мартенситное превращение в изотермических условиях, от того, насколько температура выдержки превышала температуру M_s (a) и от длительности выдержки (б), полученные в сплаве $Ti_{40.7}Hf_{9.5}Ni_{44.8}Cu_5$

Таким образом, параметры мартенситного перехода в аморфно-кристаллических сплавах на основе TiNi определяются параметрами искусственной структурной неоднородности (объемной долей кристаллической фазы и размером зерна). Управляя параметрами кристаллической фазы за счет условий кристаллизации и соотношения границ различного типа можно контролировать параметры мартенситных переходов, а, следовательно, и функциональные свойства таких объектов.

Исследованы эффекты псевдоупругости, памяти формы и обратимой памяти формы в аморфно-кристаллических тонких лентах сплавов $Ti_{40,7}Hf_{9,5}Ni_{44,8}Cu_5$ и $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$ с различной долей кристаллической фазы. Показано, что параметры эффекта псевдоупругости определяются объемной долей кристаллической фазы и размером зерна, а также «упругой энергией», создаваемой границами различного типа (кристалл/кристалл, аморф/кристалл, междвойниковыми и аустенитно-мартенситными). Чем меньше сдвиговая деформация, сопровождающая появление мартенситных кристаллов, и больше радиус зерна, тем меньше влияние «упругой энергии», создаваемой границами различного типа, на параметры мартенситных переходов и на возможность появления в зернах монодоменированного мартенсита, который вызывает накопление обратимой деформации при нагрузке, тем меньше напряжения, необходимые для инициирования мартенситного превращения под нагрузкой и тем больше величина эффекта псевдоупругости.

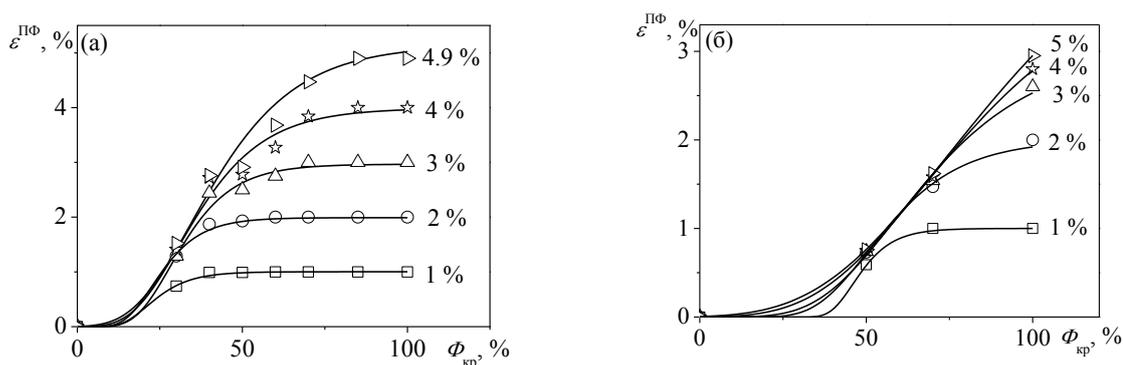


Рисунок 14 – Зависимости величины эффекта памяти формы от объемной доли кристаллической фазы, вычисленные при различных значениях остаточной деформации, полученные в аморфно-кристаллических образцах сплавов $Ti_{40,7}Hf_{9,5}Ni_{44,8}Cu_5$ (а) и $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$ (б). Величина остаточной деформации указана у соответствующей кривой.

Установлено, что аморфно-кристаллические сплавы $Ti_{40,7}Hf_{9,5}Ni_{44,8}Cu_5$ и $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$ демонстрируют эффект памяти формы. Величина обратимой деформации зависит от типа мартенситного перехода, реализуемого в сплаве и объемной доли кристаллической фазы. В сплаве $Ti_{40,7}Hf_{9,5}Ni_{44,8}Cu_5$, претерпевающим $B2 \leftrightarrow B19'$ мартенситное превращение, максимальная величина эффекта памяти формы равна 5,5 %, а в сплаве $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$, испытывающем $B2 \leftrightarrow B19$ переход, максимальная величина эффекта памяти формы составляет 3 %. Зависимость величины эффекта памяти формы от объемной доли кристаллической фазы может быть описана сигмоидальной зависимостью, параметры которой линейно зависят от величины остаточной деформации (Рисунок 14).

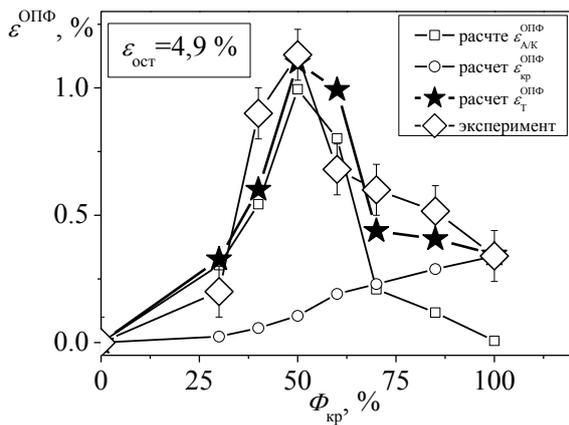


Рисунок 15 – Зависимости расчетных параметров $\epsilon_{АК}^{ОПФ}$ – величины ЭОПФ, инициированного напряжениями, возникшими на аморфно-кристаллических границах; $\epsilon_{кр}^{ОПФ}$ величины ЭОПФ, инициированного напряжениями, возникшими дефектах кристаллического строения и $\epsilon_{Т}^{ОПФ}$ – суммарного теоретического значения ЭОПФ; $\epsilon_{эксп}^{ОПФ}$ – экспериментального значения ЭОПФ, определенного для остаточной деформации равной 4,9%, от объемной доли кристаллической фазы в сплаве $Ti_{40,7}Hf_{9,5}Ni_{44,8}Cu_5$.

Обнаружено, что сосуществование аморфной и кристаллической фаз является необходимым условием для проявления эффекта обратимой памяти формы в аморфно – кристаллических образцах сплава $Ti_{40,7}Hf_{9,5}Ni_{44,8}Cu_5$. Вследствие несовместности деформации на границах между аморфной и кристаллической фазами, возникают высокие ориентированные напряжения, которые обеспечивают проявление эффекта обратимой памяти формы. Величина этих напряжений в несколько раз превышает напряжения, возникающие на дефектах кристаллической решетки. Показано, что в аморфно-кристаллических образцах сплава $Ti_{40,7}Hf_{9,5}Ni_{44,8}Cu_5$ эффект обратимой памяти формы определяется двумя механизмами – возникновением ориентированных напряжений на аморфно-кристаллических границах и на дефектах кристаллической структуры. В работе представлены формулы для расчета величины эффекта обратимой памяти формы, которые учитывают действия обоих механизмов, что позволяет рассчитать зависимость $\epsilon^{ОПФ}$ от доли кристаллической фазы и получить хорошее совпадение расчетных и экспериментальных значений (Рисунок 15). На Рисунке видно, что вклад первого механизма – формирования ориентированных напряжений на аморфно-кристаллических границах оказывается более существенным, чем вклад второго механизма – формирования ориентированных напряжений на дефектах кристаллической решетки, что и определяет тот факт, что в аморфно-кристаллическом образце с 50 % кристаллической фазы величина эффекта обратимой памяти формы в 3 раза выше, чем в полностью кристаллическом образце.

Таким образом результаты, представленные в третьей главе, показали, что параметры мартенситных переходов и функциональные свойства определяются характеристиками структурной неоднородности (объемной долей кристаллической фазы и размером зерна) и напряжениями, создаваемыми границами различного типа. Варьируя эти параметры можно направленно менять свойства аморфно-кристаллического сплава с эффектом памяти формы и получать материалы, демонстрирующие при прочих равных условиях лучшие функциональные свойства, чем крупнокристаллические сплавы с эффектом памяти формы.

В четвертой главе «Термодинамический баланс энергий при мартенситных превращениях в структурно неоднородных сплавах на основе TiNi» рассмотрено уравнение термодинамического баланса при термоупругих мартенситных переходах, которое выведено на основе первого и второго законов термодинамики в [16]. Показано, что «упругая энергия» с точки зрения строгого термодинамического подхода является работой, совершаемой превращающимся объемом против

локальных внутренних напряжений, которые могут быть обусловлены различными источниками: растущей мартенситной пластиной, дефектами кристаллического строения, деформационными доменами, присутствием границ различных типов (кристалл/кристалл, кристалл/аморф, междвойниковых, межфазных). Показано, что все энергетические вклады в уравнение термодинамического баланса могут быть выражены через температуры мартенситных переходов и скачок энтропии при фазовом превращении. Предложено для удобства расчета разделить «упругую энергию» на отдельные составляющие по источникам локальных внутренних напряжений. Предложены формулы для расчета «упругой энергии», обусловленной наличием в сплаве деформационных доменов.

Рассмотрены основные способы расчета энтропии при мартенситном переходе, основанные на понятии «энтропийного аргумента» [17] и через соотношение типа Клаузиуса – Клапейрона [16, 18]. Предложен простой способ расчета скачка энтропии при мартенситном переходе, основанный на зависимости величины тепла, выделяющегося при прямом мартенситном переходе, от вкладов термодинамических параметров, входящих в уравнение термодинамического баланса с одной стороны и на зависимости термодинамических параметров от температур мартенситного перехода и скачка энтропии – с другой. Показано, что для вычисления скачка энтропии при мартенситном переходе необходимо измерить величину тепла, выделяющегося при прямом мартенситном переходе, и разделить эту величину на температуру окончания прямого мартенситного перехода.

Для верификации предложенного метода определения скачка энтропии при мартенситном переходе, величина $\Delta S^{A \rightarrow M}$ была рассчитана для B2 \rightarrow B19' перехода, реализуемого в сплаве Ti₅₀Ni₅₀, тремя различными способами: по методу Ортина – Планеса [17], в котором использовано понятие «энтропийного аргумента», через уравнение типа Клаузиуса – Клапейрона [16, 18] и по формуле $\Delta S^{A \rightarrow M} = Q_M/M_f$, предложенной в данной работе. Показано, что значение $\Delta S^{A \rightarrow M}$ не зависит от метода вычисления и составляет $-0,105 \pm 0.001$ Дж/(г·К). На основании этого сделан вывод о том, что для вычисления скачка энтропии при мартенситном переходе может быть с высокой точностью использован любой из трех методов, при этом нет необходимости учитывать различие в теплоемкостях аустенитной и мартенситной фаз и определять фазовую деформацию по разгрузке при псевдоупругом восстановлении деформации. Поскольку метод вычисления ΔS , предложенный в данной работе, является наиболее простым, то, следовательно, он может быть успешно использован для расчета $\Delta S^{A \rightarrow M}$ и термодинамических параметров, определяющих параметры мартенситных переходов.

Предложенный подход для вычисления скачка энтропии при мартенситном переходе использован для расчета скрытой теплоты перехода, различных вкладов «упругой энергии» и «диссипативной энергии», определяющих характеристики мартенситных переходов в сплавах с памятью формы с неоднородной структурой. Проведены расчеты изменения термодинамических параметров для B2 \rightarrow B19' мартенситного превращения при изменении концентрации никеля в шихте, используемой для приготовления пористых сплавов на основе TiNi методом СВС и при отжиге пористых сплавов; при термоциклировании эквиатомного сплава Ti₅₀Ni₅₀ через температурный интервал фазовых переходов; и в аморфно-кристаллических образцах сплава Ti_{40,7}Hf_{9,5}Ni_{44,8}Cu₅ с различной долей кристаллической фазы.

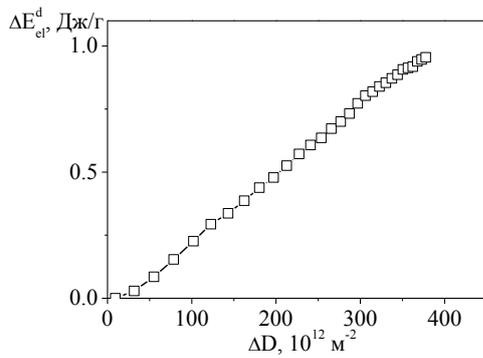


Рисунок 16 – Зависимость «упругой энергии» ΔE_{el}^d , обусловленной изменением плотности дефектов, от изменения плотности дефектов, рассчитанная для $B2 \rightarrow B19'$ мартенситного перехода в сплаве $Ti_{50}Ni_{50}$.

Расчет изменения характеристик $B2 \rightarrow B19'$ мартенситного превращения при термоциклировании сплава $Ti_{50}Ni_{50}$ показал, что при термоциклировании в сплаве возникает «упругая энергия», связанная с увеличением плотности дислокаций. Установлена прямо-пропорциональная связь между величиной «упругой энергии» ΔE_{el}^d , обусловленной напряжениями, создаваемыми дефектами, и изменением плотности дислокаций (Рисунок 16). Это подтверждает вывод о том, что уменьшение температур мартенситных переходов при термоциклировании происходит вследствие увеличения плотности дефектов кристаллической структуры за счет увеличения «упругой энергии» ΔE_{el}^d в сплаве.

Для расчета энергетических вкладов в уравнение термодинамического баланса для $B2 \rightarrow B19'$ мартенситного перехода в аморфно-кристаллических образцах сплава $Ti_{40,7}Hf_{9,5}Ni_{44,8}Cu_5$ была получена формула, позволяющая вычислить изменение «упругой энергии», обусловленное наличием локальных внутренних напряжений, инициированных появлением квазистатических деформационных доменов при температурах, предшествующих прямому мартенситному переходу:

$$\Delta E_{el}^{дл} = ((A_f - A_s) - (M_s - M_f)) \cdot \Delta S^{A \rightarrow M}.$$

Рассчитано смещение температуры M_s , которое происходит вследствие появления деформационных доменов. Получены формулы для расчета «диссипативной энергии» $\Delta Q'$, определяющей гистерезис фазового перехода, и «упругой энергии» ΔE_{el}^s , обусловленной напряжениями, создаваемыми границами различных типов, с учетом смещения температуры M_s , вызванного появлением квазистатических деформационных доменов:

$$\Delta Q' = \frac{1}{2}(A_f - M_s) \cdot \Delta S^{A \rightarrow M} - \frac{1}{2} \Delta E_{el}^{дл}$$

$$\Delta E_{el}^s = T_0^0 \cdot \Delta S^{A \rightarrow M} - \frac{1}{2}(A_f + M_s) \cdot \Delta S^{A \rightarrow M} - \frac{1}{2} \Delta E_{el}^{дл},$$

где T_0^0 – температура термодинамического равновесия в исходном (условно нулевом) состоянии, равная 316 К.

Показано, что необычная кинетика $B2 \leftrightarrow B19'$ мартенситного перехода в сплаве $Ti_{40,7}Hf_{9,5}Ni_{44,8}Cu_5$, а именно, широкий температурный интервал обратного перехода и большое значение $(A_f - M_s)$, определяются возникновением «упругой энергии» $\Delta E_{el}^{дл}$, связанной с появлением квазистатических деформационных доменов в $B2$ фазе при температурах, предшествующих температурам прямого перехода. Установлено, что изменение температур мартенситных переходов при увеличении объемной

доли кристаллической фазы определяется уменьшением «упругой энергии» ΔE_{el}^s , обусловленной наличием границ различного типа, и «упругой энергии» $\Delta E_{el}^{ДД}$, связанной с появлением квазистатических деформационных доменов (Рисунок 17).

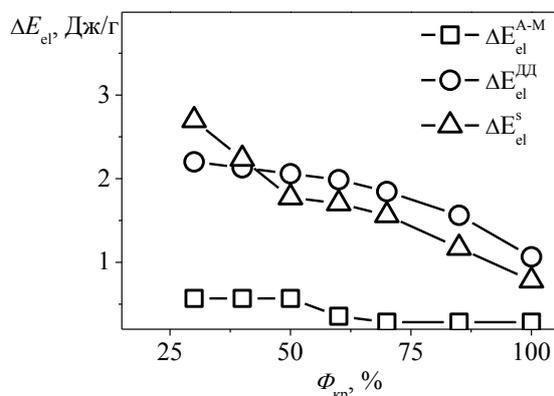


Рисунок 17 – Зависимости вкладов «упругой энергии» $\Delta E_{el}^{ДД}$, $\Delta E_{el}^{A \rightarrow M}$ и ΔE_{el}^s от доли кристаллической фазы в сплаве $Ti_{40,7}Hf_{9,5}Ni_{44,8}Cu_5$, подвергнутом контролируемой кристаллизации при температуре 470 °С.

На основе уравнения термодинамического баланса при мартенситном переходе, с учетом различных составляющих «упругой энергии», обусловленной наличием в структурно-неоднородных сплавах на основе TiNi локальных напряжений, инициированных различными источниками, рассчитана величина тепла, которая должна выделиться при мартенситном переходе $Q^T(N)$ по следующим формулам:

✓ для пористых сплавов, полученных методом СВС, в которых фаза TiNi содержит области с различной концентрацией никеля

$$Q^T(C_{Ni}) = q(C_{Ni}) - \Delta E_{el}^{A \rightarrow M}(C_{Ni}) - \Delta Q'(C_{Ni})$$

✓ для сплава, в котором плотность дефектов меняется при термоциклировании через температурный интервал мартенситных переходов

$$Q^T(N) = q - \Delta E_{el}^{A \rightarrow M}(N) - \Delta E_{el}^d(M) - \Delta Q'(N)$$

✓ для аморфно-кристаллических сплавов с различной объемной долей кристаллической фазы

$$Q^T(\Phi_{кр}) = q - \Delta E_{el}^{A \rightarrow M}(\Phi_{кр}) - \Delta E_{el}^{ДД}(\Phi_{кр}) - \Delta E_{el}^s(\Phi_{кр}) - \Delta Q'(\Phi_{кр}).$$

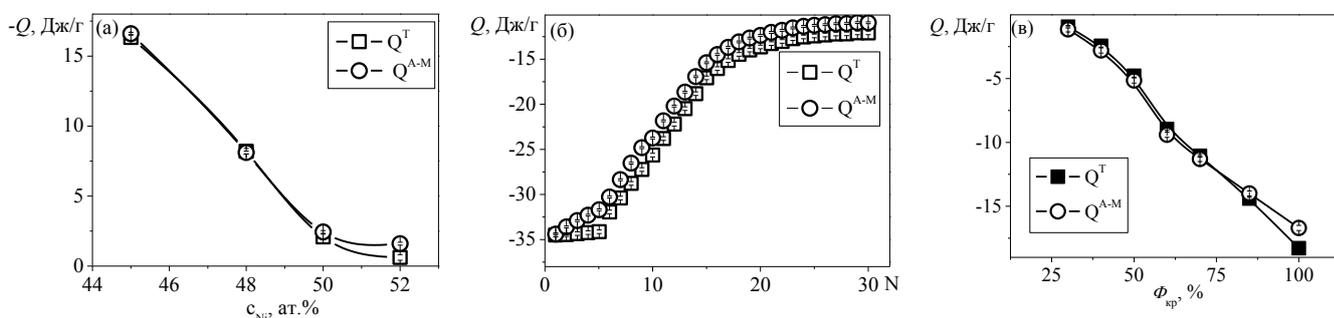


Рисунок 18 – Зависимости величины Q^T , рассчитанной по формулам на основе уравнения термодинамического баланса для мартенситного перехода, и величины $Q^{A \rightarrow M}$, экспериментально определенной, как площадь под калориметрическим пиком выделения тепла, от концентрации никеля в порошковой шихте (а), номера термоцикла (б) и доли кристаллической фазы в аморфно-кристаллических образцах сплава $Ti_{40,7}Hf_{9,5}Ni_{44,8}Cu_5$.

Установлено, что расчетное значение величины теплового эффекта Q^T хорошо совпадает с экспериментальным значением $Q^{A \rightarrow M}$ для сплавов с различным типом структурной неоднородности (Рисунок 18) Это подтверждает правильность подхода, используемого для расчета энергетических вкладов в уравнение термодинамического баланса и скачка энтропии при мартенситном переходе.

На основе проведенных расчетов показано, что скрытая теплота перехода q и величина тепла $Q^{A \rightarrow M}$, выделяющегося при прямом мартенситном переходе, являются разными величинами и по изменению $Q^{A \rightarrow M}$ нельзя судить об изменении параметра q . Поскольку эти величины не являются тождественными, то использование уравнения типа Клаузиуса – Клапейрона, в котором вместо значения q используют величину тепла $Q^{A \rightarrow M}$, является неправомерным.

Таким образом в четвертой главе выполнен термодинамический анализ мартенситных переходов, реализованных в структурно неоднородных сплавах с памятью формы. Предложен простой способ вычисления скачка энтропии при мартенситном переходе. Представлены формулы, позволяющие рассчитать вклады в «упругую энергию», обусловленные появлением напряжений за счет различных источников (дислокаций, мартенситных пластин, деформационных доменов, границ различного типа). Проведен расчет изменения энергетических вкладов в уравнение термодинамического баланса при мартенситном переходе и показано, что изменение параметров мартенситных переходов в структурно неоднородных сплавах определяется вкладами «упругой энергии», обусловленными появлением напряжений, инициированных структурной неоднородностью.

Заключение:

В настоящей работе предложена классификация структурно неоднородных сплавов с эффектом памяти формы. Она является достаточно общей и охватывает все структурно неоднородные сплавы с эффектом памяти формы, которые насчитывают много десятков композиций. Они отличаются как химическим составом, так и фазовым составом, микроструктурой, типом мартенситного перехода, технологиями получения и т.д. Все эти факторы определяют физические, механические и функциональные свойства каждого из материалов. В качестве представителей каждой группы в работе выбраны три сплава на основе TiNi и изучены мартенситные превращения и эффекты памяти формы в пористых сплавах на основе TiNi, полученных методом СВС, эквиатомном сплаве TiNi, подвергнутом термоциклированию, и аморфно-кристаллических образцах сплава $Ti_{40,7}Hf_{9,5}Ni_{44,8}Cu_5$ с различной долей кристаллической фазы.

На основе полученных данных в настоящей работе сформулированы положения об определяющей роли внутренних напряжений и расслоения по химическому составу в формировании функциональных свойств сплавов. В связи с этим важно подчеркнуть, что эти положения могут быть распространены на весь спектр структурно неоднородных сплавов с эффектом памяти формы независимо от их состава и строения. Естественно полагать, что в разных материалах существуют различные источники внутренних напряжений и имеются различные причины неоднородного распределения химических элементов. Однако установленные в настоящей работе основные закономерности влияния этих факторов на мартенситные превращения и функциональные свойства структурно неоднородных материалов имеют

достаточно общий характер и могут быть справедливы для любых сплавов с эффектом памяти формы с данным типом структурной неоднородности.

Выполненный в работе анализ особенностей термодинамики мартенситных переходов в структурно неоднородных сплавах с эффектом памяти формы применим к любым материалам с памятью формы безотносительно к строению их кристаллической решетки и характеру мартенситных переходов. В результате исследований показано, что влияние структурной неоднородности материала на мартенситные превращения может быть учтено путем введения дополнительного члена в уравнение энергетического баланса при фазовом переходе, называемого «упругой энергией». Способ определения и вычисления этого члена не зависит от источников внутренних напряжений, порождающих дополнительную «упругую энергию» и может быть использован для любых структурно неоднородных сплавов с памятью формы.

По результатам работы можно сделать следующие выводы:

1. Разработаны новые экспериментальные методики получения аморфно-кристаллических образцов сплавов с памятью формы с заданной объемной долей кристаллической фазы и методика определения объемных долей фазы TiNi с различной концентрацией никеля в структурно – неоднородных сплавах с эффектом памяти формы.

2. Предложена классификация структурно-неоднородных сплавов с эффектом памяти формы и определены структура, параметры мартенситных превращений и функциональные свойства в гетерогенных материалах. Установлены способы контроля структурной неоднородности различного типа и взаимосвязь между структурной неоднородностью и изменением свойств сплавов с эффектом памяти формы. Показано, что в материалах с «врожденной» структурной неоднородностью функциональные свойства и параметры мартенситных переходов определяются объемными долями фазы TiNi с различной концентрацией никеля и концентрацией никеля в этих областях. Обнаружено, что в сплавах с «приобретенной» и «искусственной» неоднородностями характеристики мартенситных переходов и эффекты памяти формы определяются напряжениями, создаваемыми структурной неоднородностью.

3. Впервые показано, что накопление необратимой деформации в сплаве TiNi при термоциклировании под напряжением обусловлено тем, что доля «благоприятно ориентированных» кристаллов мартенсита, появление которых сопровождается сдвигом, со-направленным с действующей нагрузкой, превышает долю каждого из остальных вариантов мартенсита. Это приводит к тому, что пластические деформации, обусловленные появлением мартенситных кристаллов с различной ориентацией, не компенсируют друг друга и происходит накопление пластической деформации в направлении приложенной нагрузки. Установлено, что при термоциклировании под напряжением, превышающим предел переориентации мартенситных кристаллов, увеличение доли «благоприятно ориентированных» кристаллов мартенсита происходит за счет появления этих кристаллов непосредственно из аустенитной фазы и за счет переориентации неориентированных кристаллов,

возникших на начальном этапе прямого перехода, что сопровождается интенсивным накоплением необратимой деформации.

4. Впервые обнаружено разупрочнение при обратном превращении в сплаве TiNi. Показано, что разупрочнение влияет на температуры мартенситных переходов и изменение необратимой деформации при термоциклировании. Установлено, что степень разупрочнения зависит от максимальной температуры в цикле и скорости изменения температуры при нагревании и влияет на изменение параметров мартенситных превращений, функциональные свойства и накопление необратимой деформации при термоциклировании.

5. Впервые обнаружено, что мартенситное превращение B2 → B19' в аморфно-кристаллическом сплаве $Ti_{40,7}Hf_{9,5}Ni_{44,8}Cu_5$ характеризуется необычными параметрами: низкими температурами прямого перехода, широким температурным интервалом обратного перехода, большой величиной «гистерезиса» $A_f - M_s$, нарушением последовательности появления и исчезновения кристаллов мартенсита при охлаждении и нагревании, возможностью реализации прямого перехода в изотермическом режиме. Показано, что необычные характеристики фазового перехода связаны с тем, что при охлаждении прямому мартенситному превращению предшествует образование деформационных доменов в B2 фазе, что приводит к появлению «упругой энергии», которая изменяет термодинамический баланс энергий и тем самым оказывает влияние на параметры мартенситных превращений.

6. Предложен новый способ вычисления скачка энтропии при мартенситном превращении, основанный на зависимости величины тепла, выделяющегося при прямом мартенситном переходе, от термодинамических вкладов, входящих в уравнение термодинамического баланса, с одной стороны, и на зависимости этих вкладов от температур мартенситного перехода и скачка энтропии, с другой стороны. Показано, что значение ΔS может быть вычислено, как отношение тепла Q_M , выделившегося при прямом переходе, к температуре окончания прямого перехода M_f .

Основные результаты работы представлены в следующих публикациях:

1. Беляев, С. П. Мартенситные превращения и эффект памяти формы в частично кристаллизованном сплаве $Ti_{40,7}Hf_{9,5}Ni_{44,8}Cu_5$, / С. П. Беляев, Н. Н. Реснина, А. В. Шеляков, // Журнал функциональных материалов, – 2007. – №4. – С.-151-155.
2. Resnina, N. Martensitic transformations in amorphous-crystalline Ti-Ni-Cu and Ti-Hf-Ni-Cu thin ribbons / N.Resnina, S. Belyaev, A. Shelyakov //EPJ ST. – 2008. – V.158. – N.1. – P.21 – 26.
3. Беляев, С.П. Мартенситные превращения и эффекты памяти формы в аморфно-кристаллических тонких лентах сплавов на основе TiNi / С.П. Беляев, Н.Н. Реснина // Перспективные технологии и методы контроля. – Витебск: УО «ВГТУ», 2009. – С. 267-291
4. Resnina, N. Multi-stage martensitic transformations induced by repeated thermal cycling of equiatomic TiNi alloy / N. Resnina, S. Belyaev //Journal of Alloys and Compounds. – 2009. – V.486. – P.304 – 308.
5. Беляев, С.П. Особенности деформационного упрочнения сплава TiNi в области температур термоупругого мартенситного превращения / С.П. Беляев, А.Е. Волков, Н.Н. Реснина // ПЖТФ. – 2010. – Т.36. – С. 18 – 22.
6. Беляев, С.П. Влияние отжига на структуру, мартенситные переходы и механические свойства пористого сплава TiNi, полученного методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза / С.П. Беляев, Н.Н. Реснина, А.В. Воронков, И.Ю. Остапов // Вестник Тамбовского Университета. Серия: Естественные и технические науки. – 2010. – Т.15. – Вып. 3. – С. 1148 – 1151.
7. Реснина, Н.Н. Влияние химического состава и температуры предварительного нагрева смеси порошков Ti + Ni на свойства пористых сплавов TiNi, полученных методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза / Н.Н. Реснина, С.П. Беляев, А.В. Кривошеев, А.В. Воронков // Вестник

Тамбовского Университета. Серия: Естественные и технические науки. – 2010. – Т.15. – Вып. 3. – С. 1156 – 1159

8. Belyaev, S. Peculiarities of mechanical behaviour of porous TiNi alloy, prepared by self-propagating high-temperature synthesis / S. Belyaev, N. Resnina, A. Voronkov, A. Krivosheev, I. Ostapov // *Materials Science and Engineering A*. – 2010. – V.527. – P. 6364 – 6367.

9. Belyaev, S.P. The structure and functional properties of Ti₂NiCu alloy rapidly quenched ribbons with different fractions of crystalline phase / S.P. Belyaev [и др.] // *Physics Procedia*. – 2010. – V. 10. – P. 39 – 43.

10. Resnina, N. Martensitic transformation and mechanical behavior of porous Ti-50.0 at % Ni alloy, fabricated by self-propagating high temperature synthesis at different temperature / N. Resnina [и др.] // *Physics Procedia*. – 2010. – V. 10. – P. 11 – 16.

11. Belyaev, S. Mechanical and functional properties of amorphous-crystalline thin ribbons of Ti₅₀Ni₂₅Cu₂₅ and Ti_{40.7}Hf_{9.5}Ni_{44.8}Cu₅ shape memory alloys / S. Belyaev, N. Resnina, V. Slesarenko // *Smart Materials and Structures*. – 2011. – V. 20. – P. 082003 (6pp)

12. Беляев, С.П. Механические и функциональные свойства аморфно-кристаллических лент сплава Ti_{40.7}Hf_{9.5}Ni_{44.8}Cu₅ / С.П. Беляев, Н.Н. Реснина, В.Ю. Слесаренко, А.В. Шеляков // *Перспективные материалы*. – 2011. – № 3. – P. 78 – 83.

13. Беляев, С.П. Структура и функциональные свойства быстрозакаленных лент сплава Ti₂NiCu с разной долей кристаллической фазы / С.П. Беляев [и др.] // *Известия Российской академии наук. Серия физическая*. – 2011. – Т. 75. – № 8. – С. 1138-1142.

14. Belyaev, S. Peculiarities of residual strain accumulation during thermal cycling of TiNi alloy / S. Belyaev, N. Resnina, A. Sibirev // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2012. – V. 542. – P. 37 – 42.

15. Resnina, N. Influence of annealing on martensitic transformations in porous TiNi-based alloys produced by self-propagating high-temperature synthesis / N. Resnina, S. Belyaev // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2013. – V. 577S. – P. S159 – S163.

16. Belayev, S. Stability of mechanical behavior and work performance in TiNi-based alloys during thermal cycling / S. Belayev, N. Resnina // *International Journal of Materials Research (formerly: Zeitschrift fuer Metallkunde)*. – 2013. – V. 104. – P. 11 – 17.

17. Sibirev, A. Unusual multistage martensitic transformation in TiNi shape memory alloy after thermal cycling / A. Sibirev, S. Belyaev, N. Resnina // *Materials Science Forum*. – 2013. – V. 738-739. – P. 372 – 376.

18. Resnina, N. Influence of chemical composition and pre-heating temperature on the structure and martensitic transformation in porous TiNi-based shape memory alloys, produced by self-propagating high-temperature synthesis / N. Resnina, S. Belayev, A. Voronkov // *Intermetallics*. – 2013. – V. 32. – P. 81 – 89.

19. Сибирев, А.В. Накопление необратимой деформации при многократных теплосменах в никелиде титана: эксперимент и расчёт / А.В. Сибирев [и др.] // *Вестник Тамбовского Университета. Серия: Естественные и Технические Науки*. – 2013. – Т.18. – С. 2031 – 2032.

20. Belyaev, S. Variation in kinetics of martensitic transformation during partial thermal cycling of the TiNi alloy / S. Belyaev, N. Resnina, A. Sibirev, I. Lomakin // *Thermochimica Acta*. – 2014. – V. 582. – P. 46 – 52.

21. Belyaev, S.P. Amorphous-crystalline Ti₂NiCu alloy rapidly quenched ribbons annealed by DSC and electric pulses / S.P. Belyaev [и др.] // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2014. – V. 586. – P. S222 – S224.

22. Belyaev, S. Accumulation of residual strain in TiNi alloy during thermal cycling / S. Belyaev, N. Resnina, A. Sibirev // *Journal of Materials Engineering and Performance*. – 2014. – V. 23. – P. 2339 – 2342.

23. Resnina, N. Influence of crystalline phase volume fraction on the two-way shape memory effect in amorphous-crystalline Ti_{40.7}Hf_{9.5}Ni_{44.8}Cu₅ alloy / N. Resnina, S. Belyaev, V. Slesarenko, A. Shelyakov // *Materials Science and Engineering A*. – 2015. – V. 627. – P. 65 – 71.

24. Resnina, N. Entropy change in the B2 - B190 martensitic transformation in TiNi alloy / N. Resnina, S. Belyaev // *Thermochimica Acta*. – 2015. – V. 602. – P. 30 – 35.

25. Resnina, N. Pseudoelasticity effect in amorphous – crystalline Ti_{40.7}Hf_{9.5}Ni_{44.8}Cu₅ shape memory alloy / N. Resnina, S. Belyaev, A. Shelyakov // *Smart Materials and Structures*. – 2015. – V. 24. – P. 045013 (8pp).

26. Resnina, N. TiNi Shape Memory Foams, Produced by Self-Propagating High-Temperature Synthesis / N. Resnina, S. Belyaev, A. Voronkov // “Shape memory alloys: properties, technologies, opportunities” Eds. N. Resnina, V. Rubanik Trans Tech Publications 2015. – P. 499 – 531.

В других источниках

27. Реснина Н.Н. Особенности термоупругих мартенситных превращений в сплаве Ti_{40.7}Hf_{9.5}Ni_{44.8}Cu₅ / Н.Н. Реснина [и др.] // *Материалы конференции «Сплавы с эффектом памяти формы: свойства, технологии, перспективы»* 26 – 30 мая 2014 года, Витебск, Беларусь. – Витебск: УО «ВГТУ», 2014. – С. 7 – 9.

28. Беляев, С.П. Изменение деформации при термоциклировании сплава TiNi / С.П. Беляев, Н.Н. Реснина, А.В. Сибирев, А.Е. Волков // Материалы конференции «Сплавы с эффектом памяти формы: свойства, технологии, перспективы» 26 – 30 мая 2014 года, Витебск, Беларусь. – Витебск: УО «ВГТУ», 2014. – С. 27 – 29.
29. Беляев, С.П. Механическое поведение пористого сплава Ti – 45.0 ат.% Ni при сжатии / С.П. Беляев, Н.Н. Реснина, А.Г. Грачева, А.В. Воронков // Материалы конференции «Сплавы с эффектом памяти формы: свойства, технологии, перспективы» 26 – 30 мая 2014 года, Витебск, Беларусь. – Витебск: УО «ВГТУ», 2014. – С. 125 – 127.
30. Реснина, Н.Н. Определение энтропии термоупругого мартенситного превращения / Н.Н. Реснина, С.П. Беляев // Сборник тезисов научно-технического семинара «Бернштейновские чтения по термомеханической обработке металлических материалов» Москва, 28-30 октября 2014г. –М: НИТУ «МИСиС», 2014. – С. 80 – 81.
31. Беляев, С.П. Расчет накопления необратимой деформации сплава TiNi при термоциклировании в неполном температурном интервале прямого мартенситного превращения / С.П. Беляев, Н.Н. Реснина, А.В. Сибирев, А.Е. Волков // Сборник тезисов научно-технического семинара «Бернштейновские чтения по термомеханической обработке металлических материалов» Москва, 28-30 октября 2014г. –М: НИТУ «МИСиС», 2014. – С. 90 – 91.
32. Беляев, С.П. Влияние режима термоциклирования на накопление необратимой деформации в сплаве никелида титана / С.П. Беляев, Н.Н. Реснина, А.В. Сибирев // Сборник материалов XX Петербургский чтений по проблемам прочности Санкт-Петербург, 14 – 16 апреля 2012г. – Санкт-Петербург: Из-во. Санкт-Петербургский государственный университет, 2012. – Ч.1. – С.191 – 193.
33. Беляев, С.П. Влияние изохронного отжига на кинетику мартенситных превращений и механические свойства пористого сплава Ti-48ат.%Ni, полученного методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза / С.П. Беляев, А.В. Воронков, В.Ф. Мозгунов, Н.Н. Реснина // Сборник материалов 50-го международного симпозиума «Актуальные проблемы прочности» Витебск, Белоруссия, 27 сентября – 1 октября 2010 г. – Витебск: Из-во ВГТУ, 2010. – Ч. 1. – С.99 – 101.
34. Беляев, С.П. Эффекты памяти формы и механические свойства аморфно-кристаллических тонких лент сплавов Ti-Ni-Cu, Ti-Hf-Ni-Cu / С.П. Беляев, Н.Н. Реснина, В.Ю. Слесаренко, А.В. Шеляков // Сборник материалов 50-го международного симпозиума «Актуальные проблемы прочности» Витебск, Белоруссия 27 сентября – 1 октября 2010 г. – Витебск: Из-во ВГТУ, 2010. – Ч. 1. – С.133 – 135.
35. Беляев, С.П. Механическое поведение и функциональные свойства аморфно-кристаллического сплава Ti50Ni25Cu25 / С.П. Беляев, Н.Н. Реснина, А.В. Шеляков, В.Ю. Слесаренко // Сборник трудов IV Международной школы «Физическое материаловедение» Тольятти 14-18 сентября 2009г. – Тольятти: Из-во. ТГУ, 2009. – С. 94 – 96.
36. Беляев, С.П. Мартенситные превращения и механические свойства быстрозакаленной ленты сплава Ti₅₀Ni₂₅Cu₂₅, находящегося в различных структурных состояниях / С.П. Беляев, Н.Н. Реснина, А.В. Шеляков, Р.Ф. Коноплева, Ф. Шайбер // Материалы XLVII Международной конференции «Актуальные проблемы прочности», Нижний Новгород, 1-5 июля 2008г. – Нижний Новгород: Из-во НГУ, 2008. – Ч. 1. – С. 283 – 285.
37. Беляев, С.П. Особенности мартенситных превращений в сплаве Ti₅₀Ni₂₅Cu₂₅, полученном закалкой из расплава / С.П. Беляев, Н.Н. Реснина, А.В. Шеляков // Материалы XLVII Международной конференции «Актуальные проблемы прочности», Нижний Новгород, 1-5 июля 2008г. – Нижний Новгород: Из-во НГУ, 2008. – Ч. 1. – С. 277 – 280.
38. Беляев, С.П. Влияние напряжения на R → B19' мартенситное превращение в монокристалле Ti – 50.8 ат.% Ni / С.П. Беляев, Н.Н. Реснина, М.А. Ермолаева // Материалы XLVI Международной конференции «Актуальные проблемы прочности», Витебск, Беларусь, 15-17 октября 2007. – Витебск: Из-во ВГТУ, 2007. – Ч. 1. – С. 299 – 301.

Список цитируемой литературы:

1. Otsuka, K. Physical metallurgy of Ti-Ni based shape memory alloys / K. Otsuka, X. Ren // Progress in materials science. – 2005. – V.50. – P. 511-678.
2. Хачин, В.Н. Никелид титана: структура и свойства / В.Н. Хачин, В.Г. Пушин, В.В. Кондратьев. – М.: Наука, 1992. – 160с.
3. Influence of Ni on martensitic phase transformations in NiTi shape memory alloys / J. Frenzel [и др.] // Acta Materialia. – 2010. – V. 58. – P. 3444-3458.
4. Медицинские материалы и имплантаты с памятью формы: в 14 томах / под ред. В.Э. Гюнтера. – Томск: Изд-во МИЦ, 2011. – Т.1. –534 с.

5. Наблюдение гетерогенного зарождения мартенсита в никелиде титана / В.И. Зельдович, Хомская И.В., Фролова Н.Ю., Сбитнева Г.А. // Труды XXXVIII Международного семинара «Актуальные проблемы прочности», г. Санкт-Петербург, 24-27 сентября 2001 г. – Санкт-Петербург. – 2001. – Ч.1. – С. 63 – 67.
6. Miyazaki, S. Effect of thermal cycling on the transformation temperatures of TiNi alloys / S. Miyazaki, Y. Igo, K. Otsuka // *Acta Metallurgica*. – 1986. – V.34. – P. 2045 –2051.
7. Effects of thermal cycling on microstructure and properties in Nitinol / A.R. Pelton, G.H. Huang, P. Moine, R. Sinclair // *Materials Science and Engineering A*. – 2012. – V.532. – P. 130–138.
8. Furuya, Y. Thermal cyclic deformation and degradation of shape memory effect in Ti-Ni alloy / Y. Furuya, Y. C. Park // *Nondestr. Test. Eval.* – 1992. – V.8-9. – P. 541 – 554.
9. Raj, S.V. Low temperature creep of hot-extruded near-stoichiometric NiTi shape memory alloy part II: Effect of thermal cycling / S.V. Raj, R.D. Noebe // *Materials Science and Engineering A*. – 2013. – V.581. – P. 154 – 163.
10. On the multiplication of dislocations during martensitic transformations in NiTi shape memory alloys / T. Simon [и др.] // *Acta Materialia*. – 2010. – V.58. – P. 1850–1860.
11. Лихачев, В.А. Эффекты памяти формы. Проблемы и перспективы / В.А. Лихачев // *Известия Высших Учебных заведений. Физика*. – 1985. – Т.27. – Вып.5. – С. 21 – 40.
12. Basinski, Z. S. The electrical resistivity of dislocations / Z. S. Basinski, J. S. Dugdale, A. Howie // *Philosophical Magazine*. – 1963. – V.8. – P. 1989 – 1997.
13. Waitz, T Martensitic transformation of NiTi nanocrystals embedded in an amorphous matrix / T. Waitz, H. P. Karnthaler // *Acta Materialia*. – 2004. – V. 52. – P. 5461 – 5469.
14. Waitz, T. Size effects on the martensitic phase transformation of NiTi nanograins / T. Waitz [и др.] // *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*. – 2007. – V.55. – P. 419 – 444.
15. Salzbrenner, R.J. On the thermodynamics of thermoelastic martensitic transformations / R.J. Salzbrenner, M. Cohen // *Acta Metallurgica*. – 1979. – V.27. – P. 739 – 748.
16. Wollants, P. Thermally- and stress-induced thermoelastic martensitic transformations in the reference frame of the equilibrium thermodynamics / P. Wollants, J.R. Roos, L. Delaey // *Progress in Materials Science*. – 1993. – V.37. – P. 227 – 288.
17. Ortin, J. Thermodynamics of thermoelastic martensitic transformations / J. Ortin, A. Planes // *Acta Metallurgica*. – 1987. – V.37. – P. 1433 – 144
18. McCormick, P.G. Thermodynamic analysis of the martensitic transformation in NiTi – II Effect of transformation cycling / P.G. McCormick, Y. Liu // *Acta Metallurgica et Materialia*. – 1994. – V.42. – P. 2407 – 2413.