

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение

Высшего образования

«Московский авиационный институт

(национальный исследовательский университет)»

Кафедра «Материаловедение и технология обработки материалов»

Выпускная квалификационная работа магистра на тему
«Исследование процессов ползучести в сплаве на основе никелида
титана»

Студент: Виноградов Р.Е.

Группа: Т10-222М-16

Научный руководитель: Гусев Д.Е.

Москва, 2018

Реферат

ВКРМ 96 стр., 41 рис., 7 табл., 66 источников.

ВКРМ состоит из введения, 3 частей, выводов и списка использованной литературы.

Исследование процессов ползучести в сплаве на основе никелида титана

Объектом исследования является сплав на основе никелида титана, влияние режимов термической обработки и ползучести на структуру и свойства материала.

В процессе работы исследовались образцы, которые подвергались испытаниям на ползучесть при различных температурах, металлографическому и рентгеноструктурному фазовому анализу

Исследованы процессы кратковременной ползучести в сплаве Ti-55,7 масс. % Ni. Проволочные образцы после предварительного отжига при температурах 450 ÷ 700°C были подвергнуты деформации кручением под действием постоянной нагрузки в воздушной атмосфере при температурах 450 ÷ 550 °C. Показано влияние параметров структуры (размера зерна и наличия дисперсных частиц Ti₃Ni₄) на механизмы и скорость ползучести. Установлено, что одним из основных механизмов ползучести является скольжение по границам зерен.

Кроме того, в работе представлены исследования низкотемпературной ползучести сплава Ti-55,7 масс. % Ni, которая происходит за счет деформации мартенсита.

Ключевые слова: никелид титана, ползучесть, деформация, термообработка, структура, скольжение, диффузия.

Содержание

Введение.....	5
1. Механизмы ползучести в сплавах на основе никелида титана.....	7
1.1 Механизмы ползучести в металлах и сплавах.....	7
1.1.1 Описание процесса ползучести.....	7
1.1.2 Дислокационные модели ползучести.....	10
1.1.3 Диффузионная ползучесть.....	18
1.2 Структура и свойства сплавов на основе никелида титана.....	25
1.2.1. Фазовые превращения в никелиде титана.....	25
1.2.3 Влияние технологии обработки на структуру и свойства сплавов на основе никелида титана.....	32
1.3 Исследование ползучести в сплавах на основе никелида титана.....	41
2. Объекты и методы исследования.....	46
2.1. Объекты исследования.....	46
2.2. Методы исследования	47
3. Изучение механизмов ползучести в сплавах на основе никелида титана.....	55
3.1 Влияние условий испытаний на высокотемпературную ползучесть при испытаниях на кручение образцов из никелида титана.....	55
3.2 Влияние термической обработки на свойства при высокотемпературной ползучести.....	59
3.3 Влияние температурного воздействия при испытаниях на ползучесть на свойства ЭЗФ.....	68
3.4 Влияние содержание никеля на механизмы высокотемпературной ползучести и характеристики ЭЗФ.....	75
3.5 Низкотемпературная ползучесть в сплавах на основе никелида титана.....	80
Выводы.....	87
Список литературы.....	89

Введение

В настоящее время материалы, обладающие эффектом запоминания формы (ЭЗФ) и сверхупругостью (СУ) находят все более широкое применение в машиностроении, приборостроении и других областях промышленности. Наиболее широко применяются сплавы на основе никелида титана, которые обладают высоким комплексом функциональных и механических свойств и хорошей коррозионной стойкостью. Технология производства изделий из этих сплавов состоит из выплавки слитков, их переработки горячей деформацией в полуфабрикат (пруток, проволоку, и др), придания формы изделию механической обработкой и/или пластической деформацией, а также включает термическую обработку для обеспечения требуемых характеристик ЭЗФ и СУ. Каждый из этих этапов последовательно оказывает влияние на формирование конечной структуры сплавов и функциональные свойства готового изделия. Сложность влияния химического состава сплава, режимов температурного и деформационного воздействия на структуру материала и свойства эффекта запоминания формы (температуры начала и конца восстановления формы, восстанавливаемую при ЭЗФ и СУ деформацию, реактивные напряжения и др.) сильно затрудняет обеспечение регламентированного уровня функциональных свойств изделия.

Многие конструкции работают в условиях постоянной ползучести – деформации под действием постоянно приложенной нагрузки, однако изучение ползучести для этого сплава не получило широкого изучения в литературе.

Кроме того, достаточно остро стоит вопрос влияния температурных режимов на структуру и свойства сплава, т.к. от них напрямую зависят характеристики эффекта запоминания формы и сверхупругости, то есть, иными словами, долгая выдержка при больших температурах испытания может привести к тому, что материал не будет справляться со своей

исходной задачей, однако знание структурных изменений протекающих при высокотемпературной ползучести может позволить применять эти механизмы в качестве возможной технологии формоизменения заготовок и изделий из никелида титана, что является важной задачей при производстве ввиду того, что изготовление изделий из сплава порой бывает технологически сложным и экономически невыгодным. Именно из-за этого изучение механизмов ползучести в сплаве на основе никелида титана является актуальной проблемой. Поэтому настоящая работа посвящена исследованию влияния структуры и условий испытаний на процессы ползучести в сплаве на основе никелида титана.

1. Механизмы ползучести в сплавах на основе никелида титана

1.1 Механизмы ползучести в металлах и сплавах

1.1.1 Описание процесса ползучести

Ползучесть - медленная непрерывная пластическая деформация твёрдого тела под воздействием постоянной нагрузки или механического напряжения. Ей подвержены все твердые тела, как кристаллические, так и аморфные. Во многих металлах ползучесть обнаруживается лишь при высоких температурах, в то время как, в цветных металлах (свинец, медь и др.) может проявляться и при комнатных температурах. Наиболее заметен процесс ползучести в бетоне, грунтах, полимерах. Как показывают исследования, деформации ползучести могут быть весьма существенными и катастрофически влиять на работу конструкции: известно множество случаев разрушения котельных труб под постоянным давлением из-за ползучести материала. Доказано, что в результате ползучести бетона напряжения в арматуре железобетонных конструкций могут увеличиться в 2-2,5 раза, а перемещения в 3-4 раза[1]. Накопление деформаций ползучести в лопатках и дисках турбин порой может привести к уменьшению зазора между концами лопаток и кожухом двигателя, что приводит к заклиниванию и поломке лопаток[2]. В иных случаях чрезмерное удлинение детали в условиях ползучести приводит к уменьшению поперечного сечения и разрушению детали при напряжениях, гораздо меньших, чем те, которые она может выдержать при обычном статическом нагружении без длительной выдержки под нагрузкой. Поэтому учет фактора ползучести имеет существенное значение для правильной работы конструкций при действии внешних сил.

Для объяснения механизма ползучести необходимо различать стадии процесса. Как правило [3], процесс характеризуется тремя стадиями. Типичная кривая ползучести представлен на рис 1.1. Где ϵ_0 – это мгновенная

деформация, участок I – фаза неустановившейся ползучести, II – фаза установившейся ползучести, характеризуется постоянной скоростью ползучести, III – ускоренная ползучесть, которая заканчивается разрушением образца.

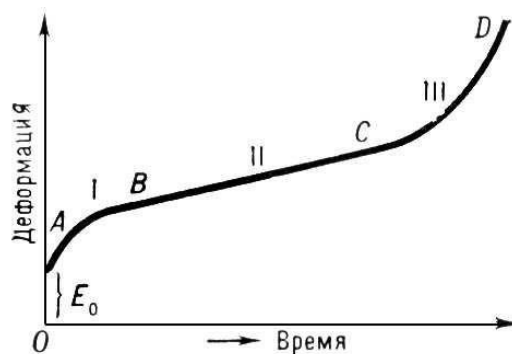


Рис 1.1. График ползучести

Характер хода кривой зависит от множества факторов, таких как, вид материала, температура, тип и величина нагрузки. Возможны случаи, когда вторая стадия практически отсутствует, лишь в области перегиба присутствует небольшой участок, который можно в приближении считать прямолинейным. Такой характер хода кривой бывает при высоком уровне напряжений (рис 1.2 а).

Возможен и другой случай, когда скорость ползучести практически сразу становится постоянной и сохраняет это значение в течение долгого времени. Такой вид кривой характерен для длительных испытаний сталей (рис 1.2 б) [3].

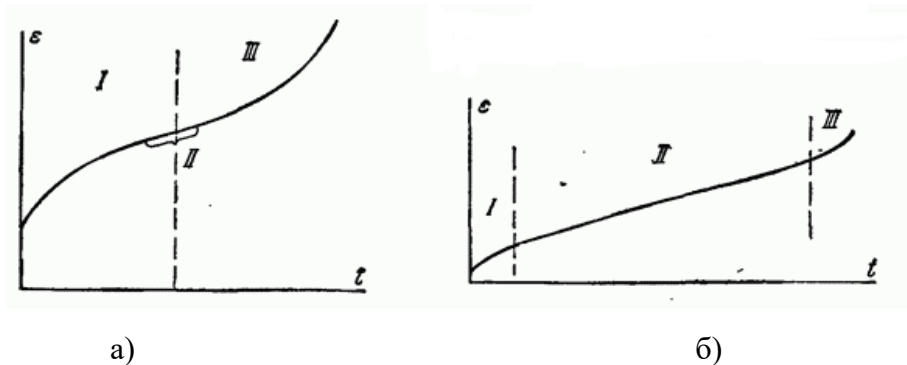


Рис 1.2. а) Кривая без фазы установившейся ползучести б) Кривая ползучести с постоянной скоростью деформации

Испытания на ползучесть проводятся в течение некоторого времени, которое, как правило, меньше времени срока службы изделия, в виду невозможности проведения в лабораторных условиях столь долгих испытаний. Поэтому важное значение имеет экстраполяция результатов испытаний, то есть возможность предсказать поведение материала во время более краткосрочных испытаний. Этот вопрос невозможно решить для всех материалов и условий одинаково, разными авторами предлагались формулы, которые могут описать только тот или иной случай, но какого-то универсального решения найти не удалось. Самый простой случай экстраполяции данных возможен, когда кривая имеет вид, представленный на рис 1.2 б). Суть метода заключается в том, что начальным участком кривой пренебрегают и считают, что деформация протекает с постоянной скоростью v (σ). Таким образом:

$$\varepsilon = v(\sigma)t \quad (1.1)$$

Длительность испытаний должна быть достаточной, чтобы четко определить прямолинейный участок и угол наклона. Скорость установившейся ползучести от напряжения при постоянной температуре хорошо изучена и чаще всего применяются следующие формулы:

$$v(\sigma) = A\sigma^n \quad (1.2)$$

$$v(\sigma) = k \exp \frac{\sigma}{\sigma_0} \quad (1.3)$$

$$v(\sigma) = ksh \frac{\sigma}{s} \quad (1.4)$$

Где A, n, k, s – константы при данной температуре. Формулы (1.3) и (1.4) дают результаты, которые практически совпадают при больших значениях напряжений, однако формулу (1.3) нельзя применять при малых уровнях напряжений, т.к. она дает конечную скорость при $\sigma=0$, что невозможно.

Для сравнительной величины сопротивления материала вводится так называемый предел ползучести – величина, определяемая как напряжение, при котором за данное время τ достигается деформация ε . Как правило, деформация принимается за 1%, а время зависит от изделия и его назначения.

Чтобы определить предел ползучести проводят несколько испытаний с различной величиной напряжений. В тех случаях, когда продолжительность испытания не меньше заданного τ , то предел ползучести находится непосредственно по кривым. Когда же испытания не столь продолжительны, кривые используют для нахождения постоянных величин по одной из формул или же просто строят график зависимости $v(\sigma)$, и по этому графику находят:

$$v(\sigma) = \frac{\varepsilon}{\tau} \quad (1.5)$$

То есть, считается, что скорость деформации одинакова в течение всего времени испытаний.

1.1.2 Дислокационные модели ползучести

Существует две элементарные модели дислокационной ползучести. В первом случае препятствия на пути движения дислокации соизмеримы по размерам с ядром дислокации и преодолеваются благодаря тепловому возбуждению в сочетании с приложенным напряжением. Во втором эти препятствия имеют слишком большие размеры, и их нельзя преодолеть с помощью теплового возбуждения, однако они могут раствориться при процессе возврата, который контролируется диффузией.

Основная проблема этого типа ползучести заключается в том, что необходимо выразить уравнение Орована через параметры процессов, которые зависят от температуры. Среднюю скорость дислокаций можно записать следующим образом:

$$\bar{v} = \Delta L / (t_g + t_0) \quad (1.6)$$

Где ΔL – расстояние, на которое смещается дислокация после преодоления препятствия, t_g – время скольжения, t_0 - время, которое затрачивается на преодоление препятствия (предполагается, что деформация, которая необходимо для его преодоления мала и ей можно пренебречь)

Остановимся более подробно на первом случае, когда размер препятствий равен размеру ядру дислокаций. Когда зерно деформировано касательными напряжениями τ большинство дислокаций оказывается остановленными препятствиями, то для их активации достаточно немного увеличить напряжение. Имеются подавленные источники Франка-Рида, для которых критическое напряжение немногим больше действующего.

Из-за того атомы будут находиться в постоянном тепловом движении, линии дислокаций никогда не будут находиться в состоянии покоя, выгибаясь то в меньшую, то в большую сторону. Из-за этого возможны случаи, когда два участка, находящиеся рядом, примут форму, изображенную пунктирной линией и обозначенную буквой а. Затем соприкасающиеся участки дислокаций уничтожат друг друга, оставшиеся объединяться и займут положение б.

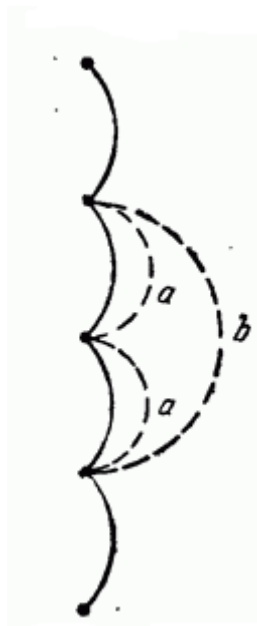


Рис 1.3. Изменение положения линий дислокаций

Другими словами, внедренные выделения не являются непреодолимым препятствием, за период времени дислокация так или иначе пройдет через него частично или полностью. Энергия, которая необходима для этого, называется энергией активации [3]. Первыми будут двигаться дислокации с низкой энергией активации, для дислокаций с высоким значением энергии активации вероятность того, что энергии теплового движения атомов хватит для продвижения атомов, намного ниже. Каждое перемещение дислокаций вызывает пластическую деформацию, скорость которой будет уменьшаться со временем. Процесс продолжается до тех пор, пока не исчезнут все дислокации с низкой энергией активации.

Во втором же случае, препятствия слишком широки, однако под действием термоактивируемых процессов они могут исчезнуть. Такая ситуация возникает, когда препятствия создаются другими дислокациями (барьеры, которые образованы дислокациями, блокирующими друг друга).

Эти препятствия могут растворяться под действием взаимной аннигиляции дислокаций. В итоге скорость освобождения дислокаций будет определяться кинетическим законом Аррениуса.

Но следует помнить, что эти процессы можно назвать условно термоактивируемыми, т.к. термоактивация относится к миграции вакансий, но не к движению дислокаций. Энергия активации в данном случае не будет зависеть от напряжения. В этом случае, процесс ползучести контролируется возвратом, которая описывается степенным законом ползучести.

Кроме взаимного поглощения краевых дислокаций путем переползания поперечное скольжение винтовых дислокаций друг по отношению к другу, также приводит к исчезновению препятствий. Из-за этого эти процессы можно называть процессами возврата, однако в этом случае энергия активации будет зависеть от напряжения.

Существуют такие интервалы температур и напряжений, в которых процесс, два процесса будут протекать одновременно. Если скорость ползучести действительно активируется процессами теплового возбуждения, связанными со скольжением, то энергия активации будет зависеть от напряжения. Исходя из уравнения Орована, уравнение скорости ползучести будет иметь вид:

$$\dot{\varepsilon} = \dot{\varepsilon}_0 \left(\frac{\sigma}{\mu}\right)^2 \exp\left[-\frac{Q(\sigma)}{RT}\right] \quad (1.7)$$

1.1.2.1 Ползучесть, вызванная термоактивируемым движением дислокаций

Первичная перетяжка на расщепленной винтовой дислокации может разделиться на две. Малая область между ними может уйти в плоскость поперечного скольжения, но после достижения критического размера расти из-за приложенного напряжения, после чего она потеряет устойчивость в плоскости поперечного скольжения, которое протекает на III стадии ползучести – стадии параболического упрочнения. Этот процесс следует за линейным упрочнением, протекающим на второй стадии, которое заметно на

диаграммах напряжение-деформация для ГЦК металлов [4] и галогенидов щелочных металлов [5].

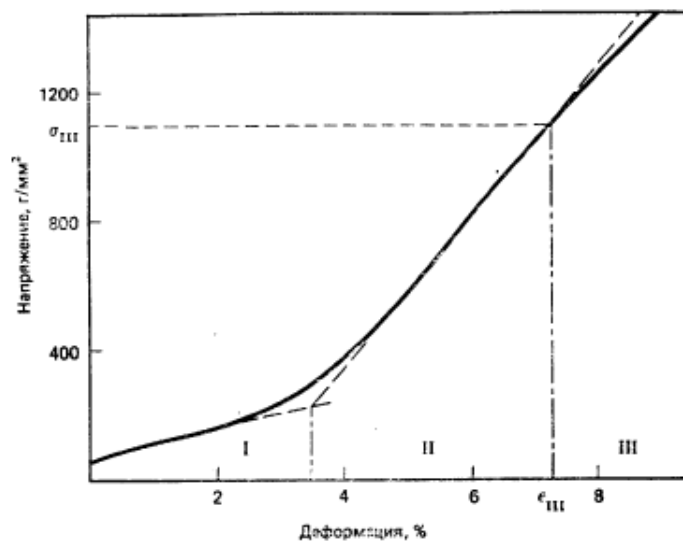


Рис. 1.4 Кривая напряжение-деформация для монокристаллов NaCl. Стадия I – легкое скольжение, II стадия – линейное упрочнение, III стадия – поперечное скольжение.

[5]

Винтовые дислокации скапливаются перед сидячими барьерами Ломера-Коттрелла и подвергаются поперечному скольжению на плоскости {111}, а в ряде случаев и {110} или {100} [6].

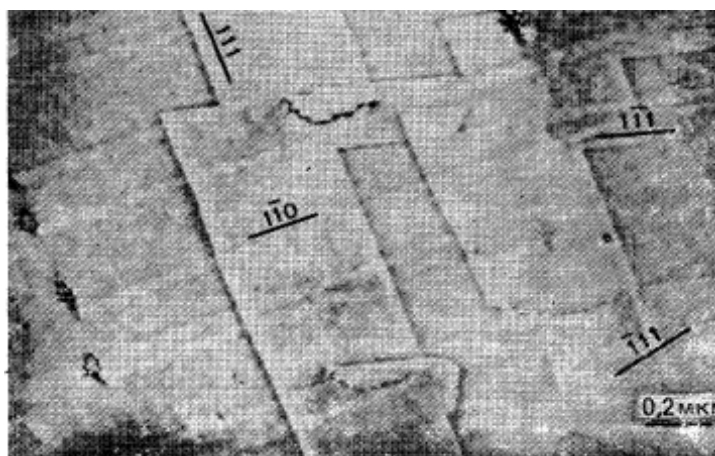


Рис. 1.5 Поперечное скольжение в алюминии. Следы скольжения в фольге, деформированной при 520⁰ С. [7]

Узлы дислокаций, возникающие при их пересечении, достаточно прочны, по этой причине на их разрушение необходимо большее количество энергии, чем то, которое в обычных условиях обеспечивает тепловое возбуждение. По этой причине скорость ползучести будет зависеть от других процессов, которые менее энергозатратны. Возможны случаи, когда ползучесть не происходит без разрушения узлов, что возможно только при высоких значениях температуры и напряжений.

Скольжение дислокаций, которое контролируется процессом преодоления барьеров Пайерлса, изучено с помощью экспериментов с постоянной скоростью деформации, которые проводились в металлах с ОЦК решеткой при низких температурах. Макроскопический предел упругости отвечает напряжению, которое не зависит от температуры, при котором происходит движение винтовых дислокаций. [8] Предложены две интерпретации изменения этого предела упругости в зависимости от температуры: механизм двойных изломов [9] и модели строения ядра [10], которое размыто на нескольких потенциальных плоскостях вблизи оси дислокации. [11] Дефекты упаковки не позволяют протекать скольжению во всех плоскостях. В следствии этого, дислокации будут блокированы, пока высокое напряжение и тепловое возбуждению не приведут к тому, что произойдет локальное стягивание и образуется двойной излом [12]. Иными словами, процесс можно описать как поперечное скольжение, которое ограничивается расстоянием до следующей потенциальной ямы. Затем процесс повторяется, начинаясь на этой же или другой плоскости.

В ОЦК металлах данный механизм более эффективен при низких температурах, но в ГПУ решетке он возможен и при высоких температурах.

При высоких температурах призматическое скольжение в ГПУ решетке будет определяться поперечным скольжением винтовых дислокаций в базисной плоскости. Фридель [13] и Эскейг [12] изучили это явление так же, как и для металлов с ОЦК решеткой:

- если ширина расщепленной дислокации мала ($d_0 < 2b_0$), энергия активации считается, как это предсказал Фридель:

$$Q = A + B/\sigma \quad (1.8)$$

- если ширина расщепленной дислокации велика ($d_0 > 3b_0$), энергия активации не зависит от напряжения.

1.1.2.2 Степенной закон ползучести (ползучесть контролируемая возвратом)

Такой тип ползучести контролируется возвратом и только косвенно зависит от температуры. Препятствия, которые преодолеваются благодаря термоактивируемому движению дислокаций, при высоких температурах исчезают. Но остаются препятствия, которые создаются плавными длиннопериодными колебаниями поля внутренних напряжений, и их возможно только при помощи приложенного напряжения. И здесь используется активационный подход, который показывает, что данный случай является случаем степенного закона ползучести. Для этого следует показать выражение для свободной энергии активации:

$$\Delta G = \int_1^2 [\sigma_B(x, T) + \sigma_i(x, T)] b l dx - \sigma b \int_1^2 l dx \quad (1.9)$$

Задавая условие, что $\sigma_B = 0$, получим

$$\Delta G = \int_1^2 (\sigma_i - \sigma) b l dx \approx (\sigma_i - \sigma) b \Delta A \quad (1.10)$$

Где ΔA – площадь активации. Из чего следует:

$$\dot{\epsilon} = \dot{\epsilon}_0 \exp\left[\frac{(\sigma_i - \sigma) b \Delta A}{kT}\right] \quad (1.11)$$

Как сейчас известно, кристаллы упрочняются при деформации, а разупрочнение происходит при высокотемпературном отжиге. То есть иными словами: внутреннее напряжение увеличивается с деформацией и уменьшается с увеличением времени отжига t .

При высокой температуре за время dt , за которое деформация возрастает на $d\epsilon$, внутреннее напряжение меняется следующим образом:

$$\Delta\sigma_i = h d\varepsilon - r dt \quad (1.12)$$

Где h – скорость деформационного упрочнения, а r – скорость возврата.

Когда приложенное напряжение постоянно, выражение (11) можно переписать следующим образом:

$$\dot{\varepsilon} = \dot{\varepsilon}_0 \exp\left[\frac{(h\varepsilon - rt)b\Delta A}{kT}\right] \quad (1.13)$$

Где $\dot{\varepsilon}$ – скорость деформации в момент времени t , а $\dot{\varepsilon}_0$ – в начальный момент времени $t=0$.

Если проинтегрировать предыдущее уравнение от 0 до t [14],

$$\varepsilon = \frac{kT}{\Delta A b h} \ln\left(\frac{\dot{\varepsilon}_0 h}{r}\right) + \frac{r}{h} t \quad (1.14)$$

Первый член описывает I стадию ползучести, второй член, описывает установившуюся ползучесть и известен как уравнение Бейли-Орвана.

Для того чтобы ползучесть развивалась с постоянной скоростью, приложенное и внутреннее напряжения должны быть равными. [7]

Фридель [4] показал, что ячейка сетки может расти из-за переползания дислокаций в следствие обмена вакансиями, при этом полная энергии будет падать. Было доказано, что скорость роста ячейки обратно пропорциональна размеру ячейки и прямо пропорциональна D – коэффициенту самодиффузии:

$$\frac{dl}{dt} \propto D \frac{\mu b^3}{lkT} \quad (1.15)$$

Иными словами, параметр r будет выглядеть следующим образом:

$$r = \frac{d\sigma_t}{dt} = \frac{d\sigma_i}{dt} * \frac{dl}{dt} \propto D \left(\frac{\mu b}{l}\right)^3 \propto D \sigma_i^3 \quad (1.16)$$

Т.к. для второй стадии ползучести $\sigma_i = \sigma$, то в этом случае получится степенная зависимость в 3 степени. Идея о возврате путем роста сетки дислокаций породила множество моделей ползучести.

Среди различных равнозначных моделей, которые бывают порой достаточно усложнены, следует выделить модель Набарро [15]. Это модель сетевого роста, в которой переползание дислокаций порождает деформацию ползучести и уравнивает внутренние и приложенные напряжения.

$$\dot{\varepsilon} \propto D \sigma^3 \quad (1.17)$$

Кроме того, отдельно следует выделить модель Виртмана, т.к. в ней описана первая физическая модель ползучести и из нее можно вывести почти все остальные модели.

Суть модели заключается в том, что дислокации производятся источниками, которые расположены в параллельных плоскостях на расстоянии d друг от друга, а их краевые части захватываются, образуя релаксированные мультиполи. Когда передние дислокации переползают навстречу друг другу на расстояние $d/2$, блокированные ранее дислокации получают возможность скользить на расстояние $L/2$ (где L – радиус передней петли), после чего источник излучает новую дислокационную петлю.

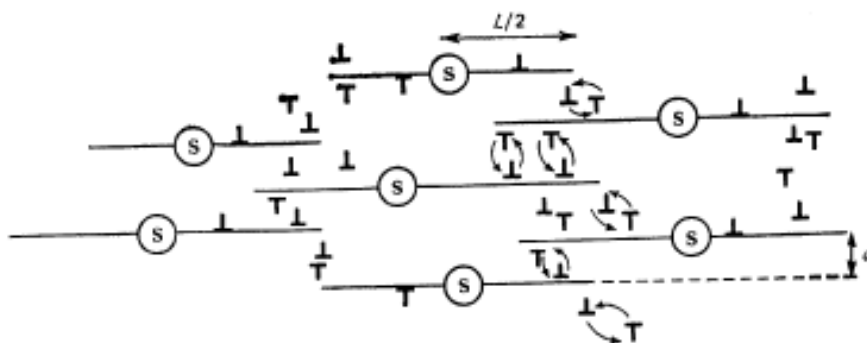


Рис. 1.6 Модель Виртмана. Краевые дислокации, которые испускаются источниками S , расположенными в параллельных плоскостях, захватываются друг и другом и переползают навстречу.

1.1.3 Диффузионная ползучесть

1.1.3.1 Ползучесть Набарро-Херринга

Набарро предположил, что негидростатическое поле напряжений может привести к образованию вакансий на поверхностях кристалла, которые будут различно ориентированы относительно поля напряжений. Как следствие, это приводит к потоку вакансий между поверхностями и оттоку ионов в противоположном направлении. То есть, перенос вещества, который

вызван негидростатическими напряжениями вызывает только сдвиговую деформацию, и приложенное напряжение будет совершать работу. Логично, что процесс будет иметь влияние только в тех случаях, когда имеется большое количество границ зерен и подвижность вакансий высока. То есть явление диффузионной ползучести будет ожидать при высоких температурах для малых размеров зерен. Исходя из последнего требования, можно сказать, что дислокации не будут действовать в мелких зернах (только если не приложено достаточно большое напряжение), и поэтому диффузионная ползучесть не подавляется дислокационной. [7]

Первоначально диффузионная ползучесть была вычислена эмпирическим путем, а лишь затем спустя 15 лет удалось доказать ее существование, когда это явление было обнаружено в сплаве Mg – 0,5 Zr [16]

Итак, процесс можно описать следующим образом. Вакансии образуются и поглощаются только на поверхностях, которые распространяются в объеме с коэффициентом диффузии D_v .

При температуре T термодинамическая концентрация вакансий равна $C_0 = N_v/b^3$, где N_v – равновесная атомная доля вакансий, а $b^3 = \Omega$ – атомный объем. Образование вакансий на грани АВ (рис 1.7) проходит легко из-за растягивающих напряжений, а по грани ВС необходимо совершать работу против сжимающих напряжений.

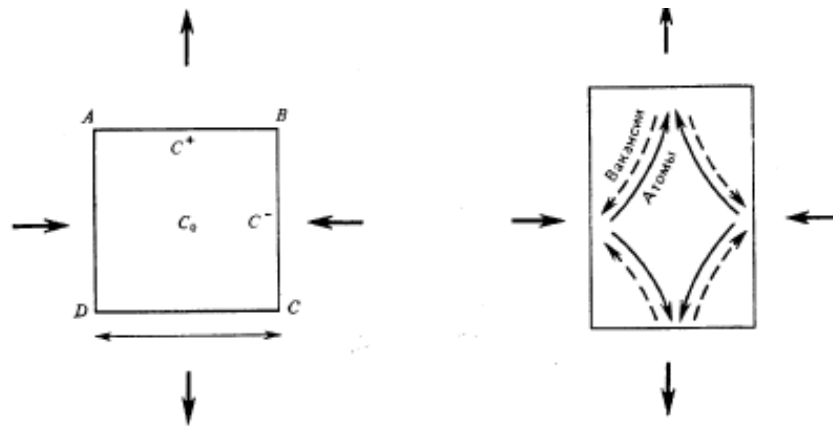


Рис. 1.7 Принцип ползучести Набарро-Херринга. Концентрация вакансий на гранях растяжения C^+ больше, чем внутри C_0 , на гранях $C^- < C_0$. Вакансии перетекают от граней растяжения к граням сжатия, а в вещество – в противоположном направлении. [7]

Равновесные концентрации вакансий на гранях АВ и ВС будут равны:

$$C^+ = C_0 \exp\left(\frac{\sigma b^3}{kT}\right) \quad (1.18)$$

$$C^- = C_0 \exp\left(-\frac{\sigma b^3}{kT}\right) \quad (1.19)$$

Хотя на поверхностях существует локальное равновесие вакансий, кристалл неравновесен и вакансии перетекает в направлениях, противоположных градиентам концентраций: с граней АВ и CD к AD и BC.

Поток вакансий описывается уравнением Фика

$$J = -D_v \text{grad } C \approx \alpha D_v \frac{C^+ - C^-}{d} \quad (1.20)$$

Где α – числовой множитель, который зависит от формы зерна и граничных условий. Число вакансий φ , прошедших через грань площадью d^2 в секунду:

$$\varphi = J d^2 \quad (1.21)$$

Когда весь объем φb^3 , который проходит к поверхности за единицу времен, равномерно распределен, то будет образовываться слой толщиной $\varphi b^3/d^2$, а скорость удлинения образца вычисляется следующим образом:

$$\dot{\epsilon} = \frac{1}{d} * \frac{\varphi b^3}{d^2} = \varphi \frac{b^3}{d^3} \quad (1.22)$$

Из предыдущих уравнений (1.18-1.21) можно вывести:

$$\dot{\varepsilon} = \alpha \frac{D_v C_0 b^2}{d^2} \operatorname{sh}\left(\frac{\sigma b^3}{kT}\right) \quad (1.23)$$

Для небольших напряжений ($\sigma b^3 \ll kT$) предыдущее уравнение можно записать следующим образом:

$$\dot{\varepsilon} = \alpha \frac{D_v C_0 b^2}{d^2} \left(\frac{\sigma b^3}{kT}\right) \quad (1.24)$$

Так как $D_v C_0 b^2 = D_v N_v = D_{sd}$, получаем:

$$\dot{\varepsilon} = \alpha \frac{D_{sd} \sigma \Omega}{d^2 kT} \quad (1.25)$$

Диффузионная ползучесть обладает ньютоновской вязкостью $\varepsilon \propto \sigma$, которая зависит от размера зерен, что не характерно для дислокационной ползучести. [7]

Херринг выразил поток вещества с помощью химических потенциалов атомов и вакансий. Диффузионный поток равен:

$$J = v/\Omega \quad (1.26)$$

Скорость v задается уравнением Эйнштейна

$$v = DF/kT \quad (1.27)$$

Движущая сила F равна:

$$F = -\operatorname{grad}(\mu - \mu_v) \quad (1.28)$$

Где μ и μ_v – химические потенциалы атомов и вакансий. Уравнение (25) можно переписать следующим образом:

$$J = -\frac{D}{\Omega kT} \operatorname{grad}(\mu - \mu_v) \quad (1.29)$$

Так как поток не содержит внутренних источников, т.е. $\operatorname{div} J=0$, откуда следует, что:

$$\nabla^2(\mu - \mu_v) = 0 \quad (1.30)$$

Если значение $(\mu - \mu_v)$ известно по границам, то можно найти диффузионный поток. Значения этого выражения, которые найдены внутри кристалла, не имеют термодинамического смысла, т.к. химический потенциал при негидростатических напряжениях может быть рассчитан только на поверхности [17]. На поверхности $(\mu - \mu_v)$ выражается как линейная функция нормального напряжения, которое действует на

поверхность. В результате Херринг вывел выражение, идентичное уравнению (1.25).

Он рассматривал идеальный поликристалл, который состоит из сферических зерен, одинаковых по размерам, в случаях, когда на границах возможна релаксация тангенциальных напряжений и, когда ее нет (иными словами, возможность или невозможность СГЗ). В этих случаях α принимает следующие значения: $\alpha=16$, когда СГЗ невозможно, и $\alpha=40$, когда оно возможно.

В обоих случаях σ – это сдвиговое напряжение. В случаях, если использовать напряжения сжатия и растяжения, то коэффициент $\alpha/3$.

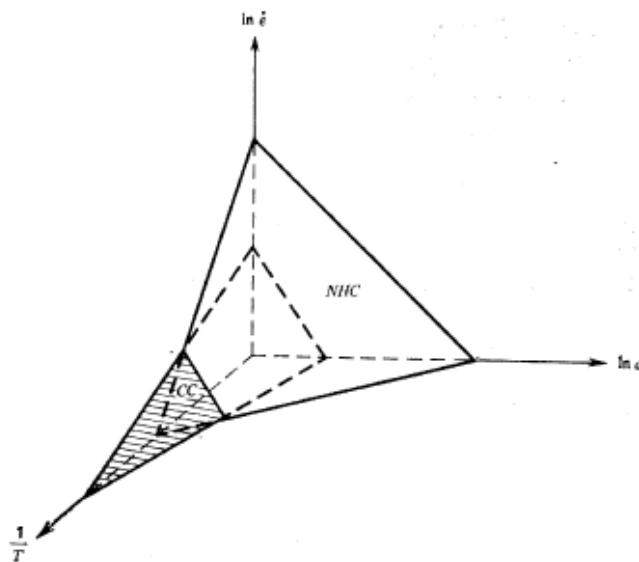


Рис. 1.8 Области ползучести Набарро-Херринга (ННС) и Кобле (СС) в координатах скорость деформации – температура – размер зерен. [7]

1.1.3.2 Ползучесть Кобле

Кобле [18] изучал случай, когда в поликристалле массоперенос происходит из-за диффузии по границам зерен, а не с помощью объемной. Работая с той же моделью, что и Херринг (то есть приняв, что кристаллы имеют сферическую форму), и что возможно СГЗ, он нашел следующее:

$$\dot{\epsilon} = \frac{148D_{gb}\delta\sigma\Omega}{\pi d^3 kT} \quad (1.31)$$

Где D_{gb} – коэффициент диффузии по границам зерен, а δ – толщина этих границ. Эта формула применима, если σ – одноосное растяжение, в случаях, когда σ – сдвиговое напряжение, формула выглядит следующим образом

$$\dot{\varepsilon} = \frac{141D_{gb}\delta\sigma\Omega}{d^3kT} \quad (1.32)$$

Принципиальное различие между ползучестью Кобле и Наббаро-Херринга состоит в том, что для первой скорость ползучести обратно пропорциональна d^3 , а не d^2 , и зависит от диффузии по границам зерен. Из-за того, что энергия активации меньше, ползучесть Кобле может проявляться при температуре меньше той, которая необходима для модели Набарро-Херринга (рис 1.8).

1.1.3.3 Взаимосогласованные скольжение по границам зерен и диффузионная ползучесть

Как было написано ранее, Херринг и Кобле нашли скорость диффузионной ползучести для идеального сферического зерна при граничных условиях для тангенсального напряжения на поверхности. Но применить это уравнение для реальных поликристаллов было нелегко, для этого необходимо учитывать, что зерна – многогранники, которые должны оставаться в постоянном соприкосновении при совместной пластической деформации. Лифшиц [19] первым проанализировал условия совместимости на границах зерен, принимая во внимание, как необходимость скольжения по границам, так и следствия существования более коротких диффузионных путей по краям зерен.

Радж и Ашби [20] рассмотрели общую задачу скольжения по неплоским границам зерен, проанализировав случаи чисто упругого и диффузионного согласования процессов СГЗ. Форма границ зерен задавалась рядом Фурье. На рис 1.9 показана синусоидальная форма границы, к которой

приложено сдвиговое напряжение. Конфигурация этой границы изменяется за счет локальной диффузионной ползучести. Они показали, что СГЗ в замоделированном поликристалле с зернами шестиугольной формы с неплоскими границами будет осуществляться с помощью упругой деформации только на малых расстояниях ($\approx 50\text{\AA}$), а также, что процессы скольжения границ зерен может развиваться только, когда происходит локальное пластическое скольжение дислокаций или перенос вещества.

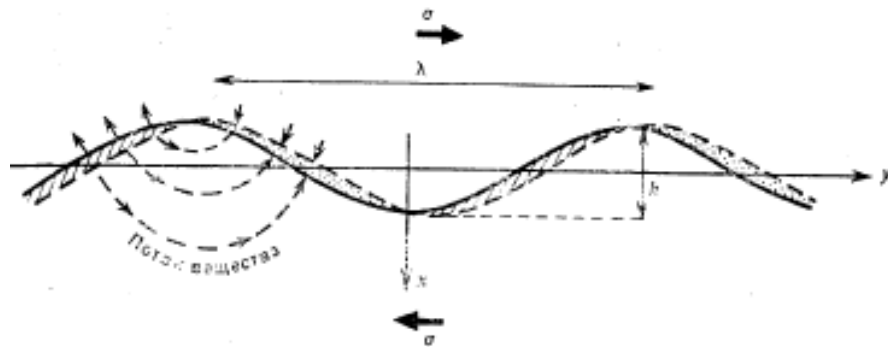


Рис 1.9 СГЗ, локально сопровождаемое диффузионной ползучестью, при синусоидальной форме границы зерен [20]

Рассмотрев перенос вещества, как с помощью диффузии по границам зерен, так и благодаря объемной диффузии, Радж и Ашби нашли механическое уравнение состояния для СГЗ, который контролируется диффузионной ползучестью, в двумерном поликристалле, у которого границы имеют синусоидальную форму, а размер зерен d :

$$\dot{\epsilon} = \alpha \frac{D_{eff} \sigma \Omega}{d^2 k T} \quad (1.33)$$

Коэффициент α – имеет то же значение, что и в уравнении (1.24), когда тангенсальных напряжений нет: $\alpha=40$. D_{eff} – эффективный коэффициент диффузии.

$$D_{eff} = D_{sd} \left[1 + \frac{\pi \delta D_{gb}}{\lambda D_{sd}} \right] \quad (1.34)$$

Где D_{sd} и D_{gb} – коэффициенты самодиффузии решетки и границ зерен, δ – толщина границ зерен и λ – длина волны синусоидального профиля границ зерен.

1.2 Структура и свойства сплавов на основе никелида титана

1.2.1. Фазовые превращения в никелиде титана

На рисунке 1.10 изображена диаграмма состояния Ti-Ni. Никелид титана имеет две полиморфные модификации:

- Высокотемпературная имеет кубическую объемно-центрированную решетку, упорядоченную по типу B_2 (CsCl), и может образовывать твердые растворы замещения в области гомогенности. Эту модификацию принято называть B_2 -фазой. Область гомогенности B_2 -фазы простирается от 49,5 ат.% при 1025°C до 55-57 ат.% Ni при 1100°C, однако с понижением температуры происходит сужение этой области, особенно со стороны сплавов богатых Ni [21].

Открытие интерметаллида TiNi с B_2 -структурой обычно приписывают Лавесу и Волбауму. Они предположили, что интерметаллид должен эвтектоидно распадаться на фазы Ti_2Ni и $TiNi_3$ при температурах ниже 800 °C, что однако, позднее было опровергнуто. По современным данным известно, что интерметаллидная фаза TiNi с B_2 -структурой существует и при значительно более низких, а также сохраняется при более высоких температурах.

Степень дальнего порядка, которая была определена дифракционными методами, составляет 0,8-0,9 и будет уменьшаться при нагреве до 1000°C. Исходя из этих данных, принято считать, что у B_2 фазы нет перехода порядок-беспорядок вплоть до температуры плавления.

Равновесный состав интерметаллида TiNi содержит 49 ат.% Ti и 51 ат.% Ni, но Василевский приводит данные, что соединение может иметь стехиометрический эквиатомный состав ($50,00 \pm 0,25$ ат.%). Доказано, что при высоких температурах существует область гомогенности B2 – TiNi, которая постепенно расширяется в сторону больших концентраций никеля. Однако при низких температурах происходит сужение этой области и "выклинивание" ниже 500°C (рис. 1.10) [22].

Открытие ЭЗФ, в отличие от цветных металлов, в которых оно было открыто путем систематического изучения кинетики и механизма мартенситного превращения, в сплаве TiNi является практически случайным, а структурные изменения, сопровождающие его, не были сразу изучены.

Вначале кристаллографическая структура мартенсита была описана как гексагональная с параметрами $a = 0,457$ нм, $c = 0,466$ нм, $c/a = 1,02$. Марсинковский предложил, что в эквиатомном соединении TiNi мартенсит представляет собой две моноклинные фазы M и M', которые различаются параметрами $a = 0,519$ нм, $b = 0,496$ нм, $c = 0,425$ нм, $\gamma = 99^\circ$, $a' = 0,519$ нм, $b' = 0,552$ нм, $c' = 0,425$ нм, $\gamma' = 116^\circ$. Мартенситная фаза с триклинной структурой ($a = 0,460$ нм, $b = 0,286$ нм, $c = 0,411$ нм, $\alpha = 90,1^\circ$, $\beta = 90,9^\circ$, $\gamma = 96,7^\circ$) обнаружена в сплавах Ti—50 и 51 ат.% Ni. Кроме того, ряд исследователей полагают, что мартенсит в сплавах Ti—Ni представляет собой моноклинно искаженную орторомбическую (B19') фазу с параметрами близкими к $a = 0,289$ нм, $b = 0,412$ нм, $c = 0,462$ нм, $\beta = 96,8^\circ$.

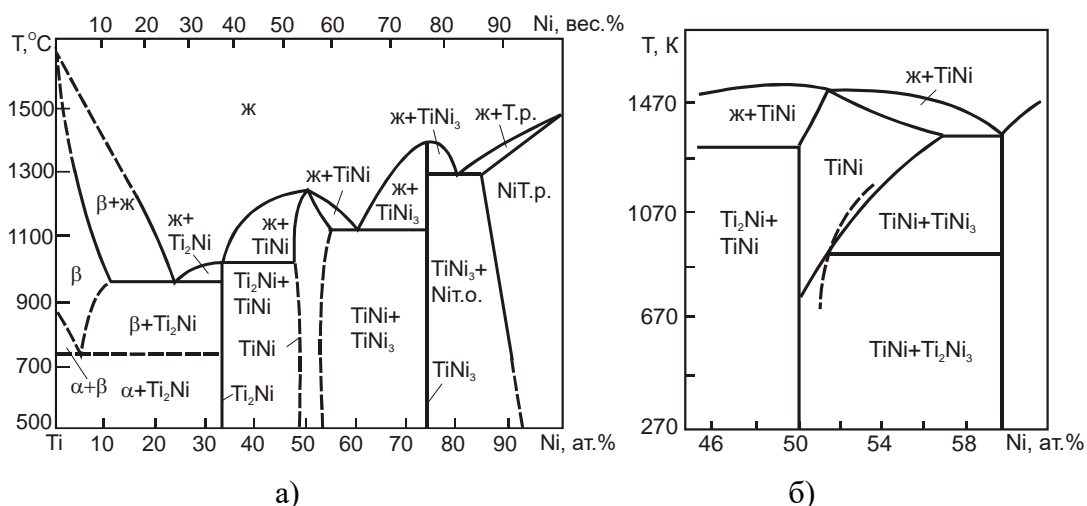
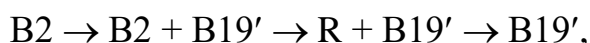


Рис. 1.10. Диаграмма состояния TiNi (а), увеличенная часть диаграммы TiNi в экваториальной области (б) [22].

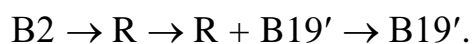
В хорошо отожженном сплаве экваториального или обогащенного титаном состава мартенстиное превращение происходит по схеме:



МП начинается при M_n с образования моноклинной структуры B19', затем внутри двухфазной области происходит формирование ромбоэдрической фазы R при T_r . Протекание превращения $B2 \rightarrow B19'$ сопровождается падением электрического сопротивления. Это превращение является фазовым переходом первого рода с широким (30—50 К) гистерезисом и характеризуется наличием двухфазной области.

При увеличении содержания титана количество исходной фазы B2, которое участвует в превращении R-структуру, уменьшается и в сплаве с 51,5 ат.% Ti составляет не более 7—10 % от общего объема.

В сплавах с богатым содержанием никеля, схема структурных фазовых переходов иная. МП начинается с формирования R-фазы, которая быстро охватывает весь объем материала, после чего образуется моноклинная структура, т. е. схема этого превращения выглядит следующим образом:



МП В2 → R характеризуется узким (3—5 К) гистерезисом и областью двухфазности, т.е. является фазовым переходом I рода, который близок к переходу II рода. Формирование R-фазы приводит к росту электрического сопротивления сплава.

Низкотемпературная модификация никелида титана обладает ромбической решеткой, которая упорядочена по типу В19, с моноклинным искажением. Ее также называют В19'-фазой [22]. Полиморфное превращение В2 → В19' в никелиде титана эквиаомного состава протекает как МП с характеристическими температурами, которые, по различным данным, [22] могут находиться в диапазоне от 40 до 100°С. МП В2 ⇌ В19' может протекать из-за действия приложенной нагрузки. Из результатов расчета кристаллографически обратимой деформации ε_{uvw}^{\max} в различных кристаллографических направлениях решетки В2-фазы видно, что максимальная величина и ее знак для отдельных кристаллов зависит от их ориентации. (табл. 1.1) [23]. Для В2→В19' МП имеет место большое расхождение в абсолютных значениях деформации решетки растяжением и сжатием. Если усреднить деформации решетки ε_L , то будет видно, что имеются более низкие значения кристаллографически обратимой деформации при сжатии, чем при растяжении. Легирование TiNi никелем не влияет на увеличение ε_{uvw}^{\max} и ε_L , однако легирование медью приводит к уменьшению этих величин.

Таблица 1.2 - Значения кристаллографически обратимой деформации различного знака при В2→В19' МП по разным направлениям решетки В2-фазы[23]

Хим. состав сплава (ат. %)	Вид деформации	Величина деформации растяжения ($+\varepsilon_{uvw}^{\max}$) и сжатия ($-\varepsilon_{uvw}^{\max}$) в кристаллографическом направлении $[uvw]$, %						
		[010] [100]	[011] [110]	$[\bar{1}11]$ [1 $\bar{1}1]$	$[\bar{1}21]$ [211]	[013] [310]	$[\bar{1}23]$ [321]	ε_L ε_L
Ti-50 Ni	Раст-ние	+1,9	+8,6	+9,7	+9,6	+5,8	+10,5	+7,0
	сжатие	-5,2	-5,4	-4,2	-5,9	-6,6	-5,9	-5,0
Ti-50,8 Ni	Раст-ние	+2,3	+8,5	+8,6	+8,9	+5,9	+9,9	+6,9
	сжатие	-5,3	-4,9	-3,8	-5,5	-6,4	-5,5	-5,0
Ti-48,2 Ni-3,6 Cu	Раст-ние	+2,0	+7,4	+6,7	+7,2	+5,2	+8,3	+5,6
	сжатие	-5,5	-4,4	-3,6	-5,0	-6,1	-5,2	-3,7

Примечание: ε_L – усредненная деформация для бестекстурного поликристалла.

В никелиде титана эквипланного состава возможно В2→R-превращение, которое можно описать как полиморфное [22]. В явном виде оно происходит при легировании никелида титана никелем, железом и кобальтом[25], а также всестороннем сжатии [24]. R фаза обладает ромбической деформированной решеткой В2.

На рис. 1.10 изображена диаграмма последовательности мартенситных превращений в TiNi вблизи эквипланного состава для сплавов после закалки при 800°C [26]. Диаграмму условно можно разделить на четыре концентрационных интервала (А, Б, В, Г), где имеет место быть различная последовательность МП при охлаждении и нагреве. В более последующих работах[22], был доказан такой порядок МП, однако характеристические температуры МП зависят не только от содержания никеля, но и от структурного состояния В2-фазы. Так зависимости, показанные на рис. 1.11 можно считать верными для рекристаллизованной В2 - фазы.

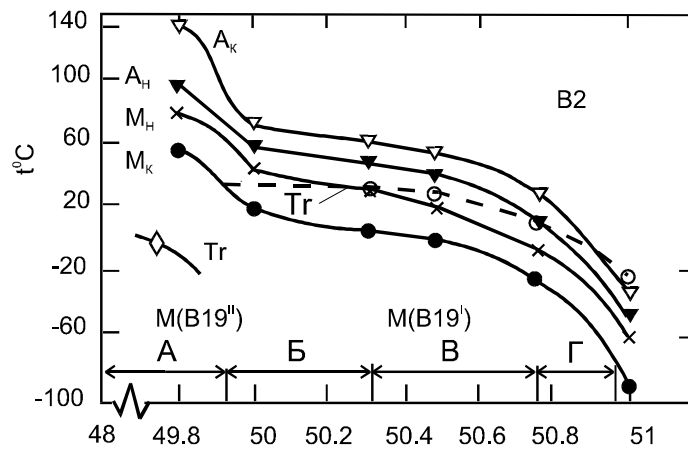


Рис. 1.11 Диаграммы, иллюстрирующие последовательность протекания МП в сплавах системы Ti-Ni (предварительный отжиг 800°C) (T_r - температура перехода моноклинного в триклинный мартенсит) [26].

В большинстве случаев начальной позицией для реализации ЭЗФ является фазовый состав сплава при комнатной температуре после закалки. Диаграммы фазового состава закаленных сплавов, предложенные Б.А. Колачевым для титановых сплавов, показывают изменение фазового состава после закалки в зависимости от ее температуры и концентрации легирующего компонента в высокотемпературной фазе. Такая диаграмма для сплавов TiNi вблизи эквиатомного состава изображена на рис. 1.12 [23]. С помощью этой и предыдущей диаграмм (см. рис. 1.11 и 1.12) можно выбрать оптимальную температуру нагрева под закалку для сплавов в системе Ti-Ni, что позволит обеспечить необходимый фазовый состав при комнатной температуре и необходимую последовательность МП.

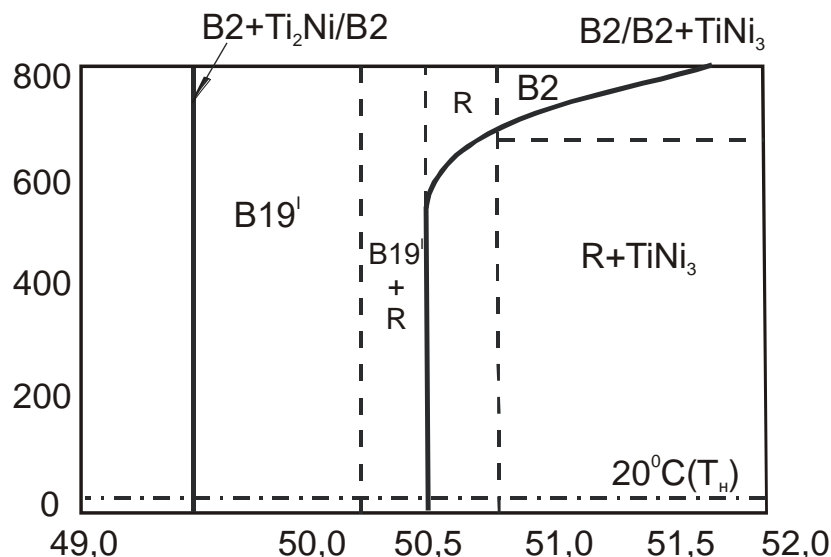


Рис. 1.12. Диаграмма фазового состава закаленных сплавов системы Ti-Ni вблизи эквиатомного состава: сплошные линии показывают температурно-концентрационные границы фазовых областей в равновесном состоянии; пунктирные - границы фазовых областей после закалки [23].

Таким образом, выявлено, что в никелиде титана формируются две мартенситные фазы R и B19', последовательность образования которых зависит от состава и термомеханической обработки сплава.

Изменение содержания титана и никеля по отношению к эквиатомному составу позволило создать целую группу сплавов, у которых диапазон температур восстановления формы может варьироваться от -120 до 150°C [27].

Химический состав, а также термические и термомеханические обработки оказывают сильное влияние на механические свойства TiNi и сплавы могут иметь предел прочности до 2000 Мпа, предел текучести 600 Мпа, а относительное удлинение и процент восстановленной деформации могут достигать порядка 70% и 15% соответственно [28]. Они способны развивать значительные реактивные напряжения до 800 МПа при изменении формы без разрушения при многократном механическом воздействии (более 20 млн. циклов при знакопеременной деформации на 6%) [29].

Диаграмма состояния системы Ti-Ni характеризуется образованием трех интерметаллидов Ti_2Ni , $TiNi$, $TiNi_3$, $TiNi$ и $TiNi_3$ кристаллизуются с открытым максимумом, Ti_2Ni образуется по перитектической реакции [30].

Большинство исследований доказывает, что ниже $650^\circ C$ нет эвтектоидного или перитектоидного распада, и вблизи эквиатомного состава должна находиться узкая область гомогенности (49,5 – 50,5 ат.% Ni), наличии которой описывает Корнилов И.И [31]. В сплавах Ti-Ni, с большим содержанием титана при температурах от $1300^\circ C$, происходит распад В2-фазы и образование фазы Ti_2Ni . В сплавах, обогащенных никелем, при термообработке ниже границы области гомогенности В2-фазы происходит выделение ряда избыточных фаз типа Ti_3Ni_4 , Ti_2Ni_3 , $TiNi_3$.

1.2.2 Влияние технологии обработки на структуру и свойства сплавов на основе никелида титана

Все сплавы на основе $TiNi$ делятся на две группы по восприимчивости к термической и термомеханическим обработкам. В первую группу входят составы менее 50,5 Ni (ат.%) – в них не будет происходить диффузионного распада В2-фазы (49,5-50,5 Ni). Во вторую группу входят сплавы, с содержанием более 50,5 Ni (ат.%), где В2-фаза претерпевает многостадийный диффузионный распад с выделением частиц $TiNi_3$ [21].

У первой группы сплавов фазовый состав никак не чувствителен к термической обработке. Поэтому влиять на характеристики ВФ можно путем изменения структурного состава В2-фазы с помощью термомеханической [32] или термоциклической [33] обработки. Сочетание пластической деформации и термической обработкой помогает получить необходимую для проявления различных видов памяти дислокационную структуру.

Высокая плотность дислокаций после холодной пластической деформации позволяет расширить интервал МП, а также уменьшить величины ϵ_n и ϵ_b . При степени сжатия более 25-35% ЭЗФ вообще полностью

подавляется [34]. Когда степень дефектности кристаллической структуры В2-фазы достигает высоких значений гистерезис МП становится отрицательным ($A_H - M_H < 0$), как показано на рис. 1.16 [23].

Начало рекристаллизации происходит при температуре 600°C , а в интервале $200-550^\circ\text{C}$ происходит полигонизация (см. рис. 1.13) с формированием субструктуры, которая, кроме того, может образовываться в результате фазового наклепа при термоциклировании в интервале $M_k - A_k$ [35]. При переходе к полигонизованной и далее рекристаллизованной структуре В2-фазы гистерезис МП становится положительным. Поэтому температурный интервал МП будет резко сужаться до $20 \div 30^\circ\text{C}$, что более характерно для упорядоченной структуры В2-фазы, в которой находится минимальное количество дефектов кристаллического строения [36].

Для восстановления формы в свободном состоянии рекристаллизованная структура более предпочтительна, чем полигонизованная, [37] которая, однако, благоприятно влияет на повышение характеристик ВФ при внешнем противодействии. Субструктура, сформированная при полигонизационном отжиге при $550-600^\circ\text{C}$, приводит к повышению удельной работы ВФ [23], а субструктура, которая образована при ВТМО, ведет к повышению реактивных напряжений [38].

Полигонизованная структура В2-фазы оказывает влияние на характеристики ВФ через субструктуру и текстуру В2-фазы [39], которую можно получить путем холодной или теплой пластической деформации и последующим полигонизационным отжигом, применение которого приводит к уменьшению плотности дислокаций и сохранению текстуры пластической деформации [40]. Наличие в полуфабрикатах благоприятной текстуры приводит к увеличению величины ϵ_H как при переориентации атермического мартенсита, так и при ориентационном зарождении и росте мартенсита, к повышению ϵ_B и реактивных напряжений σ_p [41].

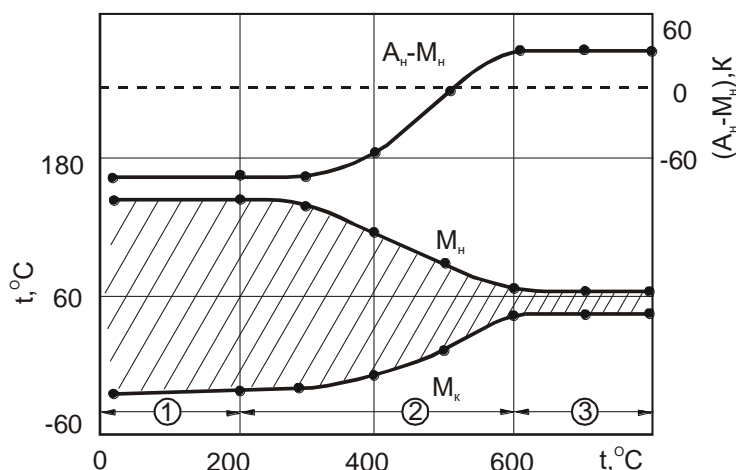


Рис. 1.13. Влияние температуры отжига ($\tau=0,5$ часа) на температурный интервал (M_n-M_k) и гистерезис (A_n-M_n) МП в никелиде титана, деформированного прокаткой со степенью обжатия 40% (1 – деформированная, 2 – полигонизованная, 3 – рекристаллизованная структура В2-фазы) [23].

Изменение дислокационной структуры изменяет одностадийный $V2 \leftrightarrow V19'$ МП при рекристаллизованной структуре в двухстадийный переход $V2 \leftrightarrow R \leftrightarrow V19'$ (рис. 1.14) [34]. Двухстадийное МП реализуется, когда структура В2-фазы сформирована в нижней части температурной области полигонизации. При многостадийном МП $V2 \rightarrow R \rightarrow V19'$ величины ε_n и ε_b на 1,0-1,5 % выше, чем при одностадийном $V2 \leftrightarrow V19'$ [22].

Структура, полученная в области температур средней полигонизации (400-500°C), является наиболее удобной для обеспечения наибольшей работоспособности при ВФ с внешним противодействием [33], т.к. сплавы с этой структурой сочетают в себе высокий предел текучести и большой величины ε_n в результате двухстадийности МП [22]. При этом увеличивается не только величина ε_b и a_b , но и количество циклов до полной потери способности ВФ.

Фазовый состав второй группы сплавов, в которых содержится Ni более 50,4 % (ат.), чувствителен к термической обработке из-за существенной температурной зависимости границы $TiNi/(TiNi+TiNi_3)$. Так охлаждение с печью с температур области гомогенности В2-фазы приводит к

диффузионному распаду [42]. Во многом именно эти явления создали противоречия между результатами различных исследований по последовательности МП в сплавах системы Ti-Ni [36].

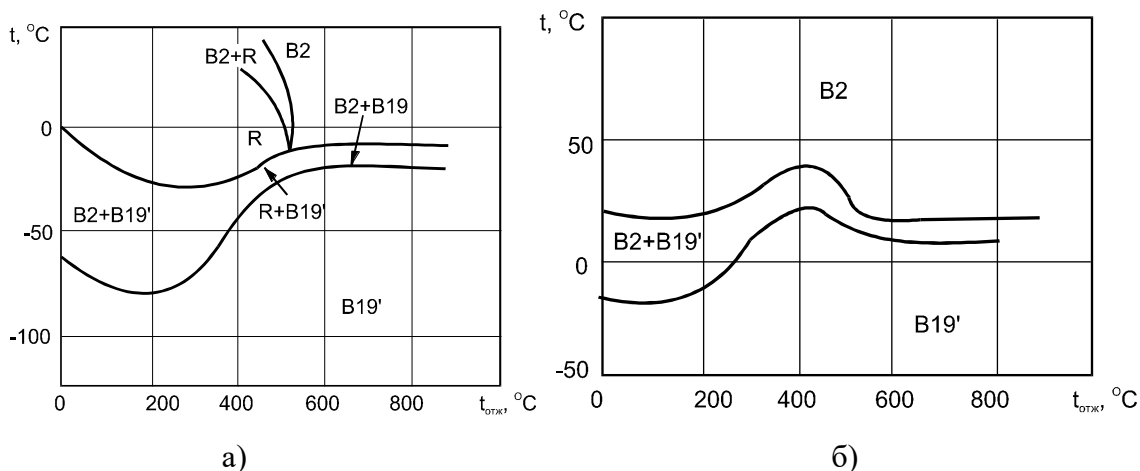


Рис. 1.14. Графики иллюстрирующие влияние температуры отжига после тепловой деформации на последовательность МП при охлаждении (а) и нагреве (б) в сплаве Ti-48,3Ni (ат.%) [43].

В микроструктуре сплава Ti-51ат. %Ni после охлаждения с печью (скорость охлаждения 0,6÷3,0°/мин) содержатся дисперсные частицы ромбоэдрической фазы Ti₃Ni₄ линзовидной формы. В структуре сплава так же присутствуют все кристаллографически эквивалентные варианты ориентировок R-мартенсита, в тоже время мартенсит B19' не обнаружен [44]. Сплав с составом Ti-52ат. %Ni также подвергается старению при охлаждении с печью, но при этом процессы старения в нем протекают по-другому: при охлаждении образуются крупные видманштеттовы кристаллы фазы Ti₃Ni₄ и между ними – дисперсные частицы этой же фазы (бимодальное распределение). При этом распределение никеля в матрице неоднородно: вблизи видманштеттовых кристаллов матрица обеднена никелем и близка по химическому составу к эквиатомному. На поверхности крупных линзовидных частиц фазы Ti₃Ni₄ наблюдалось [44] зарождение мартенсита B19'. При более медленном охлаждении со скоростью охлаждения менее

0,6%/мин в сплаве Ti-52ат.%Ni были обнаружены фазы $Ti_{11}Ni_{14}$, Ti_2Ni_3 и $TiNi_3$ [45].

Содержание никеля влияет на наличие и интенсивность распада при изотермическом отжиге ($t_0 > 600^\circ C$) или старении ($250 < t_c < 600^\circ C$). Первые признаки распада при старении заметны при содержании никеля 50,5 ат.% [21, 46]. На начальных стадиях образуются концентрационные неоднородности или модулированные структуры с выделением частиц состава Ti_xNi_y [36].

При содержании 52% Ni распад В2-фазы при старении начинается с выделения частиц промежуточной ромбоэдрической фазы Ti_3Ni_4 ($Ti_{44}Ni_{56}$ или $Ti_{11}Ni_{14}$), которые в течении долгой выдержки или температуры обедняются до состава Ti_2Ni_3 [42]. При $t_0 > 600^\circ C$ выделения могут иметь различный состав Ti_2Ni_3 или даже $TiNi_3$. Диаграмма изотермического распада В2-фазы в сплаве Ti-52 % Ni, построенная авторами в работе [45] приведена на рис. 1.18.

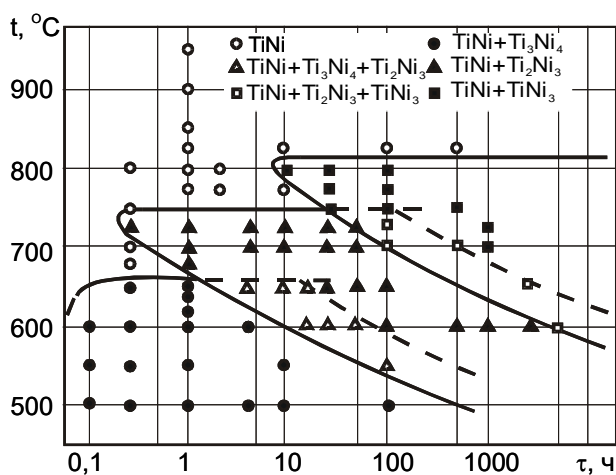


Рис. 1.15. Диаграмма изотермических превращений в сплаве Ti-52Ni (ат.%) [45].

Наибольшее влияние на свойства стареющих сплавов оказывают частицы Ti_3Ni_4 [47], которое связано с изменением их морфологии на разных стадиях старения [48] и возможностью получения различных типов распределения частиц по размерам [49]. На рис. 1.16 [49] показана

зависимость продольных размеров частиц Ti_3Ni_4 от температуры изотермического старения. С повышением температуры старения размеры частиц увеличиваются [49]. Когда крупные кристаллы фазы Ti_3Ni_4 образуются при высоких температурах старения, а дисперсные - при низких, то за счет двухступенчатого старения можно получить бимодальное распределение частиц по размерам, которое содержит большее число однородных по размеру частиц после двухступенчатого старения чем распределение, полученное после старения при непрерывном охлаждении [49].

Старение сплавов никелида титана с большим содержанием никеля, влияет на их стабильность по отношению к мартенситным превращениям [22]. Когда в сплавах, закаленных от высоких температур (из области гомогенности В2-фазы), происходит только превращение $B2 \rightarrow B19'$, то в охлажденных на воздухе или в подвергнутых изотермическому старению ему предшествует или сопутствует $B2 \rightarrow R$ переход. Определяющим фактором, влияющим на МП и ЭЗФ в сплавах никелида титана, является изменение типа распределения частиц по размерам и его характеристик. Кроме того, на характеристики МП влияют процессы, предшествующие образованию частиц выделений: перераспределение атомов в субмикрообъемах и образование зон с незначительными нарушениями кристаллической структуры матрицы [50]. Влияние длительности старения на характеристики и последовательность МП носит довольно сложный характер[51], однако тенденция такова, что термообработка вызывает T_R и M_n и расширяет температурный интервал существования как однофазной R, так и двухфазной R+B19'-областей[36].

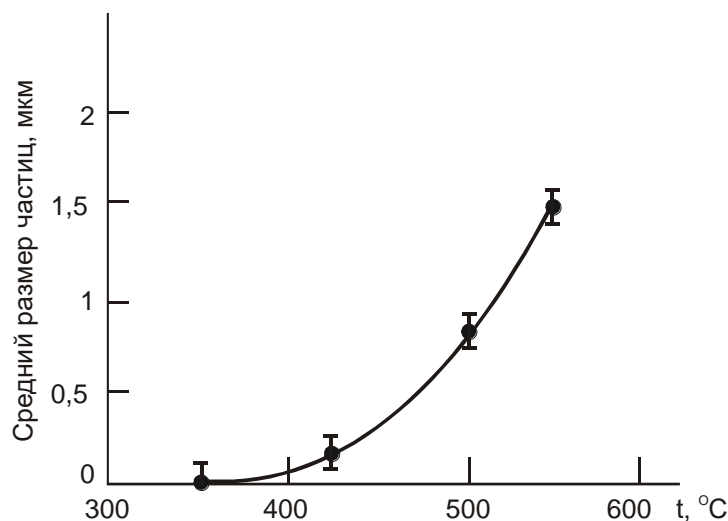


Рис. 1.16. Зависимость размеров частиц Ti_3Ni_4 от температуры старения в сплаве $Ti_{49}Ni_{51}$, продолжительность старения 5 ч [49].

Исследования [52, 49] влияния структурного состояния В2-фазы на характеристические температуры $B2 \rightarrow B19'$ МП позволили пролить свет на ряд закономерностей. Однородная по химическому составу рекристаллизованная В2-фаза претерпевает $B2 \rightarrow B19'$ МП в интервале температур интервале около 20 К с узким гистерезисом $A_H - M_H = 15K$. Наличие в В2-фазе химической микронеоднородности позволяет повысить M_H и A_K и понизить M_K и A_H . В результате этого температурный интервал МП расширяется до 30-35 К, а гистерезис уменьшается до 5 К. Такое изменение характеристических температур МП обусловлено минимум двумя факторами. В первую очередь оказывают влияние химическая микронеоднородность В2-фазы, которая приводит к повышению уровня микронапряжений, которые, с одной стороны, стимулируют МП подобно напряжениям от внешней нагрузки [53], а с другой создают неравнозначные условия для формирования зародышей В19'-фазы в растянутых и сжатых частях кристаллической решетки. Во-вторых, наличие химической микронеоднородности, вследствие сильной зависимости T_o , M_H и A_H от содержания никеля [22], обеспечивает одинаковые термодинамические условия для начала МП в разных микрообъемах при различных температурах. Совокупность перечисленных факторов, а также

затрудненный рост мартенситных кристаллов в поле микронапряжений и играют важную роль на расширение температурного интервала прямого и обратного МП при наличии химической микронеоднородности В2-фазы.

Наличие в структуре частиц второй фазы, не претерпевающей МП, приводит к некоторому расширению температурного интервала прямого ($M_n - M_k = 25$ К) и обратного ($A_k - A_n = 20$ К) МП и к уменьшению гистерезиса ($A_n - M_n = 5$ К) по сравнению с эквивалентным составом. Основная причина такого влияния – наличие полей упругих напряжений вокруг частиц второй фазы, которые облегчают зарождение как при прямом, так и при обратном МП. Расширение температурного интервала МП обусловлено влиянием частиц второй фазы на процесс роста мартенситных пластин в радиальном направлении. Для завершения МП необходима более высокая степень переохлаждения, что приводит к расширению температурного интервала МП.

Частицы Ti_3Ni_4 имеют тенденцию к упорядоченному выстраиванию в одном направлении в пределах отдельных зерен В2-фазы [49], которое обусловлено стремлением к минимизации упругой энергии в системе матрица - когерентные частицы в процессе их роста при ромбоэдрическом характере растягивающих напряжений (рис. 1.16) [22]. С увеличением размеров частиц Ti_3Ni_4 поля упругих ромбоэдрических искажений вокруг них также увеличиваются. При этом происходит подавление образования мартенсита В19' и реализуется В2→R превращение [54]. Дальнейший рост частиц Ti_3Ni_4 приводит к нарушению когерентной связи с матрицей и ослаблению полей упругих ромбоэдрических искажений. При дальнейшем увеличении размеров частиц МП проходят по схеме В2→R→В19' и В2→В19'.

Влияние фазового состава и структуры, сформировавшейся на разных стадиях старения, на весь комплекс характеристик ЭЗФ и СУ в настоящее время не установлено. Но можно с уверенностью сказать, что небольшое количество упрочняющей фазы благоприятно влияет на характеристики

работоспособности при ВФ в условиях внешнего противодействия [46], стабильность характеристик СУ при циклическом нагружении и обеспечивает проявление обратимого ЭЗФ, который после старения под нагрузкой трансформируется в полный круговой ЭЗФ [21]. Выделение дисперсных частиц $TiNi_3$ способствует упрочнению матрицы, что приводит к торможению процессов пластической релаксации напряжений, создаваемый внешним противодействием. В этом отношении более эффективно ступенчатое старение, которое дает значительное повышение работоспособности не только при однократном, но и при многократном ВФ [46].

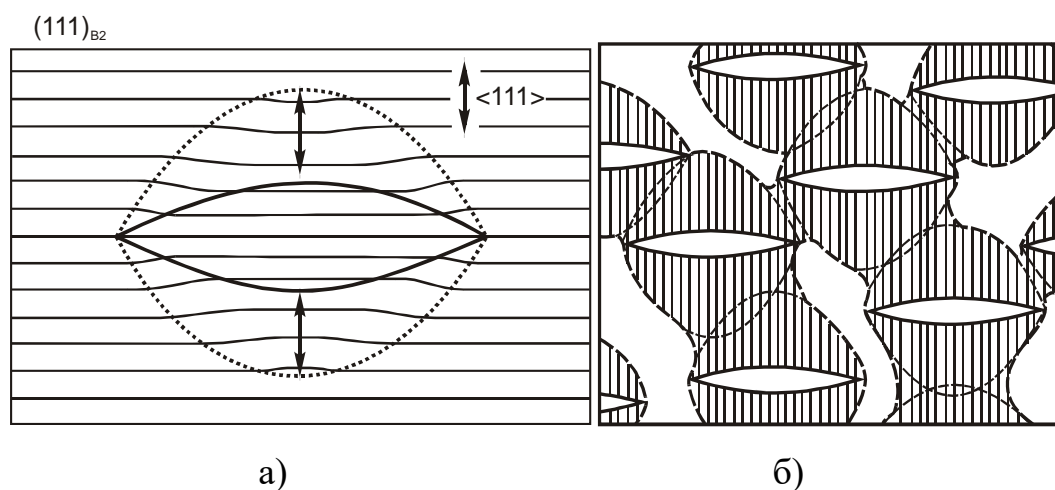


Рис. 1.17. Схематическое изображение полей упругих напряжений вокруг частиц Ti_4Ni_3 (а) и начального процесса зарождения и роста кристаллов R-мартенсита на них (б) [22].

В сплавах рассматриваемой группы из-за термической нестабильности B2-фазы возможно получение в основном рекристаллизованной структуры, т. к. процессы полигонизации проходят одновременно с распадом, что затрудняет формирование субструктуры. Однако именно такая структура обеспечивает наилучшие свойства при малоцикловой усталости, в то время как для получения высокого предела выносливости лучше иметь однофазную рекристаллизованную структуру [21].

Однофазной рекристаллизованной структуре, обладающей перед деформированием минимальным содержанием дефектов кристаллического строения, соответствует максимальная величина второй критической степени наведенной деформации ($\epsilon_{кр2}$ – деформация при которой не происходит ЭЗФ, $\epsilon_{кр1}$ – деформация при которой начинается неполное восстановление формы). Минимальная величина $\epsilon_{кр2}$ наблюдается в сплаве после холодной деформации, когда в структуре изначально высока плотность дефектов кристаллического строения (табл. 1.3) [55]. Значения первой критической степени деформации меняются обратным образом: максимальное значение $\epsilon_{кр1}$ наблюдается в холоднодеформированном состоянии. При увеличении температуры отжига $\epsilon_{кр1}$, $\gamma_{кр1}$ снижаются, достигая минимальных значений после отжига при 900°C, когда сплав имеет однофазную рекристаллизованную B2-структуру [55].

Таблица 1.3 - Влияние термической обработки на характеристики ВФ сплава ТН1 [55]

Состояние образца после термической обработки	Значения критических и восстановленных степеней деформации	
	$\gamma_{кр1}$, %	$\gamma_{кр2}$, %
холоднодеформированное	11	14
полигонизованное	9	15
рекристаллизованное двухфазное (B2+Ti ₂ Ni ₃)	9	20
рекристаллизованное однофазное (B2)	8	25

1.3 Исследование ползучести в сплавах на основе никелида титана

По причине того, что свойства ползучести сплавов на основе никелида титана не являются важными с точки зрения их эксплуатации, то они и слабо изучены в литературе, однако имеется ряд интересных работ, в которых изучалась ползучесть данных сплавов.

Первой работой, направленной на изучение высокотемпературной ползучести в никелиде титана, считается работа, опубликованная в 1968 году

Mukherjee A.K [56]. Исследования проводились на прутках (\varnothing 6,35 мм) из сплава Ti – 50,6 ат. % Ni в температурном интервале 700÷1000 °С при напряжениях 6÷178 МПа. Наблюдаемая при этом скорость установившейся ползучести ($\dot{\epsilon}$) находилась в пределах $6 \cdot 10^{-5} \div 6 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$, при показателе напряжения $n = 3 \pm 0,2$ и энергии активации $Q = 251 \pm 13 \text{ кДж/моль}$.

Кроме того, известны результаты, опубликованные в 1999 году [57]. Исследования в данной работе проводились на проволочных образцах (\varnothing 0,9 мм) из сплавов с содержанием никеля 49,5, 50,0 и 50,5 ат. % в интервале температур 628÷888 °С при напряжениях 11÷81 МПа ($\dot{\epsilon} = 1 \cdot 10^{-5} \div 2 \cdot 10^{-2} \text{ с}^{-1}$). Было определено, что показатель напряжения изменяется в пределах $n = 1,0 \div 5,9$, а энергия активации $Q = 230 \div 253 \text{ кДж/моль}$.

В работах [58] и [59] ползучесть изучалась на сплаве Ti – 50,7 ат. % Ni при температурах 470÷530 °С ($\sigma = 90 \div 150 \text{ МПа}$, $\dot{\epsilon} = 2 \cdot 10^{-9} \div 8 \cdot 10^{-6} \text{ с}^{-1}$, $n = 2$, $Q = 334 \text{ кДж/моль}$) и 500÷560 °С ($\sigma = 120 \div 180 \text{ МПа}$, $\dot{\epsilon} = 2 \cdot 10^{-7} \div 3 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}$, $n = 5$, $Q = 421 \text{ кДж/моль}$), соответственно. И наконец, в работах [60] и [61] были исследованы свойства ползучести в сплавах Ti – 50,0 ат.% Ni ($T = 597 \div 897 \text{ °С}$, $\sigma = 10 \div 35 \text{ МПа}$, $\dot{\epsilon} = 3 \cdot 10^{-3} \div 4 \cdot 10^{-2} \text{ с}^{-1}$, $n = 3$, $Q = 222 \pm 30 \text{ кДж/моль}$) и Ti – 50,7 ат. % Ni ($T = 950 \div 1100 \text{ °С}$, $\sigma = 4,7 \div 11 \text{ МПа}$, $\dot{\epsilon} = 1 \cdot 10^{-6} \div 1 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}$, $n = 2,7 \pm 0,2$, $Q = 155 \pm 14 \text{ кДж/моль}$), соответственно. Результаты испытаний, приведенные в работах [56 – 61], наглядно свидетельствуют о том, что свойства ползучести зависят не только от условий испытаний, но и от химического состава и структуры сплавов на основе никелида титана.

Существует ряд работ, в которых изучена низкотемпературная ползучесть сплавов на основе никелид титана. В работе [62] сравнивались свойства ползучести никелида титана и стали. Как показали результаты, никелид титана в тех же температурных диапазонах (300 и 473 К) ведет себя иначе, чем сталь, у которой деформации ползучести практически нет.

В работе представлены результаты влияния напряжения на долговременное поведение при низкотемпературной ползучести никелида

титана, деформированного при 300, 373 и 473 К при начальных приложенных напряжениях между 200 и 350 МПа Испытания на ползучесть проводились в течение 15 месяцев. Эти наблюдения выявили различия в поведении ползучести двух фаз при постоянном напряжении и в тестах на изменение напряжения. Установлено, что наблюдаемый предел ползучести для мартенситной фазы составляет 200 МПа при 300 К в течение ползучести менее 2000 ч. Аналогично, аустенитная фаза не проявляла измеримой ползучести ниже 220 МПа при 473 К в течение ползучести менее 1500 ч. Мартенситная фаза демонстрирует очень большое увеличение деформации при нагрузке, за которой следует нормальная первичная ползучесть выше 200 МПа. Измеримая ползучесть наблюдалась в аустенитной фазе выше 220 МПа при 473 К.

Цель и задачи исследований

Анализ литературных данных показал, что сплавы на основе никелида титана могут в широком диапазоне изменять свои функциональные свойства за счет изменения структуры, фазового и химического состава. Исследования показали, что в сплавах на основе никелида титана можно получить широкий диапазон температур восстановления формы, а также реализовать процесс восстановления формы по различным механизмам мартенситного превращения.

Свойства ползучести сплавов на основе никелида титана не считаются важными с точки зрения их эксплуатации, поэтому они не получили большого внимания в научной литературе. Однако, понимание процессов высокотемпературной ползучести, протекающих в сплавах на основе никелида титана при температурах $400 \div 600$ °С, очень важно при разработке технологии производства изделий с памятью формы. В частности, для придания изделиям необходимой исходной формы.

Кроме того, интересно изучить процессы, протекающие в условиях низкотемпературной ползучести, чтобы понять, как накапливается деформация при постоянном нагружении образца, т.к. это даст возможность для расширения применения сплавов с эффектом памяти формы.

Цель работы: изучить влияние структуры и условий испытаний на механическое поведение сплавов на основе никелида титана в условиях высокотемпературной и низкотемпературной ползучести при деформации кручением

Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие задачи:

- Изучить влияние условий испытаний на высокотемпературную ползучесть при испытаниях на кручение проволочных образцов из никелида титана

- Изучить влияние термической обработки на свойства при высокотемпературной ползучести
- Изучить влияние температурного воздействия при испытаниях на ползучесть на свойства ЭЗФ
- Изучить влияние содержания никеля на свойства при высокотемпературной ползучести, а также на характеристики ЭЗФ
- Изучить процессы и механизмы ползучести в сплаве на основе никелида титана в условиях низкотемпературной ползучести при нормальной температуре

2. Объекты и методы исследования

2.1. Объекты исследования

В настоящей работе исследования проводили на проволоке $\varnothing=2,25$ мм с различным содержанием Ti и Ni в пределах состава сплава ТН1 согласно ТУ 1-809-394-84, табл. 2.1.

Таблица 2.1 – Химический состав исследуемых в работе плавок

Обозначение	Содержание легирующих элементов и примесей, % масс.								
	Ti	Ni	Fe	Si	Co	C	N	O	H
плавка 1	основа	55,7	<0,01	0,01	0,015	0,012	0,005	0,15	0,0011
плавка 2	основа	54,7	<0,01	<0,008	0,01	0,023	0,005	0,17	0,0017
требование ТУ 1-809-394-84	основа	53,5÷56,5	≤0,3	≤0,15	≤0,2	≤0,1	≤0,05	≤0,2	≤0,13

Процесс производства проволоки заключался в чередовании операций, таких как термическая обработка, обработка поверхности, ротационная ковка и волочение.

Для приготовления образцов от бухты проволоки отрезали заготовки (длиной до 2,5 м) и выпрямляли их в вертикальном положении под нагрузкой прямым прохождением электрического тока (температура нагрева составляла 600-650 °С, время нагрева – 20-30 сек). Затем образцы, вырезанные из заготовок, шлифовали на бесцентровом шлифовальном станке и подвергали термической обработке в течении одного часа в печи с воздушной атмосферой при температурах 450, 500 и 550 °С, а также в вакууме при температуре 700 °С. После термообработки образцы подвергали электрополировке с целью удаления с поверхности оксидных слоев, после чего проводили испытания на ползучесть до 550°С.

При испытании на ползучесть проволочные образцы длиной 70 мм подвергали деформации кручением с помощью обратного крутильного маятника (рис. 2.1). Перед тем, как приложить к образцам крутящий момент,

соответствующий определенному уровню сдвиговых напряжений (τ), их нагревали в воздушной атмосфере до заданной температуры (450, 500 и 550 °С) со скоростью нагрева ~ 10 К/с. Для этого нагружающее устройство с образцом помещали в рабочее пространство печи, заранее разогретой до заданной температуры испытаний. Затем строили зависимости величины накопленной деформации (γ) от длительности испытаний (t).

2.2. Методы исследования

Изучение структуры проводили при помощи рентгеноструктурного (фазовый состав, период кристаллической решетки, изменение полуширины и интегральных интенсивностей дифракционных максимумов) и металлографического (морфология и размеры структурных составляющих) анализов при нормальной и повышенных (≈ 40 - 50°C) температурах до и после испытаний и термической обработки.

Рентгеноструктурные исследования проводились на дифрактометре ДРОН-4-07 в $\text{CoK}\alpha$ излучении отфильтрованном Fe фильтром при напряжении на рентгеновской трубке 36 кВ и токе 20 мА. Использовались щели Соллера для снижения вертикальной расходимости первичного и вторичного пиков и вертикальные щели $1 \times 1 \times 0,5$ мм. Значения угла отражения определялись по центру массы дифракционных максимумов, а интенсивность отражений графическим методом по максимальному значению. По результатам рентгеноструктурного анализа был определен качественный и количественный фазовый состав образцов в соответствии с методикой [56].

Исследуемые образцы шлифовали и подвергали химическому травлению в реактиве состава: 1 часть плавиковой кислоты и 3 части азотной кислоты.

Объемную долю фаз оценивали по соотношению интегральных интенсивностей дифракционных максимумов различных фаз по формуле:

$$I_i = \frac{J_i}{\sum_{i=1}^n J_i} \cdot 100\% \quad (2.1)$$

где J_i - интегральная интенсивность дифракционного максимума i -ой фазы;
 n - количество фаз.

Интегральную интенсивность дифракционного максимума находили как произведение его максимальной интенсивности на полуширину (ширина дифракционного максимума на половине высоты). О степени текстурованности образцов судили по изменению соотношения интегральной интенсивности дифракционных максимумов В2-фазы.

Образцы для металлографического анализа готовили по стандартной методике [63]. Образцы подвергали грубой, а затем тонкой шлифовке наждачной бумагой различных номеров и окончательной электрополировке в растворах следующего состава: 80% уксусной («ледяная») кислоты (CH_3COOH , плотность 1 кг/см^3) и 20% хлорной кислоты (HClO_4 выпаренная, плотность $1,6 \text{ г/см}^3$). В качестве катода использовали аустенитную нержавеющую сталь, анодом служил образец, напряжение на электродах 35-40 В. Сосуд, в котором проводили электрополировку, охлаждался проточной водой. После окончания процесса электрополировки поверхность шлифа подвергали химическому травлению в стандартном растворе: 5 мл плавиковой кислоты (HF)+45 мл азотной кислоты (HNO_3)+50 мл глицерина.

Исследование микроструктуры проводили на оптическом микроскопе Axio Observer.A1m и программного обеспечения для анализа изображений ImageExpert, максимальное увеличение 1000 крат.

Фольги для электронномикроскопических исследований, на просвет готовили по следующей схеме [64]. Из массивных образцов на электро-эррозионной установке вырезали диски толщиной 0,2 мм, которые затем механической шлифовкой доводили до толщины 0,06-0,04 мм.

Электрополировку полученных заготовок проводили в растворе 6 мл хлорной кислоты, 50 мл метилового спирта, 35 бутилового спирта при напряжении 20В. Температура электролита в течение процесса поддерживалась около -60°C .

Электронномикроскопический анализ фольг проводили в просвечивающем микроскопе «TESLA-BS-500» при увеличении до 50000 крат и ускоряющем напряжении 90 кВ. Расшифровка изображений, полученных в просвечивающем электронном микроскопе, проводилась в соответствии с методикой [65].

Для изучения зависимостей наведенной деформации кручения от напряжения и температуры провололочные образцы деформировали на универсальном приборе кручения УПК-РИТЦ (рис. 2.1).

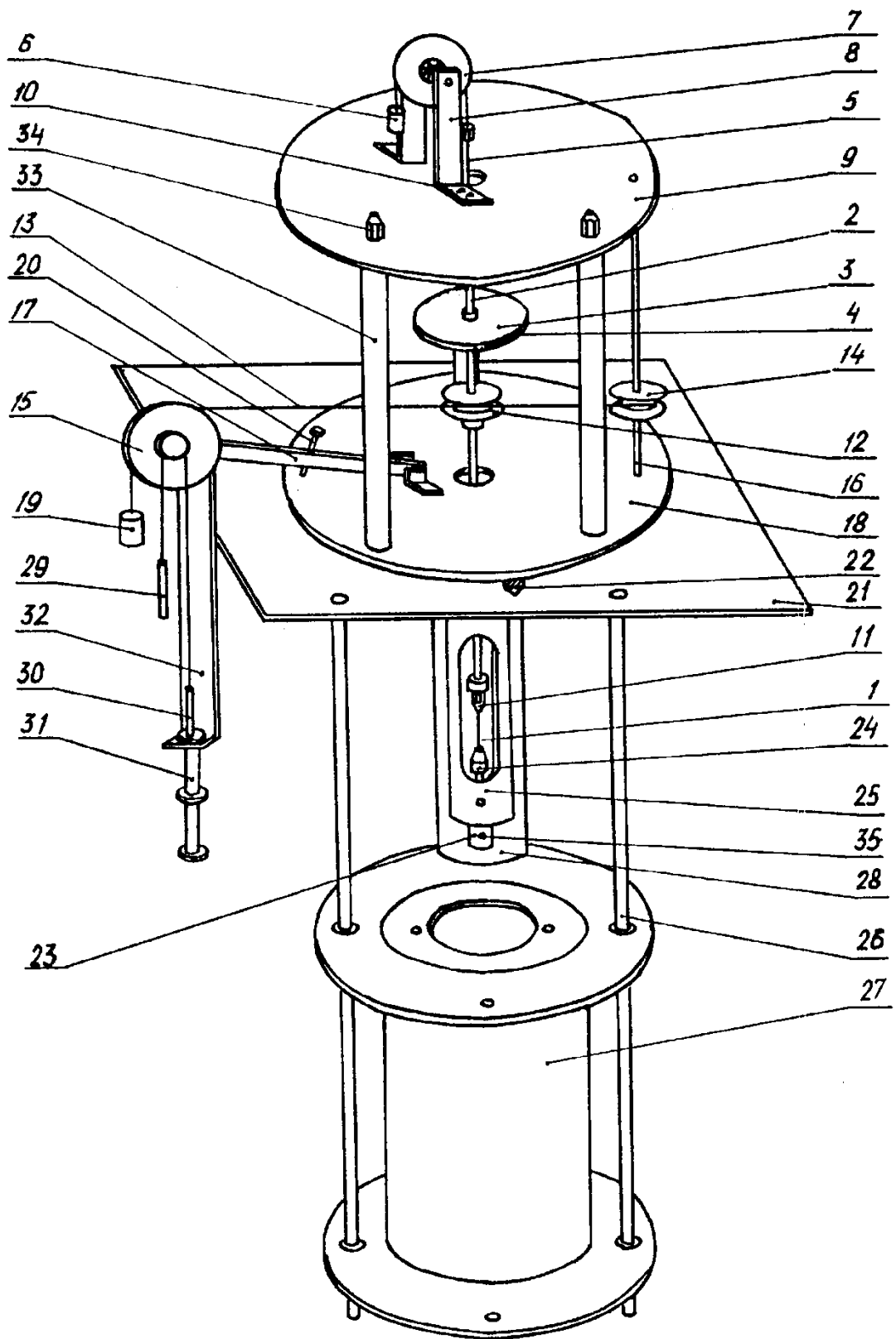


Рис. 2.1. Принципиальная схема универсального прибора кручения.

«Обратный крутильный маятник» состоит из 3-х основных узлов: несущей рамы, подвижной и неподвижной частей. Несущая рама предназначена для закрепления на ней неподвижной частей и состоит из столика (21), на котором смонтированы основные узлы и укосин, посредством которых столик крепится к стене.

Подвижная часть предназначена для закрепления верхнего конца образца (1), закручивания его и измерения величины угла закручивания или, что то же самое, величины накапливаемой и возвращаемой деформации.

Подвижная часть:

- 2) -шток
- 3) с диском
- 4) шкала угла закручивания,
- 5) нить
- 6) груз
- 7) вертикальный блок
- 8) укрепленная стойка
- 9) вертикальная платформа
- 10) винты
- 11) верхний захват, вставленный в нижний конец штока 2), служит для закрепления образца
- 12) горизонтальный блок, закрепленный на штоке 2)
- 13) леска
- 14) вспомогательный горизонтальный блок
- 15) вспомогательный вертикальный блок
- 16) вспомогательный шток
- 17) рычаг
- 18) нижняя платформа
- 19) груз, с помощью которого подается закручивающий момент
- 20) Винт, который служит для установления горизонтального положения лески

- 21) столик, на котором установлена подвижная часть
- 22) регулировочные винты
- Неподвижная часть состоит из:
- 23) Кронштейн
- 24) нижний захват
- 25) защитный полый цилиндр
- 26) направляющие, которые служат для поднятия печи 27)
- 28) термопара, которая устанавливается таким образом, чтобы зазор между нею и образцом был около 1 мм.
- 29), 30) стержни, подвешенные к блоку 15, служащие для уравновешивания
- 31) индукционная катушка
- 32) стойка

Измерение текущей величины деформации, а также величин наведенной и остаточной деформации осуществляется по градуировочной шкале (4), которая нанесена по длине окружности диска (3). Измерение температуры производится с помощью хромель-алюмелевой термопары и цифрового вольтметра типа В 738.

По результатам измерений определяли следующие характеристики ЭЗФ (рис. 2.2):

- наведенную деформацию γ_n ;
- упругую деформацию γ_y ;
- остаточную деформацию $\gamma_{ост.}$;
- восстановленную деформацию γ_B ;
- невосстановленную деформацию $\gamma_{нв.}$;
- степень восстановления формы СВФ;
- температуры начала и конца восстановления формы A_n^B, A_k^B .

Деформацию рассчитывали по следующей формуле:

$$\gamma = \frac{\varphi \times r}{\lambda_{раб}} \times 100\% \quad (2.2)$$

где γ - деформация (%); φ - угол, на который закручивается образец (рад); r – радиус поперечного сечения образца (м); $\lambda_{\text{раб}}$ – рабочая длина образца (м).

Расчет касательных напряжений производили по следующей формуле:

$$\tau = 5 \frac{m \times R}{d^3}, \text{ (МПа)} \quad (2.3)$$

где m – масса груза (кг); $R = 0,023$ м – радиус диска, к которому прилагается нагрузка (плечо); d – диаметр поперечного сечения образца (м).

Степень восстановления формы рассчитывали по следующей формуле:

$$\text{СВФ} = \frac{\gamma_{\text{в}}}{\gamma_{\text{ост}}} \cdot 100\%, \quad (2.4)$$

где $\gamma_{\text{в}}$ – восстановленная деформация, $\gamma_{\text{ост}}$ – остаточная деформация.

При проведении экспериментов на ползучесть рассчитывали скорость накопления деформации:

$$V = \frac{\gamma_{\text{н}} - \gamma_{\text{к}}}{t_{\text{н}} - t_{\text{к}}} \text{ (с}^{-1}\text{)}, \quad (2.5)$$

где $\gamma_{\text{н}}$, $\gamma_{\text{к}}$, $t_{\text{н}}$, $t_{\text{к}}$ – начальные и конечные значения деформации и времени ее накопления.

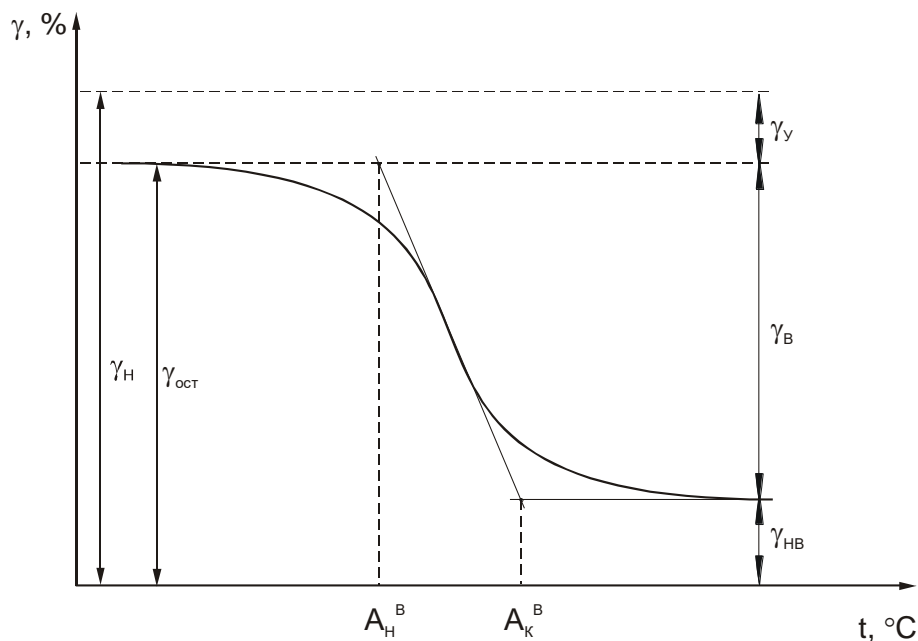


Рис. 2.2. Схема определения температурных и деформационных характеристик ЭЗФ.

Полученные при исследованиях экспериментальные результаты были обработаны методами математической статистики. Величины абсолютной и относительной ошибки опыта по основным методам исследования, рассчитанные с доверительной вероятностью $\alpha=0,99$, приведены в таблице 2.2. В том случае, если ошибка метода определяется погрешностью прибора, для него в таблице приведена абсолютная ошибка, а если ошибка метода зависит от абсолютной величины измеряемого параметра – относительная.

Таблица 2.2- Относительная и абсолютная ошибка основных методов исследования, применяемых в работе

Измеряемая величина	Условное обозначение	Абсолютная ошибка	Относительная ошибка, %
Объемная доля фаз, %	I_i	–	5
Интегральная интенсивность	J_i	–	7
Температура нагрева	t_n	5°C	–
Температура восстановления формы	A_n^B, A_k^B	1°C	–
Наведенная деформация	γ_n	0,2%	–
Упругая деформация	γ_y	0,2%	–
Остаточная деформация	$\gamma_{ост}$	0,2%	–
Восстановленная деформация	γ_B	0,2%	–
Невосстановленная деформация	$\gamma_{нв}$	0,2%	–
Нормальные и касательные напряжения, удельные усилия, МПа	σ, τ, q	–	5
Силовые характеристики имплантатов	P	2 Н	–
	K	–	5

3. Изучение механизмов ползучести в сплавах на основе никелида титана

3.1 Влияние условий испытаний на высокотемпературную ползучесть при испытаниях на кручение образцов из никелида титана

На первом этапе исследования испытания проводили на проволочных образцах первой плавки сплава ТН1. Испытания проводили в интервале температур от 450 до 550°С. Образец, закрепленный в испытательной машине, помещали в печь предварительно нагретую до температуры испытаний, где он нагревался до заданной температуры со скоростью нагрева ~10 К/с. После чего прикладывали крутящий момент, вызывающий напряжения сдвига от 100 до 400 МПа, и выдерживали до 2 часов. В процессе выдержки измеряли углы закручивания, по которым рассчитывали деформацию. Испытания завершались при истечении времени выдержки или достижения $\approx 20\%$, после чего их охлаждали до нормальной температуры, после чего образец разгружали.

В том случае, когда температуры мартенситного перехода материала были выше 20°С при охлаждении происходило накопление дополнительной деформации, которая устранялась последующим нагревом и в эксперименте не учитывалась. По результатам испытаний рассчитывали среднюю скорость накопления деформации:

$$V = \frac{\gamma_n - \gamma_k}{t_n - t_k} \text{ (с}^{-1}\text{)} \quad (3.1)$$

где γ_n , γ_k , t_n , t_k – начальные и конечные значения деформации и времени ее накопления.

Данные температуры испытаний были выбраны с учетом того, что обычно при них происходят технологические операции, которые необходимы для того, чтобы придать изделию исходную форму. Кроме того, нагрев выше

600°C приводит к образованию окисных слоев, которые будут влиять на результаты испытаний. В интервале температур, которые были выбраны, скорость образования окисных слоев относительно мала, что позволяет пренебречь ими и проводить испытания в воздушной атмосфере.

На рис. 3.1 показаны кривые накопления деформации образцов в исходном состоянии (после волочения) при различных температурах и различном уровне напряжений.

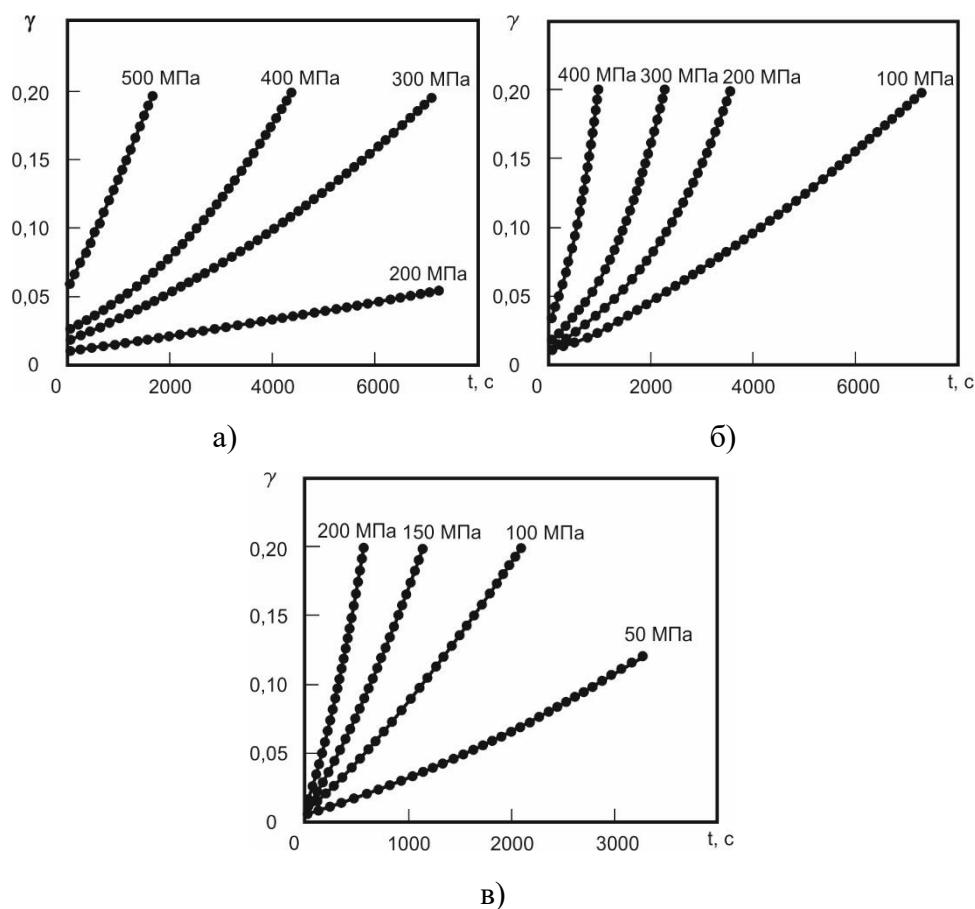


Рис. 3.1. Зависимости, иллюстрирующие накопление деформации при различных температурах (а – 450 °С, б – 500 °С, в – 550 °С) образцами сплава ТН1 (плавка 1) в исходном состоянии в зависимости от напряжений.

Как видно, зависимость накопления деформации от времени довольно линейна при температуре испытаний 450°C (рис 3.1 а). При напряжениях 200 МПа накапливается минимальная величина деформации $\gamma \approx 5\%$ за 2 часа испытаний. При напряжениях 300МПа деформация равна 20%. При 400 и 500

МПа требуется 70 и 30 минут соответственно для достижения этой степени деформации. Повышение температуры испытаний снижает время, необходимое для деформации образцов, рис. 3.1 (б, в). Так при 500°С и напряжениях 200 МПа деформация до 20% накапливается за 60 минут, а при 550°С приблизительно за 12 минут.

Скорость деформации рассчитывалась по формуле

$$\dot{\gamma} = A \tau^n \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right), \quad (3.2)$$

где $\dot{\gamma}$ – скорость деформации (с^{-1}), A – константа, которую можно определить из эксперимента, τ – приложенное напряжение (МПа), n – показатель напряжения, значение которого должно зависеть от механизма ползучести, Q – энергия активации процессов, контролирующих скорость ползучести ($\text{Дж}\cdot\text{моль}^{-1}$), R – универсальная газовая постоянная ($8,314 \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$), T – абсолютная температура (К).

Расчеты средней скорости накопления деформации (V) образцов сплава ТН1 плавки 1 в исходном состоянии показывают, что величина $\lg(\dot{\gamma})$ практически линейно зависит от уровня напряжений и значительно возрастает с ростом температуры испытаний, рис. 3.2. Так при напряжениях 200 МПа средняя скорость увеличивается от $7\cdot 10^{-6} \text{ с}^{-1}$ при 450°С до $3\cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$ при 550°С. Следует также отметить, что чем выше температура испытаний, тем в большей степени скорость накопления деформации зависит от уровня напряжений. Так было установлено, что для образцов сплава Ti-55,7 масс. % Ni, не подвергавшихся термической обработке, кажущаяся энергия активации равна $Q = 195 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$.

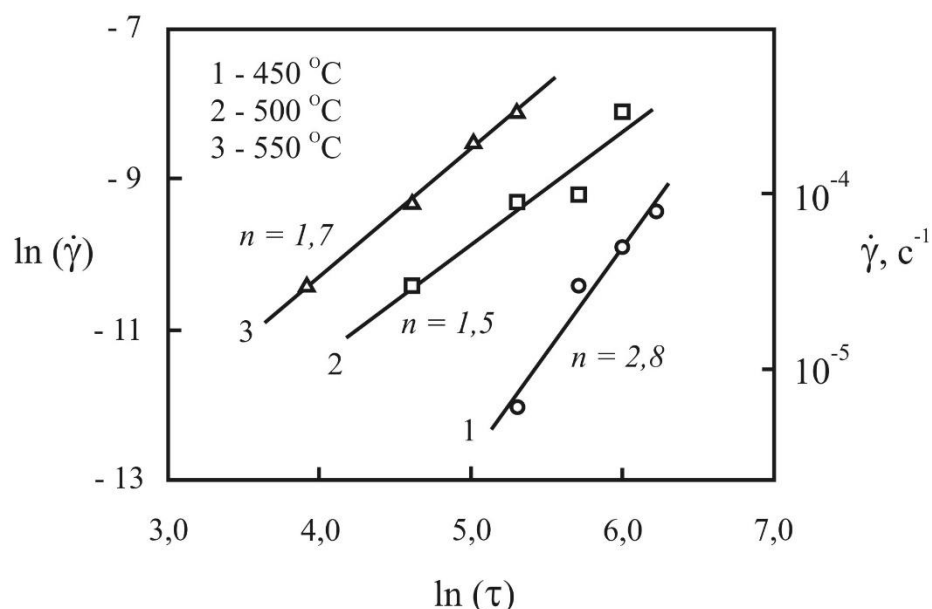


Рис. 3.2. Зависимости логарифма скорости деформации ($\ln \dot{\gamma}$) от логарифма напряжения ($\ln \tau$) при различных температурах, полученные для сплава TiNi (плавка 1), не подвергавшегося термической обработке..

Так как в интервале температур 450°C - 550°C в сплаве TiNi должны происходить структурные изменения (выделение или растворение богатых никелем интерметаллидов), то они должны влиять на процесс накопления деформации образцами. На начальном этапе выделяются дисперсные частицы, которые тормозят дислокации, однако затем, с увеличением времени испытаний размер частиц увеличивается, что приводит к снижению эффекта упрочнения. При повышении температуры испытаний до 500 °C, во-первых, увеличивается интенсивность ползучести по границам зерен и, во-вторых, происходит растворение избыточного количества дисперсных частиц во время самих испытаний, что облегчает дислокационные механизмы. Поэтому с течением времени скорость ползучести возрастает.

3.2 Влияние термической обработки на свойства при высокотемпературной ползучести

Характер превращений в указанном температурном интервале во многом определяется исходной структурой образца, которая формируется в процессе предварительной термической обработки. Поэтому на следующем этапе исследований образцы сплава ТН1 плавки 1 в исходном состоянии были отожжены при температурах 450°C, 500°C и 550°C в течение одного часа. В результате этого в образцах была сформирована структура В2-фазы с различным содержанием богатых никелем интерметаллидов. Максимальная объемная доля мелкодисперсных частиц Ti_3Ni_4 наблюдалась после отжига при 450°C, а минимальная доля более крупных частиц Ti_2Ni_3 – после отжига при 550°C, на рис 3.3 и 3.4. представлена микроструктура сплава после различных термических обработок, а также распределение по размерам зерен В2-фазы.

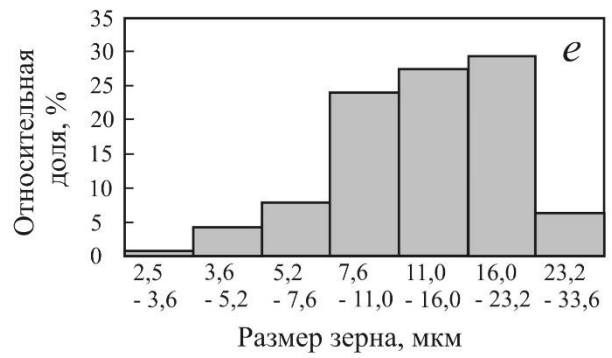
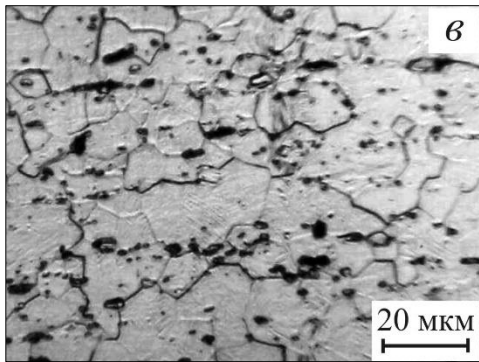
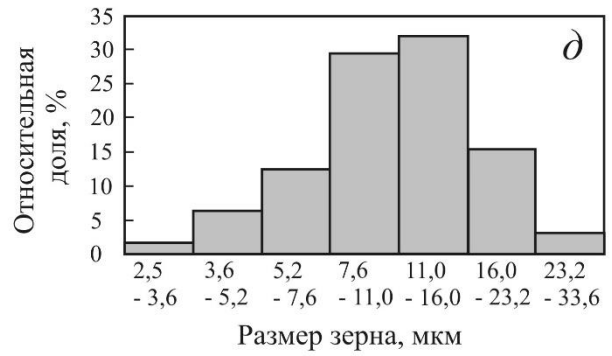
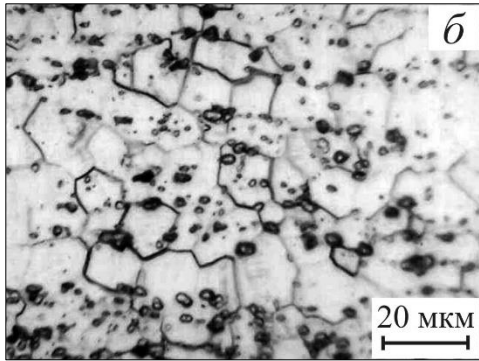
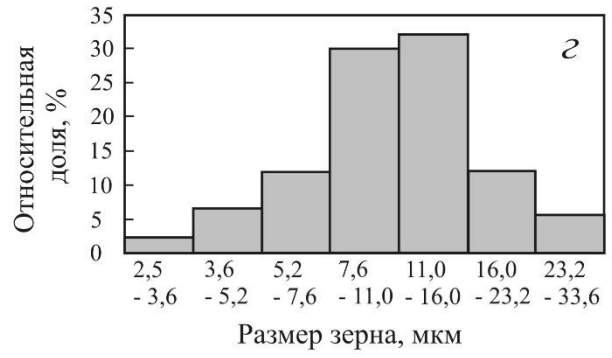
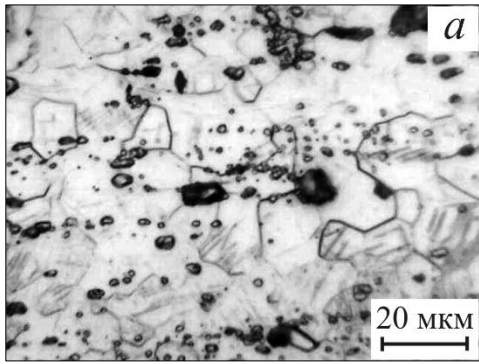
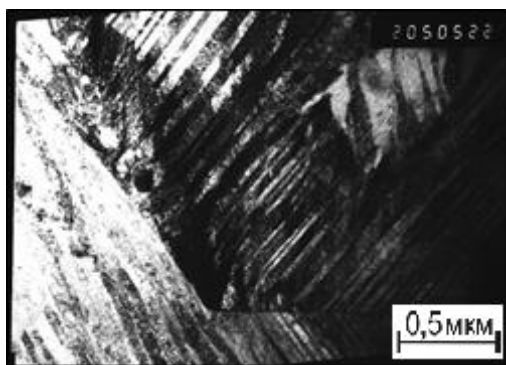
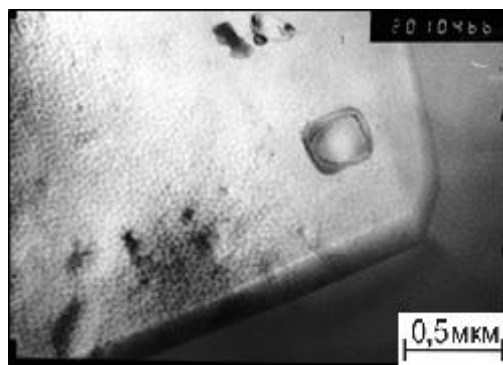


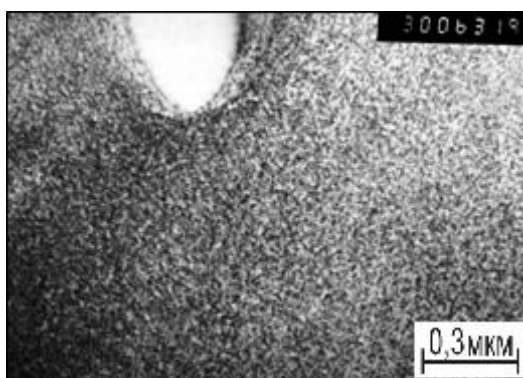
Рис 3.3. Микроструктура (а – в) и распределение по размерам зерен V2-фазы (г - е) в образцах из сплава TiNi: а, г – без термической обработки, б, д – после отжига 500 °С (1 час), в, е – после отжига 700 °С (1 час).



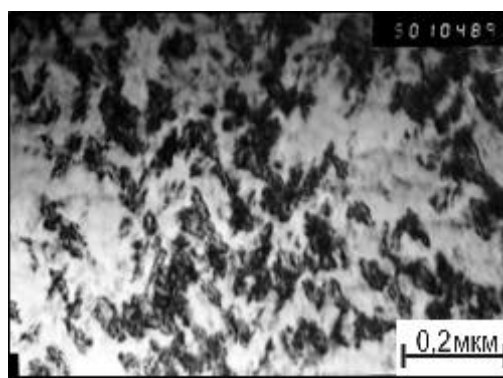
а)



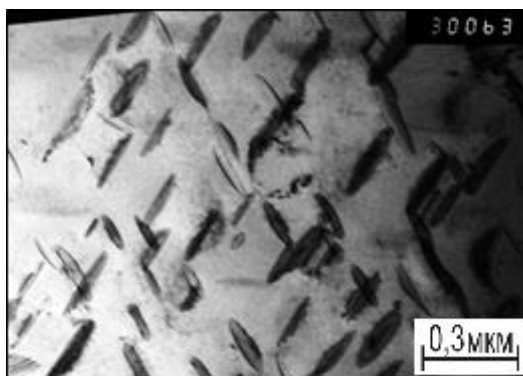
б)



в)



г)



д)

Рис. 3.4. Микроструктура образцов сплава ТН1 (плавка 1) после разных режимов термической обработки: а - исходное состояние (светлое поле, х 20000); б - закалка 820°C (светлое поле, х 20000); в - закалка 820°C+450°C (1 час) (светлое поле, х 30000); г - закалка 820°C+500°C (1 час) (светлое поле, х 50000); д - закалка 820°C+550°C (1 час) (светлое поле, х 30000).

Результаты испытаний образцов, отожженных в течение одного часа при 450 – 550 °С, показывают, что при температуре испытаний 550 °С предварительная термическая обработка не оказывает существенного влияния на скорость накопления деформации (см. рис. 3.5). Основным механизмом формоизменения материала при этой температуре, по-видимому, является зернограничное проскальзывание, контролируемое диффузией по границам зерен (модель Кобле). Процессы объемной диффузии, характерные для ползучести Набарро-Херринга, за столь короткое время испытаний (около 10 минут), скорее всего, не могут дать значительного вклада в формоизменение образцов и, следовательно, повлиять на скорость накопления деформации также не могут. Поэтому диффузионные процессы, протекающие при этой температуре испытаний и связанные с растворением (или выделением) дисперсных интерметаллидных частиц в объеме зерна, практически не влияют на механизмы ползучести.

После термообработки при 450°С резко снижается средняя скорость ползучести. За два часа выдержки под напряжениями 200 МПа накапливается менее 1% деформации. Это примерно в 5 раз меньше, чем при таких же условиях испытания образцов в исходном состоянии. Это связано с тем, что кроме зернограничного скольжения, важную роль играют дислокационные механизмы ползучести. Дисперсные частицы Ti_3Ni_4 , которые выделяются во время термической обработки и во время испытаний при 450 °С, являются эффективными барьерами для переползания и скольжения дислокаций. Если увеличить температуру испытаний до 500 °С, возрастает интенсивность ползучести по границам зерен, а также происходит растворение избыточного количества частиц, что облегчает дислокационные механизмы, что приводит к увеличению скорости ползучести.

Предварительная термическая обработка при 500 и 550 °С практически не оказывает влияния на механизмы ползучести при температуре испытаний 450 °С, т.к. в этих случаях объемная доля частиц Ti_3Ni_4 должна быть

значительно меньше, чем после отжига при 450 °С. Однако это влияние становится заметным, если температуру испытаний повысить до 500 °С (см. рис. 3.5 б, в). Природа наблюдаемого уменьшения скорости ползучести по сравнению с исходным состоянием (без термической обработки) пока не совсем ясна. Но, возможно, она связана с тем, что у образцов, термообработанных при 450 ÷ 550 °С, во время испытаний на ползучесть при 500 °С происходит растворение частиц Ti_3Ni_4 , а у образцов без предварительной термической обработки, наоборот, происходит выделение частиц Ti_3Ni_4 .

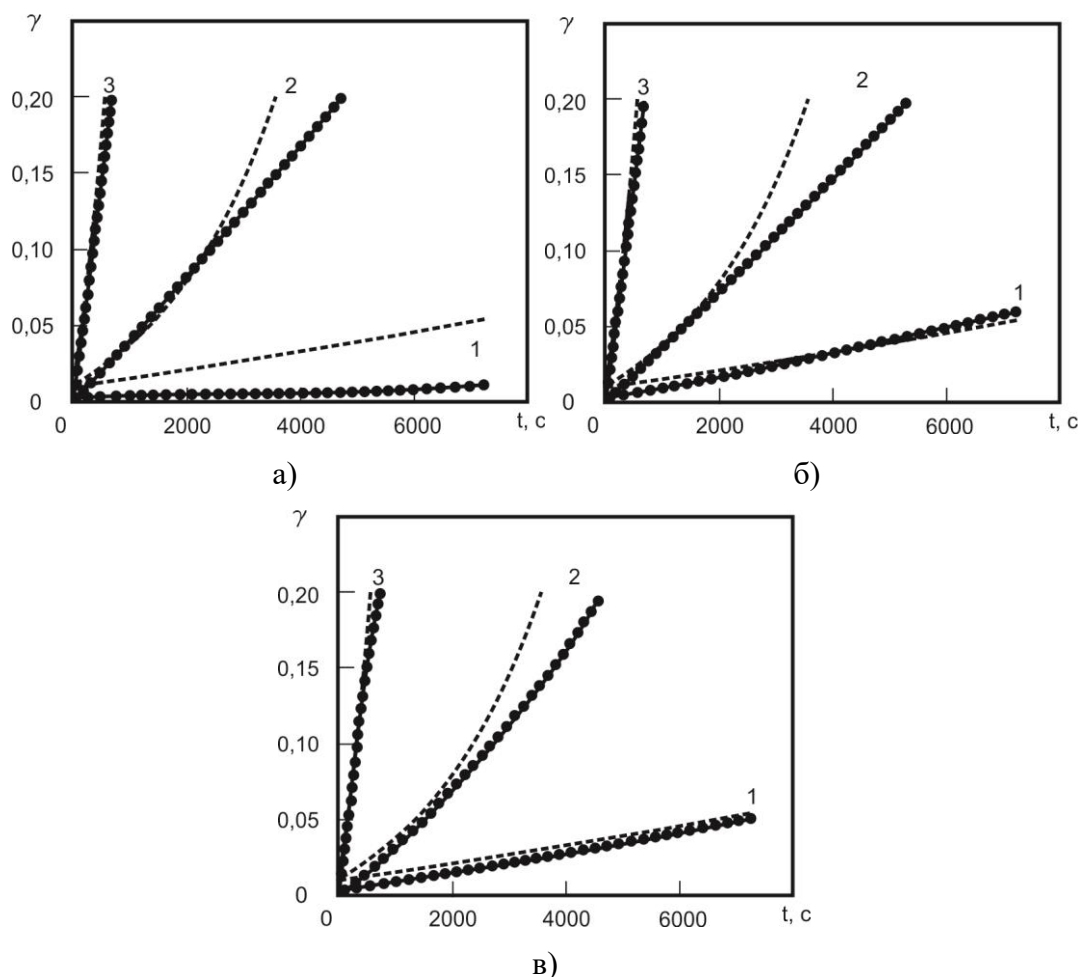


Рис. 3.5. Зависимости, иллюстрирующие накопление деформации образцов сплава ТН1 (плавка 1), при различной температуре предварительного отжига (а - 450°С, б - 500°С, в - 550°С) при напряжении 200 МПа. Пунктиром указаны кривые, характерные для исходных образцов при этой температуре испытаний. Цифры указаны температуры испытаний: 1 - 450°С, 2 - 500°С, 3 - 550°С)

После отжига при 550°C и при испытаниях при температуре 500°C наблюдается уменьшение скорости накопления деформации в 1,3 раза по сравнению с образцами в исходном состоянии. Аналогичная ситуация наблюдается для образцов, отожженных при 550°C и испытанных при 550°C.

На процесс накопления деформации образцами из сплава ТН1 влияет не только фазовый состав (объемная доля богатых никелем интерметаллидов), но и субструктура В2-фазы. Чтобы изменить субструктуру образцов в исходном состоянии, можно применить отжиг при температурах 700°C и выше. При котором в сплаве протекают процессы рекристаллизации В2-фазы, а также происходит снижение концентрации дефектов кристаллического строения и растворение богатых никелем интерметаллидов. Для изучения влияния субструктуры сплава образцы были подвергнуты вакуумному отжигу при температуре 700°C в течение одного часа.

Исследования, рис. 3.5, показали, что процесс накопления деформации образцами после вакуумного отжига практически не отличается по сравнению с образцами в исходном состоянии. Но замечено значительное снижение скорости ползучести примерно в 4-5 раз при температурах испытания 450°C - 500°C, в то время как при температуре испытаний 550°C значительных изменений скорости не происходит. Снижение скорости накопления деформации при 450°C - 500°C после проведения вакуумного отжига скорее всего связано со снижением концентрации дефектов кристаллического строения в материале. При более высоких температурах испытания образцов в исходном состоянии в них протекают процессы рекристаллизации, поэтому концентрация дефектов кристаллического строения снижается и приближается к таковой у образцов, подвергнутых вакуумному отжигу.

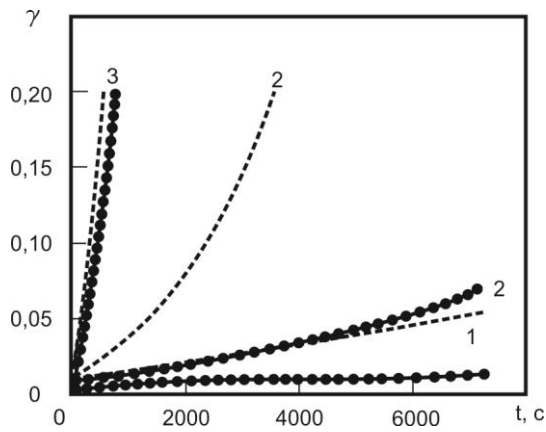


Рис. 3.5. Зависимости, иллюстрирующие накопление деформации образцов сплава ТН1 (плавка 1), отожженных при 700°C при напряжении 200 МПа, пунктиром указаны кривые, характерные для исходного состояния. Цифры указаны температуры испытаний: 1 - 450°C, 2 - 500°C, 3 - 550°C)

Анализ изменения скоростей накопления деформации показывает (табл. 3.1), что проведение предварительного отжига на образцах в исходном состоянии приводит к уменьшению $\dot{\epsilon}$ при тех температурах испытаний, при которых проводился данный отжиг. Причем, чем ниже температура отжига и испытания, тем заметнее разность скоростей накопления деформации для образцов в отожженном и исходном состояниях. Такую закономерность изменения скорости можно связать с процессами выделения и растворения богатых никелем интерметаллидов при температуре отжига и деформации. В процессе предварительного отжига при температуре 450°C происходит выделение мелкодисперсных частиц интерметаллида Ti_3Ni_4 . Зарождение частиц происходит гетерогенно [23] в основном на дефектах кристаллического строения В2-фазы. В результате этого дислокации и их источники, имеющиеся в исходной структуре материала после волочения, оказываются закрепленными. В то же время уровень напряжений при температуре испытаний недостаточен для образования и движения новых дислокаций и накопления деформации при температуре 450°C практически не происходит. Если температура испытания повышается до 500°C - 550°C, то выделившиеся при предварительном отжиге частицы интерметаллида

Ti_3Ni_4 теряют свою устойчивость и начинают растворяться, освобождая дислокации и их источники. В результате этого, различия в скорости накопления деформации образцов с исходной структурой и структурой, сформировавшейся при предварительном отжиге, не наблюдается. Аналогичная картина наблюдается и при более высоких температурах предварительного отжига. Если температуры испытания ниже температуры отжига, то объемная доля богатых никелем интерметаллидов перед нагружением не велика, и в процессе испытания идет дополнительное выделение интерметаллида, т.е. такой же процесс, как и в образцах с исходным состоянием. В том случае, когда температура испытаний выше температуры предварительного отжига, то в процессе выдержки происходит растворение богатых никелем интерметаллидов и освобождение от них дислокаций. Поэтому процесс накопления деформации в образцах в исходном состоянии и после предварительного отжига протекает практически одинаково.

С помощью уравнения (3.1) можно экспериментально определить энергию активации Q , построив зависимость логарифма скорости деформации ($\ln \dot{\gamma}$) от обратной температуры ($1/T$) при постоянном напряжении (рис. 3.6). Поскольку процесс ползучести является сложным процессом, включающим в себя механизмы скольжения и переползания дислокаций, объемную и зернограничную диффузию и т.д., то энергия активации, найденная с помощью уравнения (1) на самом деле является «кажущейся» энергией активации, представляющей собой комбинацию энергий активации элементарных процессов ползучести.

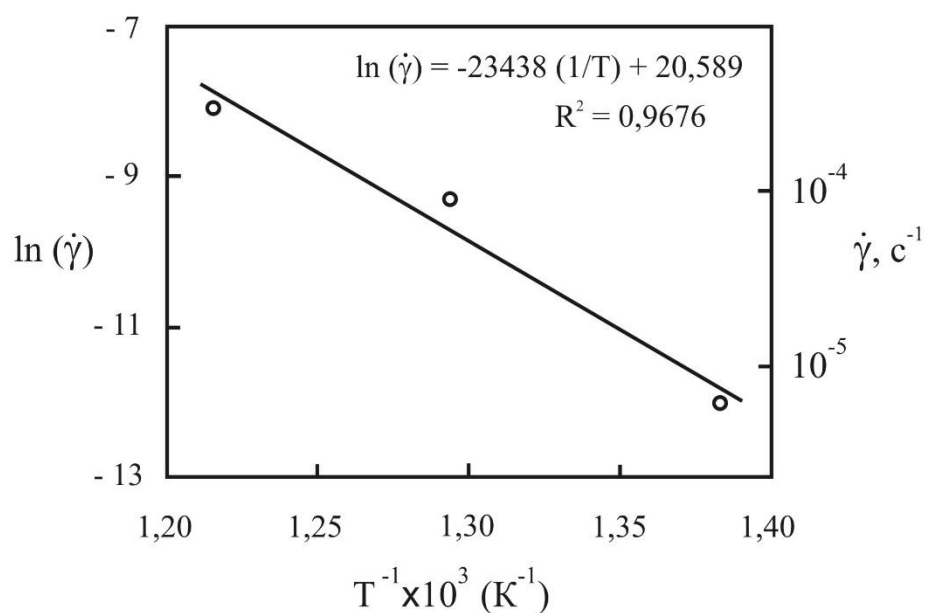


Рис 3.6 – Зависимость логарифма скорости деформации ($\ln \dot{\gamma}$) от обратной температуры ($1/T$) при постоянном напряжении $\tau = 200$ МПа, полученная для сплава Ti-55,7 масс. % Ni, не подвергавшегося термической обработке.

Таблица 3.1 - Влияние термической обработки на параметры, описывающие процесс кратковременной ползучести (при постоянном напряжении $\tau = 200$ МПа), для образцов сплава Ti-55,7 масс. %Ni.

№	Режим термической обработки	Скорость установившейся ползучести $\dot{\gamma}$, c^{-1}			Кажущаяся энергия активации Q , $кДж \cdot моль^{-1}$
		при 450 °С	при 500 °С	при 550 °С	
1	без обработки	$6 \cdot 10^{-6}$	$9 \cdot 10^{-5}$	$3 \cdot 10^{-4}$	195
2	450 °С (1 ч)	$2 \cdot 10^{-6}$	$5 \cdot 10^{-5}$	$3 \cdot 10^{-4}$	249
3	500 °С (1 ч)	$8 \cdot 10^{-6}$	$4 \cdot 10^{-5}$	$3 \cdot 10^{-4}$	179
4	550 °С (1 ч)	$7 \cdot 10^{-6}$	$5 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-4}$	166
5	700 °С (1 ч)	$1 \cdot 10^{-6}$	$2 \cdot 10^{-5}$	$3 \cdot 10^{-4}$	282

3.3 Влияние температурного воздействия при испытаниях на ползучесть на свойства ЭЗФ

В процессе ползучести в образцах формируется структура, определяющая свойства ЭЗФ. На формирование структуры влияют как режимы ползучести (температура испытаний, время выдержки, уровень напряжений), так и от исходная структура, полученная предварительной термической обработкой. Поэтому на втором этапе работы испытанные образцы подвергали кручению на 6% в интервале температур от -10°C до $+20^{\circ}\text{C}$ и последующему нагреву до 120°C в установке УПК. Деформацию на 6% выбрали, т.к. она не превышает критическую для большинства структурных состояний материала [32]. В процессе нагрева образцов записывали изменение угла закручивания, по которому определяли значение деформации, рис. 3.8. По этим данным рассчитывали величину остаточной деформации (γ_0), которая накапливалась при температуре нагружения, и восстановленную деформацию (γ_B) как разность ϵ_0 и текущего значения деформации после нагрева до 120°C , а так же фиксировали температуры начала ($A_{\text{н}}^B$) и конца ($A_{\text{к}}^B$) восстановления формы.

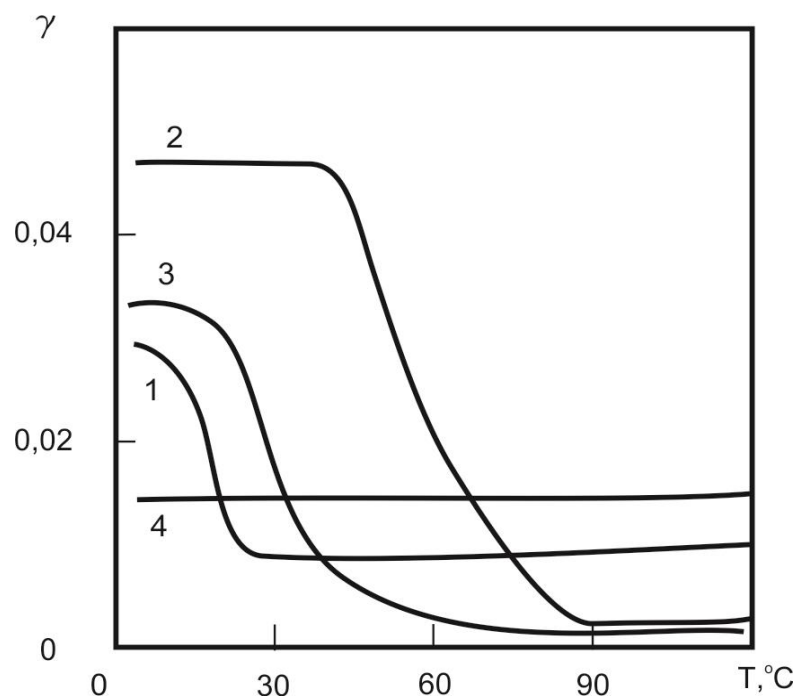


Рис. 3.7. Влияние температуры нагрева образцов сплава TN1 (плавка 1) на изменение их степени деформации (γ) в исходном состоянии и после кручения на 20°C (1 - исходное состояние; деформация при: 2 – 450°C, 3 – 500°C, 4 – 550°C).

Исследование ЭЗФ сплава TN1 плавки 1 на образцах в исходном состоянии показало, что температуры восстановления формы материала находятся в интервале (+2 ÷ +23)°C, рис. 3.8. При этом при температуре деформации $\approx 0^\circ\text{C}$ остаточная деформация составляет 3%, а после нагрева восстановленная – 0,8%. Эти характеристики показывают, что материал в исходном состоянии обладает достаточно широким гистерезисом превращения и находится в частично сверхупругом состоянии. Величина сверхупругой деформации при 0°C составляет 3%. Невосстановленная деформация после реализации ЭЗФ и СУ достигает 2,2%. Столь высокое невосстановление формы связано с тем, что в структуре материала высока концентрация дефектов кристаллического строения, поэтому в процессе деформации реализуется не только мартенситный механизм формоизменения [32], но и дислокационный.

После ползучести образцов при 450°C в структуре сплава выделяются богатые никелем интерметаллиды, что приводит к обогащению B2-фазы

титаном и повышению температур восстановления формы до $+40$ (A_{H}^{B}) и $+78^{\circ}\text{C}$ (A_{K}^{B}). Недовосстановление формы снижается до 0,5% (см. рис. 3.8). Это связано с тем, что в материале при температуре испытания происходят процессы динамической полигонизации, частично снижающие концентрацию дефектов кристаллического строения.

С увеличением температуры испытаний до 500°C и 550°C температура восстановления формы снижается, что связано с растворением богатых никелем интерметаллидов. После испытания при 500°C наблюдается минимальная величина невосстановленной деформации (0,2%), а после 550°C она увеличивается до 1,3%. В последнем случае это связано с тем, что температуры восстановления формы находятся ниже температуры деформации, в результате чего резко снижается критическая степень деформации материала и развивается дислокационный механизм формоизменения.

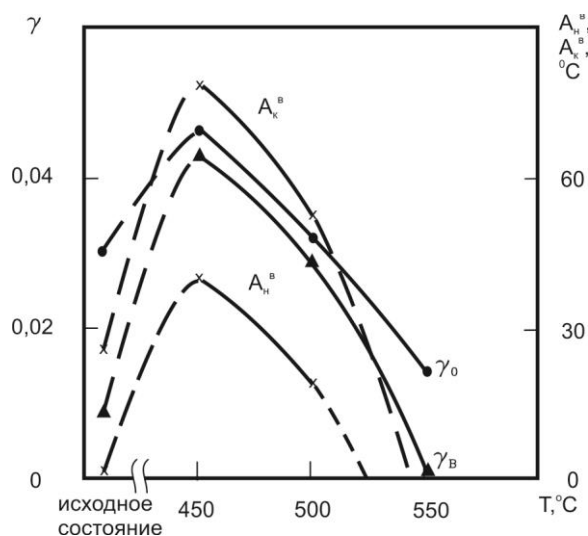


Рис. 3.8. Влияние температуры ползучести на характеристики ЭЗФ образцов сплава ТН1 (плавка 1) в исходном состоянии.

В образцах, подвергнутых предварительному отжигу при 450°C выше объемная доля богатых никелем интерметаллидов и ниже концентрация дефектов кристаллического строения, чем у образцов в исходном состоянии. Поэтому они обладают более высокими температурами восстановления

формы ($A_{\text{н}}^{\text{В}} = 23^{\circ}\text{C}$; $A_{\text{к}}^{\text{В}} = 37^{\circ}\text{C}$), восстановленной деформацией ($\gamma_{\text{в}} = 4,5\%$) и низкой невосстановленной деформацией – 0,4%, рис. 3.9 (а). Проведение испытаний на ползучесть при 450°C приводит к расширению интервала температур восстановления ($A_{\text{н}}^{\text{В}} = 10^{\circ}\text{C}$; $A_{\text{к}}^{\text{В}} = 48^{\circ}\text{C}$) и снижению величины остаточной и восстановленной деформации. Это, по-видимому, обусловлено тем, что при температуре испытания в зависимости от распределения макро- и микронапряжений по объему образца могут происходить как процесс выделения дополнительной объемной доли интерметаллида Ti_3Ni_4 , так и его растворение. В результате этого в В2-фазе должны наблюдаться микронеоднородности химического состава и, как следствие, расширение интервала температур восстановления формы.

Повышение температуры испытаний, предварительно отожженных при 450°C образцов приводит к резкому снижению температур восстановления формы вследствие растворения богатых никелем интерметаллидов.

Аналогичные изменения свойств эффекта запоминания формы происходят и для образцов, предварительно отожженных при 500°C и 550°C , рис. 3.9 (б, в). Следует только отметить, что после отжига при 550°C температуры восстановления формы образцов уменьшаются ($A_{\text{н}}^{\text{В}} < 0^{\circ}\text{C}$; $A_{\text{к}}^{\text{В}} = 12^{\circ}\text{C}$), поэтому ползучесть при 450°C вызывает их заметное увеличение ($A_{\text{н}}^{\text{В}} = 14^{\circ}\text{C}$; $A_{\text{к}}^{\text{В}} = 37^{\circ}\text{C}$), хотя они остаются ниже, чем у образцов предварительно отожженных при 450°C и 500°C .

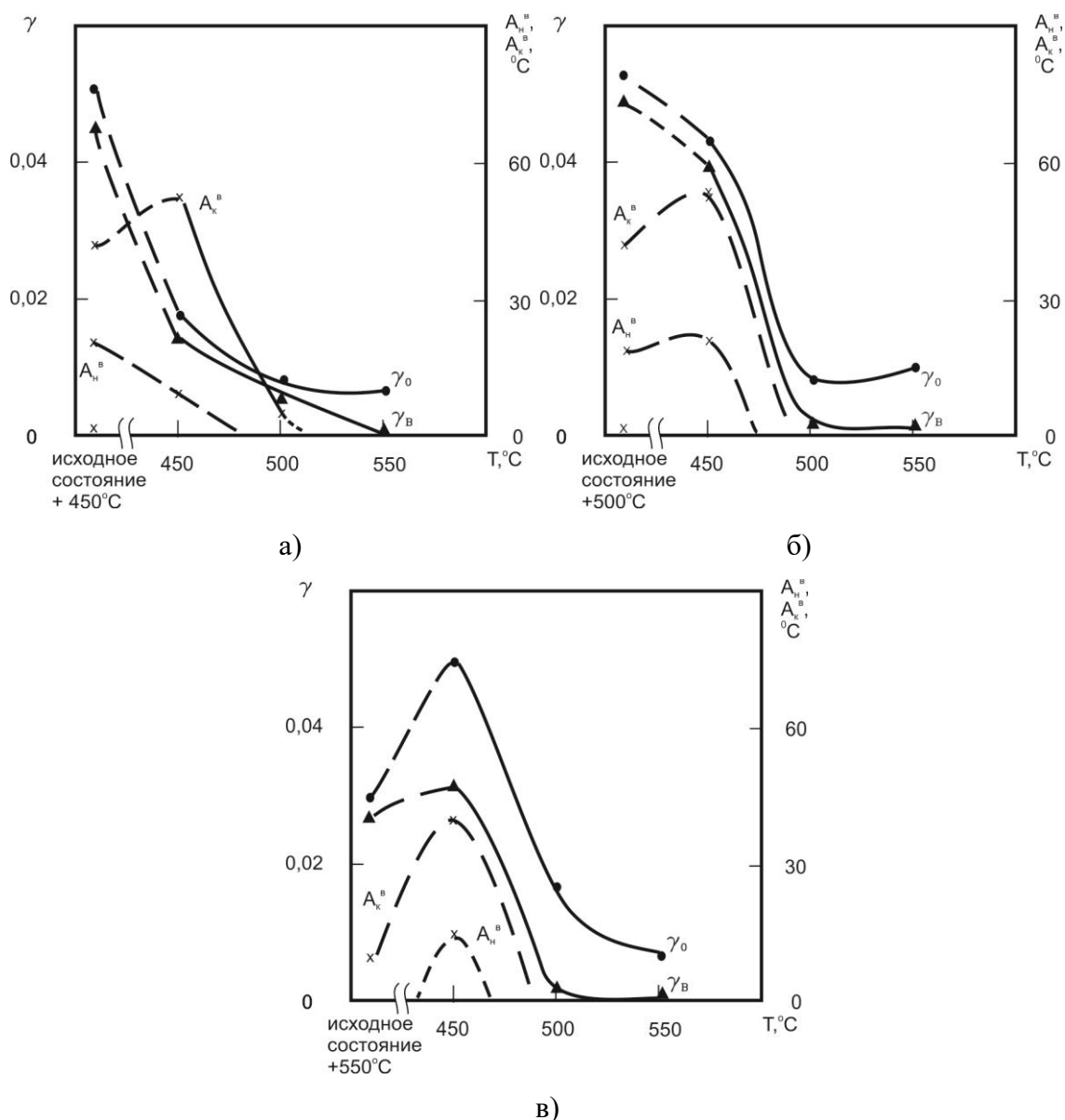


Рис. 3.10. Влияние температуры деформации на характеристики ЭЗФ образцов сплава ТН1 (плавка 1), при различной температуре отжига (а - 450°С, б - 500°С, в - 550°С).

Проведение вакуумного отжига при 700°С вызывает практически полное растворение богатых никелем интерметаллидов и формирование рекристаллизованной структуры В2-фазы. Поэтому у образцов в таком состоянии температуры восстановления формы значительно меньше 0°С, а практически вся деформация накапливается по дислокационному механизму, в результате чего невозстановленная степень деформации достигает 4,1%, рис. 3.10.

При ползучести при 450°C, вследствие выделения богатых никелем интерметаллидов, температуры восстановления формы повышаются ($A_n^B = 17^\circ\text{C}$; $A_k^B = 43^\circ\text{C}$), а невосстановленная степень деформации снижается до 0,4%. По мере повышения температуры ползучести объемная доля богатых никелем интерметаллидов снижается, что приводит к уменьшению температур восстановления формы и повышению сверхупругой деформации.

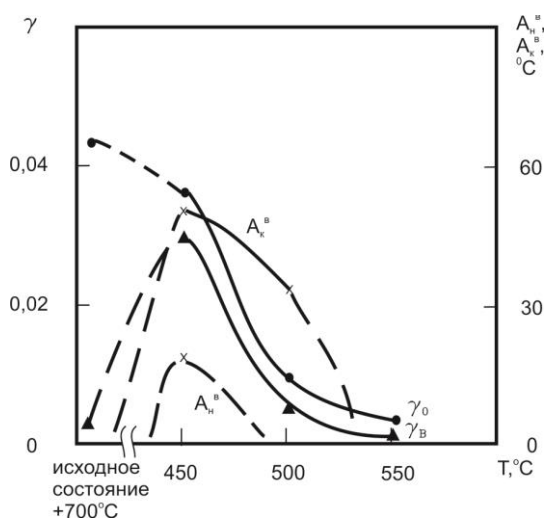


Рис. 3.10. Влияние температуры деформации на характеристики ЭЗФ образцов сплава ТН1 (плавка 1), отожженных при 700°C.

Таким образом, проведенные исследования показали, что в зависимости от температуры ползучести свойства эффекта запоминания формы сплава ТН1 плавки 1 могут изменяться в значительной степени. Так температуры восстановления формы максимальны, если деформация проходила при 450°C, и минимальны после деформации при 550°C. Разность в значениях температур восстановления формы может достигать 60°C. Проведение предварительной термической обработки так же существенно влияет на свойства ЭЗФ и СУ.

Таблица 3.2 - Влияние термической обработки и последующих испытаний на кратковременную ползучесть (при постоянном напряжении $\tau = 200$ МПа) на температуры восстановления формы образцов сплава Ti-55,7 масс. %Ni.

№	Режим термической обработки	Интервал температур восстановления формы (до и после испытаний на ползучесть) $A_H^B \div A_K^B$, °C			
		до испытаний	при 450 °C	при 500 °C	при 550 °C
1	без обработки	+2 ÷ +23	+40 ÷ +78	+17 ÷ +53	ниже 0 °C
2	450 °C (1 ч)	+23 ÷ +37	+10 ÷ +48	$A_H^B < 0$ °C, $A_K^B = + 6$ °C	ниже 0 °C
3	500 °C (1 ч)	+18 ÷ +40	+21 ÷ +53	ниже 0 °C	ниже 0 °C
4	550 °C (1 ч)	$A_H^B < 0$ °C, $A_K^B = + 12$ °C	+14 ÷ +37	ниже 0 °C	ниже 0 °C
5	700 °C (1 ч)	ниже 0 °C	+17 ÷ +43	+5 ÷ +32	ниже 0 °C

Таким образом, проведенные исследования показали, что в зависимости от температуры ползучести свойства эффекта запоминания формы сплава Ti-55,7 плавки 1 могут изменяться в значительной степени. Так температуры восстановления формы максимальны, если деформация проходила при 450°C, и минимальны после деформации при 550°C. Разность в значениях температур восстановления формы может достигать 60°C. Проведение предварительной термической обработки так же существенно влияет на свойства ЭЗФ и СУ.

3.4 Влияние содержание никеля на механизмы высокотемпературной ползучести и характеристики ЭЗФ

Влияние фазового состава на скорость накопления деформации во многом зависит от точного химического состава сплава в пределах технических условий. Поэтому в работе были проведены исследования образцов плавки 2, которые содержат меньше никеля, чем образцы плавки 1. Было установлено, рис. 3.11 – 3.13, что скорость накопления деформации образцов плавки 2 всегда выше, чем образцов плавки 1, обработанных по таким же режимам. Эта разность значений скоростей тем выше, чем меньше уровень напряжений. Так в образцах плавки 2 в исходном состоянии при температуре 500°C и напряжении 100 МПа за один час накапливается до 12%, а в образцах плавки 1 при тех же условиях – около 7%. В еще большей степени разность скоростей накопления деформации между образцами различных плавки сплава становится заметной после вакуумного отжига. При температуре испытаний 500°C и напряжении 200 МПа образцы плавки 1 за один час накапливают только 2,5%, а образцы плавки 2 – 17%. Такая разность в значениях скорости плавки с различным содержанием никеля объясняется изменением объемной доли богатых никелем интерметаллидов, которые могут выделяться или растворяться при проведении предварительной термической обработки или во время испытаний. Чем больше в сплаве содержится никеля, тем выше объемная доля интерметаллидов при одинаковых условиях обработки и тем меньше скорость накопления деформации образцов и значительнее влияние их исходной структуры и субструктуры, формирующейся при предварительной термической обработке.

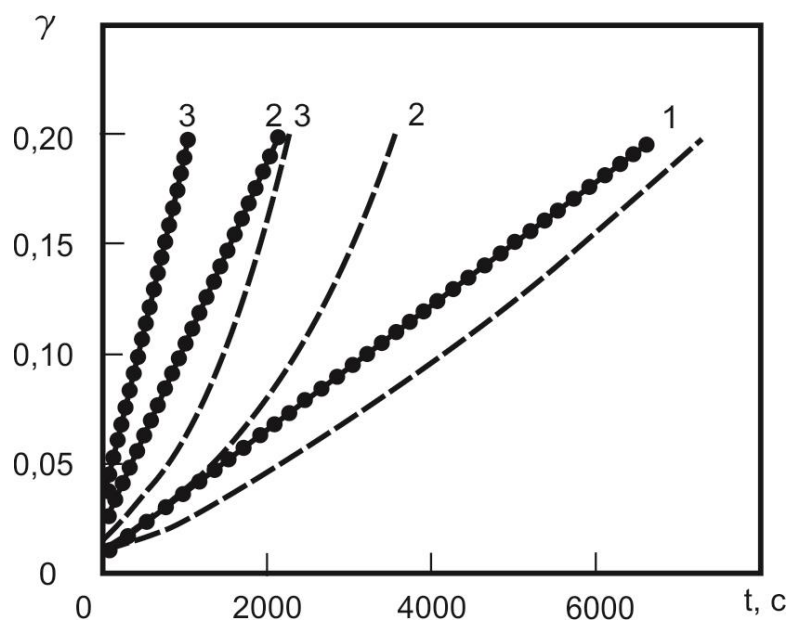


Рис. 3.11. Зависимости, иллюстрирующие накопление деформации образцов сплава ТН1 (плавка 2) в исходном состоянии при температуре испытания 500°C. Пунктиром указаны кривые плавки 1. Цифрами указаны напряжения (1 – 100 МПа, 2 – 200 МПа, 3 – 300 МПа)

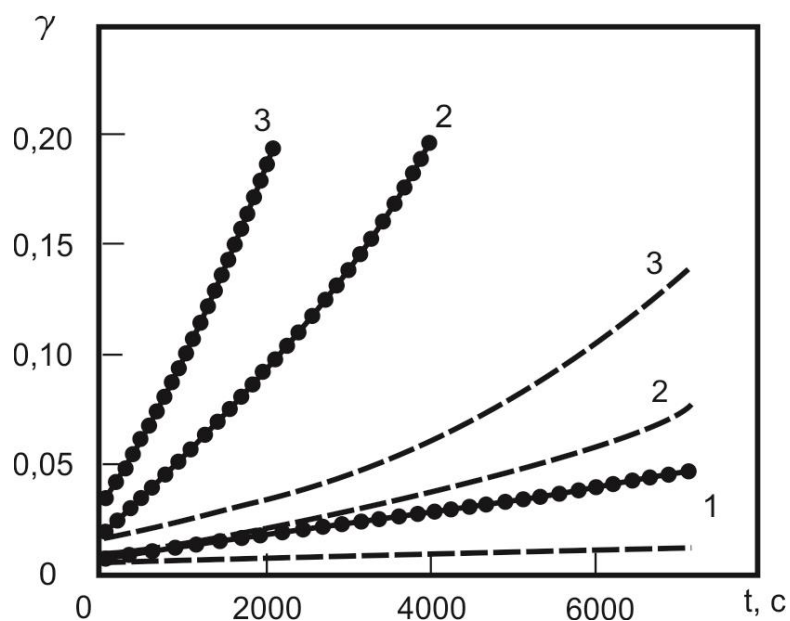


Рис. 3.12. Зависимости, иллюстрирующие накопление деформации образцов сплава ТН1 (плавка 2), отожженных при температуре 700°C, при температуре испытания 500°C. Пунктиром указаны кривые плавки 1. Цифрами указаны напряжения (1 – 100 МПа, 2 – 200 МПа, 3 – 300 МПа)

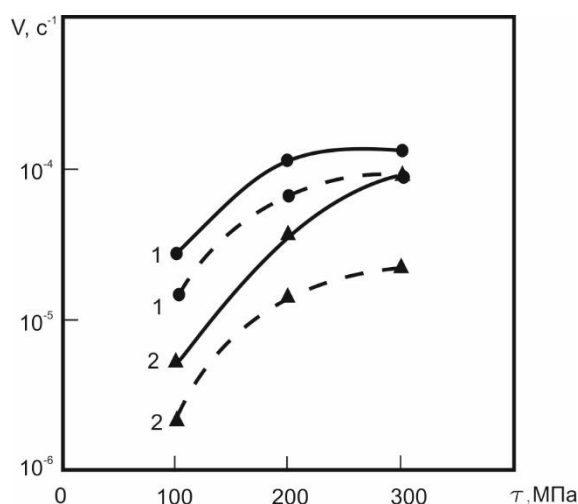


Рис. 3.13. Влияние напряжений на среднюю скорость накопления деформации (V) образцов сплава ТН1 (плавка 1 (пунктирные линии) и плавка 2 в исходном состоянии (1) и после отжига при 700°C (2)).

Таким образом, проведенные исследования показали, что скорость накопления деформации образцами из сплава ТН1 определяется их точным химическим составом, а также структурой и субструктурой материала. Эти скорости могут различаться в несколько раз при одних и тех же условиях испытаний в зависимости от указанных выше факторов.

Для изучения влияния точного химического состава сплава на свойства ЭЗФ образцов сплава ТН1, образцы плавки 2 были подвергнуты аналогичным исследованиям, что и плавка 1. Результаты этих исследований представлены на рис. 3.14, 3.15, а также в таблице 3.3. Характер изменения свойств ЭЗФ от температуры испытаний плавки 2 аналогичен образцам плавки 1. Но, однако, для образцов с меньшим содержанием никеля величина изменения свойства менее значительна, чем для второй плавки. Общий характер закономерностей изменения свойств эффекта запоминания формы от температуры испытаний образцов плавки 2 такой же, как и для образцов плавки 1. Так в исходном состоянии образцы плавки 2 обладают температурами восстановления формы от $+22^{\circ}\text{C}$ (A_{H}^{B}) до $+46^{\circ}\text{C}$ (A_{K}^{B}), то максимального уровня они достигают после деформации при 450°C ($A_{\text{H}}^{\text{B}} =$

61°C; $A_{\kappa}^B = 80^\circ\text{C}$). После испытаний при 550°C температуры восстановления формы снижаются до 42°C (A_{H}^B) и 64°C (A_{κ}^B). Вакуумный отжиг при 700°C также оставляет температуры восстановления формы в положительной области ($A_{\text{H}}^B = 9^\circ\text{C}$; $A_{\kappa}^B = 21^\circ\text{C}$), а после испытаний на ползучесть они повышаются примерно до того же уровня, что и у образцов, деформированных в исходном состоянии.

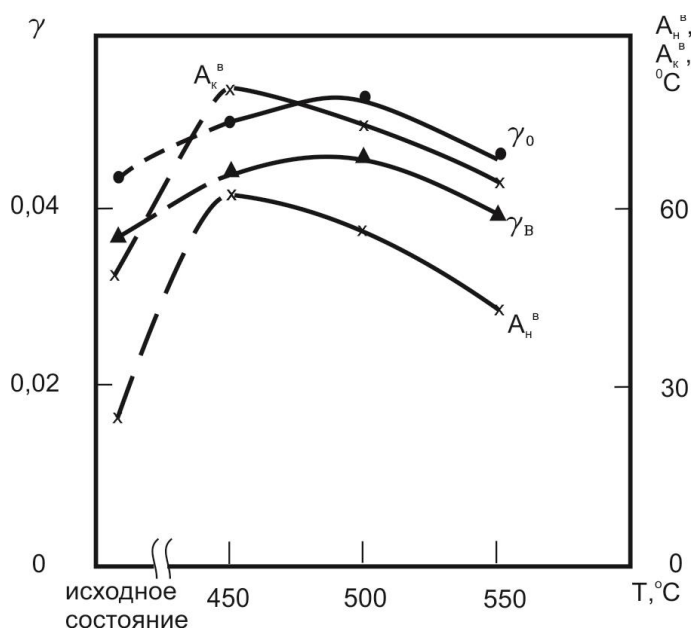


Рис. 3.14 Влияние температуры деформации на характеристики ЭЗФ образцов сплава ТН1 (плавка 2) в исходном состоянии.

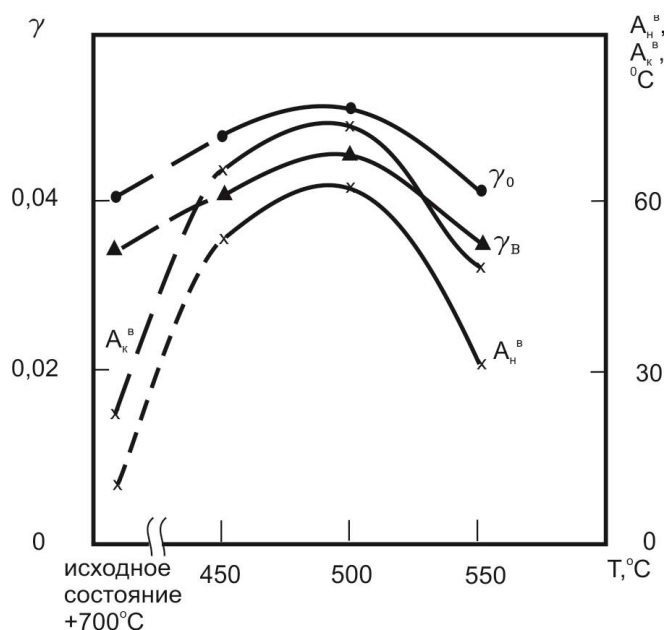


Рис. 3.15 Влияние температуры деформации на характеристики ЭЗФ образцов сплава ТН1 (плавка 2), отожженных при 700°С.

Таблица 3.3 - Влияние термической обработки и последующих испытаний на кратковременную ползучесть (при постоянном напряжении $\tau = 200$ МПа) на температуры восстановления формы образцов двух плавки.

№ плавки	Режим термической обработки	Интервал температур восстановления формы (до и после испытаний на ползучесть) $A_{H^B} \div A_{K^B}$, °С			
		до испытаний	при 450 °С	при 500 °С	при 550 °С
1	без обработки	+2 ÷ +23	+40 ÷ +78	+17 ÷ +53	ниже 0 °С
	700 °С (1 ч)	ниже 0 °С	+17 ÷ +43	+5 ÷ +32	ниже 0 °С
2	без обработки	+22 ÷ +46	+61 ÷ +80	+55 ÷ +73	+42 ÷ +64
	700 °С (1 ч)	+9 ÷ +21	+40 ÷ +62	+50 ÷ +70	+31 ÷ +52

3.5 Низкотемпературная ползучесть в сплавах на основе никелида титана

Механизмы низкотемпературной ползучести в сплавах на основе никелида титана отличаются от тех, по которым протекает ползучесть при высоких температурах. При нормальной температуре сплав может накапливать деформацию за счет протекания термоупругого мартенситного превращения под действием нагрузки, приложенной к образцу.

Исследования проводились на образцах плавки 1, после отжига 450°C, чтобы получить необходимую структуру и температуры МП. Как известно из предыдущей главы, образцы после отжига 450°C обладают температурами восстановления формы в интервале от 23÷47°C. На первом этапе исследования была построена кривая деформации кручения. Образец деформировали до 6% деформации при нормальной температуре, после чего разгружали, невосстановленная деформация составила 0,64% и была устранена при нагреве до 41 °C. Максимальные усилия составили 278 МПа. На основании этой кривой были выбраны напряжения для испытаний на ползучесть с шагом 25 МПа для каждого следующего испытания. На рис 3.16 представлена кривая деформация-напряжения с показанными в виде засечек на графике уровнями напряжений для испытаний на низкотемпературную ползучесть.

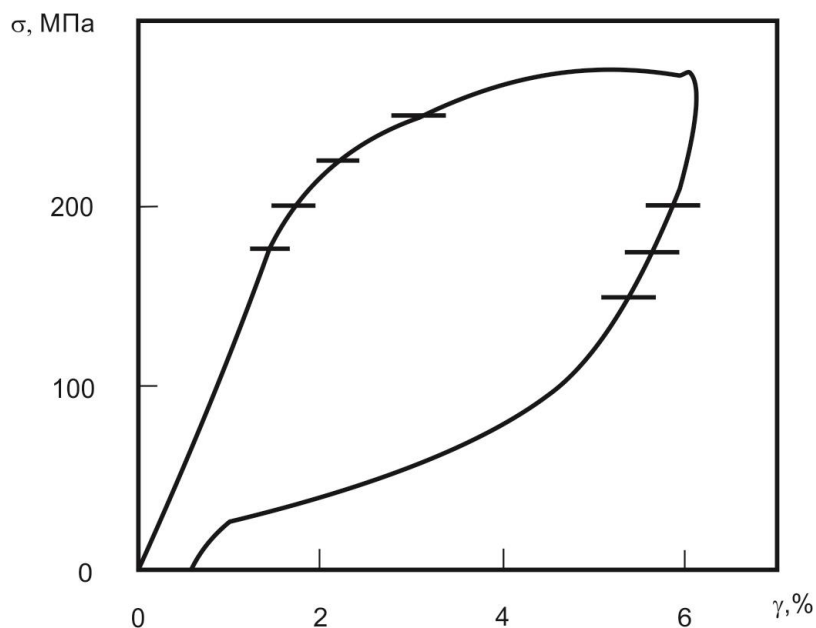


Рис. 3.16 Кривая деформация-напряжение с выбранными для испытаний напряжениями.

Первые испытания на ползучесть проводили при напряжениях 175 МПа. Мгновенная деформация составила 1,6%, после чего в течение суток происходило постепенно увеличение деформации до 1,7, после чего скорость ползучести заметно снизилась. Всего в течение 9 дней был накоплен еще 0,15%, и конечная деформация составила 1,85%. Испытания продолжались в течение двух недель, пока не стало понятно, что скорость ползучести стала очень низкой, и больше не происходило увеличение деформации, поэтому были полностью сняты приложенные напряжения. После снятия напряжений, записывалась кривая восстановления деформации от времени. Приблизительно за 3 часа образец полностью восстановил деформацию (почти 0,5%), которая сохранилась после снятия напряжений. Ползучесть при этом напряжении протекала по законам упругого поведения для этого материала, это видно из кривой деформации от приложенных напряжений. Точка находится ниже предела текучести для сплава, испытанного при нормальной температуре.

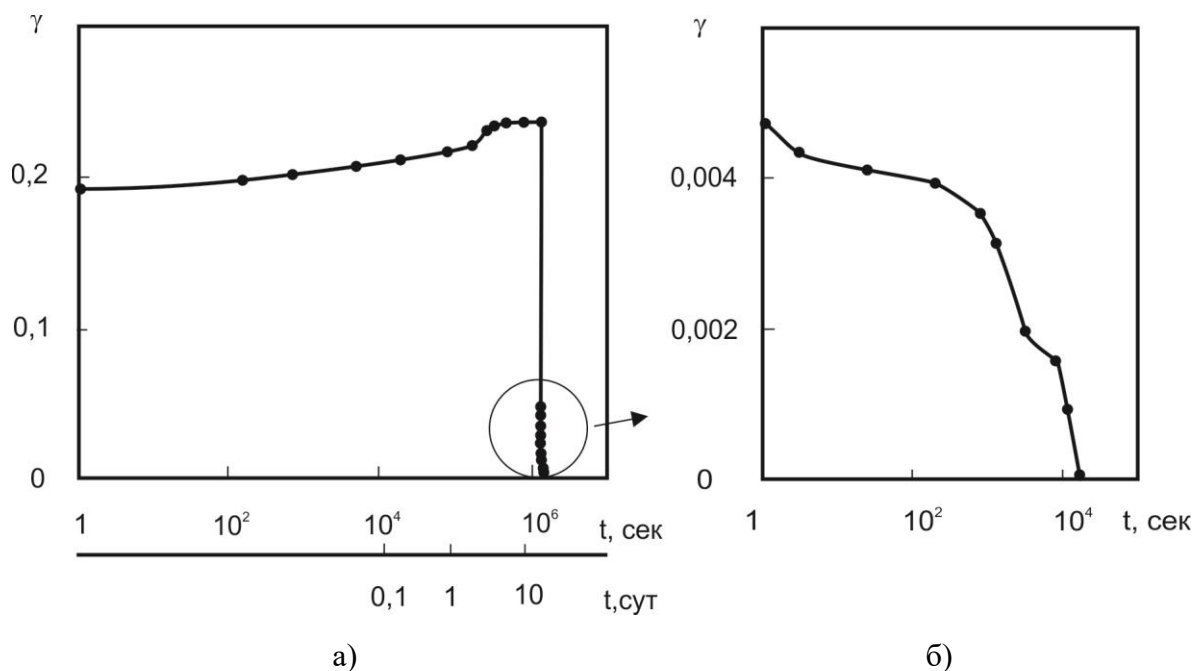


Рис. 3.17 Кривая ползучести в координатах деформация – время для напряжений 175 МПа. (а – кривая ползучести, б – кривая разгрузки)

Следующие испытания проводили при напряжении 200 МПа. Мгновенная деформация была выше, чем в предыдущих испытаниях и составила 1,9%, в течение суток деформация увеличилась до 2,2%. Рост деформации продолжался в течении 7 дней, достигнув 2,4%, после чего он прекратился. После 14 дней испытаний образец был разгружен, и наблюдалось восстановление остаточной деформации, которая так же, как и во время первых испытаний составила почти 0,5%, однако на ее восстановление потребовалось чуть больше времени, нежели в предыдущий раз. Ползучесть при этом напряжении протекала аналогично тому, что происходило в прошлый раз.

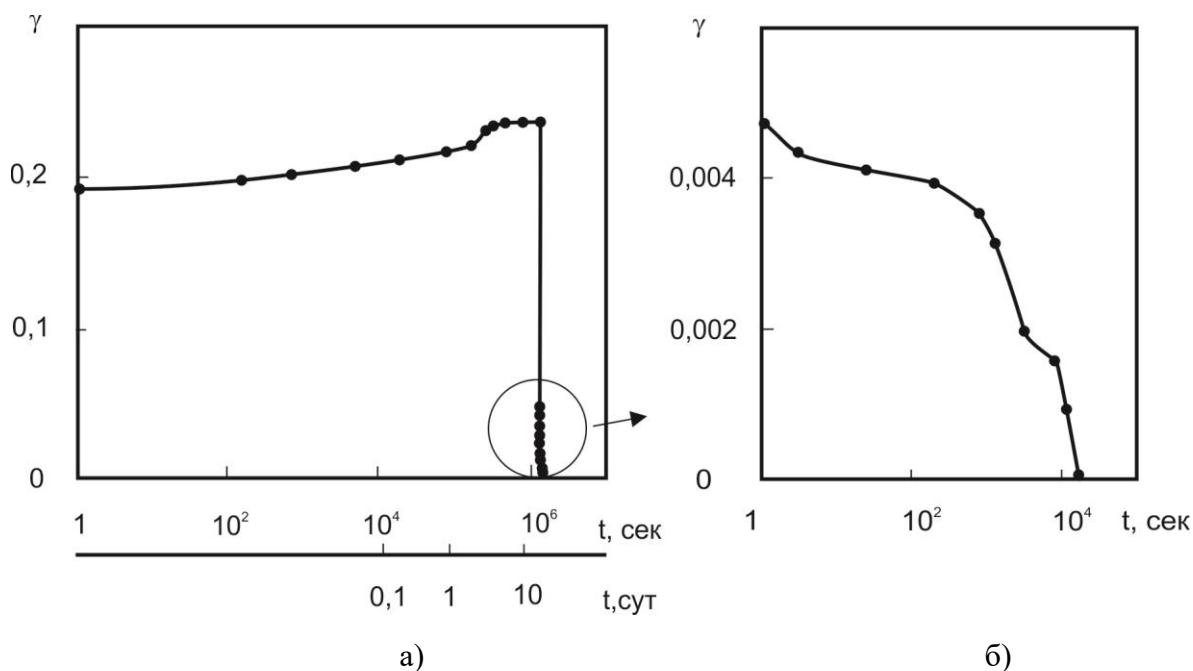


Рис. 3.18 Кривая ползучести в координатах деформация – время для напряжений 200 МПа. (а – кривая ползучести, б – кривая разгрузки)

В дальнейшем исследования проводились при напряжении 225 МПа. Результаты показали, что при этом напряжении образец деформировался практически на 6%. (точнее 5,9%). После 14 дней испытаний образец был разгружен. После снятия нагрузки процент остаточной деформации составил 1,7%. За 10 минут образец восстановил большую часть деформации, и осталось 0,36%, которая после суток ожидания была устранена путем нагрева до 43°C. Во время испытаний в материале происходит образование мартенсита. В этом случае двойники в мартенситном кристалле выстраиваются таким образом, чтобы снизить упругую энергию кристалла (происходит передвойникование), т.к. деформация происходила ниже температуры M_k . Снятие напряжений приводит к частичному восстановлению формы, однако сохраняется деформированная структура кристалла, но в процессе нагрева восстанавливается исходная структура аустенита.

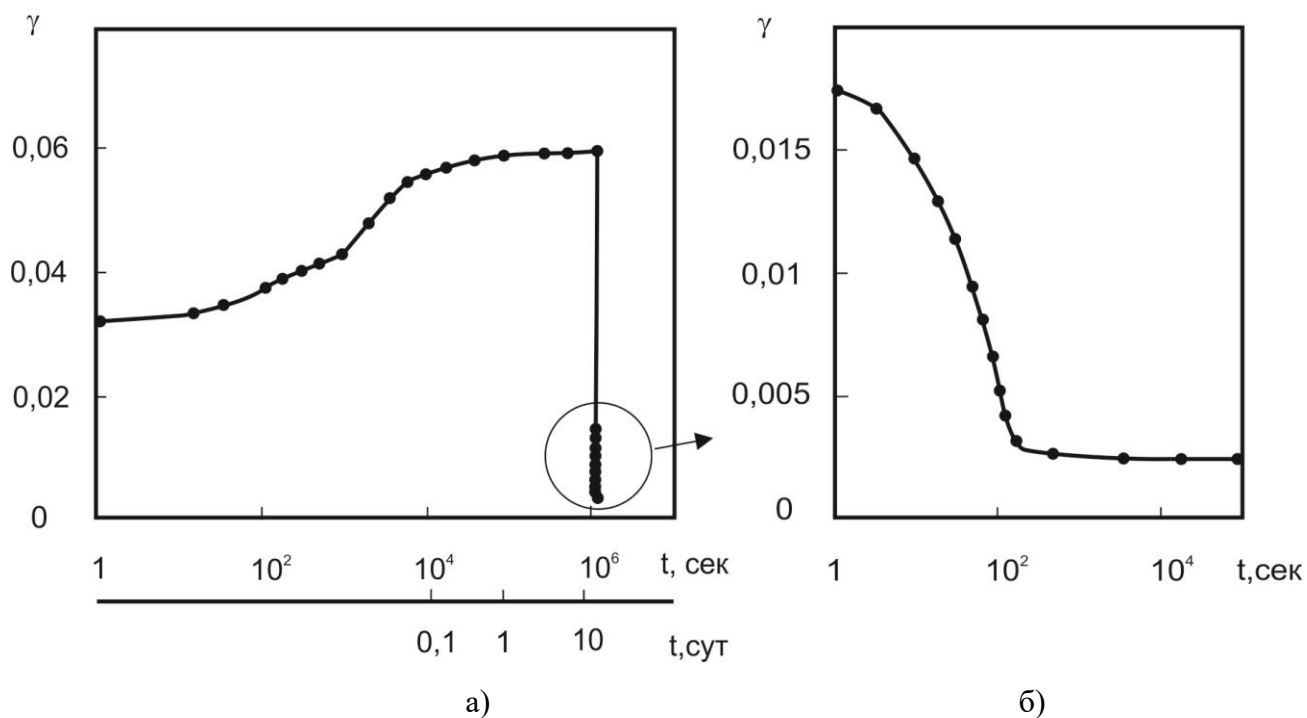


Рис. 3.19 Кривая ползучести в координатах деформация – время для напряжений 225 МПа. (а – кривая ползучести, б – кривая разгрузки)

Последние испытания проводились при напряжении 250 МПа. Процессы, происходящие в материале при этом напряжении схожи с тем, что происходит при напряжении 225 МПа, однако скорость их протекания намного выше. Мгновенная деформация в этот раз составила 4% и за час возросла до 5,89%, после чего скорость ползучести замедлилась и в течении 8 дней достигла значения 6,01%, образец продолжали выдерживать еще в течение 4 дней, однако изменений деформации замечено не было, поэтому образец был разгружен. Остаточная деформация после снятия нагрузки составила 1,7%. Примерно за 9 минут процент остаточной деформации уменьшился до 0,2%. На следующий день путем нагрева образец полностью восстановил форму при 38°C.

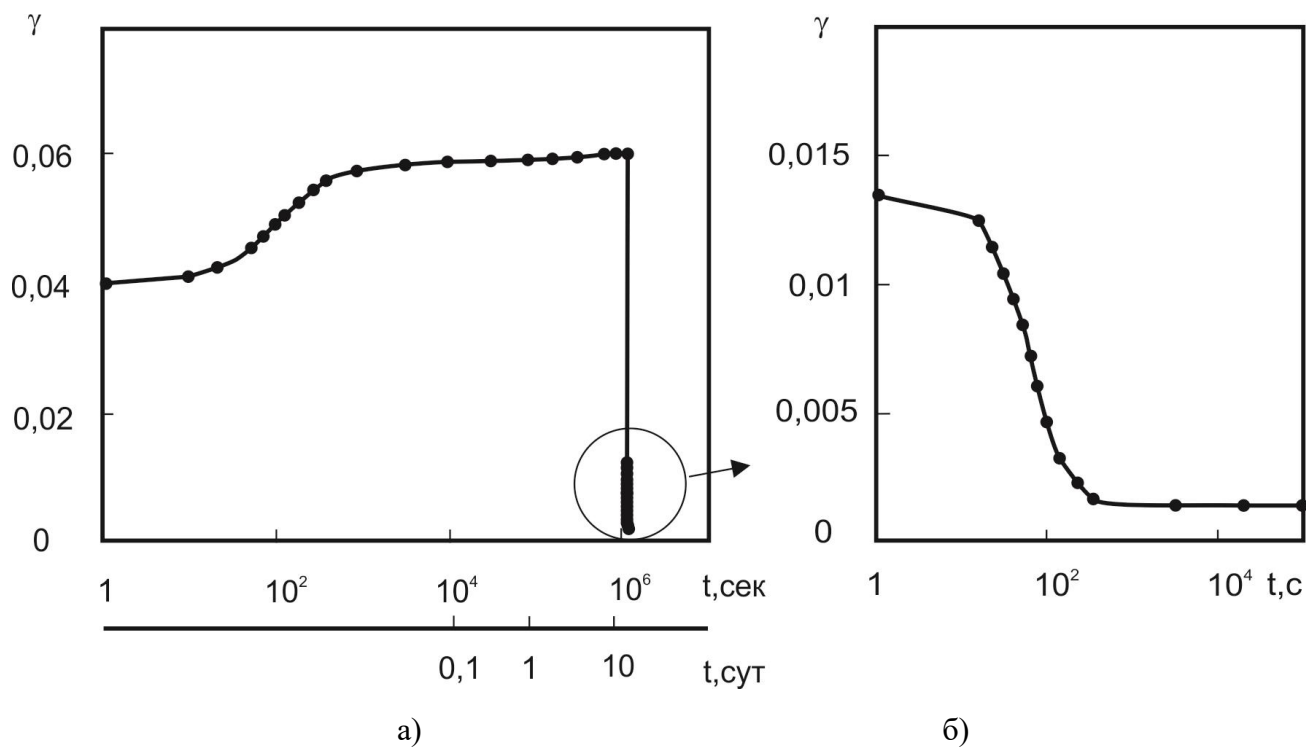


Рис. 3.20 Кривая ползучести в координатах деформация – время для напряжений 250 МПа (а – кривая ползучести, б – кривая разгрузки)

На рисунке 3.21. представлены все кривые ползучести, построенные по итогам испытаний на низкотемпературную ползучесть.

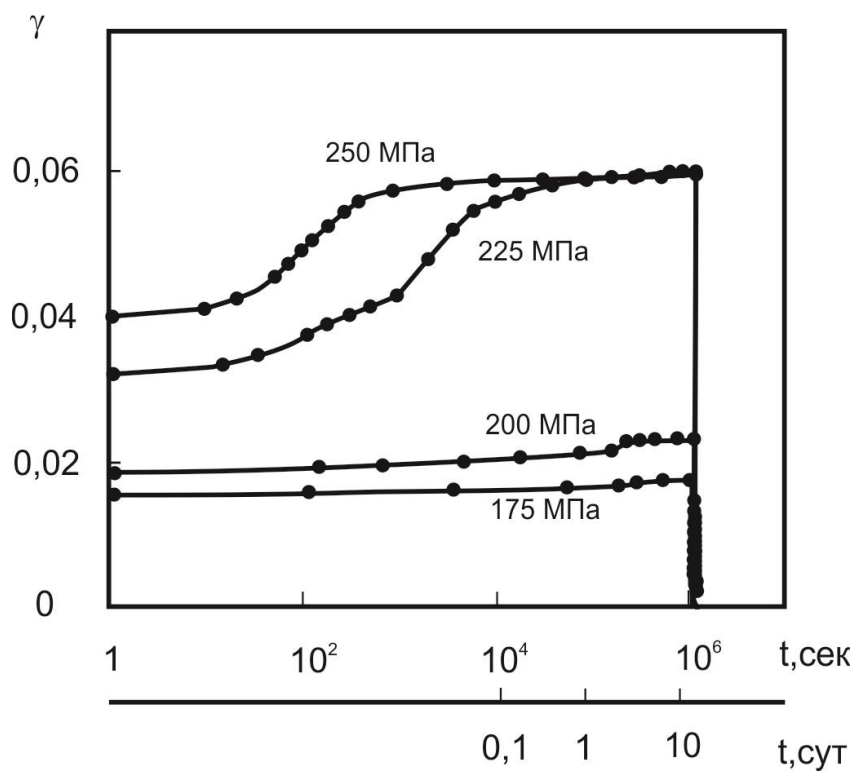


Рис 3.21. Общий график накопления деформации ползучести при различных напряжениях

Таблица 3.4 – Скорость низкотемпературной ползучести в зависимости от приложенных напряжений

	Приложенные напряжения, МПа			
	175	200	225	250
V ползучести, с ⁻¹	$2 \cdot 10^{-9}$	$5 \cdot 10^{-9}$	$3 \cdot 10^{-7}$	$5 \cdot 10^{-6}$

После серии испытаний, методика эксперимента была изменена. Образец деформировали до 6%, после чего разгружали до заданных напряжений, которые составили 150, 175 и 200 МПа. В этом эксперименте необходимо было изучить поведение материала, после снятия какого исходного напряжения. Согласно результатам, приведенным в работе [66] должно было начаться восстановление деформации, сохранившейся после снятия части нагрузки, однако при напряжениях, выбранных для испытаний не происходило никаких процессов – деформация, остановившись при разгрузке на значениях 5,3%, 5,45% и 5,6% соответственно для каждого из напряжений, больше не претерпевала изменений. На рис. 3.22 изображен график из этой статьи, где поведение сплава при испытаниях. Образец нагружали с постоянной скоростью 5 МПа/с, до тех пор, пока деформация не достигла 2%, после чего записывалась кривая ползучести при постоянном напряжении, когда деформация достигла 8% образец разгружали с такой же скоростью, пока деформация не снизилась до 6,5%, после чего при напряжении 211 МПа происходило восстановление образца.

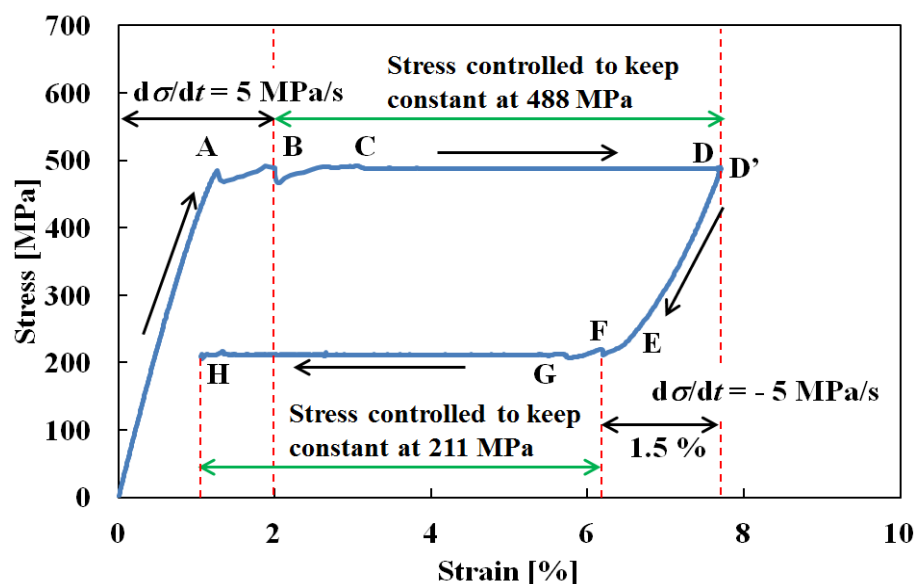


Рис 3.22. Кривая ползучести сплава на основе никелида титана с уменьшением напряжения и последующим восстановлением деформации. [66]

Такая разница в поведении материала не до конца ясна, однако можно предположить, что она связана со схемой нагружения образца. В источнике образец деформируют растяжением, в этой дипломной работе кручением. Кроме того, такая разница в поведении может заключаться в разнице, восстановленной при последовательном уменьшении нагрузки деформации. В работе [66] он выше, однако, мы предполагали, что в условиях нашего эксперимента тоже произойдет восстановление деформации, либо же ее накопление, однако никаких процессов в течении недели замечено не было.

После полного снятия напряжений процент остаточной деформации для всех трех случаев составил 1,3%, примерно за 10 минут образец в каждом из трех случаев не восстановил лишь 0,3%, которая была устранена во всех случаях нагревом до 44 °С.

На рис. 3.23 приведен график испытаний на кручение и кривые накопления деформации при постоянных напряжениях во время испытаний на ползучесть.

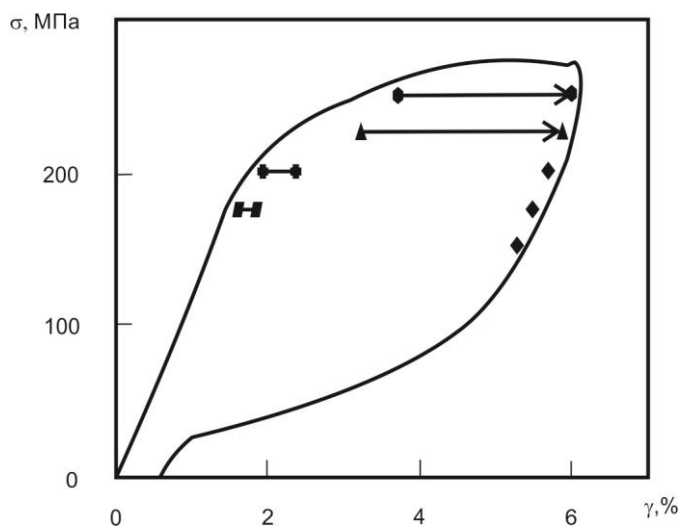


Рис 3.23 Кривая деформация-напряжение с кривыми накопления деформации при ползучести.

Как видно из рис. 3.23 при малых напряжениях сплава процессы ползучести незаметны, т.к. протекают за счет эффекта упругого последствия, которое может быть не связано с протеканием мартенситного превращения. Однако при напряжениях выше предела упругости происходит заметное увеличение деформации при испытаниях на ползучесть, что связано с процессами МП и двойникования мартенсита под действием приложенной нагрузки. При испытаниях на ползучесть после предварительной наведенной деформации (6%) и снятии части напряжений изменение деформации не наблюдалось.

ВЫВОДЫ

1. Испытания на ползучесть кручением в интервале температур 450 – 550°C показали, что за время выдержки, не превышающей двух часов, образцы накапливают пластическую деформацию от 5 до 20 %, в зависимости от приложенных напряжений. Так при напряжениях 200 МПа средняя скорость увеличивается от $6 \cdot 10^{-6} \text{ с}^{-1}$ при 450°C до $3 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$ при 550°C. Процесс ползучести происходит по дислокационному и диффузионному механизму, влияние которых на накопление деформации зависит от температуры испытаний.

2. Выделение частиц Ti_3Ni_4 приводит к уменьшению скорости ползучести во время испытаний при 450°C после отжига при 450°C (до $2 \cdot 10^{-6} \text{ с}^{-1}$). Природа уменьшения скорости ползучести во время испытаний при 500°C после термической обработки не совсем ясна, но может быть связана с растворением частиц Ti_3Ni_4 . Отжиг при 700°C приводит к увеличению размера зерна и падению скорости ползучести во время испытаний при 450 – 500 °C ($1 \cdot 10^{-6} \text{ с}^{-1}$ и $2 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}$, против $6 \cdot 10^{-6} \text{ с}^{-1}$ и $9 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}$ для исходных). Во время испытаний при 550°C у всех образцов не замечено существенных изменений скорости накопления деформации.

3. Температуры восстановления формы максимальны, если деформация проходила при 450°C (+40 ÷ +78°C), что связано с выделением в структуре сплава богатых никелем интерметаллидов типа Ti_3Ni_4 и обогащением В2-фазы титаном, и минимальны после деформации при 550°C (ниже нуля), когда происходит их растворение. Проведение предварительной термической обработки так же существенно влияет на свойства ЭЗФ и СУ – температуры восстановления формы изменяются в общем интервале от отрицательных до +53°C.

4. При напряжениях 200 МПа и температуре испытаний 500°C в исходном состоянии у плавки 1 и 2 скорости накопления деформации равны $9 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}$ и $1 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$ соответственно, что объясняется большей объемной

долей интерметаллидов в плавке 1. Общий характер закономерностей изменения свойств ЭЗФ одинаков для обеих плавки, однако у плавки 2 температуры восстановления формы всегда выше, чем у плавки 1, и не уходят в отрицательную область, достигая минимальных значений после отжига при 700°C в интервале от +9÷ +21°C.

5. При низкотемпературной ползучести никелида титана деформация при малых напряжениях накапливается из-за упругого последствия и полностью устраняется после снятия нагрузки в течении времени. Во время испытаний при напряжениях выше предела упругости ползучесть протекает за счет мартенситного превращения под напряжением, полнота которого зависит от температуры испытаний, уровня действующего напряжения и количества препятствий, находящихся на пути движения межфазной границы. С течением времени с учетом упомянутых выше факторов мартенситное превращение исчерпывается, и накопление деформации ослабевает, в то время как приложенных напряжений недостаточно, чтобы ползучесть начала протекать по механизмам скольжения.

Список литературы

1. Р.С. Санжаровский, М.М. Манченко Ползучесть бетона и его мгновенная нелинейность деформирования в расчетах конструкций / Санжаровский Р.С., Манченко М.М. // Строительная механика инженерных конструкций и сооружений. 2015. №2 – С. 33-40
2. Б.Е. Васильев Исследование влияния ползучести на длительную прочность при работе лопаток турбин на нескольких стационарных режимах / Б.Е. Васильев // Вестник Московского государственного технического университета им. Н.Э. Баумана. Серия «Машиностроение». 2011. № 3 – С. 78-87
3. Работнов Ю. Н.. Соппротивление материалов./ Ю. Н. Работнов.// М.: Физматгиз, 1963. — 456 с.
4. Фридель Ж. Дислокации / Ж. Фридель // – М.: Мир – 1967 – 660 с.
5. Davidge R.W. Plastic deformation and work-hardening in NaCl/ R. W. Davidge, P.L. Pratt // Phys. Stat. Sol, 6 – 1964 759-776 p.
6. Gaillard D., Martin J.L. Microstructure of aluminium during creep at intermediate temperature./ Gaillard D., Martin J.L. // Acta Metall – 1982 – 437-445 pp.
7. Пуарье Ж.-П. Ползучесть кристаллов. Механизмы деформации металлов, керамики и минералов при высоких температурах: Пер. с англ. М.: Мир, 1988. 287 с.
8. Escaig B. Sur l'origine de la limite elastique des métaux cubiques centré à basse temperature/ B. Escaig// J. Physique, 28 – 1967. – 171-186 pp
9. Guyot P., Dorn J.E. A critical review of the Peierls mechanism / P. Guyot, J.E. Dorn// Can. J. Phys. - №45 – 1967 -983-1016
10. Vitek V. Theory of the core structures of dislocations in body-centred-cubic metals/ V. Vitek// Crystal Lattice Defects - №5 – 1974 – 1-34 pp
11. Kroupa F., Vitek V., Splitting of dislocations in bcc metals on {100} planes. / F. Kroupa, V. Vitek// Czech. J. Phys. – B.14 – 1964 – 337-346

12. Escaig B. L'activation thermique des déviations sous faibles contraintes dans les structures hc et cc/ B. Escaig // Phys. Stat. Sol. – 28 – 1986 – 463-474 pp
13. Dislocation interactions and internal strains. In Internal stresses and fatigue in metal/ Fridel J. and etc// Elsevier, Amsterdam – 1959 – 220-262 pp
14. McLean D. The physics of high-temperature creep in metals/ D. McLean// Rep. On Progress in Physics - №29 -1966 – 1-33pp
15. Nabarro F.R.N. Steady state diffusional creep/ F.R.N. Nabarro// Philos. Mag. - №16 – 1967 – 231-237pp
16. Squires R.L. Grain boundary denuded zonez in a magnesium ½ wt % zirconium alloy/ R.L. Squires, R.T. Weiner, M. Philips// J. Nuclear Mater - №8 – 1963 – 77-80 pp
17. Paterson M.S. Creep in transforming polycrystalline materials/ M.S. Paterson// mechanics of materials - №2 – 1978 – 103-109 pp
18. Coble R.L. A model for boundary-diffusion controlled creep in polycrystalline material/ R.L. Coble// J. Appl. Phys. - №34 – 1963 – 1679-1682pp
19. Лифшиц И.М. К теории диффузионно-вязкого течения поликристаллических тел/ И.М. Лифшиц// ЖЭТФ - №44(4) - 1963 – 1349-1367
20. Raj R., Ashby M.F. On grain boundary sliding and diffusional creep/ R. Raj, M.F. Ashby// Metall. Trans. - №2 – 1971 – 1113-1127pp
21. Miyazaki S., Otsuka K. Development of shape memory alloys //ISIJ Intern. 1989. Vol. 29, NS. P. 353-377
22. Хачин В.Н., Пушин В.Г., Кондратьева В. В. Никелид титана: Структура и свойства. – М.: Наука, 1992. – 160 с.
23. Ильин А. А. Механизм и кинетика фазовых и структурных превращений в титановых сплавах. – М.: Наука, 1994. – 304 с

24. Закревский И. Г., Кокорин В. В., Черненко В. А., Качалов В. М. Мартенситные превращения в интерметаллиде $Ti_{50}Ni_{47}Fe_3$ при высоких давлениях // металлофизика. 1987. Т. 9, №1. С. 107-109.
25. Dautovich D. P. And Purdy G. R.: Canadian Met. Quart., Vol. 4, p. 129, 1965.
26. Чернов Д. Б., Паскаль Ю. И., Гюнтер В. Э., Мондсевич Л. А. // Изв. вузов. Физика. 1981. Т. 24, №3. С. 93-96
27. В.А. Лохов, сплавы с памятью формы: применение в медицине. Обзор моделей, описывающих их поведение/ В.А. Лохов, Ю.И. Няшин, А.Г. Кучумов // Российский журнал биомеханики, 2007, том 11, № 3: 9–2
28. Материалы с эффектом памяти формы: Справ. Изд./Под ред. Лихачева В.А. – Т.1. – СПб.: Изд-во НИИХ СПбГУ, 1997. – 424 с
29. Сплавы с памятью формы в медицине. Томск: 1998. 487с.
30. М. Хансен, К. Андерко. Структуры двойных сплавов. – М.: Металлургия, 1962, с. 1111.
31. Корнилов И.И., Белоусов О.К., Качур Е.В. Никелид титана и другие сплавы с эффектом “памяти”. – М.: Наука, 1977. – 180 с.
32. Винтайкин Е.В. Мартенситные превращения. // Итоги науки и техники. ВИНТИ. Металловедение и термическая обработка. 1983. №17. с. 3-63.
33. Лихачев В.А., Кузьмин С.Л., Каменцева З.П. Эффект памяти формы. – Л.: Изд-во ЛГУ, 1987. – 216 с.
34. Лихачев В. А., Помыткин С. П., Шимановский С. Р. // Металловедение и термическая обработка металлов. 1989. №8. С. 11-17.
35. Эффект памяти формы в сплавах./Пер. с англ., ред. Займовского В. А. – М.: Металлургия, 1979. – 180 с.
36. Ильин А.А. Сплавы с эффектом запоминания формы (обзор) // Итоги науки и техники. Металловедение и термическая обработка. – М.: ВИНТИ., 1991. Т. 25. с. 3-59.

37. Скворцов В. И., Ильин А. А., Поташников А. П., Молоканов А. В. Построение номограмм для оценки работоспособности элементов многоразового действия из промышленных сплавов ТН1 и ТНЗМ. М., 1987. 5 с. Деп. в ВИМИ, №Д07499.
38. Прокошкин С. Д., Капустина Л. М., Бондарева С. А. И др. Структура горячедеформированного аустенита и свойства сплава Ti-Ni-Fe после ВТМО// Физикаметаллов и металловедение. 1991. Вып. 3. С. 144-149.
39. Ильин А. А., Гозенко Н. Н., Скворцов В. И., Никитич А. С. Структурные изменения в сплавах на основе никелида титана при деформации и их влияние на характеристики восстановления формы.// Изв. вузов. Цв. металлургия. 1987. №3. С. 88-93.
40. Гозенко Н. Н., Ильин А. А. Влияние термомеханической обработки на уровень остаточных напряжений и текстуру холоднодеформированных полуфабрикатов из сплавов на основе никелида титана// Тез. докл. VI всесоюз. Конф. "Текстура и рекристаллизация в металлах и сплавах". М., 1991. С. 125.
41. Гозенко Н. Н., Ильин А. А., Кузьмин А. В. Формирование текстуры В2-фазы при холодной пластической деформации сплавов на основе никелида титана// Тез. докл. V всесоюз. Конф. "Текстура и рекристаллизация в металлах и сплавах". Уфа, 1987. С. 43.
42. Nishida M., Wayman C. M.// Mater. Sci. And Eng. 1987. V. 93. P. 191-203.
43. Лихачев В. А., Помыткин С. П., Шимановский С. Р. // Металловедение и термическая обработка металлов. 1989. №8. С. 11-17
44. Зельдович В.И., Собянина Г.В., Пушин В.Г., Хачин В.Н. Фазовые превращения в сплавах никелида титана. II Старение при непрерывном охлаждении. ФММ, 1994, 77, № 1 с. 114-120.
45. Nishida M., Wayman C. M., Honma T.// Met. Trans. A. 1986. V. 17A, P. 1505-1515.

46. Ильин А. А., Скворцов В. И., Староверов А. Г., Новиков С. П. Влияние режимов низкотемпературного старения на изменение фазового состава и структуры сплава Ti-56Ni // Повышение качества, надежности и долговечности изделий из конструкционных и инструментальных сталей и сплавов. – Л.: ЛДНТП. 1980. С. 88-90.
47. Nishida M., Wayman C.M. Electron Microscopy Studies of the Premartensitic Transformations in an Aged Ti-51 :% at. Ni shape Memore alloy.- Metallography, 1988, 21, p. 2131-2136.
48. Зельдович В. И., Пушин В. Г., Хачин В. Н. и др. Материалы Всесоюзной конференции по мартенситным превращениям в твердом теле, сентябрь, 1991, Косов, Киев, 1992. - с. 330-333.
49. Собянина Г.А., Зельдович В.И., Фазовые превращения в сплавах никелида титана. III. Закономерности процесса старения –ФММ, 1998, 86, №1,- .с. 134-144.
50. Гришков В. Н. Влияние старения на мартенситные превращения в сплавах TiNi вблизи эквиатомного состава. - Канд. дис. - Томск, ТГУ, 1986. - 146 с.
51. Гришков В. Н., Лотков А. И. Влияние условий закалки и старения на температуры и последовательность мартенситных превращений в Ti49Ni51 // Материалы с эффектом памяти формы и их применение: Материалы семинара. Новгород. 1989. С. 114-116.
52. Сплавы с эффектом памяти формы/Ооцука К., Симидзу К., Судзуки Ю и др./Под ред. Фунакубо Х.: Пер. с японск. – М.: Металлургия, 1990. –224 с.
53. Кауфман Л., Коэн М. Термодинамика и кинетика мартенситных превращений // Успехи физики металлов: Пер с англ. М.: металлургия, 1961. Т.И.С. 192-289
54. Собянина Г.А., Зельдович В.И. Фазовые превращения в сплавах никелида титана IV Мартенситные превращения в состаренных сплавах – ФММ, 1998, 86, №1, с. 145-153.

55. Шинаев А.А. Механизм деформации сплавов на основе титана и никелида титана и его влияние на характеристики эффекта запоминания формы. Автореферат канд. диссерт., М., 1999.
56. Mukherjee A.K. High-Temperature-Creep Mechanism of TiNi // Journal of Applied Physics. 1968. No.39. P. 2201-2204.
57. Kato H., Yamamoto T., Hashimoto S., Miura S. High-Temperature Plasticity of the β -phase in Nearly-Equiatomic Nickel-Titanium Alloys // Materials Transactions of the JIM. 1999. No.40. P. 343-350.
58. Eggeler G., Khalil-Allafi J., Neuking K., Dlouhy A. Creep of Binary Ni-rich NiTi Shape Memory Alloys and the Influence of Pre-creep on Martensitic Transformations // Zeitschrift für Metallkunde. 2002. No.93. P. 654-660.
59. Kobus E., Neuking K., Eggeler G. The Creep Behavior of a NiTi-Alloy and the Effect of Creep Deformation on its Shape-Memory Properties // Praktische Metallographie - Practical Metallography. 2002. No.39. P. 177-186.
60. Lexcellent C., Robinet P., Bernardini J., Beke D. L., Olier P. High Temperature Creep Measurements in Equiatomic Ni-Ti Shape Memory Alloy // Materialwissenschaft und Werkstofftechnik. 2005. No.36. P. 509-512.
61. Oppenheimer S.M., Yung A. R., Dunand D. C. Power-law Creep in Near-equiatomic Nickel-titanium Alloys // Scripta Materialia. 2007. No.57. P. 377-380.
62. Методическая рекомендация. Качественный и количественный рентгеновский анализ фазового состава титановых сплавов. М: ВИЛС, МР 18-36/СМИ-75. 1975, 39 с.
63. Коростелев П.П., Лабораторные приборы технического анализа. Справочник. М.: Металлургия, 1998.
64. Методическая рекомендация. Приготовление образцов для электронномикроскопического исследования алюминия, магния, титана и их сплавов. М.: ВИЛС. 1964. 23 с.

65. Горелик С. С., Расторгуев Л. Н., Скаков Ю. А. Рентгенографический и электроннооптический анализ. Учебн. пособие для вузов. 3-е изд. доп. и перераб. М.: МИСИС. 1994. 328 с.

66. Takeda K. Transformation-Induced Creep and Creep Recovery of Shape Memory Alloy/ K.Takeda, H. Tobushi, E. A. Pieczyska// *Materials* 2012, 5, 909-921