

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого
Институт машиностроения, материалов и транспорта
Высшая школа физики и технологий материалов

Работа допущена к защите

Руководитель ОП

_____ И. А. Матвеев

«__» _____ 2021 г.

**ВЫПУСКНАЯ КВАЛИФИКАЦИОННАЯ РАБОТА
МАГИСТЕРСКАЯ ДИССЕРТАЦИЯ**

**ИССЛЕДОВАНИЕ МИКРОСТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ
МЕТАЛЛА, ПОЛУЧЕННОГО НАПЛАВКОЙ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ
ПРОВОЛОКИ ИЗ СПЛАВА ТI-NI С ЭФФЕКТОМ ПАМЯТИ ФОРМЫ**

по направлению подготовки 22.04.02 Metallургия

магистерская программа 22.04.02_03 Теоретические основы процессов
сварки

Выполнил студент группы 3342202/90301

А. Р. Хисматуллин

Руководитель, доцент, к.т.н.

О. В. Панченко

Консультант по нормоконтролю

С. А. Ермаков

Санкт-Петербург

2021

РЕФЕРАТ

На 93 с., 52 рисунок, 13 таблиц, 0 приложений.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: НАПЛАВКА, НИТИНОЛ, АДДИТИВНОЕ ПРОИЗВОДСТВО, ПЛАВЯЩИЙСЯ ЭЛЕКТРОД.

Тема выпускной квалификационной работы: «Исследование микроструктуры и свойств металла, полученного наплавкой с использованием проволоки из сплава Ti-Ni с эффектом памяти формы».

В работе рассматривается технология электродуговой наплавки с использованием проволоки из сплава Ti-Ni, обладающей эффектом памяти формы, с целью применения данной технологии в производственных целях.

Задачи выпускной квалификационной работы:

- Подробный анализ текущего состояния вопроса аддитивного производства на базе сплава с памятью формы Ti-Ni;
- Получение заготовки путем прямого электродугового выращивания из проволоки сплава системы Ti-Ni, обладающей эффектом памяти формы;
- Изготовление шлифов для оценки структуры;
- Проведение термической обработки;
- Анализ макро- и микроструктуры полученных образцов;
- Анализ химического состава полученных образцов;
- Изучение механических свойств полученных образцов;
- Изучение функциональных свойств полученных образцов.

В качестве сырья для проведения аддитивной электродуговой наплавки была выбрана проволока из сплава Ti-Ni, обладающая эффектом памяти формы. Химический состав проволоки: 55,56 вес % Ni, остальное – Ti. В качестве основного метода для аддитивного производства был выбран метод

сварки и наплавки плавящимся электродом в среде инертного газа. Наплавка осуществлялась с использованием роботизированного комплекса. Полученные заготовки были порезаны на образцы для изучения структуры, механических и функциональных свойств, а также количества остаточного водорода в металле наплавки. Полученные результаты подверглись сравнению с результатами, полученными при использовании самого распространенного метода аддитивного производства из сплава Ti-Ni – селективного лазерного плавления.

ABSTRACT

93 pages, 52 figures, 13 tables, 0 appendices

KEYWORDS: SURFACING, NITINOL, ADDITIVE MANUFACTURING, GAS METAL ARC WELDING.

Theme of qualification work: «Investigation of the microstructure and properties of metal obtained by additive manufacturing method using a Ti-Ni alloy wire with shape memory effect».

The paper considers the wire and arc additive manufacturing method with the use of a wire made of Ti-Ni alloy with a shape memory effect for using this technology in industrial applications. Tasks of the final qualifying work:

- Detailed analysis of the current state of the art of additive manufacturing based on the Ti-Ni shape memory alloy;
- Specimen manufacturing using wire and arc additive manufacturing technique with the use of Ti-Ni wire with the shape memory effect;
- Grinding and polishing preparation of the specimens for structure investigation;
- Heat treatment;
- The macro- and microstructure investigations;
- Investigation of the chemical composition;
- Investigation of mechanical properties;
- Investigation of functional properties.

A Ti-Ni alloy wire with a shape memory effect was chosen as a raw material for wire and arc additive manufacturing technique. The chemical composition of the wire was: 55.56 wt% Ni, the rest is Ti. Consumable electrode welding and surfacing in an inert gas atmosphere was chosen as the main method for additive manufacturing. Additive manufacturing was carried out using a robotic complex.

The resulting samples were cut into specimens for the structure, mechanical and functional properties investigations, as well as the amount of residual hydrogen in the weld metal analysis. The results obtained were compared with those obtained using the most common method of additive manufacturing with Ti-Ni alloy - selective laser melting.

СОДЕРЖАНИЕ

Введение.....	8
Актуальность тематики.....	8
Цели и задачи.....	9
Глава 1. Литературный обзор.....	11
1.1 Сплав Ti-Ni и его применение в промышленности.....	11
1.2 Современные методы производства деталей из сплава Ti-Ni..	15
1.3 Аддитивное производство деталей из сплава Ti-Ni.....	22
Выводы по первой главе.....	30
Глава 2. Экспериментальная часть.....	32
2.1 Материалы и методология.....	32
2.2 Подбор технологических параметров процесса наплавки.....	37
2.3 Получение образцов.....	40
2.4 Макроструктура.....	43
2.5 Термическая обработка.....	55
2.6 Подсчет относительной пористости.....	55
2.7 Микроструктура.....	59
2.8 Механические испытания.....	64
2.9 Испытания на определение функциональных свойства.....	69
2.10 Оценка степени восстановления формы.....	73
2.11 Рентгенофазовый анализ.....	76
2.12 Оценка содержания остаточного водорода в металле наплавки.....	77
Глава 3. Экономический аспект.....	81

3.1 Сравнение WAAM и SLM.....	81
Заключение	83
Список использованных источников.....	84

Введение

Актуальность тематики

На сегодняшний день одними из главных задач различных областей промышленности является сокращение потребляемых производственных ресурсов, снижение количества вредных выбросов, увеличение продуктивности вместе со снижением финансовых затрат, а также обеспечение все нового и нового уровня безопасности сотрудников на предприятиях. Данной причиной обусловлена гонка вооружений, направленная на открытие и внедрение в производство новых материалов и методов их обработки.

Из всех материалов, разработанных в двадцатом веке, одним из самых значимых можно назвать изобретение сплава Ti-Ni (Нитинол). Исследователи все еще пытаются реализовать потенциал нитинола в полной мере и изучить все особенности его применения в различных направлениях. Ti-Ni относится к классу материалов с памятью формы, которые имеют тенденцию возвращаться к своей первоначальной геометрии из деформированного состояния при воздействии тепла или механической нагрузки. Это явление возвращения к своей первоначальной форме называется эффектом памяти формы (Shape Memory Effect).

Основным преимуществом нитинола является его механическая реакция, которая может быть изменена путем применения термической обработки или изменением химического состава. Эти сплавы широко используются в аэрокосмической, автомобильной, робототехнической и дизайнерской отраслях промышленности, помимо этого нитинол обладает превосходной биосовместимостью благодаря Ti, что открывает для него широкую область применения в медицине. Механическая простота и компактность нитинола уменьшает размеры, вес и стоимость автомобильных компонентов. В промышленности сплав в основном используется для

изготовления датчиков и исполнительных механизмов, тепловых приводов, демпферов вибрации, уплотнителей, механизмов расцепления или развертывания, надувных конструкций. Помимо всего прочего, нитинол используется в роботизированных системах, причиной этому является его форма и размер, которые оказывают большее влияние на общий размер и степени свободы для роботизированного устройства.

На сегодняшний день известно множество примеров изготовления изделий из сплава Ti-Ni, ориентированных на реализацию эффекта памяти формы. Среди них соединительные муфты трубопровода, системы пожаротушения, а также многочисленные вариации медицинских имплантов. Подробному рассмотрению этой тематики посвящен п. 1.1. данной диссертации. Следует отметить, что все изделия, полученные из данного сплава, на сегодняшний день изготовлены классическими методами производства. В это же время тема аддитивного производства в промышленности нова и занимает актуальную позицию в связи с таким ее преимуществом как удешевление изготовления продукции благодаря снижению количества затрачиваемых ресурсов. На данный момент не существует примеров аддитивного производства деталей из сплава Ti-Ni, полностью отвечающих поставленным задачам.

Цели и задачи

В связи со всем сказанным выше, целью работы решено поставить исследование микро- и макроструктуры, механических и функциональных свойств заготовки, полученной наплавкой с использованием проволоки из сплава Ti-Ni, для оценки возможности применения данного метода в совокупности с данным сплавом в производственных целях.

Задачи:

1. Подробный анализ текущего состояния вопроса аддитивного производства на базе сплава с памятью формы Ti-Ni;

2. Получение заготовки путем прямого электродугового выращивания из проволоки сплава системы Ti-Ni, обладающей эффектом памяти формы;
3. Изготовление шлифов для оценки структуры;
4. Проведение термической обработки;
5. Анализ макро- и микроструктуры полученных образцов;
6. Анализ химического состава полученных образцов;
7. Изучение механических свойств полученных образцов;
8. Изучение функциональных свойств полученных образцов.

Глава 1. Литературный обзор

1.1 Сплав Ti-Ni и его применение в промышленности

Сплав TiNi (NiTi), более известный под названием нитинол или никелид титана представляет собой сплав эквипомного состава титана с никелем, при содержании около 55 масс. % никеля, остальное – титан. Данный сплав был впервые получен и запатентован в 1965 году в военно-морской лаборатории США (Naval Ordnance Laboratory) [1], из аббревиатуры которой и аббревиатуры состава сплава появилось и название самого сплава – «NiTiNOL».

Одной из основных отличительных особенностей данного сплава является проявление эффекта памяти формы (ЭПФ) - явления возврата к первоначальной форме при нагреве после пластической деформации, открытого впервые еще в 1938 году у сплавов на базе меди - Cu-Zn и Cu-Sn [1]. Существуют и другие сплавы, обладающие данным свойством (на базе железа, золота и проч.[2]), однако именно нитинол и сплавы на его основе, содержащие различные легирующие элементы (Cu, Fe, Nb и проч.), получили наибольшее практическое применение, в виду их высокой пластичности и прочности на разрыв, в сравнении с остальными сплавами с ЭПФ [2,3]. Первое практическое применение нитинола найдено в конце 1960-х годов в авиастроении - из сплава была изготовлена муфта, для термомеханического соединения трубопроводов гидравлических систем истребителя F-14 [1]. Схематичное изображение муфты и методики соединения представлены на рисунке 1.1.1 [4]. Принцип их использования следующий: в охлажденном состоянии (к примеру, охлаждение в жидком азоте до $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$) муфты дорнуют, в целях увеличения внутреннего диаметра; после этого, в муфту вводятся концы трубопроводов, необходимых для соединения; при нагревании муфты, за счет ЭПФ происходит уменьшение внутреннего диаметра муфты и обжатие трубопровода. На рисунке 1.1 показаны исходные диаметры (1) муфты и труб D_m и D_r , при этом внутренний

диаметр муфты меньше диаметра трубы; после дорнования муфты при низких температурах (2), ее внутренний диаметр стал больше чем диаметр трубы; при таких условиях происходит сборка соединения (3); при отогреве до температур эксплуатации муфта восстанавливает свою форму и герметично охватывает концы труб (4) из-за разницы в диаметрах (внутренний диаметр муфты меньше диаметра трубы). Труба препятствует полному восстановлению формы, в муфте возникают реактивные напряжения, которые и позволяют достичь 100% герметичности. Термомеханические соединения такого типа применяются для соединения топливных и тормозных систем, а также трубопроводов, которые эксплуатируются в агрессивных средах.

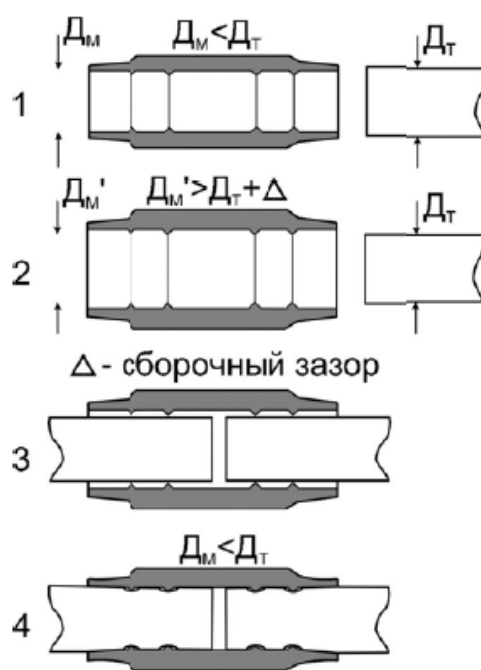


Рисунок 1.1 – схема муфты из сплава TiNi и принцип действия термомеханического соединения: 1 – муфта в нормальном состоянии, 2 – охлажденная муфта после дорнования, 3 – сборка соединения, 4 – реализация ЭПФ и закрепление соединения [4]

Дальнейшее развитие науки и техники повлекло за собой расширение сфер использования никелида титана и сплавов на его основе с ЭПФ. На

текущий момент сплавы с ЭПФ применяются в автомобиле- и авиастроении, бытовых приборах и прочих сферах науки и техники в качестве элементов температурных датчиков, термосиловых исполнительных элементов, термомеханических соединителей и прочего [3]. Простейшим примером температурного датчика, использующего эффект памяти формы, является пожарный датчик. При достижении определенной температуры датчик включает сигнализацию или систему автоматического пожаротушения. Схема и принцип действия представлены на рисунке 1.2 [4]

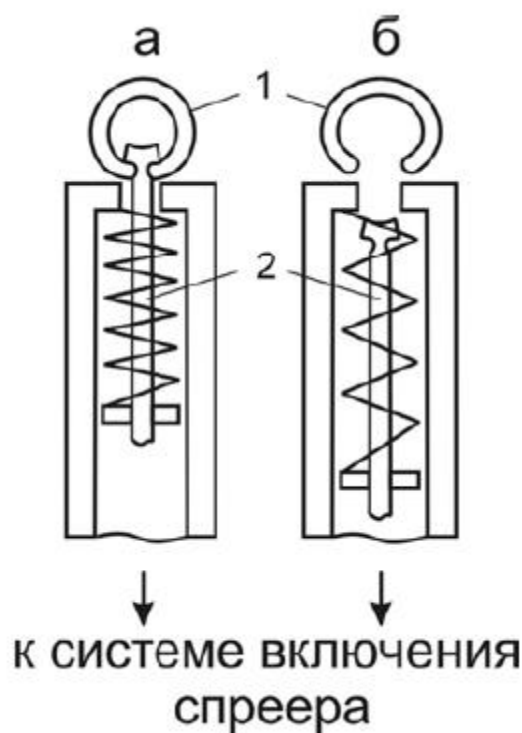


Рисунок 1.2 – Схема действия пожарного датчика на основе сплава TiNi с эффектом памяти формы: 1 – кольцо из сплава TiNi, 2 – шток датчика, (а) – система в нормальном состоянии, (б) – система при нагреве и реализации ЭПФ [4]

На рисунке 1.2 под номером 1 показан элемент из сплава TiNi с эффектом памяти формы – кольцо. Данное кольцо в деформированном виде (предварительно сжатое) заводится в прорези подпружиненного штока датчика (2), и удерживает его во взвешенном положении (а). При нагревании

кольца до определенной температуры (≥ 70 °С) начинается процесс восстановления формы. Кольцо расширяется и отпускает шток, который включает сигнализацию (б). [4]

В медицинской сфере нитинол так же нашел свое признание. В 1975 году впервые была проведена установка суперэластичных зубных брекетов из нитинола, что стало первым знаковым событием в истории его использования в медицине. [1] В дальнейшем сфера применения нитинола расширилась. Сейчас данный сплав применяется для создания различных имплантатов с ЭПФ, стентов, экстракторов, искусственных клапанов сердца, стягивающих фиксаторов и других медицинских изделий. В качестве примера на рисунке 1.3 представлен принцип действия динамического фиксатора позвонков, используемых при лечении различных заболеваний и травм позвоночника. [5]

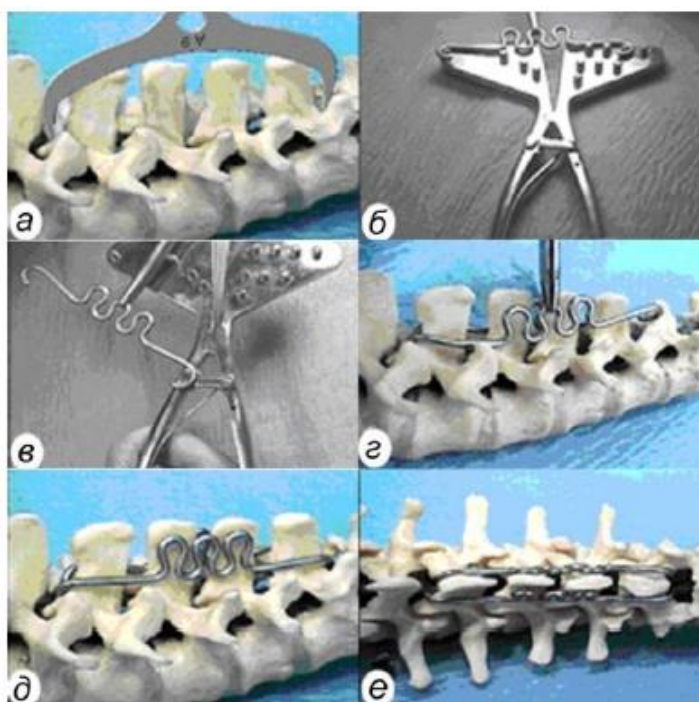


Рисунок 1.3 – Схема установки динамического фиксатора позвоночника: измеряются размеры для установки (а), выбирается подходящий по размеру элемент (б), охлаждение и растягивание элемента (в), установка в позвоночник (г), орошается теплым физраствором (+40°С), активизируется ЭПФ и фиксатор плотно закрепляется на позвоночнике (д,е) [5]

На рисунке 1.1.3 показано как проходит установка фиксаторов позвоночника: измеряются размеры для установки (а), выбирается подходящий по размеру элемент, который охлаждается и растягивается (б, в), элемент устанавливается в позвоночник (г), после чего орошается теплым физраствором (+40°C), что активизирует эффект памяти формы и фиксатор плотно закрепляется на позвоночнике (е). Установленный фиксатор выполняет функцию скрепления позвонков и протезирования костных и связочных структур позвоночника. [5]

1.2. Современные методы производства деталей из сплава Ti-Ni

Когда речь идет о применении в промышленности деталей, изготовленных из сплава Титана и Никеля, невозможно обойти стороной вопрос о способах их производства. Нитинол является металлическим сплавом, из-за чего к нему применимы сварочные методы производства деталей. На сегодняшний день, для сварки сплава Ti-Ni используется множество процессов, таких как: сварка трением с перемешиванием, аргонодуговая сварка плавлением (Tungsten Inert Gas Welding - TIG), лазерная сварка и др. Поведение нитинола в процессе сварки сильно зависит от его химического состава. Необходимо заметить, что по окончании процесса сварки неизбежно ухудшение механических свойств и свойств памяти формы. В связи с этим, необходимо правильно подбирать параметры процесса для обеспечения необходимых свойства будущей детали, связанных с условиями ее работы и испытываемых нагрузках.

Одним из самых популярных методов для создания соединений из нитинола является лазерная сварка. Этому процессу посвящено большое количество работ. Например, команда исследователей из Италии [6] успешно получила сварное соединений двух пластин нитинола с использованием лазерной сварки. Результаты исследований показали заметное снижение предела прочности сваренной детали вместе с уменьшением относительного удлинения по сравнению с исходным материалом. Эффект памяти формы для

малых значений деформации практически не изменился, в то время как для больших значений деформации он заметно ухудшился. Авторами сделан вывод о непригодности использования образцов материала, содержащих сварные швы, в условиях больших напряжений в связи со значительным ухудшением их механических свойств после сварки. А также в тех условиях, где от детали требуются высокие значения процента обратимой деформации. Кривая деформация-напряжение из данной работы представлена на рисунке 1.4.

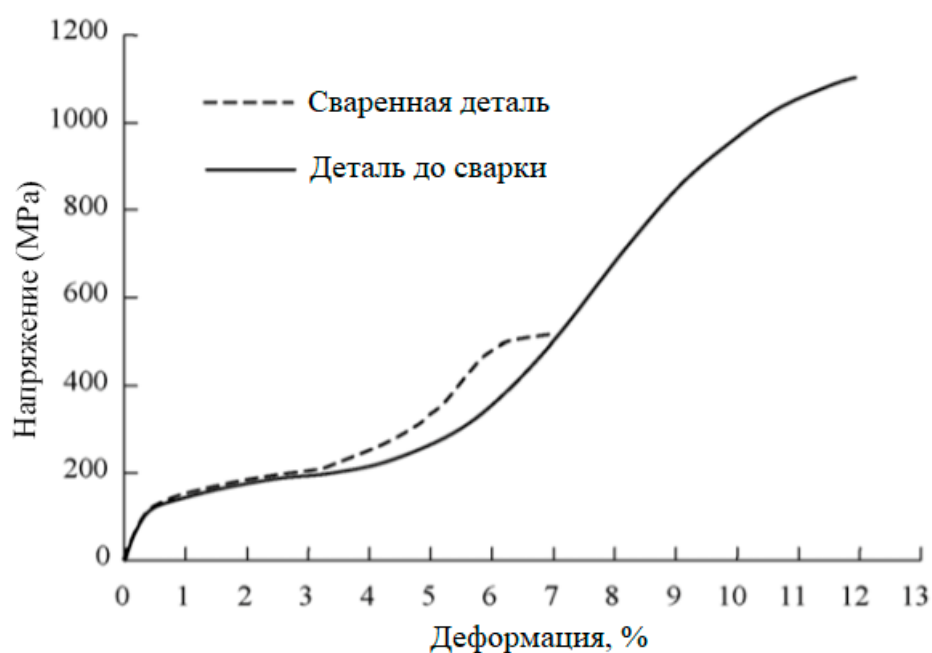


Рис.1.4 – Кривая деформация-напряжение из результатов работы [6]

Gong и соавторы [7] в своей работе, также как и предыдущая команда, исследовали микроструктуру шва из нитинола после лазерной сварки. Авторы наблюдали хорошее формирование поверхности в сварном шве. В центральной части сварного соединения выявлены тонкие равноосные кристаллы, а в краевых зонах – столбчатые кристаллы, из чего был сделан вывод о большой роли температурного градиента в размере зерна. Низкое его значение дает измельчение зерен, тогда как большое значение градиента температуры приведет к образованию более крупных зерен.

Авторы работы [8], как и предыдущая команда, успешно получили сварное соединение из нитинола методом лазерной сварки. В своем исследовании им удалось подобрать оптимальный режим для сварки фольги из сплава Ti-Ni, который позволяет добиться необходимой ширины шва и микроструктуры. Так же ими установлено, что последующая за сваркой термическая обработка старением позволяет добиться значительного улучшения антикоррозионных свойств сварного соединения.

Еще одной группой исследователей из Италии [9] был проведен опыт по лазерной сварке пластин из нитинола, в ходе которого ими регулировались только два параметра: мощность лазера и скорость его движения. Таким образом им удалось сделать следующие выводы:

1. Уменьшение изменяемых параметров позволяет добиться меньшего перемешивания в микроструктуре зоны сварного соединения, что позволяет точнее предсказывать поведение и свойства сварного соединения в сравнении с основным металлом;
2. Анализ температурного диапазона аустенитно-мартенситного превращения показал, что для соединений, сваренных лазерной сваркой, нет существенных изменений в сравнении с основным металлом. Данный эффект также связывается авторами с низкими значениями мощности и скорости лазера;
3. Замеры твердости по шкале Виккерса показали схожие результаты для зоны основного металла ($320 \text{ HV}_{0.1}$) и зоны сварного шва ($270\text{--}300 \text{ HV}_{0.1}$), в то время как зона термического влияния характеризуется понижением твердости до значений в $250\text{--}270 \text{ HV}_{0.1}$.

Очередным крупным направлением в получении сварных соединений из нитинола является сварка трением. Данный метод позволяет добиться значительного измельчения зерна в микроструктуре сварного соединения,

чему свидетельствует работа Mani Prabu и ко. [10] Изучение полученного сварного соединения позволило сделать следующие выводы: полученному шву характерно значительное измельчение зерна, предел текучести сварного соединения увеличился на 17% по сравнению с основным металлом без существенного изменения ЭПФ. Твердость в зоне сварки была несколько снижена. Средняя твердость основного металла и сварного шва составляла 277 HV и 262 HV соответственно. Высокие температуры и деформация в процессе сварки стали причиной динамической рекристаллизации в сплаве Ti-Ni. Благодаря сварке в твердом состоянии, аустенитная и мартенситная фазы из основного металла сохранялись в сварном шве без каких-либо изменений. Это послужило причиной для отсутствия изменений в ЭПФ. Через год эта же команда поставила идентичный, но в этот раз более углубленный опыт [11]. Изменение размеров зерна наблюдалось ближе к центру сварного шва, это явление вызвано динамической рекристаллизацией. Испытание на растяжение показало суперэластичное свойства для сварных швов при 800 и 1000 грн. Авторам удалось определить, что полное восстановление формы после сварки произошло за 27 секунд при температуре 65°C. Это возможно благодаря низким, в сравнении с дуговыми методами, тепловложениям в процессе сварки.

Еще одним методом получения сварного соединения на базе нитинола является сварка неплавящемся вольфрамовым электродом в инертном газе (Аргоне), которая носит аббревиатуру TIG (Tungsten Inert Gas Welding). Данный метод можно смело назвать конкурентом лазерному лучу (самому распространенному способу соединения сплавов с участием Ti-Ni). Существует большое количество исследований, направленных на оценку конкретного влияния метода TIG на сварное соединение из нитинола. Примером этому могут служить работы [12; 13], авторы которых изучают зависимость механических свойств от температуры испытаний для проволоки, сваренной в режиме импульсного тока [12], а также наличие ЭПФ при разных режимах эксплуатационной нагрузки и деформации [13]. Резюмируя работу

[12] можно сказать, что: процесс сварки TIG с применением импульсов оказывает большое влияние на термомеханическое поведение исследуемых проволок из сплава с памятью формы Ti-Ni. Был сделан вывод о снижении максимальных деформации и напряжения, вероятнее всего, вызванный дефектами, возникающими в процессе сварки. Что требует дальнейшей работы по оптимизации параметров сварочного процесса. В то время, как авторами работы [13] было обнаружено, что температуры превращения в зоне сплавления немного снижаются по сравнению с основным металлом. Это происходит из-за окисления Ti. Испытания на одноосное растяжение выявили высокую пластичность сварных образцов - до 20% удлинения до разрушения. Ни один процесс на основе плавления никогда не давал таких высоких значений деформации для сварных соединений NiTi. Супер-упругое поведение сварных швов оценивали с помощью циклических испытаний, выполненных при 4, 8 и 12% деформации для 600 циклов без разрушения. По мере увеличения числа циклов скольжение дислокаций и образование остаточного мартенсита уменьшали сверхупругое восстановление. После сварки и даже после 600 механических циклов наблюдалось полное восстановление формы за счет эффекта памяти.

Исследователи из Санкт-Петербурга в своей работе [14] рассмотрели влияние термической обработки на свойства полученных сварных соединений проволоки из нитинола. На рисунке 1.5 представлена кривая напряжение-деформация для основного металла из данного опыта.

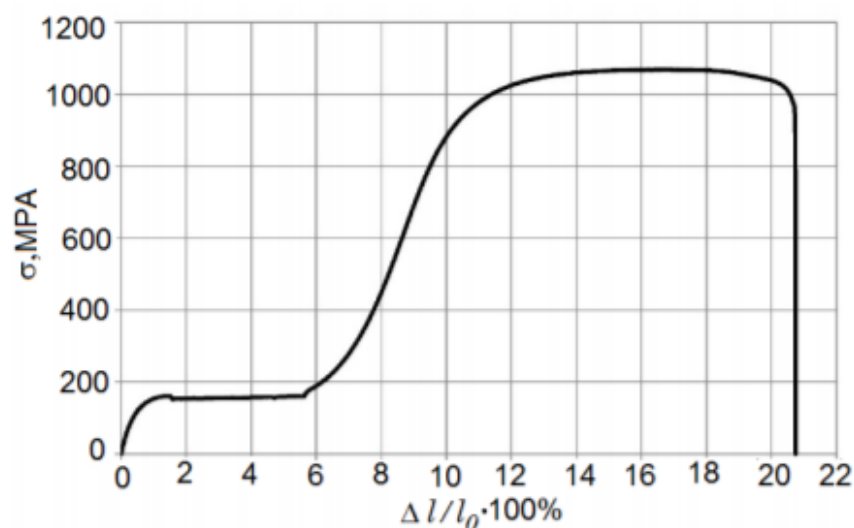


Рис. 1.5 – Кривая напряжение-деформация для основного металла из работы [14]

Команда изготовила 4 образца сварных швов из проволоки Ti-Ni методом TIG. Режим сварки для первого образца: ток сварки – 10 А, напряжение – 12 В, защитный газ – Аргон. После сварки образец подвергался термической обработке отжигом с последующим охлаждением с печью. Для сварки остальных трех образцов был установлен следующий режим: ток сварки – 45 А, напряжение – 18,5 В. Второй образец, в отличие от третьего, был подвержен той же термической обработке, что и первый. Термическая обработка для третьего образца не была проведена, в то время как четвертый подвергался термическому циклированию. Результаты механических тестов представлены в виде диаграммы напряжение-деформация на рисунке 1.6.

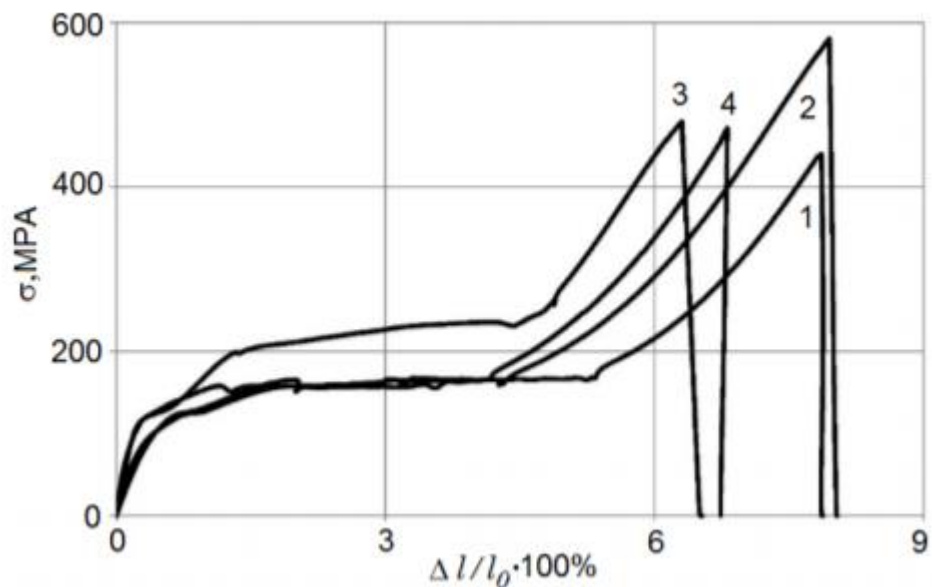


Рис. 1.6 – Кривые напряжение-деформация для полученных сварных образцов. 1 – первый образец, 2 – второй образец, 3 – третий образец, 4 – четвертый образец. [14]

Проанализировав полученные данные, авторы работы пришли к следующим выводам:

1. Режим сварки и термообработка для первого образца позволили достигнуть максимума приложенной нагрузки в 40 % от основного металла.
2. Второй образец, благодаря сварочному режиму и термообработке, достиг предела прочности в 55 % от основного металла.
3. Отсутствие конечной термической обработки, на примере третьего образца, позволяет достичь предела прочности в 55 % от основного металла.
4. Применение термического циклирования существенно не сказывается на изменении прочности полученного сварного соединения в сравнении с другими опытами. Но позволяет повысить значение удлинения при низких нагрузках по сравнению с образцом без термической обработки.

1.3. Аддитивное производство деталей из сплава Ti-Ni

Развитие аддитивных технологий и 3D моделирования позволяет производить проектирование и создание изделий из различных материалов, в особенности – из порошков сплавов системы TiNi с ЭПФ. В научной литературе для обозначения изготовления изделий из сплавов с ЭПФ методами аддитивных технологий применяется термин 4D печать. Данный термин подразумевает использование технологий 3D печати для создания объектов с применением различных материалов, определяемых как интеллектуальные и обладающих уникальным свойством изменять форму с течением времени или под действием внешних источников энергии. [15]

Важной особенностью аддитивных технологий при использовании сплавов системы TiNi в качестве исходного материала является влияние технологических параметров обработки на конечные свойства получаемого сплава. Эти закономерности и их установление являются важными для развития и прогрессирования направления 4D печати. На данный момент, в научной литературе уже есть определенные наработки и исследования по получению изделий из сплавов системы TiNi с помощью аддитивных технологий.

Предварительно, необходимо отметить некоторые особенности сплавов системы TiNi. Основными характеристическими параметрами реализации ЭПФ являются температурные интервалы мартенситных превращений, ограничиваемые определенными точками. Реализация ЭПФ объясняется фазовым переходом в твердом состоянии, называемым мартенситным термоупругим превращением. Данное превращение подразумевает переход из аустенитной фазы в мартенситную, и наоборот, при этом мартенсит является низкотемпературной фазой, а аустенит – высокотемпературной [16]. Соответственно, различают четыре основных температуры, характеризующих данное фазовое превращение – M_s – начало мартенситного превращения, температура появления мартенситного слоя, M_f

– конец мартенситного превращения, температура, при которой образец полностью переходит в мартенситную фазу, A_s – начало аустенитного превращения, температура при которой появляется аустенитный слой, A_f – окончание аустенитного превращения, температура, при которой образец полностью переходит в аустенитную фазу. [1]

Температуры начала и конца фазовых превращений, а соответственно и возможности сплавов системы TiNi по реализации ЭПФ, сильно зависят от состава сплава. Колебание состава может сильно изменить температуры, а соответственно, и возможности практического применения изделий из сплавов системы TiNi, как исполнительных элементов. На рисунке 1.7 представлена зависимость температуры начала мартенситного превращения M_s от содержания никеля в сплаве, полученная в одной из работ. [16]

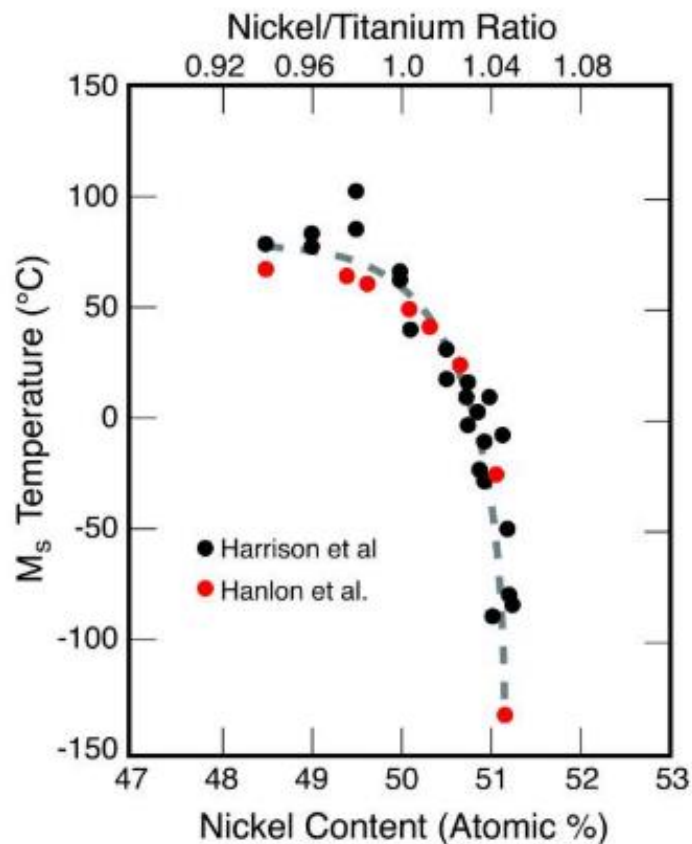


Рисунок 1.7 – Зависимость температуры M_s от содержания никеля [16]

Из рисунка 1.7 понятно, что изменение содержания никеля в сплаве нитинола в сторону уменьшения процентного содержания, приводит к резкому скачкообразному повышению температур мартенситных превращений. В работе [17] отмечено, что небольшое увеличение содержания никеля в сплаве, всего лишь на 0,1 ат. % на определённом интервале концентраций ведет к снижению значений температур мартенситных превращений на 10 К. Эта зависимость работает и в обратную сторону. Данный факт создает определенные сложности для практического применения сплавов системы TiNi, и требует четкого контроля состава получаемого изделия, тщательного подбора параметров методик аддитивного производства и постобработки.

Далее, рассмотрим на сегодняшний день наиболее часто используемую методику аддитивных технологий для получения изделий из сплава TiNi – селективное лазерное плавление (Selective laser melting, SLM) и сравним ее со сравнительно недавно появившейся, и потому мало изученной методикой – послойная электродуговая наплавка с использованием проволоки (Wire and Arc Additive Manufacturing - WAAM).

Селективное лазерное плавление (Selective Laser Melting - SLM) уже давно и широко применяется для создания изделий из нитинола. Примерами таких работ является труд Huilong Hou и ко. [18] направленный на изучение недавно открытого эффекта под названием «Elastocaloric Cooling» у нитинола, наплавленного с помощью лазера, исследование Agata Baran и Marek Polanski [19] в котором они говорят о неизбежной взаимозависимости химического состава, микроструктуры, конечных свойств наплавки и параметров процесса, подкрепляя свои выводы анализом микроструктуры. Команда Sheng Li в своей работе [20] успешно вырастила деталь, обладающую негативным коэффициентом Пуассона. Команда исследователей из Соединенных Штатов Америки изготовила пластину для костной фиксации с помощью метода SLM и порошка Ti-Ni, описав процесс в своей работе [21]. Так же стоит отметить

работу [22], авторам которой удалось добиться хороших значений сверхэластичности наплавки из нитинола путем регулировки параметров процесса SLM.

В свою очередь WAAM для производства изделий из сплава Ti-Ni не применяется. Попытки аддитивной электродуговой наплавки одного слоя проволоки Ti-Ni приведены, к примеру, в работе [23]. В своем эксперименте авторы используют метод WAAM для нанесения защитного износостойкого покрытия из двух проволок: никелевой и титановой, химический состав которых не содержит примесей, на подложку из сплава Ti6Al4V. В результате работы было получено покрытие высокой плотности без содержания пор, трещин и прочих дефектов. Подбор режима производился путем ступенчатого увеличения силы тока с 50 А до 70 А. Было установлено что, с увеличением тока, увеличивается средняя толщина наплавленного слоя. По мере увеличения тока росли тепловложения что влекло за собой разбавление сварочной ванны, уменьшающее среднее содержание Ni. Это изменение химического состава повлияло на общий ход кристаллизации покрытия путем сдвига температурного диапазона затвердевания сплава Ti-Ni. Покрытие для режима в 50 А содержало дендриты Ti-Ni, тогда как матрица состояла из NiTi₂. Для покрытий при 60 и 70 А основной фазой был NiTi₂ с дендритами α-Ti на границах зерен. Процентное содержание Ti-дендритов увеличивается при увеличении тока дуги с 60 до 70 А из-за ускоренного разбавления сварочной ванны. Твердость защитного покрытия оказалась сильно превосходящей твердость подложки. Результаты замеров микротвердости для 50 А, 60 А и 70 А составили 715, 818 и 758 HV_{0.2} соответственно. Авторы связывают изменение средних значений микротвердости с типом интерметаллида, а также содержанием и размером вторичной фазы. Полученный защитный слой демонстрирует приемлемые показатели износостойкости и коэффициента трения в сравнении с подложкой благодаря увеличению твердости. Наилучшие показатели по износостойкости получены при значениях тока в 60 А в соответствии с самыми низкими значениями коэффициента износа и

коэффициента трения. Помимо сказанного выше, эта работа – наглядный пример одной из сильных сторон метода WAAM – широких возможностей по регулировке химического состава полученной детали благодаря возможности одновременного использования нескольких проволок. Таким образом команде удастся наплавить защитный слой необходимого химического состава.

Команда исследователей из Индии в своей работе [24] успешно получила слой наплавки из сплава Ti-Ni. Авторы избрали нестандартный способ нанесения покрытия выложив слой из проволок нитинола диаметром 0.8 мм поверх стальной подложки для их дальнейшего расплавления в процессе наплавки. Выбор данного метода обуславливается попыткой получения структуры свободной от дефектов. На рисунке 1.8 представлено схематическое изображение поэтапной наплавки.

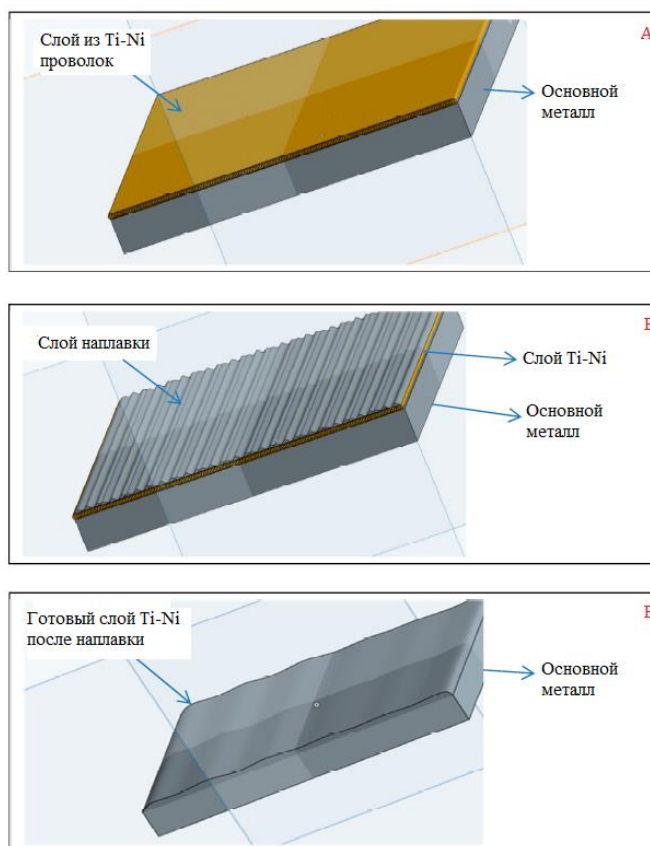


Рис. 1.8 – А – шаг 1 – слой выложенного покрытия из проволок на поверхности подложки, Б – шаг 2 – слой наплавки, В – шаг 3 – готовый слой покрытия из Ti-Ni. [24]

В процессе наплавки в виде присадочного материала в сварочную ванну подавалась стальная проволока с медным покрытием. Таким образом, осуществлялась наплавка стальной покрытой проволоки на слой проволок из нитинола, расплавление слоя проволок из нитинола и формирование конечного покрытия. После окончания процесса наплавки слой стальной присадочной проволоки был удален механическим способом, благодаря чему удалось получить деталь с поверхностным защитным слоем из сплава Ti-Ni. Рентгеноструктурный анализ полученной наплавки доказал присутствие нитинола в защитном слое в количестве, необходимом для целей эксперимента. Таким образом авторам работы удалось успешно наплавить защитный слой из проволоки Ti-Ni на поверхность подложки. Дальнейшие исследования команды будут направлены на микроструктурный анализ полученной наплавки.

На данный момент существуют весьма успешные результаты использования метода WAAM для наплавки не просто одного слоя или защитного покрытия, а полноценного образца определенной, пусть и упрощенной, геометрии. Так, в работе [25] Zeng и ко. смогли наплавить полуфабрикат с геометрической формой прямой стенки, высотой в 5 слоев. Использованная проволока имела химический состав – 50.5 at.% Ni-обогащенная. Авторы наблюдали столбчатые зерна в макроструктуре первых слоев, в то время как с каждым слоем структура постепенно принимала равноосный вид. Это связано, по мнению исследователей, с термическим циклированием – характерным явлением для процесса наплавки. Полученная деталь имеет полностью аустенитную структуру при комнатной температуре, проявляет суперэластичность и стабильный эффект памяти формы после 7 переменных циклов нагрузки. Основной заслугой авторов является первая опубликованная демонстрация процесса наплавки методом WAAM сплава Ti-Ni, обладающего эффектом памяти формы. Опыты поставлены на одной комбинации параметров, без отслеживания изменения микроструктуры и свойств от варьирования вводных данных. Данная работа открывает широкие

перспективы для исследования и применения описанной технологии в промышленности. В ходе совместной работы команды исследователей из Китая и Австралии [26] была изучена возможность нанесения Ni-обогащенных Ti-Ni сплавов с использованием метода WAAM с отдельной подачей проволок из никеля и титана. На формирование структуры существенное влияние оказала циклическая термическая обработка во время процесса наплавки, что привело к отчетливой анизотропной микроструктуре с повышенным количеством Ni_4Ti_3 , но уменьшенным количеством Ni_3Ti от нижней к верхней области наплавленной детали. Полученные различия в структуре приводят к явному снижению температуры превращения, увеличению твердости и прочности на разрыв вместе с уменьшением пластичности градиентно по сечению наплавки. Еще одним примером применения метода WAAM с использованием двойной подачи присадочных проволок является работа [27], авторы которой проводили исследования по зависимости микроструктуры от различных режимов тока. Значения тока изменялись от 80 А до 120 А. Исследовано влияние тока на ориентацию кристаллов, фазовый состав и механические свойства наплавленных образцов сплава Ni-Ti. Результаты показывают, что увеличение тока наплавки во время процесса WAAM приведет к заметному укрупнению зерна В2-фазы и увеличению объемной доли зерен с большим углом разориентировки. В изготовленных образцах преобладает фаза В2 с преципитатами Ni_4Ti_3 . При увеличении тока наплавки размер преципитатов Ni_4Ti_3 увеличивается, и они постепенно переходят в стабильную фазу Ni_3Ti , которая была обнаружена в образце, полученном при 120 А. Кроме того, температура фазового превращения увеличивалась с увеличением тока, в то время как предел прочности при растяжении упал с 927,9 МПа до 613,8 МПа, а относительное удлинение уменьшилось с 8,7% до 5,6%. Испытания на циклическую нагрузку показали, что аналогичные тенденции развития необратимой деформации, обратимой деформации, коэффициента восстановления и эффективности накопления упругой энергии во время циклирования были получены во всех

образцах на различных значениях тока. Наибольшая обратимая деформация – 3,2% и наибольший коэффициент восстановления – 53,9% были получены в образце, наплавленном при 80 А с приложенным напряжением 700 МПа в течении десяти циклов. Изменение механических свойств при изменении тока происходит из-за сочетания факторов, к числу которых относится эффект упрочнения за счет преципитатов, эффект измельчения зерна и изменения ориентации кристаллов. Результаты, полученные в данной статье, могут быть полезны для оптимизации параметров процесса WAAM при изготовлении деталей из сплава Ni-Ti. Похожий опыт был поставлен в работе [28], авторы которой использовали проволоки из Ni и Ti для двухпроволочной наплавки и получения образца системы Ni₅₃Ti₄₇. Полученные образцы впоследствии подвергали отжигу. Обнаружено, что метастабильная фаза Ni₄Ti₃ получается только в термически обработанном сплаве, в то время как изготовленный методом WAAM сплав Ni-Ti до термообработки содержит только Ni-Ti и Ni₃Ti. WAAM-индуцированное остаточное напряжение в изготовленном сплаве является растягивающим.

Возвращаясь к теме использования WAAM вместо SLM, стоит сказать, что стремление к получению готового технологического процесса выращивания деталей послойной наплавкой с использованием проволоки вместо порошка логично и весьма предсказуемо по ряду причин, таких как:

1. Порошки, представленные на рынке, в большинстве своем дороже чем проволоки из сплавов того же химического состава.
2. Работа с порошком небезопасна для органов дыхания человека (особенно когда речь идет о порошках таких металлов как Никель или Титан).
3. Многие порошки (например, алюминиевые или титановые) легко воспламеняются, что повышает уровень опасности при работе с ними.

4. Такой параметр как скорость наплавки у аддитивных технологий на основе порошка ниже, чем у их конкурентов на основе проволоки. [29]
5. Количество проволоки, требуемое для производства конкретной детали, намного меньше количества порошка для производства той же детали и не требует процессов переработки. Что является следствием из особенностей данных технологических процессов и, вместе с п.1, приводит к снижению затрат на производство.

Так же стоит отметить, что помимо описанных выше вариаций аддитивного производства существуют успешные попытки применения других методов. Например, группа исследователей во главе с Bingwen Lu успешно применили метод плазменной дуговой наплавки (Plasma Arc Deposition - PAD) в своих работах. [30; 31] Авторам удалось послойно наплавить стенку из порошка Ti-Ni, чем они доказали возможность успешного применения данной технологии. Основываясь на микроструктурном анализе, они отмечают, что полученная наплавка сохраняет сверхэластичные свойства.

Выводы по первой главе

1. Метод послойной электродуговой наплавки (WAAM) не используется в производственных процессах, среди научных статей только 2020 году начали появляться работы по применению метода для получения многослойных наплавки в форме стенок. На июль 2020 года опубликовано всего 4 работы;
2. Для полученных и описанных в статьях образцов исследованы конструкционные и функциональные свойства металла. Так, например, в работе [25] определено, что трансформация аустенита в мартенситную структуру под воздействием деформации происходит при $352,8 \pm 16,2$ МПа, предел прочности при этом составляет $571,4 \pm 18,6$ МПа, деформация при разрушении – $16,8 \pm 2,4$ %. При этом исследование

функциональных свойств показало наличие эффекта памяти формы, эффекта суперпластичности, а также расширение температурного гистерезиса полученной наплавки в сравнении с исходной проволокой.

Стоит подчеркнуть, что на данный момент нет исследований, направленных на отслеживание влияния параметров процесса на конечные механические и функциональные свойства материалов СПФ TiNi, наплавленных методом WAAM на основе подачи одной проволоки. В связи с этим целью экспериментальной работы будет являться разработка способа получения полуфабрикатов из СПФ TiNi путем электродугового выращивания, а также отслеживание влияния параметров процесса на конечные механические и функциональные свойства полученных образцов.

Глава 2. Экспериментальная часть

2.1 Материалы и методология

Сплавы на основе Ti и Ni отличаются низкой теплопроводностью, что приводит к длительному пребыванию в нагретом, а значит и химически активном состоянии после наплавки. Данный эффект, в совокупности со склонностью сплава взаимодействовать с азотом, приводит к необходимости уделять особое внимание газовой защите сварочной ванны в процессе электродуговой наплавки. Более того: высокая химическая активность Ti и Ni при повышенных температурах (300°C и более) ведет к необходимости защиты от воздуха не только сварочной ванны, но и нагретых участков наплавки вокруг. Требуется защита и обратной стороны пластины, на которую осуществляется наплавка даже в том случае, если ее металл не расплавлялся, а только нагревался выше температуры, обозначенной ранее. Исходя из всего выше сказанного было принято решение об изготовлении газовой камеры, внутри которой будет производиться наплавка. Данная камера предназначена для защиты подложки и расплавленного металла в процессе послойной наплавки. Трехмерная модель камеры представлена на рисунке 2.1, на рисунке 2.2 фотография уже собранной камеры, готовой для проведения эксперимента.

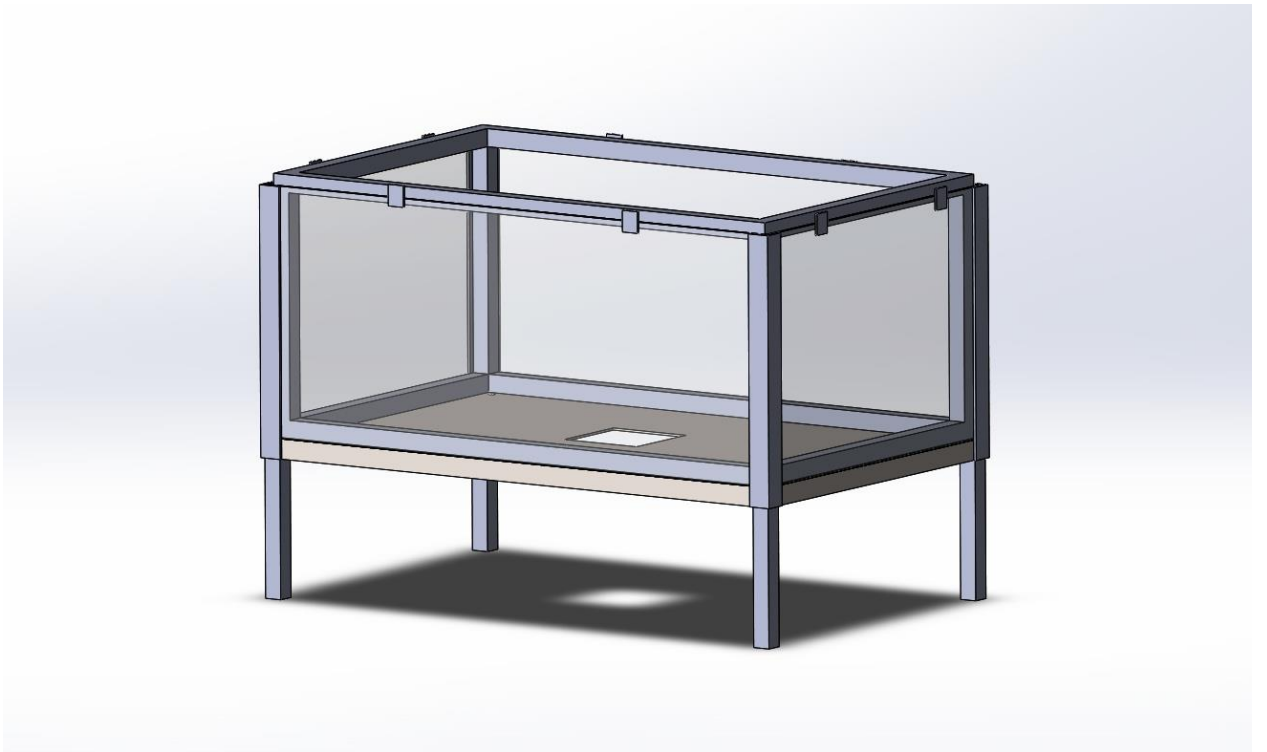


Рис. 2.1 – Трехмерная модель камеры для наплавки

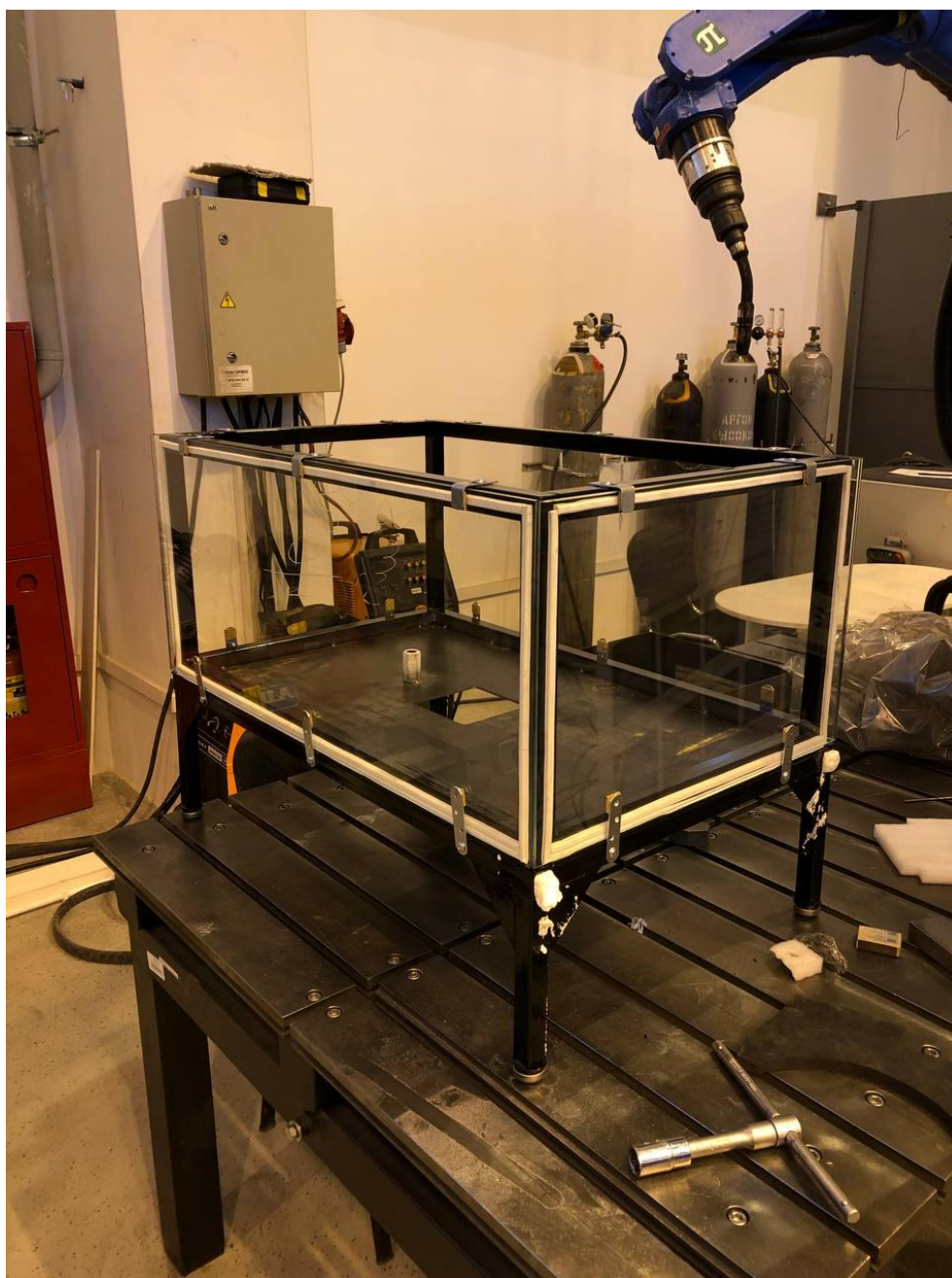


Рис. 2.2 – Фотография собранной камеры, готовой для проведения эксперимента

Стенками камеры служит закаленное стекло, закрепленное на сварной раме через специальные уплотнители для обеспечения необходимой герметичности, дно изготовлено из стальной пластины толщиной 3 мм, имеет отверстие для подвода защитного газа и квадратный вырез для обеспечения возможности подогрева подложки. В рамках данного эксперимента вырез был

закрыт спецыяльнай пластынай і загерметызаван. Сварку угловых соединений производили плавящимся электродом в среде защитного газа аргона. Геометрические размеры камеры представлены в таблице 2.1.

Таблица 2.1 – Геометрические размеры камеры

	Длина	Ширина	Высота	Толщина стенки
Размер, мм.	763	457	350	3

Подвод защитного газа (Аргона ВЧ) производится через силиконовый канал, установленный в одном из углов на дне камеры. В силу плотности аргона ($1,78 \text{ кг/м}^3$), превосходящей плотность воздуха ($1,27 \text{ кг/м}^3$), защитный газ, заполняющий камеру от ее основания, постепенно вытесняет воздух и заполняет все рабочее пространство камеры. Проверка наличия аргона внутри камеры осуществлялась путем погружения в камеру открытого пламени. Аргон вытесняет из камеры весь кислород, что делает невозможным поддержание огня в его среде. На дне камеры были сделаны необходимые отверстия, способствующие креплению прижимов, которые плотно фиксировали подложку ко дну. Как только камера полностью заполнялась защитным газом, ее накрывали гибким защитным колпаком, который имел соответствующие прорезы, необходимые для движения горелки.

Все эксперименты по получению образцов были поставлены при использовании метода наплавки плавящимся электродом в среде инертных газов (МПИ/MIG) на манипуляторах фирмы Yaskawa, модели motoman МН24 со сварочным источником питания фирмы Fronius, модели magic wave 3200. Фотографии используемого оборудования представлены ниже (см. рисунок 2.3).

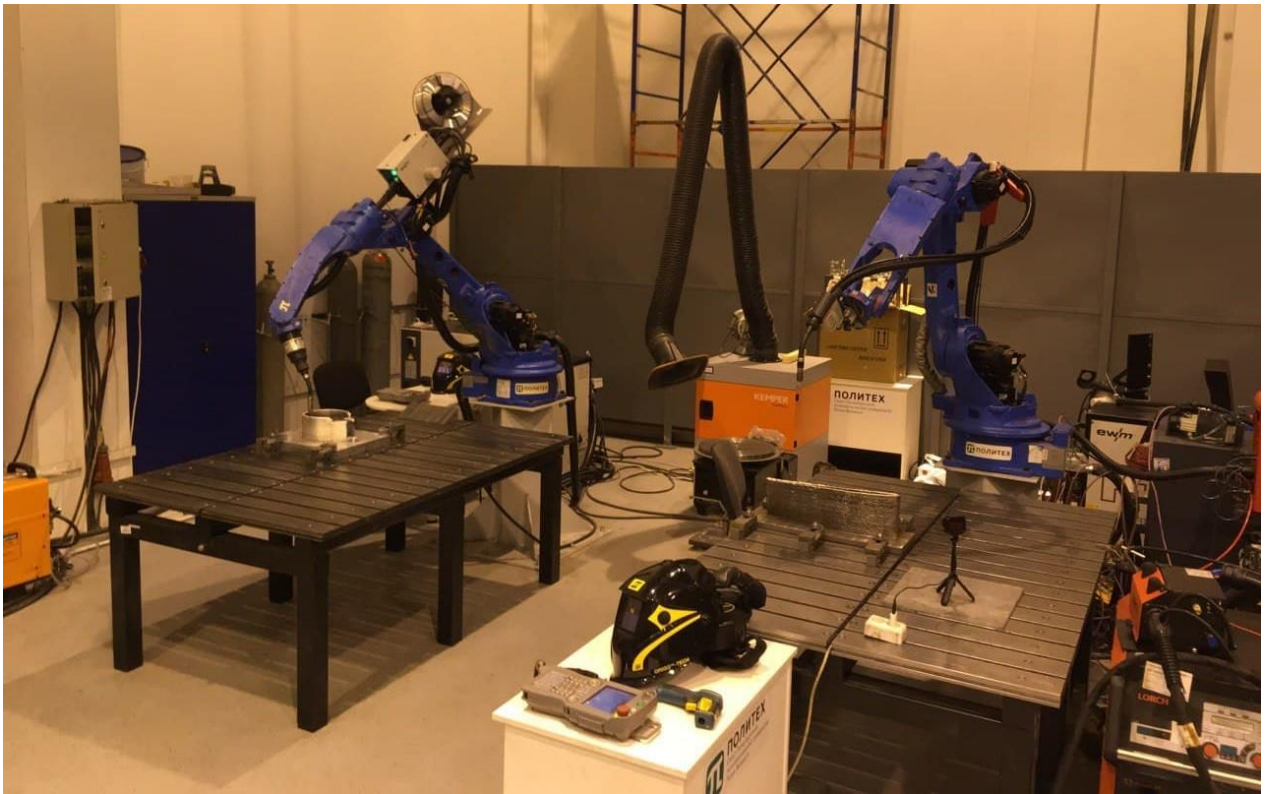


Рис. 2.3 – Фотография рабочего пространства с используемым оборудованием

Эксперименты по изучению структуры проведены при помощи оптического микроскопа фирмы Leica, для исследования методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии был использован сканирующий электронный микроскоп Tescan Mira3N, термическая обработка проведена в печи E5CN, определение процента относительной пористости было осуществлено при помощи программного пакета MATLAB, механические испытания изучены на установке Tinius Olsen, функциональные свойства определены на универсальной испытательной машине Zwick/Roell Z100, рентгенофазовый анализ выполнен при помощи установки фирмы Bruker, модель D8 Advance, оценка содержания остаточного водорода выполнена на установке Leco DH603.

2.2 Подбор технологических параметров процесса наплавки

Подбор технологических параметров производился с изменением скорости движения манипулятора и скорости подачи проволоки, что влекло за собой автоматическое изменение тока и напряжения источником питания. Процесс выращивания производился в камере, что была представлена ранее.

Сводная таблица используемых параметров с краткими комментариями по результатам наплавки единичных валиков представлена ниже.

Таблица 2.2 – Используемые параметров с краткими комментариями по результатам

Номер опыта	Скорость подачи проволоки, м/мин	Скорость движения манипулятора, см/мин	Значение тока сварки, А	Коррекция напряжения, В	Комментарии к результатам
1	4	38	180	2,8	Проблемы с геометрией – нет стабильности в поперечном сечении
2	4,5	38	180	4,6	
3	4,5	38	180	5,2	Оплавляет наконечник
4	4,5	38	192	4,8	
5	4,5	38	196	4,6	Геометрия стабильна, результат положительный
6	4,5	35	196	4,6	Перегрев наконечника
7	4,5	33	196	4,6	
8	4,5	36	196	4,6	Геометрия не стабильна
9	4,5	40	196	4,6	
10	4,5	45	196	4,6	Геометрия стабильна, результат положительный
11	5,0	50	210	4,6	Малая высота валика
12	5,0	45	210	4,6	Перегрев наконечника
13	5,2	50	210	4,6	

14	4,7	50	220	4,6	Геометрия не стабильна
15	5,0	50	220	4,6	
16	5,0	48	220	4,6	
17	5,0	50	250	4,6	
18	5,0	45	210	4,6	
19	5,0	40	210	4,6	Перегрев наконечника
20	5,3	40	210	4,6	Геометрия не стабильна
21	5,3	38	250	4,6	Геометрия стабильна, результат положительный

Фотографии подложек с одиночными валиками, при наплавке которых проводился подбор технологических параметров, представлены на рисунках 2.4, 2.5.

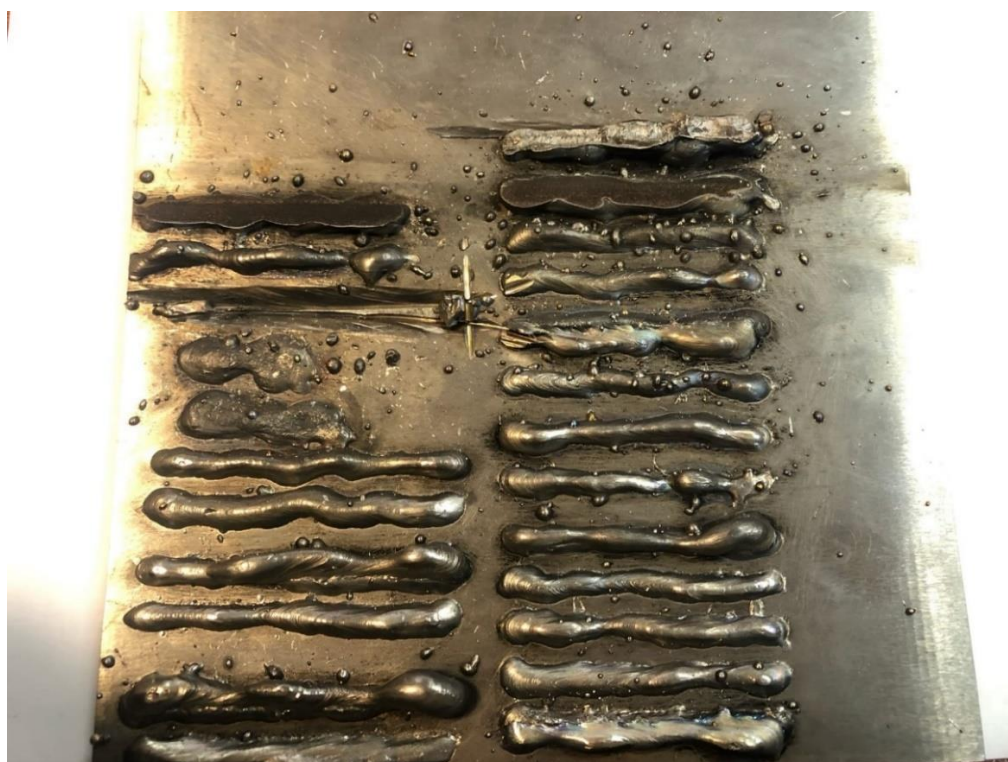


Рис. 2.4 – Фотография подложки с одиночными валиками в процессе подбора технологических параметров



Рис. 2.5 – Фотография подложки с одиночными валиками в процессе подбора технологических параметров

Среди приведенных результатов можно выделить номера 5, 10 и 21, которым были присвоены названия: 5 – режим 1, 10 – режим 2, 21 – режим 3. Геометрии валиков, полученных при использовании этих комбинаций параметров оказались самыми оптимальными.

Геометрические формы единичных валиков на каждом режиме представлены в таблице 2.3.

Таблица 2.3 – геометрические формы единичных валиков на выбранных режимах

Номер режима	Длина, мм	Ширина, мм	Высота, мм
Режим 1	65	10	2
Режим 2	65	8	1.8
Режим 3	65	7	2.2

Геометрическая форма каждого из валиков имеет незначительные отклонения на протяженности всего пути манипулятора, не оказывающие существенного влияния на процесс выращивания. По полученным результатам можно сделать вывод об увеличении ширины и высоты каждого отдельно взятого валика при условии уменьшения скорости движения манипулятора, не меняя при этом значения тока сварки и скорости подачи проволоки. Увеличение же скорости подачи проволоки и значения тока, в свою очередь, ведет к уменьшению ширины валика, но, вместе с этим, увеличению его высоты. Наибольшие показатели соотношения ширины и высоты валиков получены на режиме 1.

2.3 Получение образцов

Ранее, в п. 2.2, были разработаны 3 технологических режима для прямого электродугового выращивания образцов из проволоки системы Ti-Ni.

Режимы представлены в таблице 2.4.

Таблица 2.4 – Выбранные режимы для осуществления прямого электродугового выращивания образцов из проволоки системы Ti-Ni

Номер режима	Скорость подачи проволоки, м/мин	Скорость движения манипулятора, см/мин	Значение тока сварки, А	Коррекция напряжения, В
Режим 1	4.5	38	196	4,6
Режим 2	4.5	45	196	4,6
Режим 3	5.3	38	250	4,6

Следующим этапом эксперимента стало выращивание образцов «Стенка» на каждом из режимов для оценки применения данных технологических параметров в процессе прямого электродугового выращивания. На первом режиме была выращена стенка из 20 слоев, на 2 и 3 режимах стенки по 11 слоев. Полученные образцы представлены на фотографиях 2.6, 2.7, 2.8.



Рис. 2.6 – Фотография образца «Стенка», полученного с использования технологических параметров «Режим 1»



Рис. 2.7 – Фотография образцов «Стенка», полученных с использованием технологических параметров «Режим 2» и «Режим 3»



Рис. 2.8 – Фотография образцов «Стенка», полученных с использованием технологических параметров «Режим 2» и «Режим 3»

С увеличением количества слоев на каждом из режимов средние геометрические размеры каждого отдельно взятого валика сохраняются. Таким образом, полученные образцы имеют геометрические размеры, представленные в таблице 2.5.

Таблица 2.5 – Геометрические размеры полученных образцов

Номер режима	Количество слоев наплавки, шт	Длина, мм	Ширина, мм	Высота, мм
Режим 1	20	65	10	40
Режим 2	11	65	8.5	20
Режим 3	11	65	8	24

2.4 Макроструктура

По окончании эксперимента все образцы были нарезаны в соответствии с моделью, представленной на рисунке 2.9, после чего запрессованы с помощью установки Oral 460, затем отшлифованы и отполированы на оборудовании фирмы PLATO. Травление происходило при помощи смеси реагентов: HF + HNO₃ + H₂O, в соотношении 1:4:5 соответственно. По окончании процесса травления образцы были изучены посредством оптической микроскопии на оборудовании Leica-DMI5000, что позволило изучить макроструктуру на предмет относительной плотности.

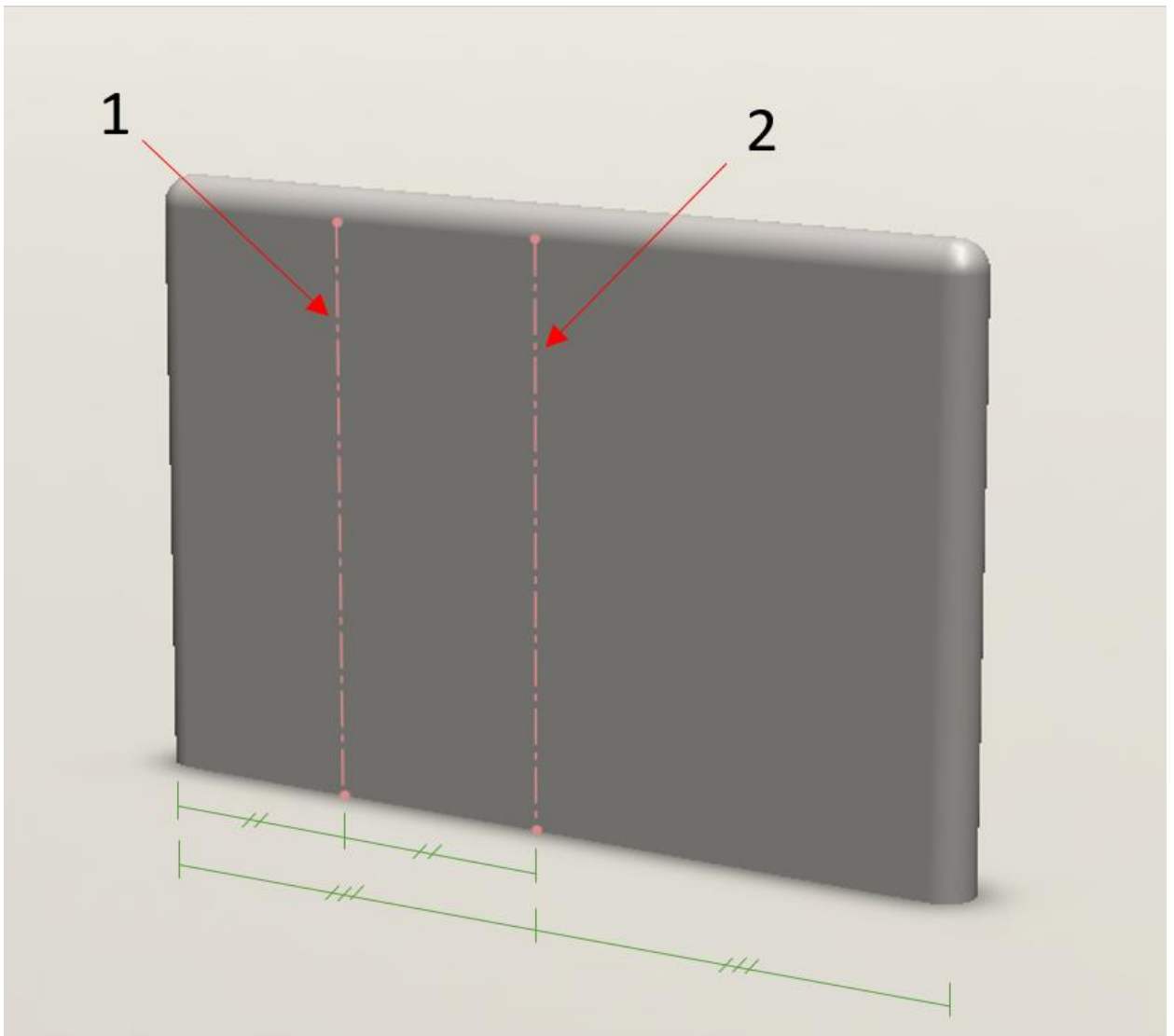


Рис. 2.9. Модель образца с указанием мест под рез

Полученные макрошлифы для каждого из описанных режимов представлены на рисунках 2.10–2.15.



Рис. 2.10 – Режим 1, разрез 1



Рис. 2.11 – Режим 1, разрез 2



Рис. 2.12 – Режим 2, разрез 1



Рис. 2.13 – Режим 2, разрез 2



Рис. 2.14 – Режим 3, разрез 1



Рис. 2.15 – Режим 3, разрез 2

Геометрическая форма полученного разреза имеет утонение, связанное с погрешностью в геометрии каждого отдельно взятого валика. Хорошо различимы линии сплавления между слоями. Фронт кристаллизации направлен от нижних слоев к верхним.

Режим 1, разрез 2.

Верхние слои наплавки имеют темные линии, на первый взгляд напоминающие трещины. Более пристальная оценка позволяет заключить, что эти полосы – остатки суспензии, используемой при запрессовке образца. Данный дефект относится к процедуре подготовки шлифа. Укрупненное его изображение приведено на рисунке 2.16.

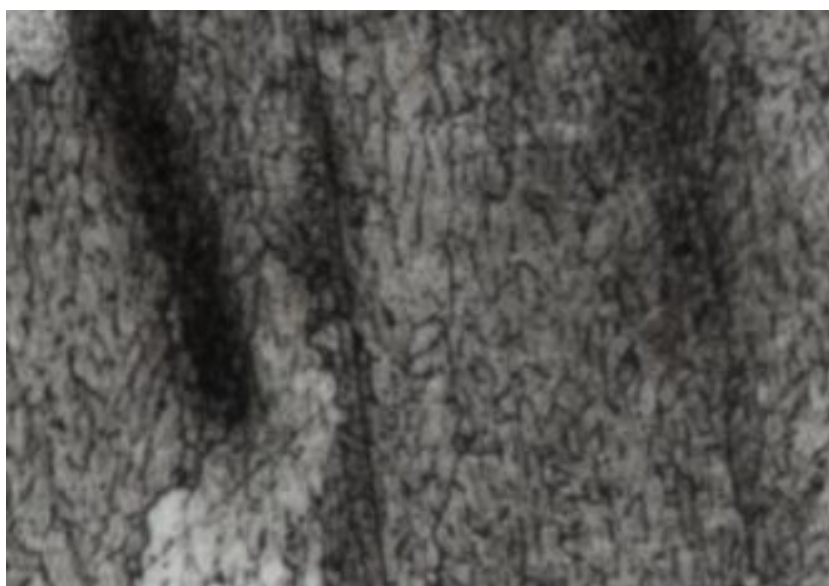


Рис. 2.16 – Укрупненное изображение темных линий суспензии – дефекта на уровне шлифоподготовки

Режим 2, разрез 1.

Линии сплавления хорошо просматриваемы, фронт кристаллизации направлен снизу вверх. Верхние слои имеют дефекты шлифоподготовки идентичные описанным для режима 1, вырез 2 (см. рисунок 2.17).

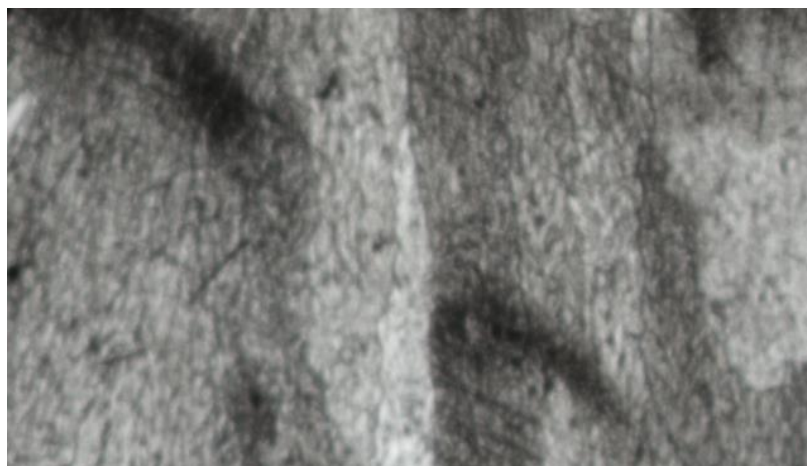


Рис. 2.17 – Дефекты шлифподготовки в виде темных линий у верхней кромки наплавки

Режим 2, разрез 2 имеет идентичное описание. Темные участки содержат зерно другой ориентировки, что и дает визуальный цветовой градиент (см. рисунок 2.18).



Рис. 2.18 – Пример цветового градиента на изображении структуры, содержащей разную ориентировку зерен

Режим 3.

Анализ макроструктуры режима 3 позволил сделать следующие выводы: увеличение тепловложений за счет больших значений тока привели к большей структурной неоднородности полученной наплавки. Явление разориентировки зерен в образцах, полученных на данном режиме, встречается чаще, чем на двух предыдущих. Примеры укрупненных изображений областей с разориентировкой на макрошлифах разрезов 1 и 2 представлены на рисунках 2.19 и 2.20 соответственно.



Рис. 2.19 – Укрупненное изображение темных участков скопления межзеренных границ на макрошлифе разреза 1



Рис. 2.20 – Укрупненное изображение темных участков скопления межзеренных границ на макрошлифе разреза 2

Количество темных участков на режиме 2 и 3 преобладает по сравнению с режимом 1. Данный факт говорит о лучшей фазовой и структурной однородности образцов, полученных на первом режиме в сравнении с образцами, полученными на режимах 2 и 3. По другим параметрам, таким как геометрическая форма и количество внутренних дефектов, режимы не имеют существенных различий.

Таким образом, Режим 1 был выбран оптимальным для осуществления прямого электродугового выращивания.

2.5 Термическая обработка

В рамках эксперимента часть полученных образцов была подвергнута термической обработке (ТО).

Вид ТО – отжиг, температура – 430°C, время выдержки – 1 ч, охлаждение с печью. Данный режим соответствует наиболее интенсивному протеканию процессов старения в сплавах TiNi с повышенным содержанием Ni. Ожидания от термической обработки – появление фазы Ni₄Ti₃, что может привести к дополнительным внутренним напряжениям и смещению температуры фазового перехода. Описание дальнейших исследований будет происходить в форме сравнения результатов испытаний образцов без ТО с образцами, подвергнутыми такому роду постобработки для отслеживания предположительных изменений.

2.6 Подсчет относительной пористости

Следующим этапом эксперимента стал расчет процента относительной пористости по поверхности образцов. Для автоматической обработки изображений с оптического микроскопа Leica-DMI5000 использовался алгоритм распознавания пор [32] в среде математического пакета MATLAB. Цветовая гамма исходного изображения (см. рисунок 2.21) была трансформирована в градиент серого, после чего изображение было переведено в битовый формат. Таким образом удалось вычленить все темные пиксели на светлом фоне. Изображение в таком виде было прочитано программным пакетом MATLAB в виде матрицы пикселей из нулей и единиц, что позволило вычленить все области, эксцентриситет которых был близок к 1 (см. рисунок 2.22). Данные области были обчислены также с помощью программного пакета MATLAB с использованием функции *regionprops* с сохранением масштаба изображения. Методика оценки пористости по использованному подходу представлена в работе [33].

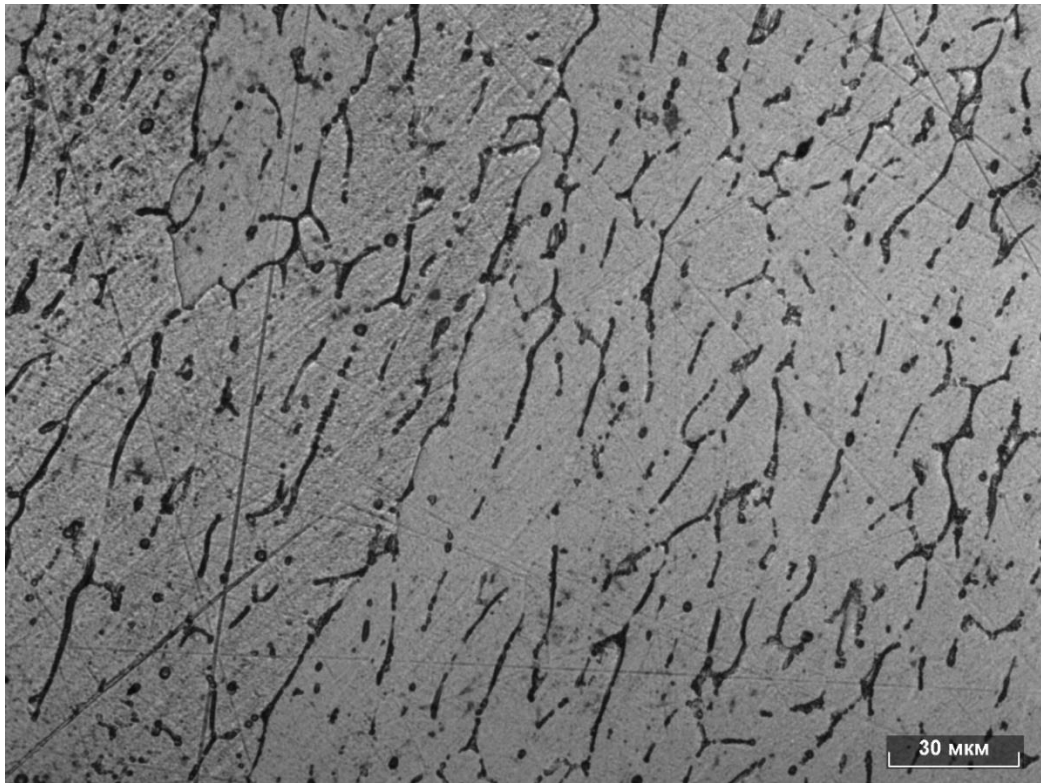


Рис. 2.21 – Исходное изображение для оценки относительной пористости

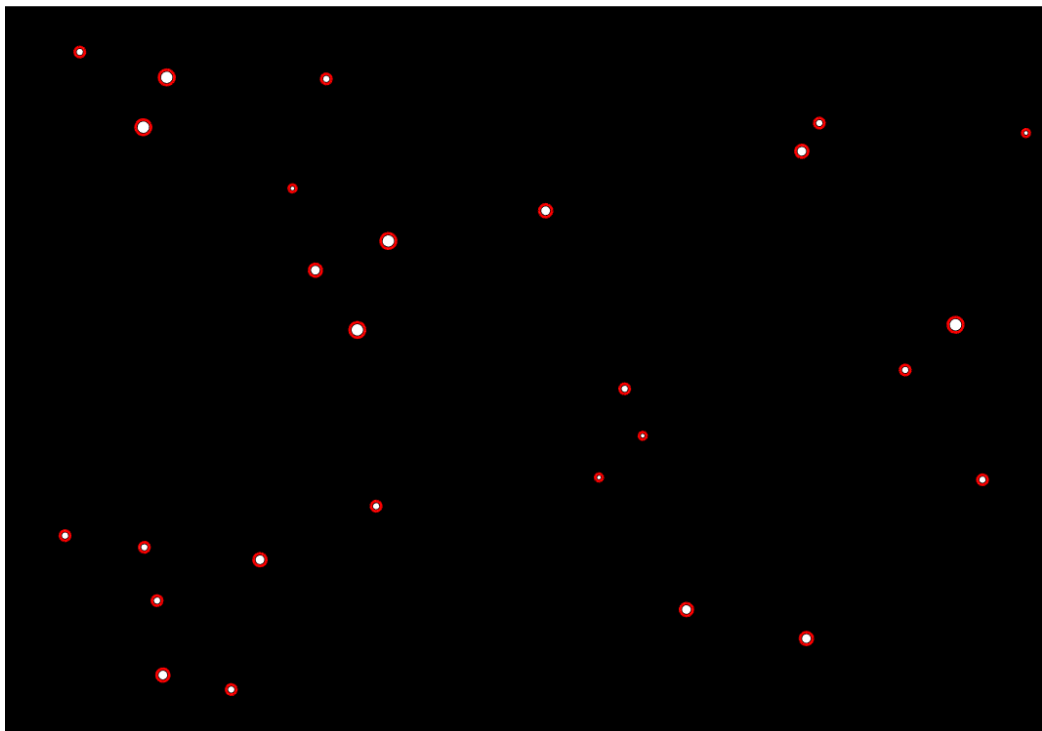


Рис. 2.22 – Регионы пикселей, распознанные программным пакетом MATLAB как поры

Для упрощения анализа полученных результатов была создана сводная таблица (см. таблица 2.6), содержащая в себе все полученные результаты по каждому из образцов.

Таблица 2.6 – Полученные результаты

Номер режима и номер разреза		Относительная пористость, %	Наибольший диаметр отдельно взятой поры, мкм	Средний диаметр отдельно взятой поры, мкм
Режим 1	разрез 1	0.02639	29.5845	21.0540
	разрез 2	0.40407	79.8523	23.1741
Режим 2	разрез 1	0.08038	42.4521	21.3243
	разрез 2	0.05373	30.5415	18.0920
Режим 3	разрез 1	0.80460	77.1544	19.7943
	разрез 2	0.56221	192.8704	20.8262

Полученные результаты позволяют сделать вывод об увеличении относительной пористости и наибольшего диаметра отдельно взятой поры с увеличением скорости подачи проволоки и значения тока сварки, т. е. с увеличением погонной энергии. Уменьшение же скорости движения манипулятора без изменения остальных параметров не оказывает существенного влияния на значения относительной плотности образцов. Таким образом, проведенные испытания негативно выделяют режим 3 на фоне режимов 1 и 2.

После проведения термической обработки процент относительной пористости был пересчитан. Для этого использовался участок разреза 2 на образце, выращенном с использованием режима 1. Полученные результаты представлены на рисунках 2.23 и 2.24.

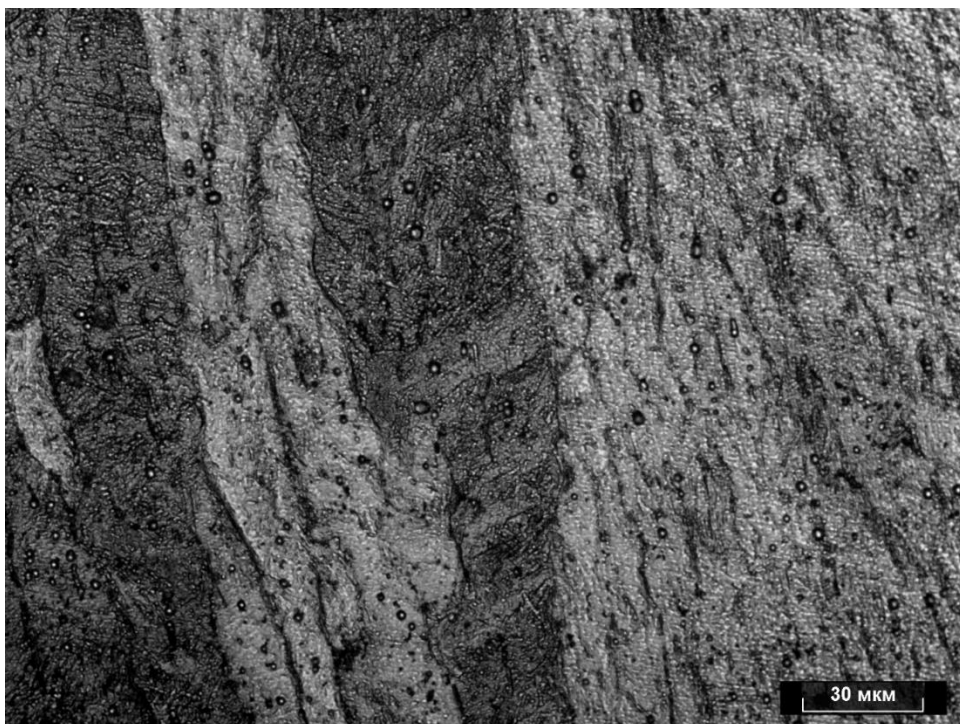


Рис. 2.23 – Снимок участка структура образца, прошедшего ТО, на котором был произведен повторный замер пористости

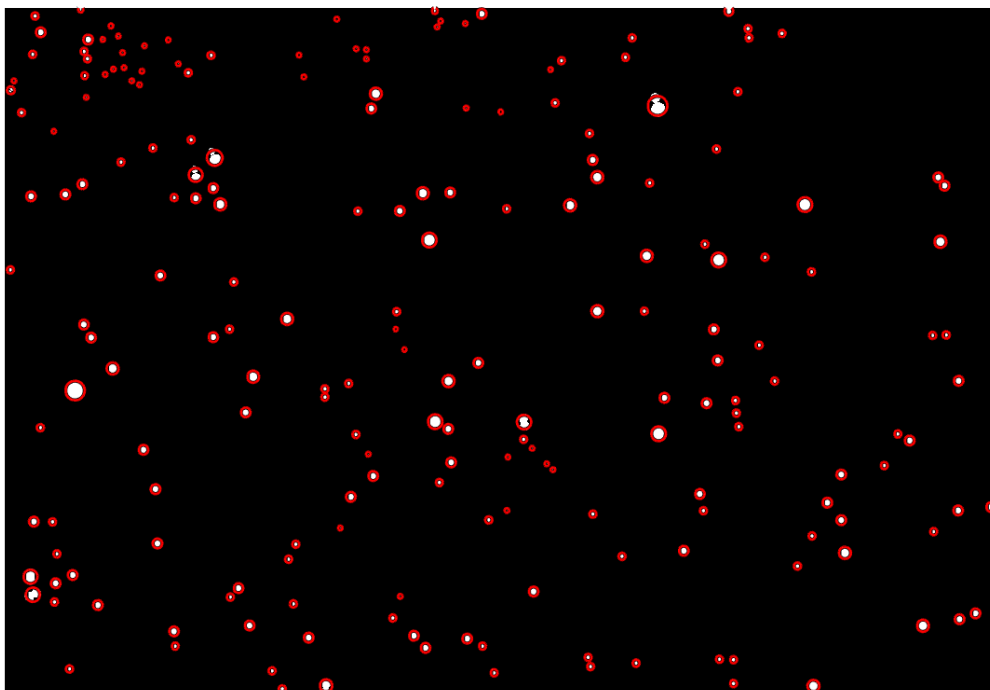


Рис. 2.24 – Регионы пикселей, распознанные программным пакетом MATLAB как поры

Относительная пористость полученного образца равна 6,94 %. Данный факт свидетельствует о возможном присутствии процесса газовыделения из образца в процессе проведения термической обработки. Дальнейшие исследования этого факта будут проведены в п. 2.12.

2.7 Микроструктура

Структура полученных образцов целиком содержит в себе столбчатые зерна за исключением верхнего слоя, который представлен сферической (равноосной) формой кристаллитов. Данный факт обусловлен разницей во времени кристаллизации слоев. Таким образом, наплавка каждого нового слоя увеличивает время для кристаллизации предыдущих, в то время как последний слой не подвергается повторному нагреву от новых слоев, вследствие чего его время кристаллизации существенно снижается, а четкое направление фронта кристаллизации исчезает, что приводит к формированию сферической формы зерна. Столбчатые зерна в структуре полученных образцов имеют четкое вертикальное направление и связаны с движением фронта кристаллизации снизу вверх.

Фотографии типичной для полученных образцов столбчатой структуры и сферической формы кристаллитов представлены на рисунках 2.25 и 2.26 соответственно.

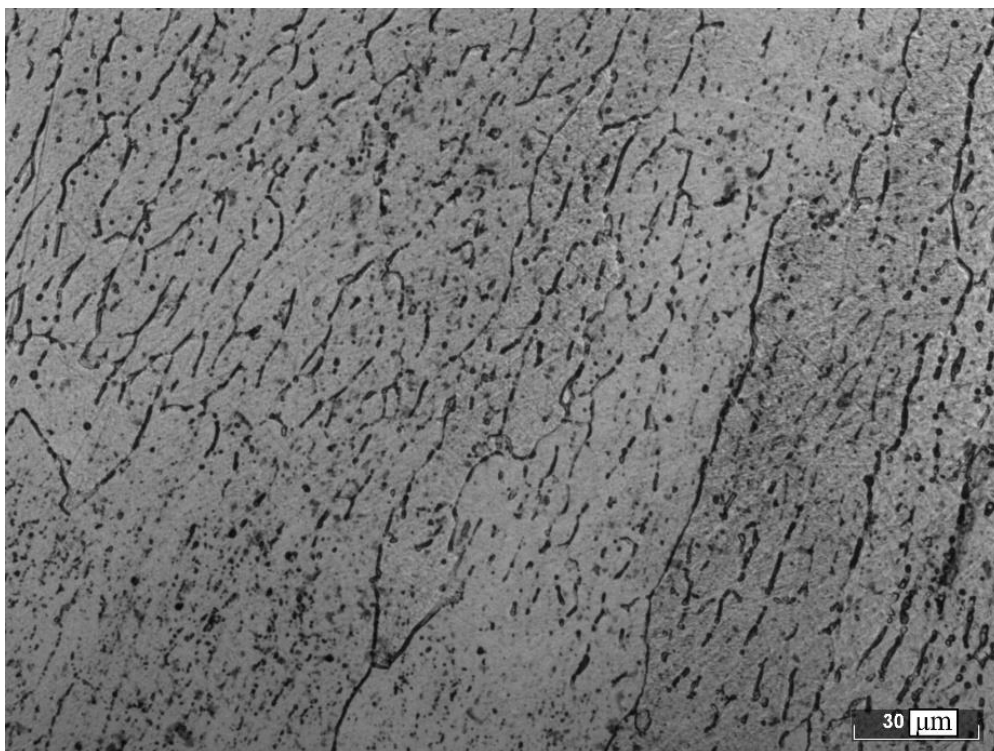


Рис. 2.25 – Столбчатые зерна в структуре образцов

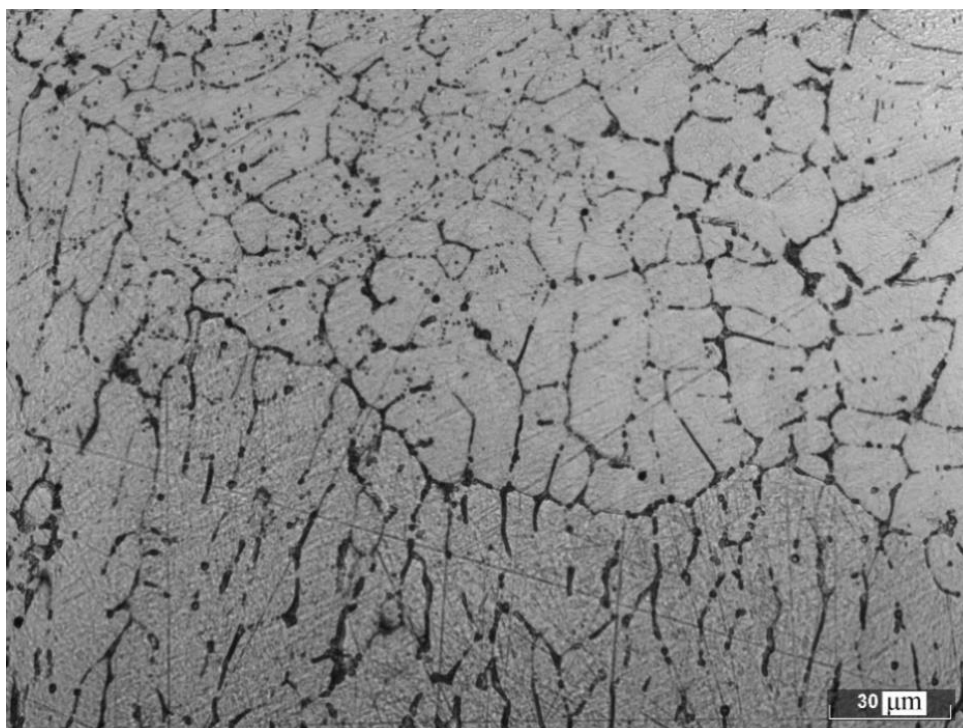


Рис. 2.26 – Кристаллиты сферической формы в верхних слоях полученных образцов

Кроме того, стоит отметить хорошо проглядывающиеся линии сплавления между слоями, присутствующие в структуре каждого из наплавленных образцов (см. рисунок 2.27).

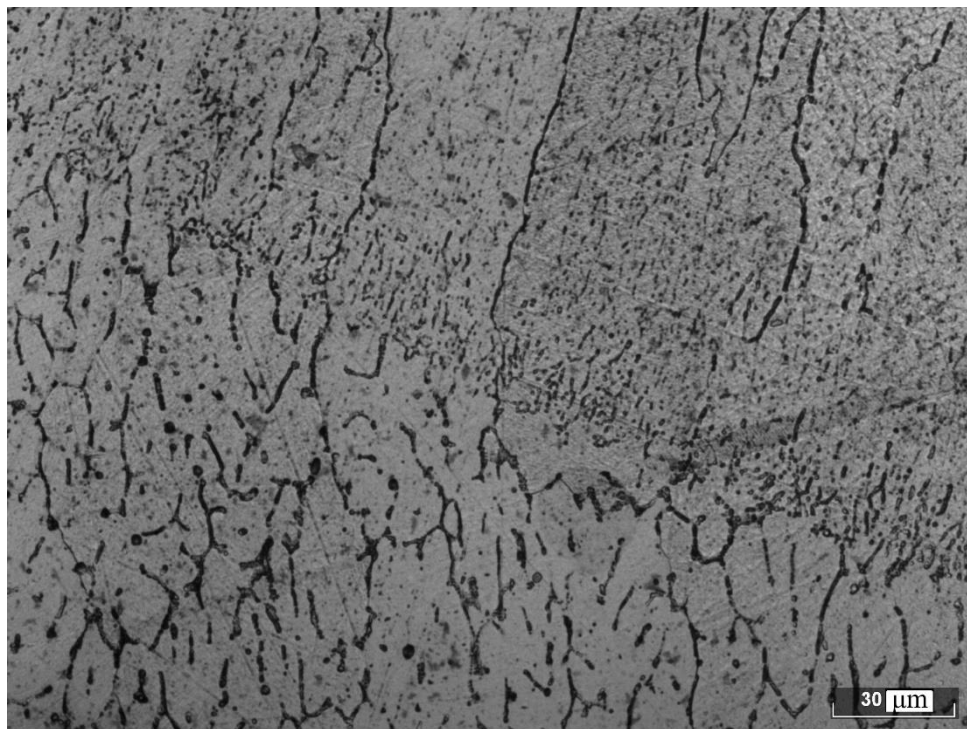


Рис. 2.27 – Линии сплавления между слоями наплавки

По таким параметрам как количество внутренних дефектов и их геометрическая форма, режимы не имеют существенных различий. Все образцы представлены в аустенитной фазе, что говорит о недостаточных значениях величин внутренних напряжений образцов после наплавки для возникновения мартенситной структуры при данном химическом составе.

Ввиду всего сказанного выше можно заключить, что структурная анизотропия не наблюдается при использовании трех описанных комбинаций технологических параметров.

При помощи сканирующего электронного микроскопа был выполнен анализ химического состава полученной наплавки методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЭДС или EDS - Energy-dispersive X-ray spectroscopy). По результатам данного испытания удалось заключить об изменении процентного содержания Ti от зерна к межзеренным границам. Другими словами – содержание титана между границ зерен было выше, чем его содержание в самом зерне. Замер был выполнен на равноосном зерне, фотография представлена ниже (см. рисунок 2.28).

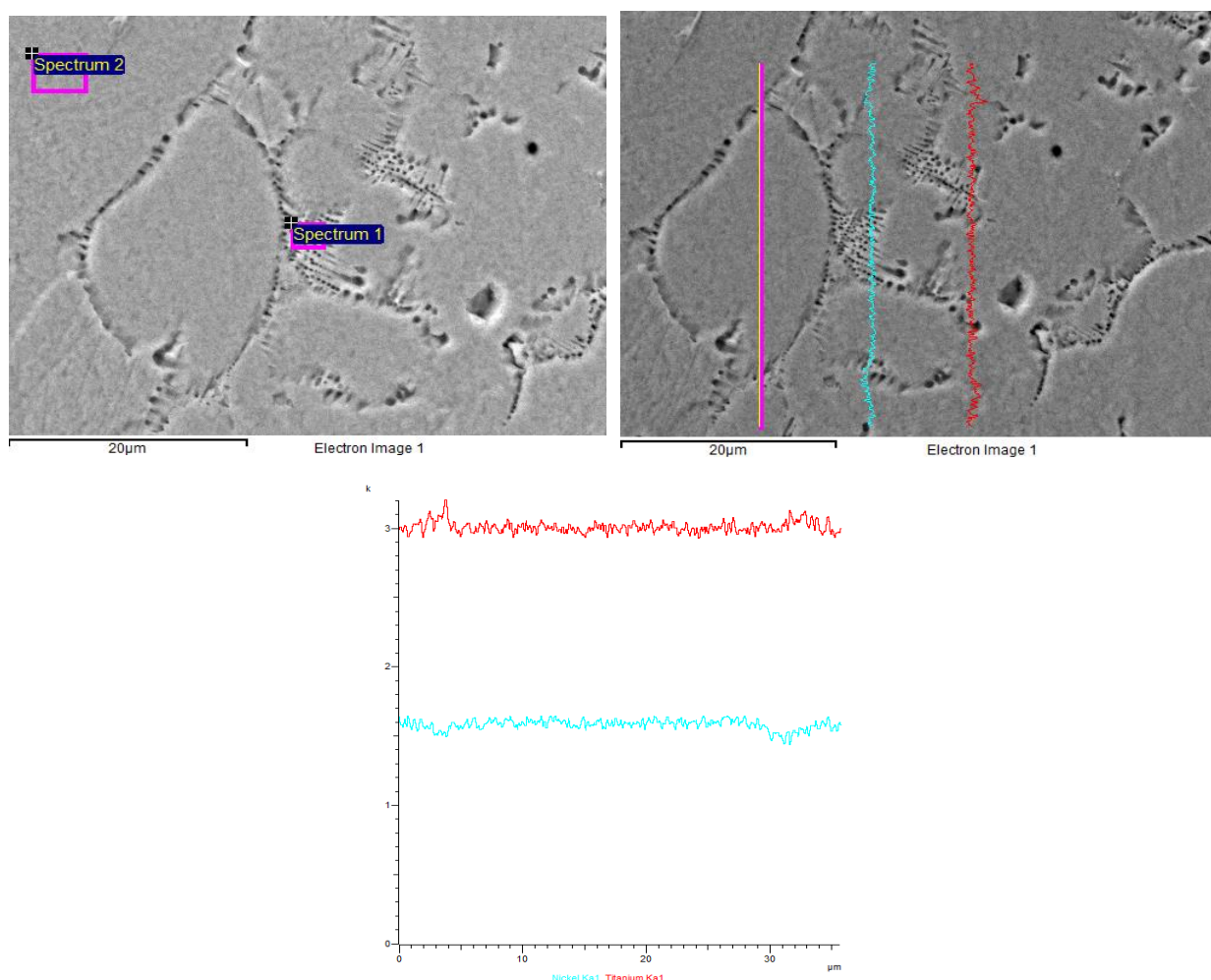


Рис. 2.28 – фотография результатов ЭДС-анализа по сечению сферического зерна и областей межзеренных границ вокруг него

Образцы, подвергнутые ТО, по результатам микроструктурного анализа показали наличие мартенситной фазы (см. рисунки 2.29 и 2.30).



Рис. 2.29 – Мартенситная фаза в области, ранее представленной столбчатым зерном

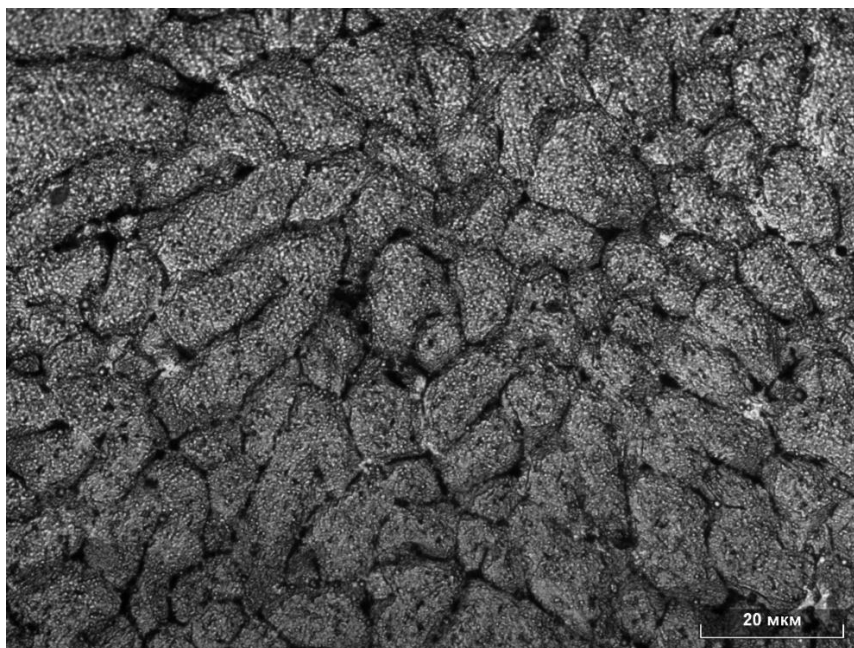


Рис. 2.30 – Мартенситная фаза в области, ранее представленной равноосным зерном

Появление мартенситной фазы, предположительно, связано с появлением фазы Ni_4Ti_3 , создающей дополнительные поля внутренних напряжений и смещающей температуры фазового перехода. Совокупность дополнительных полей внутренних напряжений от фазы Ni_4Ti_3 , фактора смещения температур и остаточных внутренних напряжений, вызванных процессом наплавки, образуют достаточное значение разности химических энергии аустенитной и мартенситной фаз для начала процесса фазового перехода. Данный эффект влечет за собой появление мартенситной структуры полученной наплавки.

2.8 Механические испытания

Образцы для определения механических свойств были вырезаны в продольном направлении согласно чертежу, представленному на рисунке 2.31.

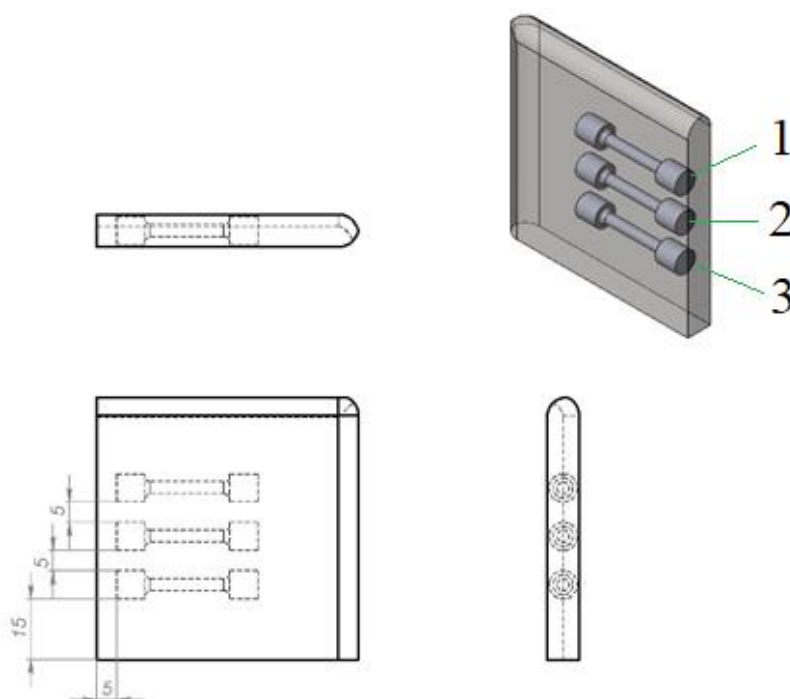


Рис. 2.31 – Чертеж для определения мест выреза образцов на растяжение из разных зон (сверху вниз -зоны 1, 2, 3)

Механические испытания образцов проводили по схеме растяжения при комнатной температуре со скоростью 2 мм/мин до разрушения. Кривые напряжения-деформации представлены на рисунке 2.32.

Как следует из рисунка 2.32, по виду диаграмм растяжения образцов из разных зон заготовки нельзя точно идентифицировать предел текучести: фазовый он или дислокационный. В связи с этим его рассматривали как условный предел текучести ($\sigma_{0,2}$). Его значения, а также значения предела прочности (σ_B) и относительного удлинения (δ) при разрушении приведены в таблице 2.7.

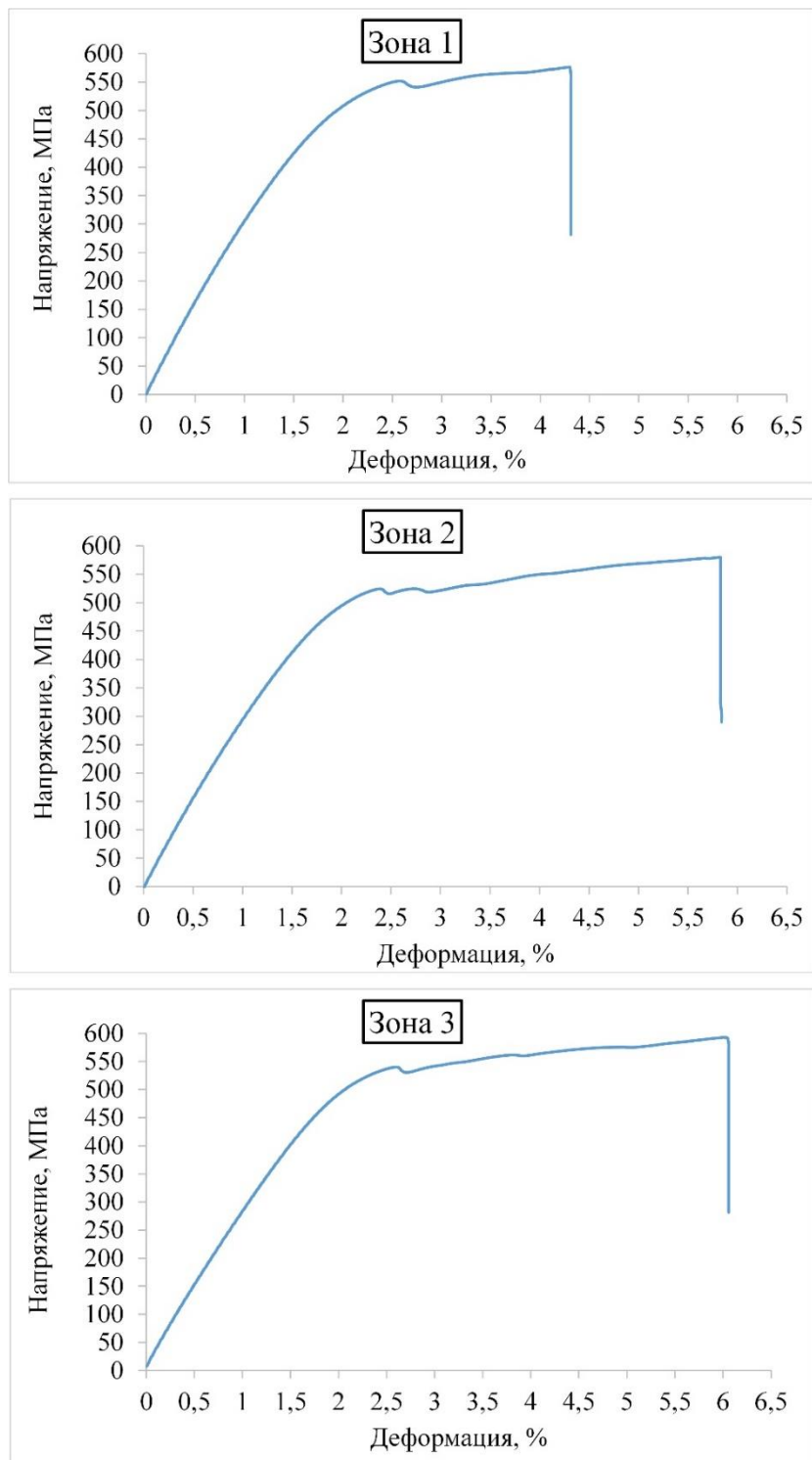


Рисунок 2.32 – Кривые напряжения-деформации образцов, вырезанных из разных зон (сверху вниз -зоны 1, 2, 3)

Таблица 2.7 – Механические свойства образцов, изготовленных методом прямого электродугового выращивания из проволоки системы Ti-Ni

Зона	$\sigma_{0,2}$, МПа	σ_B , МПа	δ , %
1	385	576	4,3
2	395	580	5,8
3	390	592	6,0

Условный предел текучести образцов, вырезанных из трёх зон, приблизительно одинаков и составляет 385–395 МПа. Значения предела прочности также близки: наблюдается небольшой рост значений сопротивления при разрушении от 576 МПа в зоне 1 до 592 МПа в зоне 3. Увеличение значения относительного удлинения при разрушении от 4,3 до 6 % также наблюдается при переходе от зоны 1 к зоне 3.

В целом распределение механических свойств образца по трем исследуемым зонам можно охарактеризовать как достаточно однородное. Следует отметить, что предел прочности данного сплава приближается к пределу прочности сплавов Ti-Ni, получаемых классическими методами (ниже примерно на 50–70 МПа), однако сильно уступает им в достижении значений относительного удлинения при разрушении.

Образы на растяжение, подвергнутые ТО, показали изменение общего вида кривой деформации по сравнению с исходным состоянием (рисунок 2.33): появляется площадка текучести. Величины предела прочности и относительного удлинения по сравнению с исходным состоянием изменяются незначительно.

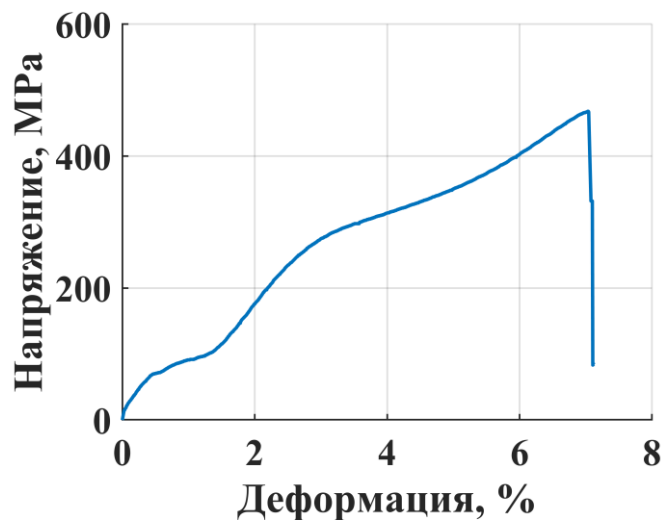
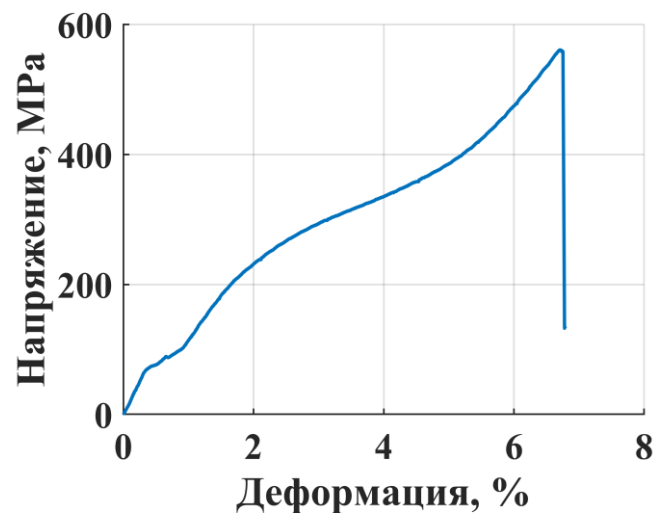
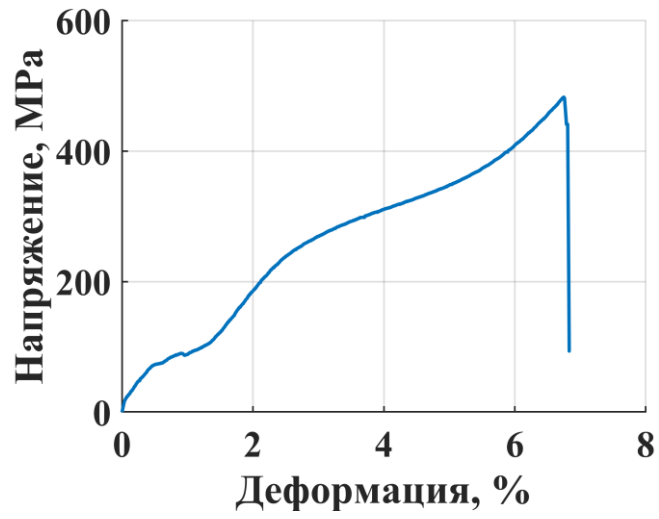


Рис. 2.33 – Кривые напряжения-деформации образцов после ТО, вырезанных из разных зон (сверху вниз - зоны 1, 2, 3)

2.9 Испытания на определение функциональных свойств

Определение характеристических температур прямого и обратного мартенситных превращений (МП) проводили методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК). На рисунке 2.34 представлен образец с вырезанными из него пластинами (по зонам) для определения характеристических температур превращений.



Рис. 2.34 – Образец с вырезанными из него пластинами для определения характеристических температур превращений (сверху вниз -зоны 1, 2, 3)

Исходные калориметрические кривые нагрева-охлаждения образцов, вырезанных из разных зон исходной заготовки, представлены на рисунке 2.35.

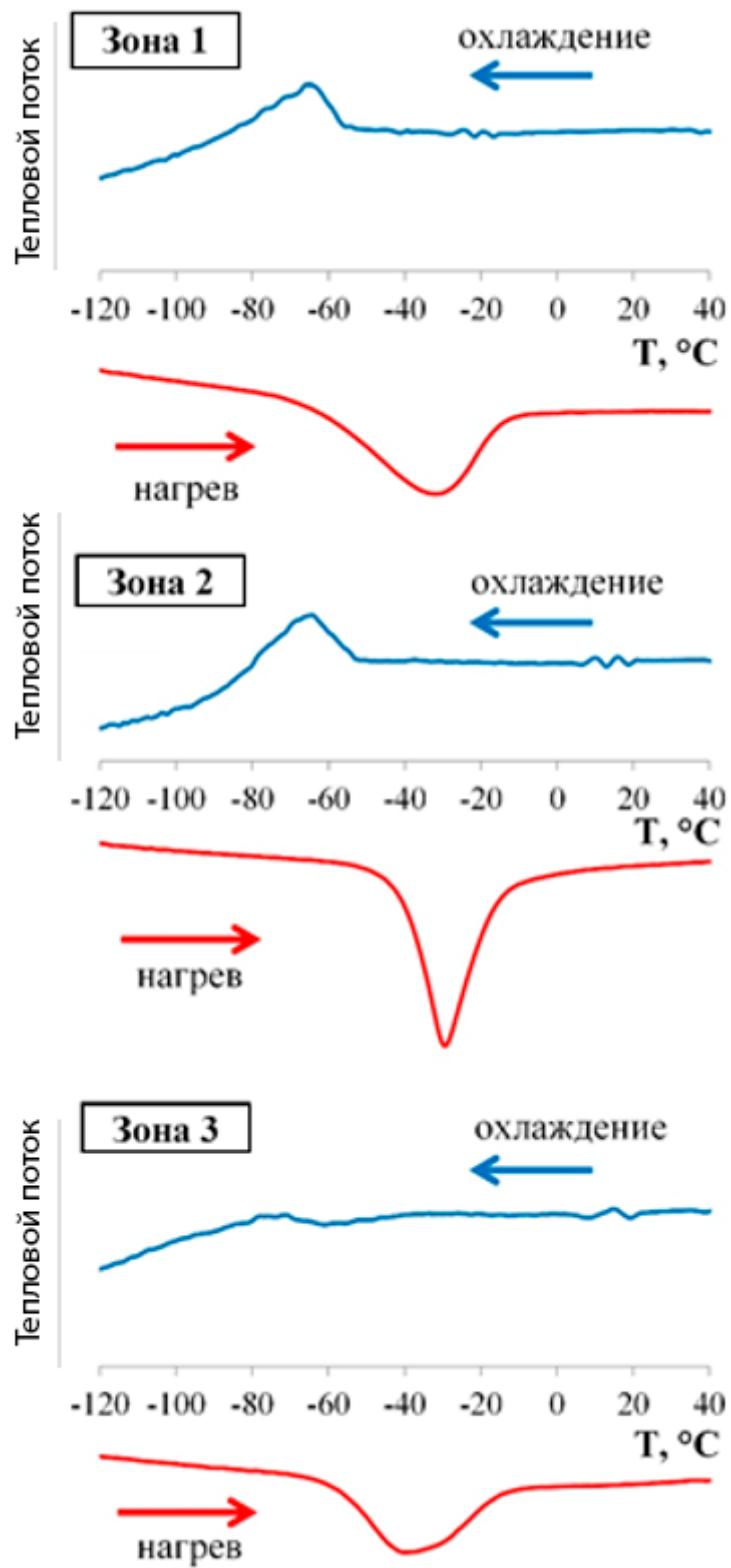


Рис. 2.35 – Исходные калориметрические кривые нагрева-охлаждения образцов, вырезанных из разных зон (сверху вниз -зоны 1, 2, 3)

Результаты определения характеристических температур МП для всех исследованных образцов, представлены в таблице 2.8.

Таблица 2.8 – Характеристические температуры МП образцов из разных зон

Место вырезки образца	$M_n, ^\circ C$	$M^{пик}, ^\circ C$	$M_k, ^\circ C$	$M_n^-, ^\circ C$	$A_n, ^\circ C$	$A^{пик}, ^\circ C$	$A_k, ^\circ C$	$A_k^-, ^\circ C$	$A^{пик} - M^{пик}, ^\circ C$
Зона 1, середина	52	65	-75	23	-60	-32	-15	45	33
Зона 2, середина	56	64	-80	24	-40	-30	-16	24	34
Зона 3, середина	62	78	-107	42	-57	-40	-19	38	59

Температурные интервалы прямого и обратного МП лежат в области отрицательных температур (рисунок 2.35, таблица 2.8).

Результаты определения характеристических температур МП для образца, прошедшего ТО, представлены в таблице 2.9. Калориметрическая кривая нагрева-охлаждения пластины после ТО, вырезанной из зоны 2 исходного образца

Таблица 2.9 – Характеристические температуры МП образца из зоны 2, после ТО при температуре 430 °С в течение одного часа

ТО	$R_n^n, ^\circ C$	$R_n^п, ^\circ C$	$R_k^n, ^\circ C$	$M_n, ^\circ C$	$M^{пик}, ^\circ C$	$M_k, ^\circ C$	$R_n^o, ^\circ C$	$R_n^o, ^\circ C$	$R_k^o, ^\circ C$	$A_n, ^\circ C$	$A^{пик}, ^\circ C$	$A_k, ^\circ C$	$R_n^n - M_k, ^\circ C$	$R_n^o - A_k, ^\circ C$
Зона 2, + 430 °С, 1 ч	40	30	25	-78	-80	-99	11	16	20	34	35	38	139	27

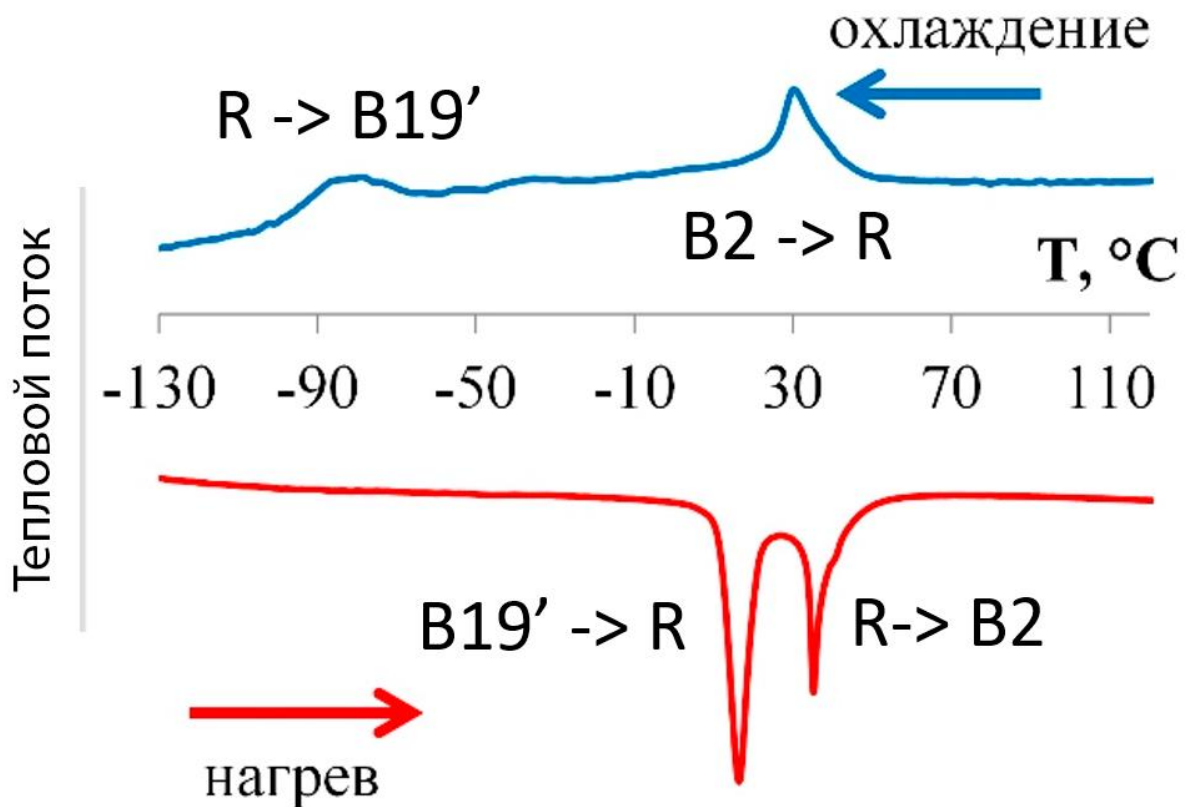


Рис. 2.36 – Калориметрическая кривая нагрева-охлаждения пластины после ТО, вырезанной из зоны 2 исходного образца

Как видно из рассмотрения рисунка 2.36 отжиг при температуре 430 °С, 1ч приводит к заметному изменению характера протекания прямого и обратного МП. Как при охлаждении, так и при нагреве появляются пики, отвечающие за $B2 \rightarrow R$ и $R \rightarrow B2$ превращения. Превращение становится двухстадийным $B2 \leftrightarrow R \leftrightarrow B19'$ и идет через промежуточную R-фазу. При этом $B2 \rightarrow R$ превращение находится в области положительных температур, а основное $R \rightarrow B19'$ превращение понижается на ~ 30 по сравнению с исходным состоянием (рис. 2.35). Температурный интервал прямого МП заметно растягивается. Температура начала протекания $B2 \rightarrow R$ превращения составляет 40 °С, в то время как температура конца прямого МП составляет -99 °С. Обратное МП протекает в гораздо более узком температурном

интервале: от 11 до 38 °С. Можно предположить, что данные изменения связаны не только с процессами полигонизации, но и с активным выделением частиц фазы Ti_3Ni_4 в результате протекания процессов старения. Поля внутренних напряжений от частиц фазы Ti_3Ni_4 стимулируют развитие $B2 \rightarrow R$ превращения и препятствуют росту мартенситных пластин, поэтому для развития $R \rightarrow B19'$ превращения требуется дополнительное переохлаждение. Таким образом, отжиг при температуре 430 °С целесообразно использовать для регулирования температур прямого и обратного мартенситных превращений.

2.10 Оценка степени восстановления формы

Для проведения эксперимента по оценке степени восстановления формы (СВФ) образцы, описанные в п. 2.9, были подвергнуты загибу при температуре жидкого азота (-196 °С) на универсальной испытательной машине Zwick/Roell Z100. Результаты испытаний показали: при наводимой деформации 5,6–5,8 % и 9,7–10,2 % образцы из всех трех зон полностью или практически полностью (степень остаточной деформации после нагрева менее 0,3%) восстановили свою форму. Фактически образцы, продеформированные в жидком азоте, полностью (100 %) восстанавливают форму при наведенной деформации 4–5 % и 95% при наведенной деформации 7%.

Увеличение наводимой деформации до 12,2–12,5 % привело к разрушению образца из зоны 1. В зонах 2 и 3 образцы показали хорошую способность к формовосстановлению. Рост наводимой деформации сопровождался увеличением доли упругой/сверхупругой деформации до 4,5–5,2 %.

На рисунке 2.37 представлена зависимость наведенной деформации и степени восстановления формы образцов из 3-х зон.

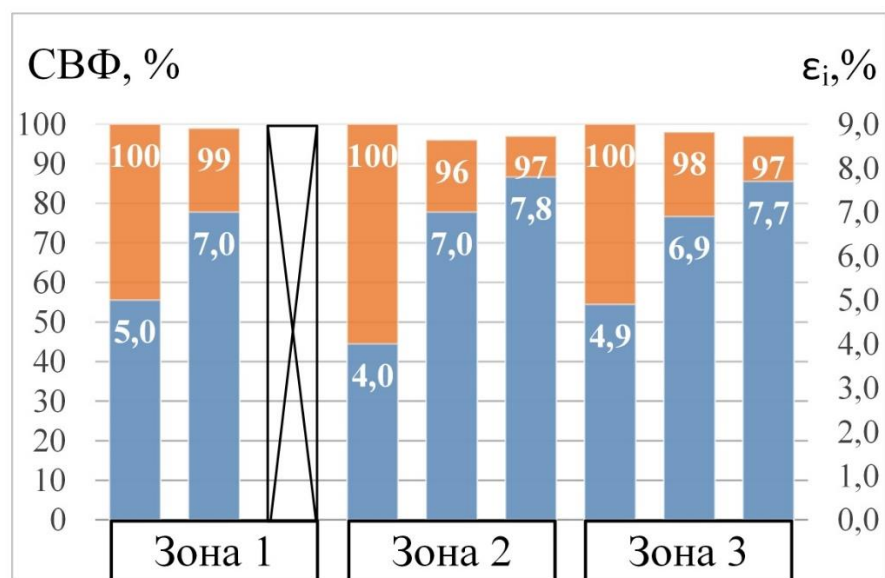


Рисунок 2.37 – Зависимость наведенной деформации и степени восстановления формы от исследуемой зоны образца. Синие линии – процент наведенной деформации, оранжевые линии – степень восстановления формы в процентах

Как видно из рисунка 2.37, образец вне зависимости от исследуемой зоны обладает высокими характеристиками формовосстановления. Увеличение значений наводимой деформации с 4 до 8 % сопровождается уменьшением степени восстановления формы со 100 до 96 %, что является очень высоким показателем, даже по сравнению с материалами, полученными по классическим технологиям производства СПФ Ti-Ni. Факт разрушения образца в зоне 1 при наводимой деформации около 12 % объясняется низкой пластичностью образцов сплава (см. таблицу 2.7, где значения относительного удлинения не превышают 6 %).

Далее было исследовано влияние отжига на уровень функциональных характеристик образцов. На рисунке 2.38 представлена зависимость наведенной деформации и степени восстановления формы для образцов, прошедших термическую обработку.

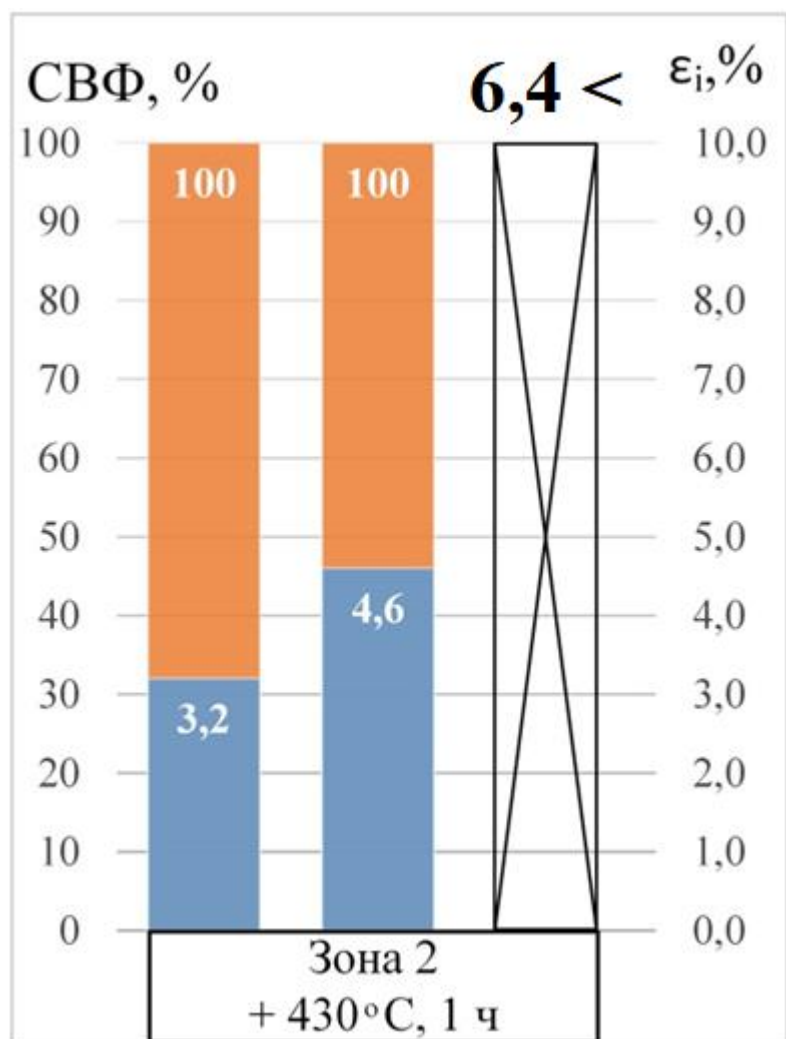


Рис. 2.38 – Зависимость наведенной деформации и степени восстановления формы для образцов, прошедших термическую обработку. Синие линии – процент наведенной деформации, оранжевые линии – степень восстановления формы в процентах

Как видно из рисунка 2.38, увеличение полной наводимой деформации образцов из зоны 2 и отжига при 430 °C, 1 ч от 3,2% до 4,6% не приводит к изменению показателя степени восстановления формы, он остается равным 100%. Увеличение же наводимой деформации до 12,4 % приводит к разрушению образца после наведенной деформации 6,4 %. Это может быть связано с выделением мелкодисперсных частиц фазы Ti_3Ni_4 в ходе протекания процессов старения.

2.11 Рентгенофазовый анализ

С целью определения фазового состава полученных наплавов, а также отслеживания его изменений после термической обработки образцы были подвергнуты рентгенофазовому анализу. Был изучен фазовый состав исходной проволоки, полученной наплавки и образцов наплавки, прошедших термическую обработку, результаты исследований представлены на рисунках 2.39–2.41.

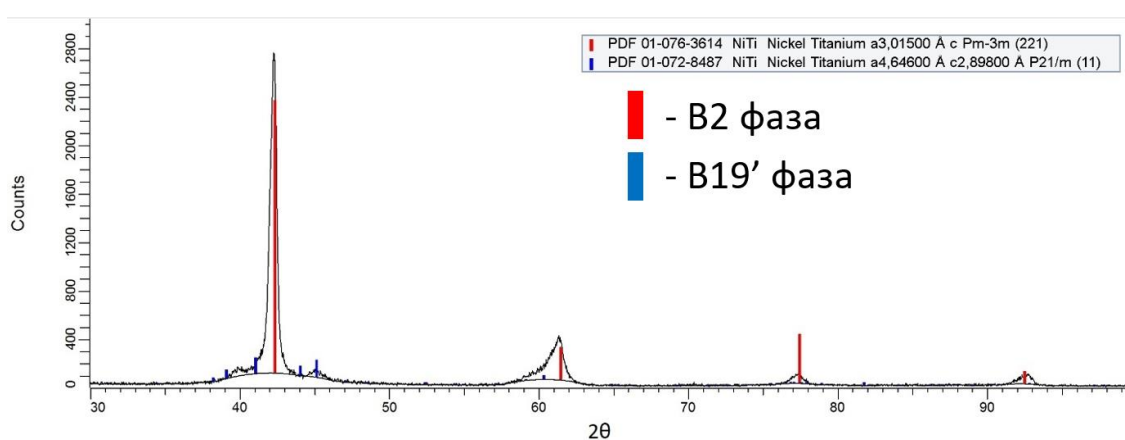


Рис. 2.39 – Фазовый состав исходной проволоки

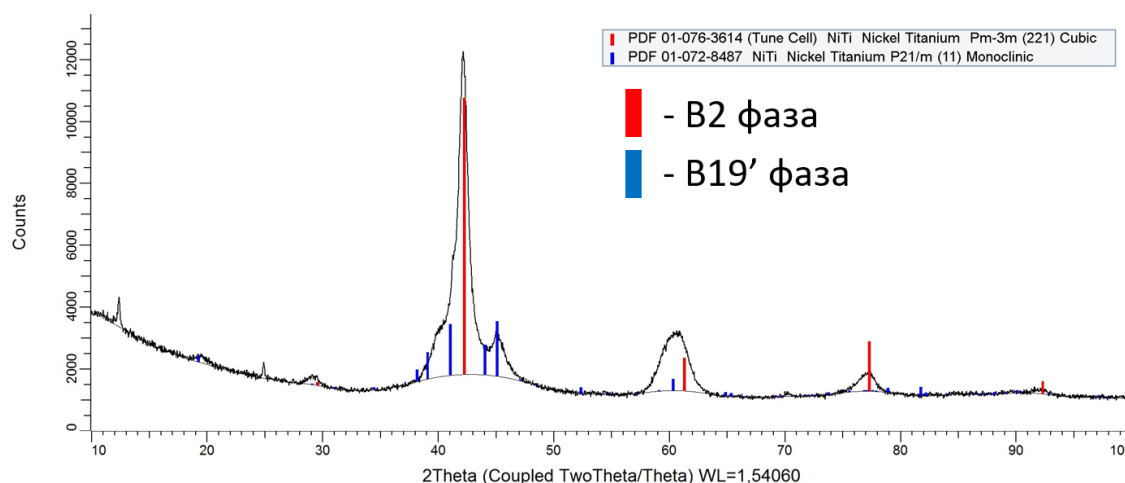


Рис. 2.40 – Фазовый состав полученной наплавки

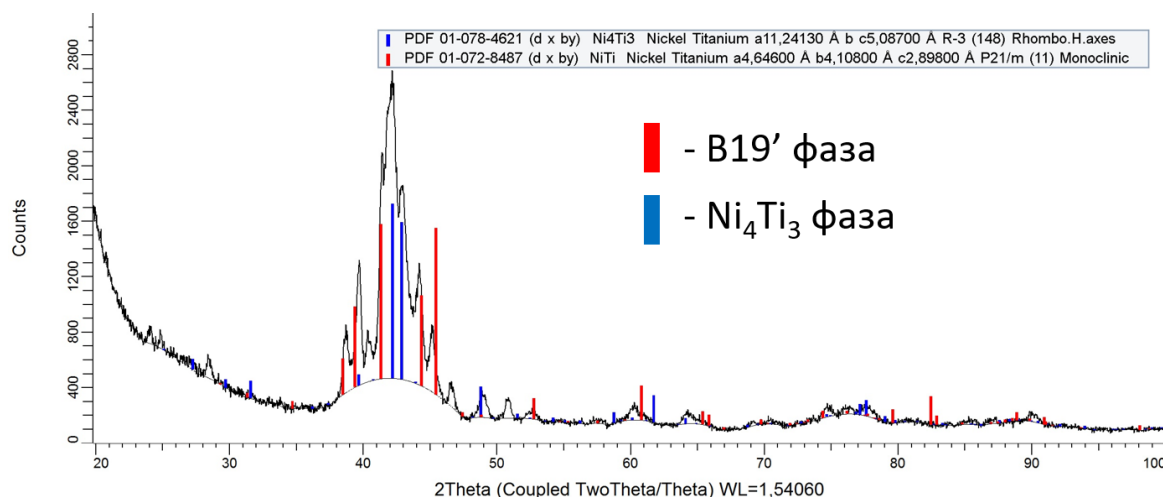


Рис. 2.41 – Фазовый состав образца после ТО

Полученные результаты позволяют сделать следующие выводы:

1. При комнатной температуре в исходной проволоке преобладает аустенитная фаза B2, что согласуется с заявленным химическим составом.
2. Процесс наплавки создает определенное количество внутренних напряжений, провоцирующих значительное (приблизительно в 10 раз) увеличение количества мартенситной фазы (B19’).
3. Термическая обработка в виде отжига при 430°C, 1 ч и последующим охлаждением вместе с печью провоцирует появление мелкодисперсной фазы Ni₄Ti₃, смещает температуры фазовых переходов к положительным значениям и меняет преобладающую фазу с ранее аустенитной на мартенситную.

2.12 Оценка содержания остаточного водорода в металле наплавки

Для проведения опыта по оценке содержания остаточного водорода в металле наплавки было изготовлено два образца в форме цилиндров с диаметром основания 5мм и высотой 10 мм. Вес образцов составлял: 1.2997 г

– образец, не прошедший термическую обработку и 1.3018 г – образец после ТО (см. рисунки 2.42 и 2.43).



Рис. 2.42 – Взвешивание образца, не прошедшего ТО на прецизионных весах

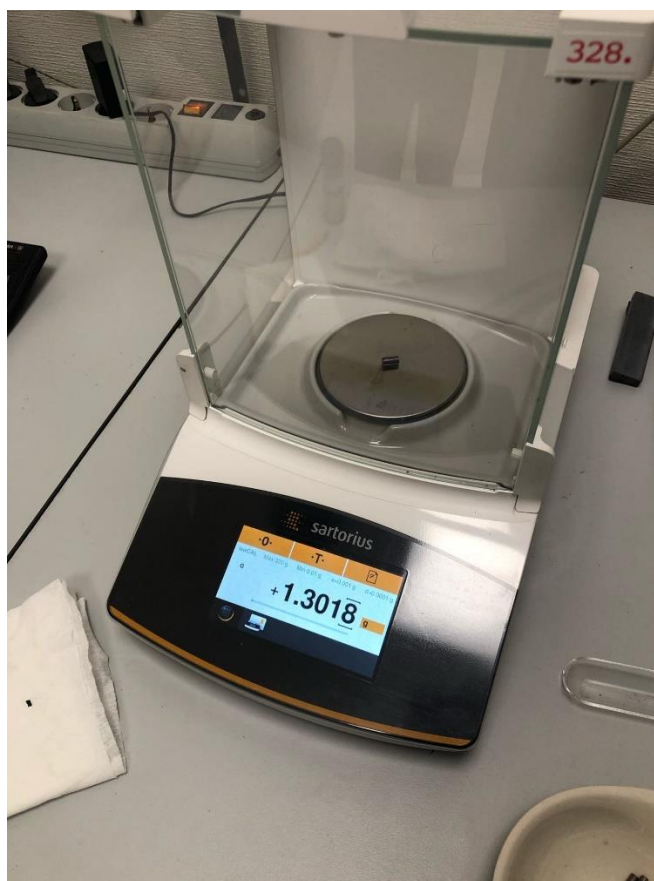


Рис. 2.43 – Взвешивание образца, прошедшего ТО на прецизионных весах

Количество остаточного водорода было измерено на специальной установке. Образцы были нагреты до температуры 1100 °С и выдержаны на протяжении 500 секунд. Полученные результаты представлены на рисунке 2.44 – до ТО и 2.45 – после ТО.

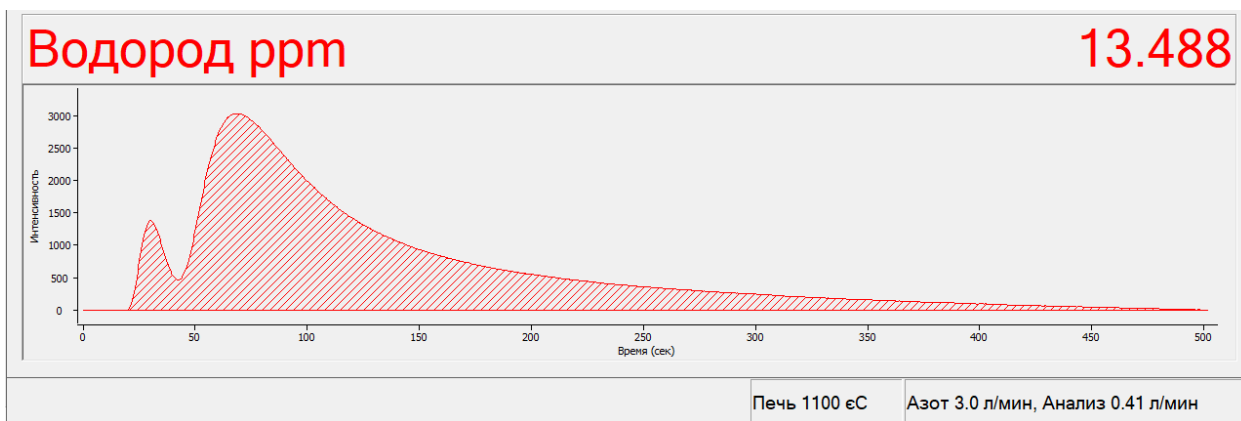


Рис. 2.44 – Результаты замера остаточного водорода для образца, не прошедшего термическую обработку

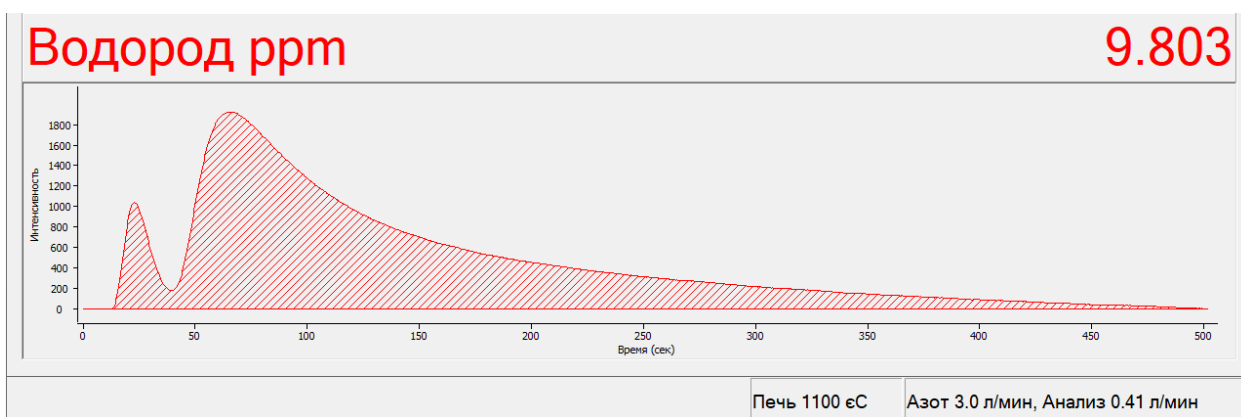


Рис. 2.45 – Результаты замера остаточного водорода для образца, прошедшего термическую обработку

Как видно из рисунков 2.44 и 2.45, образец до ТО содержал в себе большее количество водорода, чем образец, прошедший постобработку, что позволяет предположить о выделении водорода из образца в процессе термической обработки. Данный факт может служить причиной увеличения процента относительной пористости полученной наплавки после проведения термической обработки, как было замечено в п. 2.6.

Глава 3. Экономический аспект

3.1 Сравнение WAAM и SLM

Говоря о применении метода прямого электродугового выращивания (WAAM), стоит сравнить его с самым известным из альтернативных методов аддитивного производства изделий из сплава Ti-Ni – селективным лазерным плавлением (SLM). Ниже представлена сравнительная таблица по некоторым из особенностей двух процессов (см. таблицу 3.1).

Таблица 3.1 – Сравнительная таблица для метода SLM и WAAM

	SLM	WAAM
Производительность	160 г/час	6 кг/час
Максимальный размер изготавливаемой детали	300*300*300 мм	1,5–2 м
Стоимость исходных материалов	~ 85 000 т. р. за кг	~ 30 000 т. р. за кг
Стоимость оборудования	от 350 000 \$	от 50 000 \$

Стоит также отметить значительное превосходство усредненных значений в механических и функциональных свойствах у метода WAAM перед методом SLM (см. таблицу 3.2 – результаты для метода WAAM взяты из проведенного эксперимента, результаты для метода SLM усреднены по результатам работ, описанных в теоретической части).

Таблица 3.2 – Сравнение метода WAAM и SLM по результатам механических и функциональных испытаний для образцов из сплава TiNi, полученного данными методами

Вид АП	$\sigma_{0,2}$, МПа	σ_B , МПа	δ , %	ϵ_t , % (наведенная деформация в жидком азоте)	СВФ, % (степень восстановления формы)
WAAM	385-390	576-592	4,3-6,0	4-5	100
				7,8	97
SLM	350	510	3,1	3,8-4,7	100
				>7	разрушение

В связи с возможностью метода прямого электродугового выращивания из проволоки системы Ti-Ni применяться для изготовления крупногабаритных, в сравнении с лазерными методами, изделий, отмечу возможные примеры его использования:

1. Кольцевые муфты для механического соединения трубопроводов.
2. Приводные (актуаторы) элементы несложной геометрии в форме колец и/или труб, пружин.
3. Захваты для роботизированных систем со встроенным приводом.
4. Элементы усиления в бетонных конструкциях.

Заклучение

Таким образом, использование метода прямого электродугового выращивания из проволоки сплава системы Ti-Ni позволило получить заготовку заэквивалентную по никелю состава с допустимыми значениями по количеству внутренних дефектов (<3%).

Условный предел текучести полученной заготовки составляет 385–395 МПа. Значения предела прочности составляют от 576 до 592 МПа. Значения относительного удлинения при разрушении находятся в диапазоне от 4,3 до 6 %. Следует отметить, что предел прочности наплавленной заготовки приближается к пределу прочности изделий из сплавов Ti-Ni, получаемых классическими методами (ниже примерно на 50–70 МПа). Однако, полученная наплавка сильно уступает изделиям, полученным классическими методами, в достижении значений относительного удлинения при разрушении.

Диаграмма растяжения заготовки, прошедшей ТО, меняет свой вид – появляется площадка текучести. Величины предела прочности и относительного удлинения, по сравнению с исходным состоянием, после ТО изменяются незначительно. Отжиг при температуре 430 °С, 1ч позволяет регулировать интервалы протекания прямого и обратного мартенситных превращений и сместить их в область положительных температур.

Исследование функциональных характеристик показало возможности применения полученного материала в разработке устройств, работающих при комнатной температуре в режиме сверхупругости с деформацией до 3% или в режиме эффекта памяти формы с высокими значениями полностью обратимой деформации (более 5%).

Поставленная цель работы достигнута, все задачи выполнены.

Список использованных источников

1. Mantovani D. Shape memory alloys: Properties and biomedical applications // JOM – 2000 – Vol. 52, № 10 – P. 36–44.
2. Otsuka K., Kakeshita T. Science and Technology of Shape-Memory Alloys: New Developments // MRS Bull. – 2002 – Vol. 27, № 2 – P. 91–100.
3. Mohd Jani J. et al. A review of shape memory alloy research, applications and opportunities // Mater. Des. Elsevier Ltd – 2014 – Vol. 56 – P. 1078–1113.
4. Коллеров М.Ю., Гусев Д.Е., Гуртовая Г.В., Ручина Н.В., Гвоздева О.Н. Функциональные материалы с эффектом памяти формы – М., 2015. – 161 с.
5. Давыдов Е. и ко. Применение биологически и механически совместимых имплантатов из нитинола для хирургического лечения повреждений и заболеваний позвоночника и спинного мозга // Гений Ортопедии – 2010 – № 1 – P. 5–11.
6. Falvo, A., Furgiuele, F. M., & Maletta, C. Laser welding of a NiTi alloy: Mechanical and shape memory behavior // Materials Science and Engineering: A – 2005 – 412(1-2) – p. 235–240. doi:10.1016/j.msea.2005.08.209.
7. GONG Wei-huai, CHEN Yu-hua, KE Li-ming. Microstructure and properties of laser micro welded joint of TiNi shape memory alloy // Trans. Nonferrous Met. Soc. – 2011 – p. 2044 - 2048. doi:10.1016/s1003-6326(11)60970-9.
8. Chan, C. W., & Man, H. C. Laser welding of thin foil nickel–titanium shape memory alloy // Optics and Lasers in Engineering – 2011 – 49(1) – p. 121–126. doi:10.1016/j.optlaseng.2010.08.007.
9. Mehrpouya, M., Gisario, A., Brotzu, A., & Natali, S. Laser welding of NiTi shape memory sheets using a diode laser // Optics & Laser Technology – 2018 – 108 – p. 142–149. doi:10.1016/j.optlastec.2018.06.038.

10. S.S Mani Prabu, H.C Madhu, Chandra S. Perugu, K Akash, P Ajay Kumar, Satish V. Kailas, Anbarasu Manivannan and I.A Palani. Microstructure, Mechanical Properties and Shape Memory Behaviour of Friction Stir Welded Nitinol // Materials Science & Engineering A – 2017. doi:10.1016/j.msea.2017.03.101.
11. S.S. Mani Prabu, H.C. Madhu, Chandra S. Perugu, K. Akash, R. Mithun, P. Ajay Kumar, Satish V. Kailas, Manivannan Anbarasu, I.A. Palani. Shape memory effect, temperature distribution and mechanical properties of friction stir welded nitinol // Journal of Alloys and Compounds – 2018. doi:10.1016/j.jallcom.2018.10.200.
12. Luiz F.A. Rodrigues, Fernando A. Amorim, Francisco F.R. Pereira, Carlos J. de Araújo. Mater. Experimental Study of Tungsten Inert Gas Pulsed Welding Applied to Ni-Ti Shape Memory Alloy Wires. // Res. Soc. Symp. Proc – 2015 – Vol. 1765. doi:10.1557/opl.2015.822.
13. J. P. Oliveira, D. Barbosa, F. M. Braz Fernandes and R. M. Miranda. Tungsten inert gas (TIG) welding of Ni-rich NiTi plates: functional behavior // Smart Mater. Struct. 25 – 2016. doi:10.1088/0964-1726/25/3/03lt01.
14. E. A. Khlopkov et al. IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng. 2019.
15. Ntounoglou K., Stavropoulos P., Mourtzis D. 4D Printing Prospects for the Aerospace Industry: a critical review // Procedia Manuf. Elsevier B.V. – 2018 – Vol. 18 – P. 120–129.
16. Horvay K.M., Schade C.T. Development of nitinol alloys for additive manufacturing // Mater. Sci. Technol – 2018 – № 1 – P. 63–70.
17. Meier H., Haberland C., Frenzel J. Structural and functional properties of NiTi shape memory alloys produced by Selective Laser Melting // Innov. Dev. Virtual Phys. Prototyp. - Proc. 5th Int. Conf. Adv. Res. Rapid Prototyp. 2012. P. 291–296.

18. Huilong Hou, Emrah Simsek, Drew Stasak, Naila Al Hasan, Suxin Qian, Ryan Ott, Jun Cui, Ichiro Takeuchi. Elastocaloric Cooling of Additive Manufactured Shape Memory Alloys with Large Latent Heat // IOP Publishing Ltd – 2017. doi:10.1088/1361-6463/aa85bf.
19. A. Baran, M. Polanski. Microstructure and properties of LENS (laser engineered net shaping) manufactured Ni-Ti shape memory alloy // Journal of Alloys and Compounds – 2018. doi:10.1016/j.jallcom.2018.03.400.
20. Sheng Li, Hany Hassanin, Moataz M. Attallah, Nicholas J.E. Adkins, Khamis Essa. The development of TiNi-based negative Poisson's ratio structure using selective laser melting // Acta Materialia – 2016 – Volume 105 – P. 75-83. doi:10.1016/j.actamat.2015.12.017.
21. Jahadakbar, A., Nematollahi, M., Safaei, K., Bayati, P., Giri, G., Dabbaghi, H., Dean, D., Elahinia. Design, Modeling, Additive Manufacturing, and Polishing of Stiffness-Modulated Porous Nitinol Bone Fixation Plates Followed by Thermomechanical and Composition Analysis // M. Metals – 2020 – 10(1) – 151. doi:10.3390/met10010151.
22. Shayesteh Moghaddam, N., Saedi, S., Amerinatanzi, A., Hinojos, A., Ramazani, A., Kundin, J., Michael J. Mills, Haluk Karaca, Elahinia. Achieving superelasticity in additively manufactured NiTi in compression without post-process heat treatment // M. Scientific Reports – 2019 – 9(1). doi:10.1038/s41598-018-36641-4.
23. J. Wang, Z. Pan, L. Wang, et al. In-situ dual wire arc additive manufacturing of NiTi-coating on Ti6Al4V alloys: Microstructure characterization and mechanical properties // Surface & Coatings Technology – 2020. doi:10.1016/j.surfcoat.2020.125439.
24. Priya Chouhan, Shashwat Sharma, Shreyas Gulhane, I. A. Palani, B. K. Lad. Investigation on influence of Nitinol wire made tailored structure

manufactured using MIG additive technique for machine tool operations // *Materials Today: Proceedings* 5 – 2018 – 21350–21354. doi:10.1016/j.matpr.2018.06.539.

25. Zeng Z., Cong B.Q., Oliveira J.P., Ke W.C., Schell N., Peng B., Qi Z.W., Ge F.G., Zhang W., Ao S.S. Wire and arc additive manufacturing of a Ni-rich NiTi shape memory alloy: microstructure and mechanical properties // *Additive Manufacturing* – 2020. doi:10.1016/j.addma.2020.101051.

26. Jun Wang, Zengxi Pan, Guangsai Yang, Jian Han, Xizhang Chen, Huijun Li. Location dependence of microstructure, phase transformation temperature and mechanical properties on Ni-rich NiTi alloy fabricated by wire arc additive manufacturing // *Materials Science & Engineering A* – 2019 – 749 – p. 218-222. doi:10.1016/j.msea.2019.02.029.

27. Wang J, Pan Z, Wang Y, Wang L, Su L, Cuiuri D, Zhao Y, Li H. Evolution of crystallographic orientation, precipitation, phase transformation and mechanical properties realized by enhancing deposition current for dual-wire arc additive manufactured Ni-rich NiTi alloy // *Additive Manufacturing* – 2020. doi:10.1016/j.addma.2020.101240.

28. Chen Shen, Mark Reid, Klaus-Dieter Liss, Xueming Hua, Zengxi Pan, Gang Mou, Ye Huang, Huijun Li. In-situ neutron diffraction study on the high temperature thermal phase evolution of wire-arc additively manufactured Ni₅₃Ti₄₇ binary alloy // *Journal of Alloys and Compounds* – 2020 – p. 843. doi:10.1016/j.jallcom.2020.156020.

29. Donghong Ding, Zengxi Pan, Dominic Cuiuri, Huijun Li. Wire-feed additive manufacturing of metal components: technologies, developments, and future interests // *International Journal of Advanced Manufacturing Technology* – 2015. doi:10.1007/s00170-015-7077-3.

30. Lu B, Cui X, Feng X, Dong M, Li Y, Cai Z, Wang H, Jin G. Direct rapid prototyping of shape memory alloy with linear superelasticity via plasma arc deposition // *Vacuum* – 2018. doi:10.1016/j.vacuum.2018.08.028.

31. Bingwen Lu, Xiufang Cui, Erbao Liu, Xiangru Feng, Meiling Dong, Yang Li, Haidou Wang, Guo Jin. Influence of microstructure on phase transformation behavior and mechanical properties of plasma arc deposited shape memory alloy // Materials Science & Engineering A – 2018 – 736 p. 130–136. doi:10.1016/j.msea.2018.08.098.

32. R. Gonzalez, R. Eugene, Digital Image Processing, (WoodsPrentice Hall) – 2008.

33. Kurushkin D., Mushnikov I., Rylkov E., Isupov F., Panchenko O. Development of dissimilar metal joints porosity evaluation method // MS and T 2019 - Materials Science and Technology 2019 – 2019 – p. 1027–1033. 10.7449/2019/MST_2019_1027_1033.