Муслов С.А., Шеляков А.В., Андреев В.А.

СПЛАВЫ С ПАМЯТЬЮ ФОРМЫ: СВОЙСТВА, ПОЛУЧЕНИЕ И ПРИМЕНЕНИЕ В ТЕХНИКЕ И МЕДИЦИНЕ

Москва 2018

СПЛАВЫ С ПАМЯТЬЮ ФОРМЫ: СВОЙСТВА, ПОЛУЧЕНИЕ И ПРИМЕНЕНИЕ В ТЕХНИКЕ И МЕДИЦИНЕ

Авторы

Муслов С.А., Шеляков А.В., Андреев В.А.

Москва 2018

Муслов С.А., Шеляков А.В., Андреев В.А. СПЛАВЫ С ПАМЯТЬЮ ФОРМЫ: СВОЙСТВА, ПОЛУЧЕНИЕ И ПРИМЕНЕНИЕ В ТЕХНИКЕ И МЕДИЦИНЕ. М.: МГМСУ им. А.И. Евдокимова, 2018. – 254 с.

Muslov S.A., Shelyakov A.V., Andreev V.A. SHAPE MEMORY ALLOYS: PROPERTIES, PRODUCTION AND APPLICATION IN TECHNICS AND MEDICINE. M.: Evdokimov A.I. MSMSU, 2018. – 254 p.

ISBN
DOI:

Рецензенты:

А.М. Глезер, д.ф.-м.н., профессор, Институт физики металлов им. Г.В. Курдюмова

С.Д. Прокошкин, д.ф.-м.н., профессор, НИТУ МИСИС

А.А. Корнеев, к.ф.-м.н., доцент МГМСУ им. А.И. Евдокимова

Целью настоящего издания является информационная поддержка ученых и инженеров, занимающихся изучением и внедрением в практику интерметаллидов с эффектами памяти формы (ЭПФ) и сверхэластичности (СЭ). Эти соединения являются представителями нового поколения многофункциональных материалов с заданными свойствами, успешно используемых в различных областях жизнедеятельности человека.

Рассмотрены упругие свойства материалов и их связь с предмартенситными состояниями и мартенситными превращениями. Особое внимание уделено упругим постоянным, параметру анизотропии и коэффициенту Пуассона монокристаллических соединений. Представлены результаты измерения нанотвердости в В2 сплавах на основе титана TiNi-TiFe. Анализируются требования к оптимальным материалам и конструкциям медицинских инструментов на их основе. Обсуждаются биохимические свойства нитинола, токсичность, канцерогенность и аллергенность на основе литературных и собственных литературных данных. Изложены данные по математическому моделированию малоинвазивных внутрипросветных вмешательств на полых органах с применением биосовместимых сверхэластичных материалов с памятью формы на основе TiNi с особыми упругими свойствами и некоторые клинические результаты. Сообщается о создании Научной электронной библиотеки и базы данных “Применение сверхэластичных материалов с памятью формы в науке, технике и медицине”. Перспективы применения сверхэластичных материалов с “памятью” представлены в виде результатов изобретательской деятельности.

Обсуждаются особенности структуры, мартенситных превращений и эффектов памяти формы в сплавах квазибинарной системы TiNi-TiCu, полученных сверхбыстрой закалкой из жидкого состояния, продемонстрирована возможность их применения для создания микромеханических устройств.

Описаны процессы разработки и оптимизации технологии производства сверхэластичных сплавов с ЭПФ в России в период от конца 90-х годов по настоящее время. Проанализированы технологические особенности выплавки слитков, горячей ротационнойковки прутков и горячего волочения проволоки. Приведены параметры и технические характеристики используемого оборудования российского производства.

© МГМСУ, 2018

© С.А. Муслов, А.В. Шеляков, В.А. Андреев

ПРЕДИСЛОВИЕ

Мартенситные превращения (МП) в кристаллических твердых телах представляют собой варианты реализации полиморфизма, особенностью которых является кооперативный характер смещений атомов. В большинстве случаев МП реализуется в переходных металлах и сплавах.

Один из предельных вариантов МП соответствует переходу второго рода, протекающему практически в равновесных условиях. В этом случае в системе при температуре начала превращения M_s наблюдается “размягчение” решетки, то есть в фононном спектре исходной фазы частоты некоторых мод обращаются в нуль. Это означает абсолютную неустойчивость решетки к определенным смещениям, поэтому для идеальных переходов второго рода типично гомогенное зарождение. Подобные превращения являются крайними случаями дисторсионных переходов (близких к переходам второго рода), когда симметрии решеток исходной и конечной фаз связаны отношением соподчинения.

Другой предельный вариант МП соответствует ярко выраженному фазовому переходу первого рода, протекающему вдали от температуры равновесия фаз. В фононном спектре исходной фазы вплоть до температуры M_s отсутствуют существенные аномалии, что указывает на метастабильную устойчивость решетки. Зарождение является гетерогенным. Рост кристаллов осуществляется за счет распространения управляющего процесса, несущего локализованную в области волнового фронта пороговую деформацию. При таких (реконструктивных) превращениях симметрии решеток исходной и конечной фаз не связаны отношением соподчинения. В этом случае (см., например, [1–3]), неравновесная электронная подсистема в области волнового фронта при определенных условиях способна генерировать бегущие волны смещений, поддерживая управляющий волновой процесс (УВП). Следовательно, речь идет о “жестких” модах.

Образующиеся мартенситные кристаллы обладают набором взаимосвязанных морфологических признаков (кристаллографические ориентации габитусных плоскостей, макросдвига, ориентации решеток исходной и конечной фаз), отражающих кооперативный характер процесса. Кроме того, яркой чертой микрокинетики является высокая скорость роста кристаллов. В динамической теории [1–3] имеет место адекватное описание всех особенностей МП, причем центральную роль играет представление о возникновении начального возбужденного (колебательного) состояния в упругом поле дефекта. Это состояние и порождает волновой процесс, наследующий характеристики упругого поля дефекта (как правило, отдельной дислокации).

Уместно подчеркнуть, что концепция УВП оказывается эффективной и для фазовых переходов первого рода близких к переходам второго рода, поскольку наличие дефектов дает возможность для начала МП при температуре, заметно отличающейся от температуры абсолютной потери устойчивости решетки. Об этом свидетельствуют результаты анализа морфологических признаков при МП в сплавах с эффектом памяти формы [4], как и результаты моделирования [5].

Следует отметить, что в рамках динамической теории волнового управления ростом кристалла мартенсита важную роль играет отношение скоростей распространения волн, несущих суперпозиционную пороговую деформацию. Поскольку пороговая деформация на несколько порядков меньше финишной, достаточно хорошей оценкой для скоростей волн является расчет в рамках теории упругости. При не слишком коротких длинах волн это означает использование упругих модулей второго порядка. Хотя современная теория позволяет, в принципе, проводить вычисление этих модулей, предпочтительным представляется экспериментальное определение модулей исходной фазы (в общем случае, с достаточно сложным химическим составом) в непосредственной окрестности температуры начала МП. Знание модулей более высоких порядков также представляет интерес, отражая возможные ангармонические эффекты.

Поэтому содержание монографии С.А. Муслова, А.В. Шелякова, В.А. Андреева, посвященная, в том числе, комплексу вопросов, связанных с измерением упругих модулей и их использованием при интерпретации особенностей МП, является весьма ценным и актуальным. Несомненный интерес для специалистов вызывают результаты изучения МП в быстрозакаленных интерметаллидах на основе никелида титана с особыми свойствами и решение сложных технологических вопросов получения сплавов с памятью формы в России.

Д.ф.-м.н., профессор Каценко М.П.

ПРЕДИСЛОВИЕ АВТОРА

Монография состоит из трёх глав.

В главе I рассмотрена значительная часть аспектов, отраженных в названии книги. В первую очередь она посвящена важнейшим физико-механическим свойствам твердых тел – упругим характеристикам сред и их связи с фазовыми мартенситными переходами и предшествующими им предмартенситными состояниями, а также некоторым другим вопросам, например применениям сверхэластичных сплавов с памятью формы. При анализе упругих параметров материалов за основу взяты В2 соединения на основе титана, а именно двойные и тройные сплавы TiNi-TiFe с устойчивой решеткой, испытывающие один (В2 – R) или цепочку фазовых переходов (В2 – R – В19') мартенситного типа. В В2-соединении TiFe изоморфной высокотемпературной модификации никелида титана не происходит мартенситных превращений при охлаждении, по крайней мере до 4,2 К. Поэтому на примере тройных композиций типа TiNiFe можно систематически исследовать, процессы развития дестабилизации В2-аустенита сплавов никелида титана за счет их легирования. Бинарные и многокомпонентные сплавы титана и никеля с В2-структурой образуют весьма обширный класс материалов с термоупругими мартенситными превращениями. В прикладном отношении среди всех сплавов с аллотропическими мартенситными переходами наиболее перспективны именно В2-соединения титана, которые отличаются не только уникальными эффектами термомеханической памяти формы, но и исключительным комплексом других физико-механических свойств: прочностью, пластичностью, высоким демпфированием, широким температурным интервалом инвариантности, циклической и коррозионной стойкостью, биосовместимостью. Таким образом, тройные сплавы системы TiNiFe квазибинарного разреза $Ti_{50}Ni_{50}$ - $Ti_{50}Fe_{50}$ являются классическими для исследования необычного поведения В2-сплавов титана, не испытывающих и испытывающих термоупругие мартенситные превращения, понимания его природы, структурных механизмов, влияния легирования. Наши исследования касались в основном сплавов в монокристаллическом состоянии, что позволило глубже оценить роль упругих свойств и эволюции структуры интерметаллидов в формировании мартенситных фаз и проявлении эффектов памяти формы и сверхэластичности.

В §1 выполнен обзор предпереходных аномалий физико-механических свойств и структуры кристаллов, при этом основное внимание уделено поведению упругих характеристик металлов и их соединений накануне мартенситных превращений. По характеру предмартенситного упругого поведения все материалы разделены на три группы: группа А – материалы со стабильной решеткой, группа Б – материалы с тенденцией уменьшения стабильности и группа В

– материалы с резким уменьшением стабильности. Представлены основные особенности “мягких” мод фононного спектра в предпереходной области сплавов, отмечается необходимость прямых исследований кристаллической структуры методами дифракционной электронной микроскопии и дифракции рентгеновских лучей.

Раздел §2 посвящен “размягчению” упругих постоянных монокристаллов сплавов квазибинарного разреза Ti(Ni, Fe) и их комбинаций в предмартенситном интервале температур и закономерным предпереходным изменениям структуры: диффузному рассеянию и формированию экстрарефлексов типа “1/2” и “1/3” на картинах микродифракции, которые могут быть описаны в терминах плоских волн смещений атомов. Обнаружено, что одновременно с нарастанием динамических атомных смещений появляются статические смещения атомов, которые усиливаются и к моменту перехода достигают максимальных значений. Сплавы на основе TiNi характеризуются резким “размягчением” модулей кристаллической решетки (особенно c_{44}), приближением её накануне превращений к упруго-изотропной и сложными эффектами диффузного рассеяния на микродифрактограммах. Отмечается роль изучения упругих постоянных соединений в развитии представлений о перестройке кристаллической решетки и механизмах мартенситных превращений. В разделе анализируется характер и вид анизотропии основных упругих характеристик сплавов Ti-Ni-Fe (упругих модулей и коэффициента Пуассона). Установлены различные типы анизотропии интерметаллидов, построены изоповерхности E , G и μ материалов, определены их экстремальные характеристики. Обнаружено минимальное значение коэффициента поперечной деформации монокристаллов 0,10 ($\mu_{110, 1\bar{1}0}$ у TiNi) и максимальное – 0,73 ($\mu_{110, 001}$ также у TiNi). На основании данных по коэффициентам податливости кристаллических решеток сплавов выявлено, что часть из соединений $Ti_{50}Ni_{50-x}Fe_x$ ($x = 50, 25, 15, 10, 5, 2$), TiNi ($Ti_{49}Ni_{51}$) можно отнести к частичным ауксетикам, другую часть – к неауксетикам. Предложена графическая диаграмма (A' , μ_0) сплавов, где $A' = \Delta/s_{11}$ – фактор анизотропии, $\Delta = s_{11} - s_{12} - s_{44}/2$, $\mu_0 = \mu_{100, 001} = -s_{12}/s_{11}$, c_{ij} и s_{ij} – упругие постоянные и коэффициенты податливости решетки.

В §3 выполнена численная оценка весьма информативных характеристик кристаллов сплавов на основе никелида титана – упругих постоянных 3-го порядка, которыми являются коэффициенты разложения внутренней энергии по степеням деформации при кубических членах этого разложения. На микроскопическом уровне они определяют асимметрию межатомных связей относительно растяжения и сжатия кристаллов, т.н. решёточный ангармонизм. Ангармонические эффекты важны при рассмотрении явлений, связанных с потерей

устойчивости кристаллическими решетками и фазовыми переходами твердых тел. На основании упрощенных формул получены уравнения, связывающие численные значения упругих постоянных третьего порядка кристаллов сплава TiNi-2%Fe с памятью формы, а также приближенные значения упругих постоянных c_{ijk} с учетом условий Коши на основании собственных и литературных данных.

В параграфе §4 проанализирована устойчивость ОЦК (B2) кристаллической решетки относительно однородных (ромбоэдрической и орторомбической) дисторсий и коротковолновых (перетасовочных смещений $\{110\}$, $\{112\}$) статических волн. Определены упругая спинодаль и пороги неустойчивости исходной ОЦК фазы вблизи температуры мартенситного превращения для сплава на основе TiNi. Показано, что многообразие предпереходных структур (каналы неустойчивости исходной решетки) и гомогенный характер их образования можно объяснить особыми упругими свойствами (соотношением упругих постоянных 2-го и 3-го порядков) этих сплавов, а также сильным размягчением фоновой ветви TA_2 поперечных колебаний $\{110\}$ решетки.

В разделе §5 определены модуль Юнга E и нанотвердость H монокристаллов TiNi-TiFe по результатам индентирования с помощью сканирующего тестера “НаноСкан-3D”. Установлено снижение обоих параметров сплавов в предмартенситной области концентраций. Проанализированы значения модулей упругости сплавов, полученных усреднением упругих постоянных монокристаллов по всем возможным ориентировкам кристаллографических осей (по Фойгту) в сравнении с данными измерений, а также значения отношения H/E сплавов. Обнаружено, что для сплавов TiNi-TiFe, испытывающих мартенситные превращения, $H/E > 0,035$.

В разделе §6 кратко проанализированы особенности измерения внутреннего трения, упругих модулей и постоянных монокристаллов накануне точек фазовых переходов резонансным методом пьезоэлектрического составного вибратора. Обсуждается влияние затухания и размеров образцов и вибратора на точность измерений. Представлены точные формулы для расчета сдвиговых упругих постоянных монокристаллических образцов, полученных на основании измерений собственных частот крутильных колебаний образцов прямоугольного поперечного сечения при использовании данного метода. При выводе формул учтены поправки на деформацию сечений призматических образцов при кручении.

Раздел §7 посвящен одному из успешных применений изделий из нитинола в медицине (гепатологии), а именно созданию и расчету математической модели малоинвазивных внутрипросветных вмешательств на полых органах с применением биосовместимых сверхэластичных материалов с памятью формы

на основе TiNi с особыми упругими свойствами. В качестве полых органов, рассмотрены желчные протоки в области стриктуры, а медицинского инструмента – корзинка Дормиа для извлечения камней, выполненная из традиционных и новых сверхэластичных материалов на основе никелида титана с заданными свойствами. Построены геометрические и физические модели протоков и корзинки, определены поля напряжений и деформаций в стенках протоков, сформулированы критерии травматичности и медико-технические требования к материалу и геометрии литоэкстракторов. Приведены клинические случаи применения литоэкстракторов из нитинола при хирургическом лечении желчнокаменной болезни (ЖКБ).

В разделе §8 изложена концепция биомеханической совместимости материалов медицинских инструментов, имплантатов, стентов, экстракторов и т.д. и живых тканей организма. Декларируется, что базовые критерии при выборе потенциальных биоматериалов для внутриорганных вмешательств должны содержать требования, прежде всего к их механическому поведению. Констатируется, что оптимальные материалы и конструкции инструментов на их основе нового поколения по своим механическим свойствам должны быть подобны живой ткани (в идеале абсолютно сходны), т.е. обладать эластичностью, иметь близкие к ней диаграмму напряжение – деформация и присущую тканям величину гистерезиса на диаграмме нагрузка – разгрузка. Этим требованиям в полной мере отвечают сверхэластичные сплавы с памятью формы на основе никелида титана. Механическое поведение никелида титана приближается к поведению полимеров и тканей организма человека. Никелиду титана и сверхэластичным сплавам на его основе присущи те же гистерезисные реологические законы деформирования, что и биологическим тканям. Зависимость усилий от деформации никелида титана и его сплавов практически аналогично механическому поведению живых тканей организма: мышечных волокон, связок, костей и др., а соответствующая ей величина обратимой деформации может достигать 10%.

В §9 затронуты основные проблемы из широкого круга вопросов биологической совместимости. Установлено, что оценивать биохимическую совместимость никель-титановых сплавов только наличием в их сверхрешётке склонного к токсичности и канцерогенности никеля нельзя, так как никель ведет себя в сплавах никелида титана совершенно иначе, чем в “чистом” виде. Малые концентрации реактивного Ni систематически обнаруживаются в тканях и биологических жидкостях при использовании даже изделий из нержавеющей стали и кобальтохромовых сплавов. Многочисленными последовательными исследованиями показано, что благодаря слою плёнки окислов титана (среди которых доминирует диоксид титана TiO_2), который задерживает выход ионов никеля в

ткани, никелид титана становится инертным в биологических средах. В результате малых концентраций никеля в организме никелид титана оказывается практически незаметным для биологических систем организма. Таково мнение подавляющего числа исследователей на современном этапе. Представлены результаты изучения влияния пластической деформации на скорость коррозии TiNi в 1% растворе HCl в сравнении с “чистым” титаном и коррозионных испытаний *in vitro* никелида титана в консервированной желчи.

В разделе §10 сообщается о создании базы данных и Научной электронной библиотеки eSM@ “Применение сверхэластичных сплавов с памятью формы в науке, технике и медицине”. На сегодняшний день объем БД свыше 10 Гб и содержание продолжает постоянно актуализироваться. Наполнение eSM@ – полные тексты статей, материалы конференций, патентная база и другие информационные ресурсы в электронном виде. В процессе поиска, отбора и изучения было охвачено и систематизировано свыше 12500 патентов – все отечественные и зарубежные патенты по сверхэластичным сплавам с памятью формы, начиная с 1961 г. При создании БД применена система автоматизации библиотек IRBIS. Система IRBIS представляет собой распространенное типовое интегрированное решение в области автоматизации библиотечных технологий и предназначена для использования в базах данных любого типа и профиля. Она отвечает международным требованиям, предъявляемым к подобного рода системам, и поддерживает все отечественные библиографические стандарты и форматы. Система позволяет описать все виды документов с возможностью использования всех функций, предоставляемой этой системой, а именно: систематизацию и хранение структурированных данных; модификацию; поиск по любым элементам; просмотр; экспорт и печать любого фрагмента базы данных в заданном формате; просмотр связанных объектов (например, полных текстов статей или патентов) и т.д. База данных содержит многочисленные примеры применения сверхэластичных материалов с памятью формы в технике и медицине.

Раздел §11 главы I посвящен открытиям элинварных мартенситно-аустенитных сплавов B2 соединений на основе титана TiNiFe и TiNiCo – прецизионных сплавов с особыми упругими свойствами. Особенность этих элинварных сплавов – низкий модуль нормальной упругости и широкие температурные интервалы постоянства его величины ($1/E \, dE/dT \rightarrow 0$). Эти уникальные параметры должны обеспечить сплавам широкое применение при изготовлении деталей точных приборов и механизмов, от которых требуются упругие свойства, не зависящие от температуры.

В последнем разделе §12 главы представлены расчеты силовых постоянных кристаллической решетки TiNi и TiNiFe на основании собственных и литера-

турных данных в концепции аксиально-симметричных сил. Силовые постоянные межатомного взаимодействия в твердых телах имеют важное теоретическое и практическое значение, так как от них зависят упругость, теплоемкость тел и другие физико-механические характеристики, динамика кристаллической решетки. Расчетные формулы применены в модели Де Лане для ОЦК структур с учетом взаимодействия атомов в первых трех координационных сферах.

Авторы глубоко признательны В.Н. Хачину и В.Г. Пушину под руководством которых получены многие результаты, использованные в данной главе монографии, а также П.Ю. Сухочеву за помощь в оформлении.

Глава II посвящена изучению группы сплавов с уникальными термомеханическими свойствами – быстрозакаленных интерметаллидов на основе никелида титана. Квазибинарные сплавы системы TiNi–TiCu, полученные сверхбыстрой закалкой из жидкого состояния, привлекают особое внимание благодаря стабильному ЭПФ, одноступенчатому МП, узкому температурному гистерезису МП, относительно большой возвращаемой деформации и слабой чувствительностью температур МП к флуктуациям химического состава по сравнению с бинарным сплавом Ti-Ni. Это позволяет рассматривать их весьма привлекательными материалами-кандидатами для создания микромеханических устройств.

В §1 представлены результаты исследования свойств быстрозакаленных сплавов Ti-Ni-Cu в зависимости от содержания меди, условий получения и способов термомеханической обработки. Методом спиннингования расплава, заключающемся в затвердевании расплава на быстро вращающемся холодильнике, получены сплавы квазибинарной системы TiNi–TiCu с содержанием меди от 8 до 38 ат.% в виде ленты толщиной 20÷60 мкм и шириной 0,5÷8 мм со скоростью охлаждения расплава, варьируемой в диапазоне 10^4 ÷ 10^6 К/с. Установлено, что сплавы с содержанием Cu более 25 ат.% в исходном состоянии после закалки при скорости охлаждения около 10^6 К/с имеют аморфную структуру, тогда как при меньшем содержании Cu или меньших скоростях охлаждения находятся в субмикрочеталлическом или аморфно-микрокристаллическом состоянии со средним размером зерна 0,4-0,6 мкм.

Разработка способов и режимов кристаллизации аморфных сплавов интерметаллических систем на основе TiNi является актуальной с точки зрения оптимизации их микроструктуры и свойств как функциональных материалов с ЭПФ. Ключевую роль при формировании структурного состояния сплавов играют условия кристаллизации, и в первую очередь отклонения от равновесных условий кристаллизации, когда происходит подавление термически активируемых процессов структурных и фазовых превращений в сплавах на твердофазной стадии. Исследование кинетики кристаллизации быстрозакаленных аморф-

ных сплавов показало, что процесс полной кристаллизации сплава TiNiCu при температурах вблизи области расстеклования с хорошей точностью описывается кинетической ДМАК-теорией с полиморфным трехмерным изотропным ростом кристалла и быстрым насыщением центров зародышеобразования.

Изотермическая кристаллизация сплавов системы TiNi-TiCu в основном формирует метастабильную однофазную структуру В2-типа, претерпевающую мартенситное превращение с образованием ромбического мартенсита В19, что сопровождается ярко выраженным ЭПФ.

Методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) установлено, что быстрозакаленные сплавы TiNiCu по сравнению с массивными сплавами такого же состава имеют заметно более низкие критические температуры МП (на 10-30 К меньше) и более узкий гистерезис МП (2-6 К), что в значительной степени связано с измельчением зерна в быстрозакаленных сплавах.

Показано, что полученные сплавы имеют высокие значения предела прочности (до 1000 МПа), значительное макроскопическое удлинение до разрушения (до 10%) и небольшую величину предела псевдотекучести (40-50 МПа). Это обеспечивает возможность сплавов легко накапливать и возвращать существенную деформацию (до 3,5% при растяжении), а также генерировать значительные механические напряжения при проявлении ЭПФ, причем максимальные напряжения, которые достигают 500-700 МПа, развивают сплавы, кристаллизованные из аморфного состояния.

Раздел §2 связан с изучением высоколегированных сплавов $Ti_{50}Ni_{50-x}Cu_x$ с $x=25-38$ ат.%, полученных при одинаковой скорости охлаждения 10^6 К/с. Установлено, что в исходном состоянии после закалки сплавы с содержанием меди 25 и 26 ат.% имеют аморфно-кристаллическую структуру, в то время как при $x > 26$ сплавы находятся в аморфном состоянии. Показано, что сплавы с $x=25-32$ после стандартной изотермической обработки при 500°C в течение 300 секунд кристаллизуются из аморфного состояния с формированием однофазной структуры В2, которая при охлаждении переходит в мартенситную фазу В19. При нагреве сплавов выше температуры окончания аустенитного превращения В19→В2 реализуется ЭПФ. В сплавах с $x > 32$ ат.% после кристаллизации формируется двухфазная структура, состоящая из В2-фазы и В11-фазы (TiCu), при этом фаза В11 существенно препятствует мартенситному превращению В2↔В19 в сплаве с 34 ат.% меди, а в сплавах с 36 и 38 ат.% меди полностью его блокирует.

В §3 показано, что варьирование параметров закалки расплава позволяет получать слоистую композитную ленту с границей, разделяющей аморфное и кристаллическое состояния на слои. Снижение скорости охлаждения от $9 \cdot 10^5$ до

$4 \cdot 10^5$ К/с приводит к увеличению толщины кристаллического слоя в композите из сплава $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{25}\text{Cu}_{25}$ от 2 до 10 мкм. Такой аморфно-кристаллический ленточный композит проявляет обратимый ЭПФ с деформацией изгибом без дополнительной обработки. Исследованы структурные свойства и измерены термомеханические характеристики композита.

В §4 рассматриваются перспективы создания микромеханического инструмента (микропинцета) на основе аморфно-кристаллического композита из сплава $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{25}\text{Cu}_{25}$ с обратимым ЭПФ. Продемонстрирована возможность манипулирования микрообъектами (углеродными волокнами диаметром 10-20 мкм) с помощью изготовленного макета устройства. Разработанный микропинцет может быть использован, в частности, в микроэлектронике, робототехнике или микробиологии, для захвата и перемещения микрообъектов различного происхождения размером от 5 до 120 мкм.

Авторы выражают искреннюю благодарность Н.М. Матвеевой, А.М. Глезеру, П. Шлоссмахеру, Х. Рёснеру, Н.Н. Ситникову за плодотворную совместную работу, которая позволила получить основные результаты, представленные в данной главе монографии.

В Главе III освещены вопросы, связанные с технологией получения сплавов с ЭПФ и СЭ на основе никелида титана в России. В разделе §1 представлена технологическая схема производства полуфабрикатов из сплавов никелида титана “Промышленным центром МАТЭК-СПФ” и рассмотрены этапы и технологические сложности вакуумно-индукционной выплавки цилиндрических литых заготовок диаметром 90-120 мм из сплавов с памятью формы на основе никелида титана. Внедрение в производство результатов проведённых исследований позволили увеличить массу литой заготовки, снизить количество переплавов, обеспечить качество слитков получаемых предприятием “Промышленный центр МАТЭК-СПФ” соответствующее уровню мировых стандартов.

В разделе §2 изложены проблемы и пути их решения, связанные с производством материалов с памятью формы на основе TiNi в промышленных масштабах, и прежде всего, в виде длинномерной продукции и использованием горячей ротационнойковки для получения прутков из никелида титана диаметром 2-20 мм. Предложена технологическая схема производства прутков и проволоки из сплавов никелида титана с применением современных ротационно-ковочных машин.

В последнем разделе §3 рассмотрена технологическая схема производства проволоки диаметром 0,5-2,8 мм методом горячего волочения, разработанная и реализованная на предприятии “Промышленный центр МАТЭК-СПФ”, приведены технические задания и параметры станов, предназначенных для волочения СЭ сплавов с ЭПФ на основе никелида титана.

ГЛАВА I. ПРЕДМАРТЕНСИТНЫЕ СОСТОЯНИЯ, УПРУГИЕ СВОЙСТВА, ПРИМЕНЕНИЕ СВЕРХЭЛАСТИЧНЫХ СПЛАВОВ С ПАМЯТЬЮ ФОРМЫ

Введение

Мартенситным превращениям, как правило, предшествуют закономерные изменения структуры и свойств материала. Такие изменения часто аномальны. К настоящему времени накоплено большое количество экспериментальных данных по предпереходному поведению физико-механических свойств и эволюции электронной и кристаллической структуры металлов и сплавов (табл. 1). Несмотря на все многообразие наблюдаемых предпереходных явлений их информативность неравноценна. Обладая относительно высокой чувствительностью часть физических характеристик (электросопротивление, тепловой эффект и другие) только фиксирует наличие предпереходных состояний, но малоинформативна в плане выяснения физической природы этих состояний и их генетической связи с последующим мартенситным превращением. Более прямую информацию о состоянии материала накануне фазовых переходов несет исследование его упругих свойств. При этом данные об упругих постоянных c_{ij} монокристаллов непосредственно отражают характер и величину межатомных связей и устойчивость исходной фаз и формированию предмартенситных и мартенситных структур. В линейном приближении упругие свойства кубических кристаллов полностью описываются матрицей

$$\begin{vmatrix} c_{11} & c_{12} & c_{12} & 0 & 0 & 0 \\ c_{12} & c_{11} & c_{12} & 0 & 0 & 0 \\ c_{12} & c_{12} & c_{11} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & c_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & c_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & c_{44} \end{vmatrix}$$

которая содержит три независимые упругие постоянные c_{11} , c_{12} и c_{44} . Из них только постоянная c_{44} имеет прямой физический смысл как мера сопротивления кристалла сдвигу в плоскости куба $[100]$ вдоль любого направления $\langle 0kl \rangle$, лежащего в этой плоскости. Коэффициенты матрицы c_{11} и c_{12} такого простого объяснения не имеют. Однако их линейные комбинации $B = (c_{11} + 2c_{12}) / 3$ и $C' = (c_{11} - c_{12}) / 2$ являются, в первом случае, мерой сопротивления кристаллов

гидростатическому сжатию (модуль объемной упругости) и, во втором случае, мерой сопротивления кристалла сдвигу в плоскости $\{110\}$ в направлении $\langle 1\bar{1}0 \rangle$. При этом, c_{44} и C' – экстремальные (всегда наибольший и наименьший или наоборот) модули сдвига в кубическом кристалле.

Таблица 1

Сведения об аномалиях свойств и структуры кристаллов накануне фазовых переходов

Физико-механические свойства, атомно-кристаллическая и электронная структура	Аномальные характеристики
Оптические свойства	Показатели преломления и отражения, оптическая проводимость, действительная и мнимая часть комплексной диэлектрической проницаемости, тонкая структура рентгеновских эмиссионных и спектров поглощения
Кинетические свойства	Диффузионная подвижность атомов
Тепловые свойства	Теплосодержание, термо э.д.с., теплоемкость, коэффициент термического расширения
Магнитные свойства	Коэффициент Холла, магнитная восприимчивость, магнитосопротивление
Электрические свойства	Удельное электросопротивление, экзоэлектронная эмиссия
Механические свойства	Хрупкость, твердость, сопротивление микропластической деформации, пластичность. предел текучести, напряжение мартенситного сдвига
Акустические свойства	Акустическая эмиссия, скорость и затухание звука
Упругие свойства	Модули упругости поликристаллов [1-8], упругие постоянные 2-го [9-45] и 3-го порядка [46-50] монокристаллов
Фононная подсистема	Фононный спектр, эффекты диффузного рассеяния электронов, рентгеновских лучей и нейтронов, параметры ЯГР
Электронная подсистема	Функция плотности состояний, топология поверхности Ферми, волны зарядовой плотности (ВЗП)

Поэтому степень упругой анизотропии кристаллов аттестуется отношением $A = c_{44} / C' = 2c_{44} / (c_{11} - c_{12})$. Оно характеризует степень относительного сопротивления кристалла двум основным типам сдвиговой деформации. Очевидно, что для упруго-изотропного кристалла $A = 1$, $c_{44} = C'$, $2c_{44} = c_{11} - c_{12}$. Металлы и сплавы, однако, упруго-анизотропны и как правило $A > 1$. При охлаждении нормальных металлов и сплавов упругие модули растут, а температурный коэффициент $dc_{ij}/c_{ij}dT$ обычно составляет $(-2 \div -5) \cdot 10^{-4} \text{ град}^{-1}$ [51], т.е. 2-5 % на 100°C .

Авторы [11, 52] рассматривали роль полей упругой деформации вблизи дефектов решетки на примере дислокаций. Путем расчета величины критического сдвига ($\approx 3,9 \cdot 10^{-2}$ для винтовой дислокации с вектором Бюргерса $b \parallel \langle 111 \rangle$ [180] и $\approx 7,0 \cdot 10^{-2}$ для винтовой дислокации с вектором Бюргерса $b \parallel \langle 110 \rangle$ [11] в сплаве $\beta\text{-CuZnAl}$ была оценена область неустойчивости вблизи дислокаций и было показано, что такие дислокации могут стать центрами зарождения мартенсита (особенно в условиях “мягкой” решетки). В [52] методом высоковольтной просвечивающей микроскопии изучали поля деформации у вершин клиновидных термоупругих кристаллов мартенсита, образующихся в β -фазе сплава Cu-14,5 ат.% Zn 17 ат.% Al. Анализ контраста и кристаллографической ориентации пластин показал, что упругое поле в окрестности вершины кристаллов действительно аналогично полю винтовой дислокации в системе скольжения $[110] \langle 110 \rangle$.

По упругим постоянным 2-го порядка в предмартенситной области состояний накоплен большой экспериментальный материал (рис. 1, 2). В зависимости от поведения c_{ij} можно выделить три группы сплавов [11] (табл. 2).

Группа А. Настоящую группу составляют в основном сплавы на основе α -железа, а также щелочные металлы Li и Na. Мартенситные превращения в них являются четко выраженными фазовыми переходами 1-ого рода с нормальной температурой зависимостью упругих свойств $dc_{ij}/dT < 0$ (рис. 1, а). В предпороговой области температур слабые аномалии испытывают лишь отдельные характеристики материалов [53-58]. Таким образом, мартенситные превращения в этой группе металлов и сплавов происходят вдали от точки потери механической устойчивости.

Группа Б. Её образуют многочисленные β -фазы Юм-Розери на основе меди, серебра и золота с упорядоченной ОЦК структурой B2 (CsCl) и DO₃ (типа Fe₃Al) и ГЦК сверхструктурой типа Гейслера L1₂ (Cu₂MnAl), B2 сплавы переходных металлов с компонентами правее и левее группы хрома NiAl, TiNi, металлы IV группы [Ti, Zr, Hf] и твердые растворы на их основе (кристаллическо-

го типа A2), а также ферромагнитные Fe-Ni, Fe-Pt и Fe-Pd ГЦК разупорядоченные A1 и упорядоченные со сверхрешеткой L1₂ сплавы. Общими для всех соединений является “размягчение” упругих постоянных монокристаллов сплавов перед мартенситным превращением. При этом, как правило, “размягчается” упругая константа C', соответствующая бейновской деформации, она же меньше всех остальных постоянных c_{ij} (рис. 1, 2). На величину C' по сравнению с другими упругими модулями существенное влияние оказывает одноосное нагружение. В [11, 49, 50] показано, что это напряжение, приложенное в определенном направлении может значительно уменьшать C', а соответственно упругие постоянные третьего порядка c_{ijk} в сплавах велики и отрицательны.

Таблица 2

Предмартенситное поведение упругих свойств в материалах

Группа А Материалы со стабильной решеткой	Группа Б Материалы с тенденцией уменьшения стабильности	Группа В Материалы с резким уменьшением стабильности
Fe-C, Fe-Cr-Ni, Fe-Mn-C, Co, Co-Ni, Fe-Ni, (< 30 ат.% Ni), Li (о.ц.к.-г.п.у., M _S =78 K), Na (о.ц.к.-г.п.у., M _S =35 K)	β-фазы Юм-Розери: CuZnAl, CuAlNi, CuZn, CuSn, Cu _{3-x} Mn _x Al, AuZn, Au-Cd, AuAgCd, AuCuZn, AgZn, AgCd, NiAl, Ti, Zr, Hf, Ti (Mo, V, Nb), Ti-Cr, Zr-Nb, TiNi, Fe-Ni (> 30 ат.% Ni), Fe-Pt (вблизи Fe ₃ Pt), Fe-Pd, U.	Сверхпроводящие соединения: A15 (V ₃ Si, Nb ₃ Sn), A1 (In-Tl, In-Cd, ...) C15 (V ₂ Zr, V ₂ Hf). Антиферромагнитные сплавы: A1 (Mn-Cu, Ni-Mn, AuMn-AuZn).

В некоторых сплавах со структурой β-фазы Нагасава и др. [18, 24] обнаружили несколько иное поведение упругих постоянных. Помимо константы C', которая “размягчается” задолго до перехода, начиная с некоторой температуры наблюдается “смягчение” “специальной моды” c_s, контролирующей систему сдвига близкую к {112}<111>. Как известно, подчеркивают авторы, этот сдвиг соответствует второму этапу перестройки о.ц.к. структуры при переходе в г.п.у. фазу по схеме Бюргера.

В сплавах Zr-Nb [30] упругие аномалии предшествуют образованию ω-фазы, широко распространенной в нестабильных сплавах титана и циркония. Упругая постоянная c₄₄ испытывает небольшое “размягчение” перед M_S при нормальной температурной зависимости коэффициентов C' и c₄₄. При этом, упругая анизотропия A невелика, а накануне перехода дополнительно уменьшается (рис. 1, δ; 2). Установлено также, что при легировании ZrNb атомами Nb

вместе Zr и стабилизации A2 структуры к $\beta \rightarrow \omega$ переходу упругие модули становятся “жестче”, а упругие аномалии вырождаются.

Рис. 1. Упругие постоянные c_{ij} вблизи мартенситных превращений: а – Na [17], б – CuZnAl [59], AuCd [23], в – FePt [32], InTl [37], InCd [38], г – V_3Si [34], Nb_3Sn [36], д – ZrNb [30], е – FeNi [31].

Рис. 2. Величина упругих постоянных c_{44} , C' и коэффициента упругой анизотропии $A = c_{44} / C'$ монокристаллов различных сплавов вблизи температур мартенситных превращений.

В железо-никелевых сплавах размягчение упругих модулей имеет место [31, 60] только в том случае, когда точка Кюри T_c расположена выше M_s , что имеет место при содержании никеля в сплавах больше 30% (рис. 1, е). В этих сплавах упругие аномалии обусловлены формированием магнитной структуры. В монокристаллах разупорядоченного сплава Fe-Pt со структурой A1 вблизи стехиометрического состава (концентрация платины по химическому анализу 28,15 ат.%) [32] вследствие инварных свойств сплава перед г.ц.к.-о.ц.к. переходом имеют аномалии все упругие постоянные $c_L = 1/2 (c_{11} + c_{12} + 2c_{44})$, C' и c_{44} (рис. 1, в). Рассчитанные магнитные вклады в C' и c_{44} полностью согласуются с экспериментальными данными. Этими же авторами определены температурные зависимости модулей Юнга $E(T)$ поликристаллических упорядоченных L1₂ и разупорядоченных сплавов Fe-Pt (25-29,5 ат.% Pt) в интервале температур 77-700 К, включая точку Кюри [7]. Показано, что зависимости $E(T)$ вплоть до $T=T_c$ аналогично таковым $c_{44}(T)$ и $C'(T)$ монокристаллов. В сплаве Fe+25,3% Pt в магнитоупорядоченном состоянии обнаружено аномально низкое значение $E = 4,4 \cdot 10^{10}$ Н/м² при $T=77$ К по сравнению с $E = 15,2 \cdot 10^{10}$ Н/м² в разупорядоченном.

Группа В. В нее входят соединения с кристаллическим типом A15 со структурой типа β -вольфрама (V_3Si , Nb_3Sn), A1 ($InTl$, $InCd$, ...) и C15 (V_2Zr , V_2Hf), которые накануне перехода в сверхпроводящее состояние претерпевают структурные фазовые переходы мартенситного типа, а также антиферромагнитные A1 сплавы на основе γ -Mn, испытывающие в точке Нееля антиферромагнитное упорядочение, сопровождающееся магнитострикционным искажением исходной кубической решетки. В этих сплавах мартенситные превращения близки к фазовым переходам 2-го рода и им предшествует интенсивное “размягчение” упругих постоянных решетки иногда одновременно нескольких (рис. 1.1, в, з). В [34] при исследовании упругих констант в монокристаллах V_3Si в интервале температур 4,2-300 К обнаружено, что величина постоянных c_{11} и c_{44} при охлаждении уменьшается на 37,4% и 5,8%, соответственно. Еще больше изменение претерпевает сдвиговой модуль C' : охлаждение V_3Si от 300 до 25К в [83] приводит к уменьшению C' в 10 раз. При этом c_{44} слабо зависит от температуры. Аналогичное проведение упругих модулей монокристаллов было зафиксировано и в изоструктурном соединении Nb_3Sn [8, 36]. Аномальное уменьшение модуля $C' = 1/2(c_{11} - c_{12})$ и рост упругой анизотропии $A = c_{44}/C'$ до катастрофических значений (рис. 2) наблюдали также в сплавах $InTl$ [37] и $InCd$ [38] с эффектом памяти формы накануне перехода г.ц.к.-г.ц.т. Наконец, критически сильное “размягчение” было обнаружено авторами [87-89] в сплавах γ -марганца перед образованием тетрагонального мар-

тенсита, а также в бинарных интерметаллических сверхпроводящих фазах Лавеса типа A_2B V_2Zr и V_2Hf при переходах кубическая-ромбоэдрическая и кубическая-тетрагональная решетка, соответственно [42].

Рис. 3. Упругие постоянные TiNi вблизи эквиатомного состава в функции температуры [43].

До некоторых пор имелись единичные случаи измерения упругих постоянных в монокристаллах TiNi [43]. Как правило, это объяснялось техническими сложностями, которые возникали при попытках вырастить кристаллы данного сплава размерами, которые бы подошли для исследований. При этом температуру мартенситного превращения авторы фиксировали по кривой электросопротивления, а структурные изменения, точную последовательность мартенситных превращений и состав сплава не устанавливали. Интересно отметить, что обе постоянные c_{44} и C' кристаллов имеют относительно низкие значения и при охлаждении дополнительно снижаются (рис. 3). В интервале 293-303 К $1/C'(dC'/dT) = 11,4 \cdot 10^{-4}$ и $1/c_{44}(dc_{44}/dT) = 28,3 \cdot 10^{-4}$, то есть скорость снижения c_{44} более чем в два раза выше, чем у C' . В результате коэффициент анизотропии сплава $A = c_{44}/C'$ изменяется от 2,18 при 313 К до 1,90 при 278 К, то есть не является аномально большим как в других сплавах, испытывающих мартенситные превращения и обладающих памятью формы (рис. 2, табл. 3). Также упругие свойства NiTi изучались в работах [61-63] и [45].

Сравнение упругих свойств TiNi с упругими свойствами других ОЦК сплавов вблизи мартенситных превращений [45, 82]

Упругие свойства вблизи мартенситного перехода	Ti-Ni	Cu-Al-Ni	Cu-Zn	Cu-Zn-Al	Au-Cu-Zn	Au-Cd	Ni-Al
C' (GPa)	17-19	7-8	8	5.8	3-5	3-3.8	14.6
“Смягчение” $C' (\frac{dC'}{dT} > 0)$	+	+	+	+	+	+	+
c_{44} (GPa)	35-39	~100	90	86	~60	42	132
“Смягчение” $c_{44} (\frac{dc_{44}}{dT} > 0)$	+	–	–	–	–	–	–
$A = c_{44}/C'$	2	~13	11	15	12-20	11-14	9
Снижение A $(\frac{dA}{dT} > 0)$	+	–	–	–	–	–	–
Деформация решетки	СБП + сдвиг {001}<110>	СБП	СБП	СБП	СБП	СБП	СБП

* Здесь “смягчение” означает частичное смягчение, СБП – сдвиг в базальной плоскости ($\{110\} < 1\bar{1}0 >$).

Авторы X. Ren et al. [44] подробно изучили поведение упругих свойств монокристаллов с химическим составом $Ti_{49.54}Ni_{30.24}Cu_{20.22}$, испытывающих мартенситное превращение B2-B19 (рис. 4). Ими обнаружено уменьшение обоих сдвиговых модулей c_{44} и C' сплава по мере приближения к температуре фазового перехода. Как результат “размягчения” c_{44} , фактор анизотропии имел низкую (2,8) величину в непосредственной близости к M_s . При этом константы c_{11} , c_{12} и модуль объемной упругости B показали слабую температурную зависимость. В сравнении с бинарным сплавом TiNi интерметаллид $Ti_{50}Ni_{30}Cu_{20}$ продемонстрировал на 40% более высокую и увеличивающуюся упругую ани-

зотропию по мере приближения к точке структурного перехода из исходной в мартенситную фазу. По мнению авторов им удалось объяснить на основании этих экспериментальных данных, почему $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{30}\text{Cu}_{20}$ превращается в B19 мартенсит, а $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{50}$ – в мартенсит с моноклинной решеткой B19'.

Рис. 4. Температурная зависимость: а) C' , б) c_{44} , в) коэффициента анизотропии A и д) C_{11} , C_{12} , объемного модуля B сплавов TiNi и TiNiCu [44].

Рис. 5. Упругие постоянные монокристаллов бинарного сплава Ti-Ni и Ti-N-X (X=Fe, Cu) как функция температуры в исходной B2 фазе накануне (a) B2 – B19', (b) B2 – R(-B19') и (c) B2 – B19(-B19') превращений [82].

Отметим, что все уникальные монокристаллы для данного исследования были выращены в СФТИ им. В.Д. Кузнецова (г. Томск) проф. Ю.И. Чумляковым.

Измерению упругих постоянных в предмартенситной области температур сплавов Ti-Ni и сплавов на его основе посвящены также исследования [84-87]. Были изучены три типа сплавов ($X=Fe, Cu$) соответственно трем последовательностям мартенситных превращений в них: $B2-B19'$, $B2-B19(-B19')$ и $B2-R(-B19')$. Результаты исследований систематизированы на рис. 5. Мы можем видеть общую черту всех сплавов на основе Ti-Ni: у всех исследованных интерметаллидов константа c_{44} испытывает более значительное размягчение, чем комбинация упругих постоянных $C' = \frac{c_{11} - c_{12}}{2}$. “Размягчение” c_{44} соответствует тому факту, что все эти сплавы, в конечном счете, перестраиваются в $B19'$ мартенсит, как это следует из анализа всех вариантов последовательностей мартенситных превращений. Поэтому “смягчение” c_{44} является генетическим признаком будущего (“через поколение”) перехода в мартенситную фазу $B19'$, хотя другие ($R, B19$) фазы могут “временно вмешиваться” в формирование конечного продукта ($B19'$), являясь, таким образом, промежуточными.

Из рис. 5 также следует другой интересный факт. Температурная зависимость коэффициента анизотропии сплавов $A = \frac{c_{44}}{C'}$ в $B2$ фазе является также функцией от вида “цепочки” мартенситных превращений. Накануне превращения $B2-B19'$ фактор анизотропии уменьшается по мере приближения к температуре превращения (рис. 5, а), вблизи превращения $B2-B19$ анизотропия кристаллической решетки сплавов демонстрирует обратную тенденцию, то есть увеличивается с уменьшением температуры (рис. 5, с). Для $B2-R$ структурного перехода в промежуточную R -фазу упругая анизотропия слабо зависит от температуры (рис. 5, б). Отсутствие сходства в предмартенситном поведении анизотропии, по мнению авторов [82], может отражать различия между сдвигом/”shuffles” моды (TA_2) и “небазальной” моды (TA_1) [45], в результате характер изменения фактора A можно рассматривать как предвестник тех или иных последовательностей превращений. Упругие константы c_{11} и c_{12} матрицы упругих постоянных, не имеющие физического смысла, а также модуль объемной упругости B (который для кубических кристаллов может быть представлен в виде дроби $\frac{c_{11} + 2c_{12}}{3}$) не выявляют признаков аномалий у всех соединений Ti-Ni и Ti-Ni-X как это следует из рис. 5, а-с.

Мартенситные превращения, кроме однородной (бейновской) сопровождаются неоднородной деформацией, то есть перетасовочными смещениями атомов. Условием устойчивости кристалла к неоднородным деформациям является [64] $\Omega_{\vec{k},\vec{j}}^2 > 0$, то есть частоты всех мод нормальных колебаний должны быть положительны и вещественны. Мода, оптическая или акустическая, частота колебаний которой при охлаждении уменьшается ($\Omega_{\vec{k},\vec{j}} \rightarrow 0$), является аномальной и носит название “мягкой” моды. В длинноволновом приближении $k \rightarrow 0$ критерием мягкой моды служит $\frac{d\Omega}{dk} \rightarrow 0$. Соответственно, обращение

при определенной температуре в ноль (конденсация) “мягкой” моды приводит к неустойчивости кристалла и реализации фазового перехода. Исторически понятие “мягкой” моды было введено Кокреном [65] для переходов типа смещения и порядок-беспорядок в сегнетоэлектриках. Сегодня концепция “мягких” мод получила всеобщее признание, а “мягкомодовый” характер обнаружен у различных фазовых превращений [66-69], в том числе и мартенситных.

Частоты мод нормальной колебаний связаны с силовыми постоянными решетки, а в длинноволновом приближении Борна-Бегби с матрицей упругих постоянных [70]. Экспериментально спектр колебаний изучают преимущественно методом неупругого рассеяния нейтронов. Результаты исследования убедительно свидетельствуют об аномальном уменьшении частот фононов определенных ветвей спектра колебаний кристаллов по мере приближения к точке фазового перехода. Как правило, это наблюдается для поперечно поляризованных акустических фононов с волновыми векторами $\langle 110 \rangle_{\vec{k}}$ и поляризациями $\langle 110 \rangle_{\vec{j}}$ (акустическая ветвь TA_2 $[\xi\xi 0]$, которая при $\xi \rightarrow 0$ соответствует решеточному модулю C' и гораздо реже для других ветвей спектра.

Для сплавов с упорядоченной ОЦК-структурой помимо общего понижения частот фононов $\langle 110 \rangle_{\vec{k}} \langle 1\bar{1}0 \rangle_{\vec{j}}$ наблюдается тенденция к “смягчению” этой моды при конечных k , в частности, при $k \approx 0,66$. Наиболее сильно (на 25%) в температурном интервале 567-298 К “смягчение” при $k \approx 0,66$ наблюдалось в сплаве $AuCuZn_2$ со структурой Гейслера (рис. 6, б), в сплаве $CuZnAl$ [71] оно выражено слабее, а в $CuAlNi$ вообще не наблюдалось (рис. 6, д) или наблюдалось, но очень слабо (рис. 6, е). В более поздних работах по динамике решетки $CuZnAl$ [72] было обнаружено существенное различие между свойствами сплавов $Cu-69,7$ ат.% $Zn-19$ ат.% $Al-13$ ат.% [71], испытывающего переход в структуру $\beta \rightarrow 2H$ (укладка AB) и $Cu-69,7$ ат.% $Zn-7,2$ ат.% $Al-23,1$ ат.%. с переходом $\beta \rightarrow 9R$ (ABC BCA CAB).

Рис. 6. Кривые дисперсии фононов: а – Nb_3Sn [73]; б – AuCuZn_2 [74]; в – FePt [75]; г – FeNi [76]; д – CuAlNi [77]; е – CuAlNi [78]; ж – CuZnAl [72]; з – ZrNb [79].

В предмартенситном состоянии второго сплава при $k \approx 0,66$ дополнительно наблюдали глубокий минимум в законе дисперсии продольных фононов $\langle 111 \rangle_{\vec{k}} \langle 111 \rangle_{\vec{j}}$ (рис. 6, ж).

Рис. 7. Фононные дисперсионные кривые: *а* – $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{50}$ [80], пунктирные линии – теоретический расчет; *б* – $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{47}\text{Fe}_3$ при $T = 293 \text{ K}$ [81].

Подобный минимум вдоль Λ имеется также в β -цирконии (рис. 6, з), который традиционно связывается с неустойчивостью по отношению к волне смещений атомов $2/3 \langle 111 \rangle \langle 111 \rangle$ и переходом $\beta \rightarrow \omega$. Интересно, что в сплаве с $\beta \rightarrow 9R$ переходом коэффициент $d\Omega/dk$ фононов $\text{TA}_1[\xi 00]$ при $\xi \rightarrow 0$ (соответствующий c_{44}) лишь незначительно выше коэффициента $d\Omega/dk$ фононов $\text{TA}_2[\xi \xi 0]$ при $\xi \rightarrow 0$ (соответствующего C'), что также согласуется с таковыми в $\beta\text{-Zr}$ и результатами измерения упругих постоянных в Zr-Nb [78].

Исследование продольных и поперечных акустических фононных мод в сплаве TiNi эквиатомного состава ($M_S=298\text{ K}$) показало, что фононная поперечная ветвь TA_2 $[\xi, \xi, 0]$ имеет минимум при $\vec{k} = 1/3 \langle 110 \rangle^*$, глубина которого при подходе к M_S резко увеличивается (рис. 7, а). В монокристаллах $Ti_{50}Ni_{46,8}Fe_{3,2}$ $[105]$ на этой же ветви при $\vec{k} = 1/2 \langle 110 \rangle^*$ обнаружен дополнительный минимум (рис. 7, в), величина которого при охлаждении также возрастает. В момент превращения энергия фононов имеет очень низкие значения. Для сравнения в стабильном B2 соединении $Ti_{0,5}Fe_{0,5}$ энергия фононов в точке М на границе зоны равняется 20,7 мэВ [200], в TiNi (рис. 7, а) она равна ≈ 4 мэВ, а в $Ti_{50}Ni_{46,8}Fe_{3,2}$ (рис. 7, в) еще меньше – ≈ 3 мэВ. В точке с волновым вектором $\vec{k} = 1/3 \langle 110 \rangle^*$ имеем 20,5; 0 и ≈ 1 мэВ, соответственно! Остальные фононные моды в сплавах TiNi изучены неполно. Даже наиболее интересная акустическая ветвь $LA[\xi, \xi, \xi]$ определена при малых и больших значениях приведенного волнового вектора, то есть вне области теоретически предсказанной [106] при $k/k_{\max} = 1/3$ аномалии (рис. 7, а, пунктирные линии). Это связано с техническими трудностями получения монокристаллов никелида титана и сплавов на его основе размером, необходимым для этих измерений.

Рис. 8. Фононный спектр (акустические ветви поперечных колебаний TA_1 и двукратно вырожденная TA_2 $[110]$) Ti–30Ni–20Cu [82], испытывающего мартенситные превращения B2 – B19 – B19', при разных температурах.

Частичное “размягчение” фононных ветвей было обнаружено в сплаве Ti–30Ni–20Cu, испытывающем мартенситные превращения типа B2 – B19 – B19' [82] (рис. 8). При охлаждении сплава на акустической ветви TA_2 $[110]$ появляется минимум, глубина которого постепенно увеличивается по мере приближения к точке фазового перехода. Однако положение минимума принципиально

другое: он располагается ближе середине зоны Бриллюэна, то есть к точке $k / k_{\max} = 1 / 2$. Таким образом, отсутствие в TiNiCu $1/3$ TA_2 мягкой моды хорошо согласуется с отсутствием мартенситного превращения $\text{B2} - \text{R}$ в этом сплаве. Как уже отмечалось поведение акустической TA_2 ветви обычно ассоциируется с “зинеровским” механизмом потери устойчивости ОЦК структурами [83], (сдвигом $\{110\} \langle 1\bar{1}0 \rangle$), а также с соответствующими перетасовочными смещениями атомов “shuffles”. Авторы считают, что тем самым установили корреляцию между фононным “размягчением” и вариантами перестройки решетки при мартенситных превращениях в сплавах на основе TiNi .

Зона Бриллюэна – отображение ячейки Вигнера-Зейтца в обратном пространстве. Определённые точки высокой симметрии в зоне Бриллюэна получили специальные обозначения. Центр зоны Бриллюэна, то есть точка с нулевым значением квазиимпульса, обозначается греческой буквой Γ (рис. 6, *ж* и *з*). Если электронные зоны в зонной структуре кристалла пронумерованы, то к букве добавляют индекс, который соответствует номеру зоны: $\Gamma 1$, $\Gamma 2$ и т.д. Точки на краю зоны Бриллюэна обозначаются латинскими буквами (X , L и т. д.), А прямые, которые ведут к ним, греческими буквами (Δ , Λ и т. д.). Конкретные обозначения зависят от строения зоны Бриллюэна для данной кристаллической решётки. Несмотря на кажущуюся “математичность” и оторванность от реальной жизни данного понятия, зона Бриллюэна играет важнейшую роль в физике твёрдого тела и теории структурных фазовых переходов.

Несмотря на информативность исследования фононных спектров, для установления полной картины фазовых переходов необходимы данные об эволюции упругих свойств и атомнокристаллической структуры материалов накануне превращений.

§1. Мартенситные превращения в В2 соединениях на основе титана, упругие свойства монокристаллов TiNi-TiFe накануне мартенситных превращений и предпереходные изменения структуры

Мартенситные превращения. Особые механические свойства эффекты памяти формы и сверхэластичности (рис. 1.1) двойных и многокомпонентных В2 соединений титана с Ni, Fe, Co, Pd, Pt, Au, Cu и другими элементами хорошо известны и обусловлены мартенситными превращениями, которым предшествуют предпереходные явления [1].

Рис. 1.1. Эффект термомеханической памяти формы (1) и сверхэластичное (2) поведение материалов. Характеристические температуры.

Упомянутая группа бинарных и многокомпонентных В2 соединений титана, прежде всего благодаря исследованиям [18-26] позволила расширить круг материалов с особыми физико-механическими свойствами. В этих соединениях наблюдаются другие, чем в TiNi типы термоупругих мартенситных превращений и, соответственно, возможны другие проявления эффектов неупругости. Результаты исследования мартенситных превращений в данных сплавах систематизированы на диаграммах на рис. 1.2. Из представленных диаграмм видна закономерная эволюция мартенситных превращений по мере приближения состава тройного соединения $Ti_{50}Ni_{50-x}X_x$ ($X=Pd, Pt, Au, Cu, Fe, Co$) $Ti_{50}Pd_{50-y}Y_y$ ($Y=Fe, Co$) к TiNi и TiPd.

При этом особенно эффективно неупругие свойства реализуются в сплавах с последовательностью мартенситных превращений $B2 \rightarrow B19 \rightarrow B19'$. В материалах с таким типом мартенситных превращений наблюдаются anomalно низкие напряжения мартенситного сдвига и узкий гистерезис превращения, то есть неупругая деформация в этих сплавах развивается очень легко.

Рис. 1.2. Диаграммы мартенситных превращений в B2 соединениях на основе титана:

a – $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{50-x}\text{Fe}_x$ [21]; *б* – $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{50-x}\text{Co}_x$ [26];

в – $\text{Ti}_{50}\text{Pd}_{50-y}\text{Fe}_y$ [25]; *г* – $\text{Ti}_{50}\text{Pd}_{50-y}\text{Co}_y$ [25];

д – $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{50-x}\text{Pt}_x$ [20]; *е* – $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{50-x}\text{Pd}_x$ [18];

ж – $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{50-x}\text{Au}_x$ [19].

($0 \leq x \leq 50$, $0 \leq y \leq 50$), $\perp$ – температура M_s , Δ – T_R , ∇ – M_s ($B2 \rightarrow B19'$).

Важную роль в развитии представлений о механизме мартенситных превращений сыграло установление ориентационных соотношений исходной и мартенситной фаз [13], а также понятие о негомогенных смещениях атомов (“shuffles”), обеспечивающих их перетасовку внутри элементарной ячейки и окончательно формирующих ее структуру, при этом, смещениям атомов отвечает определенный набор решеточных волн.

Бейновская деформация одна не в состоянии привести к экспериментально наблюдаемым ориентационным соотношениям. Для их получения необходимы более сложные траектории атомов. Было показано, что все экспериментально обнаруженные ориентационные соотношения можно получить, дополнив однородную бейновскую деформацию поворотом решетки мартенсита как целого, при котором становятся параллельными соответствующие плоскости и направления в решетках исходной и мартенситных фаз. Неотъемлемой частью механизма мартенситного превращения является деформация при инвариантной решетке. Обычно две решетки не имеют ни рациональной, ни иррациональной плоскости сопряжения. Отсюда следует, что изменением формы исходной решетки нельзя получить решетку конечной фазы. Впервые на это обратил внимание Гренингер и Трояно [14]. Затруднение было устранено введением дополнительной, вторичной деформации (типа сдвига или двойникования), которая сохраняет решетку мартенсита, но изменяет макроскопическую деформацию (в масштабах значительно превышающих атомные). Критическое напряжение старта сдвига или двойникования определяется структурой материала и его упругими свойствами. На рис. 1.3 представлены различные сочетания вторичной деформации с деформацией решетки при мартенситных превращениях.

Рис. 1.3. Различные сочетания деформации решетки и деформации при инвариантной решетке (вторичной деформации):

a – исходная кристаллическая решетка; $б$ – однородная деформация решетки; $в$ – деформация решетки и скольжение; $г$ – деформация решетки и двойникование.

Выполнение условий совместимости достигается за счет такого сочетания.

Деформация решетки приводит к накапливающемуся несоответствию между исходной и конечной фазами, и это несоответствие периодически исправляется вторичной деформацией решетки. Когда обе фазы являются структурами с простой решеткой и все положения атомов эквивалентны, условие соответствия связывает все позиции атомов без перетасовки. В большинстве других мартенситных превращений происходит изменение числа атомов в элементарной ячейке. Здесь требуются кооперативные, но негомогенные смещения атомов (“shuffles”), окончательно формирующих структуру ячейки (рис. 1.4).

Рис. 1.4. Иллюстрация к понятию “shuffles”: a – исходная кристаллическая решетка; b – однородная деформация решетки; c – однородная деформация и “shuffles”.

Перетасовки атомов обычно интерпретируют в терминах коротковолновых колебательных мод. Превращение происходит, когда эти моды выражаются в виде статических смещений (конденсируются). В зависимости от конкретного типа перестройки решетки смещения атомов описывает одна или несколько решеточных волн смещений, характеризуемых волновыми векторами $\vec{k}$ и векторами поляризации $\vec{j}$. Простой пример перетасовочных смещений представляет собой полиморфное превращение $\beta \rightarrow \omega$ в титановых сплавах. В этих сплавах образование метастабильной гексагональной фазы можно представить как встречное смещение 2-х соседних (из каждых 3-х) плоскостей $\{111\}$ исходной β -фазы (рис. 1.5) и описать плоской продольной волной смещений с волновым вектором $2/3\langle 111 \rangle$ или ей кристаллографически эквивалентной плоской поперечной волной смещений с волновым вектором $1/3\langle 112 \rangle$ и вектором поляриза-

ции, параллельным $\langle 111 \rangle$ [15-17], за которые отвечают комбинации упругих постоянных $1/3(c_{11} + 2c_{12} + 4c_{44})$ и $1/3(2C' + c_{44})$, соответственно.

Рис. 1.5. Описание структурного перехода $\beta \rightarrow \omega$ с помощью гармонической продольной волны смещений атомов $2/3\langle 111 \rangle(111)$, контролируемой модулем упругости $1/3(c_{11} + 2c_{12} + 4c_{44})$.

Другой пример атомных перетасовок, коррелирующих с поведением упругих постоянных и их комбинаций, наблюдается в сплаве $\text{Au} + 47,5 \text{ ат.}\% \text{ Cd}$, где высокотемпературная фаза имеет структуру B2 (пример CsCl), а низкотемпературная – орторомбическую B19 (AuCd). Для превращения исходной B2 структуры в структуру B19 нужна комбинация деформации Бейна с плоской поперечной волной смещений атомов с волновым вектором $\vec{k} = 1/2 \langle 110 \rangle$ и вектором поляризации $\vec{j}$ вдоль направления $\langle 110 \rangle$ (рис. 1.6). Из табл. 1.1 следует, что ей соответствует комбинация упругих постоянных $C' = \frac{1}{2}(c_{11} - c_{12})$, ”размягчение” которой и наблюдается на практике.

Рис. 1.6. Кристаллографические этапы превращения $\text{B2} \rightarrow \text{B19}$: *a* – 4 ячейки структуры B2 с выделенной г.ц.т. ячейкой; *b* – г.ц.т. ячейка; *c* – орторомбическая дисторсия ячейки; *d* – “shuffles” $(110)_{\text{B2}}[1\bar{1}0]_{\text{B2}}$.

В терминах описания фазовых превращений с помощью волн смещений и

бейновскую деформацию можно представить волной смещений – длинноволновой акустической модой с волновым вектором, параллельным $\langle 110 \rangle$ ($\vec{k} \rightarrow 0$) и вектором поляризации, параллельным $\langle 1\bar{1}0 \rangle$.

Отсутствие исследований упругих постоянных в В2-соединениях на основе титана долгое время было связано с техническими трудностями получения монокристаллов достаточных размеров. Впоследствии после получения первых результатов [4] они не получили должного обсуждения и освещения в литературе. В настоящем разделе описывается получение уникальных монокристаллов TiNi и Ti(Ni, Fe) и исследование их упругих свойств и структуры в предпереходном состоянии.

Монокристаллы сплавов (рис. 1.7) объемом около 10 см³ и разориентацией блоков не более 1-1,5° были получены методом Бриджмена в графитовых тиглях. Монокристаллы системы TiNi-TiFe впервые получены и изучены в работах коллектива в составе Хачин В.Н., Лотков А.И., Чумляков Ю.И., Муслов С.А. и Кузнецов А.В. в СФТИ им. академика В.Д. Кузнецова, г. Томск [6, 7].

Рис. 1.7. Линии травления $\langle 100 \rangle$ и оси роста монокристаллов TiNi-TiFe, полученных в атмосфере азота и использованных при исследованиях упругих постоянных решетки.

Из-за высокой химической активности титана к углероду составы монокристаллов и соответственно температуры мартенситных превращений несколько отличались от исходных. Температуры начала превращений В2-Р (T_R) и Р-В19' (M_S) определяли методами рентгеноструктурного анализа и электрического сопротивления. Упругие свойства исследовали резонансным методом составного пьезоэлектрического вибратора [5].

Мартенситные превращения и связанные с ними уникальные свойства памяти формы и сверхэластичности определяют особую научную и практическую значимость системы сплавов TiNi-TiFe [6, 9]. Составы монокристаллов $Ti_{50}Ni_{50-x}Fe_x$ ($x = 50, 25, 15, 10, 5, 2$) и TiNi ($Ti_{49}Ni_{51}$) были выбраны так, чтобы исследовать упругие свойства В2-решетки, постепенно теряющей свою устойчивость первоначально к одному В2-Р, а затем к двум В2-Р-В19' мартенситным пре-

вращениям (рис. 1.8). Здесь B2 – высокотемпературная фаза с дальним порядком по типу CsCl, R и B19' – мартенситные фазы с ромбоэдрической и моноклинной структурами соответственно. Таким образом, в системе TiNi-TiFe реализуется две из четырех возможных последовательностей мартенситных превращений. Кроме того, при концентрации железа выше некоторой критической сплавы Ti(Ni, Fe) становятся полностью устойчивыми к мартенситным превращениям и в исследованном интервале температур не испытывают никаких фазовых переходов.

Рис. 1.8. Зависимость параметра исходной B2-решетки от состава $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{50-x}\text{Fe}_x$ (а) и уточненная диаграмма мартенситных превращений в TiNi-TiFe (б).

Отметим также, чтобы охватить все наблюдаемые в B2 соединениях титана последовательности мартенситных превращений нужно использовать также другую систему сплавов квазибинарного разреза TiNi-TiCu. В ней наблюдается другая ситуация. При легировании TiNi медью происходит подавление одного (B2-R) перехода при сохранении второго B2-B19 мартенситного превращения. В результате появляется возможность изучения предмартенситных состояний исходной решетки, теряющей устойчивость только к одному мартенситному превращению B2-B19. Таким образом, эти две системы сплавов позволяют исследовать предпереходные состояния при всех типах и последовательностях мартенситных превращений, которые наблюдаются в B2 соединениях на основе титана [9]. При этом принципиально важной является генетическая связь предпереходных состояний со структурой формирующихся мартенситных фаз.

Упругие свойства. В то же время упругие свойства B2 соединениях титана изучены недостаточно полно и практически совсем не были исследованы

упругие постоянные решетки c_{ij} , хотя именно они непосредственно отражают характер межатомных связей и устойчивость сплавов к формированию предпечерных и мартенситных структур [2]. Это следует уже из самых простых сведений из анализа механической стабильности кристаллических структур. Согласно [3] критерии устойчивости к бесконечно малым деформациям для кубических решеток сводятся к следующему:

$$\begin{cases} c_{11} + 2c_{12} > 0 \\ c_{11} - c_{12} > 0 \\ c_{44} > 0 \end{cases} \quad (1.1)$$

Соответственно кристалл теряет устойчивость к сдвиговым деформациям при условии $C' = 0$ или $c_{44} = 0$, а при всестороннем сжатии при $c_{11} + 2c_{12} = 0$.

Коэффициент $A = c_{44} / C'$ Зинера является наиболее известной мерой упругой анизотропии и применяется для аттестации кубических монокристаллов. Впервые это понятие было введено в 1947 г. при изучении β -латуни. С течением времени в литературе был описан широкий спектр вариантов измерений упругой анизотропии. Мы в дальнейшем наряду с коэффициентом A Зинера для кубических кристаллов использовали также другие комбинации упругих постоянных и коэффициентов податливости, например A' , Δ (раздел §2).

Упругие постоянные и их комбинации непосредственно связаны с жесткостью и упругой анизотропией кристаллической решетки в основных системах деформации сдвига и растяжения-сжатия (табл. 1.1).

Таблица 1.1

Модули упругости в основных кристаллографических системах атомных смещений в кубических кристаллах

c_{11}	$1/2(c_{11} + c_{12} + 2c_{44})$	$1/3(c_{11} + 2c_{12} + 4c_{44})$	c_{44}	C'	$1/3(2C' + c_{44})$
E_{100}	E_{110}	E_{111}	G_{100}	G_{110}	$G_{111} = C_S$
	L			T	
$(100)[100]$	$(110)[110]$	$(111)[111]$	$(001)[hk0]:$ $(001)[100],$ $(001)[110], \dots$ $(0kl)[100]:$ $(010)[100],$ $(011)[100], \dots$	$(110)[1\bar{1}0]$	$(111)[1\bar{1}0]$ $(112)[11\bar{1}]$ $(110)[1\bar{1}1]$ $(123)[11\bar{1}]$

Для всех исследованных сплавов Ti-Ni-Fe квазибинарного разреза $Ti_{50}Ni_{50-Ti_{50}Fe_{50}}$ были получены температурные зависимости упругих постоянных

$C' = 1/2(c_{11} - c_{12})$ и c_{44} , которые вместе с их линейными комбинациями определяют сопротивление В2-решетки деформированию во всех основных кристаллографических системах сдвига и коэффициент упругой анизотропии $A = c_{44}/C'$. Измерения были проведены в интервале температур 77-873 К.

В сплавах на основе TiFe ($Ti_{50}Fe_{50}$ и $Ti_{50}Ni_{25}Fe_{25}$), состав которых далек от сплавов с мартенситными превращениями, упругие постоянные решетки C' и c_{44} при охлаждении ведут себя нормально ($dC'/dT < 0$, $dc_{44}/dT < 0$), а их значения достаточно высоки (рис. 1.9, 1, 2). Можно отметить только следующие особенности упругих характеристик сплавов: редкую для металлических систем анизотропию кристаллов $Ti_{50}Fe_{50}$ ($A < 1$) и, в результате уменьшения модуля C' , практически полную изотропность упругих свойств решетки интерметаллида $Ti_{50}Ni_{25}Fe_{25}$ ($A \approx 1$).

Первые явные признаки снижения устойчивости В2-структуры исследуемых сплавов наблюдаются в сплавах с переходным содержанием железа ($x \leq 15$ ат.%). В $Ti_{50}Ni_{35}Fe_{15}$ нормальная температурная зависимость $C'(T)$ и $c_{44}(T)$ ниже некоторой температуры постепенно становится аномальной. Поскольку с увеличением содержания никеля C' снижается более интенсивно, чем c_{44} , коэффициент упругой анизотропии в этом сплаве становится больше единицы. В $Ti_{50}Ni_{40}Fe_{10}$ “размягчение” упругих постоянных наблюдается во всем исследованном температурном интервале (77-873 К) и усиливается в области низких температур (рис. 1.9, 3). Однако это размягчение не достигает критических значений и мартенситные превращения не реализуются. Таким образом, аномальное поведение модулей упругости в предмартенситном диапазоне состояний может наблюдаться даже в материалах, не испытывающих самих мартенситных превращений.

Наконец, в сплавах на основе TiNi ярко выраженные аномалии упругих свойств завершаются превращением В2-R в $Ti_{50}Ni_{45}Fe_5$ (при 185 К) и цепочками превращений В2-R-В19' в $Ti_{50}Ni_{48}Fe_2$ и $Ti_{49}Ni_{51}$ при температурах ниже 240 и 285 К, соответственно (рис. 1.9, 5, 6). Вблизи структурных переходов размягчение решетки сплавов возрастает, причем c_{44} испытывает более сильные изменения, чем C' . В результате исходная В2-решетка приближается к упругоизотропной (рис. 1.10), а её сопротивление деформированию становится аномально низким во всех основных кристаллографических системах сдвига (табл. 1.1). Низкая величина A указывает на то, что в исследованных сплавах имеется несколько мягких систем сдвига $\{110\} \langle 1\bar{1}0 \rangle$, $\{001\} \langle 110 \rangle$, $\{011\} \langle 100 \rangle$, $\{111\} \langle 1\bar{1}0 \rangle$, $\{112\} \langle 11\bar{1} \rangle$, $\{110\} \langle 1\bar{1}1 \rangle$, $\{123\} \langle 11\bar{1} \rangle$ и др. Об этом же свидетельствуют и концентрационные зависимости упругих свойств (рис. 2.3).

симости электросопротивления (рис. 1.11, кривая 1)). Там же (кривые 2, 4) и на рис. 1.12 представлено поведение упругих постоянных решетки и макроскопических характеристик монокристаллов, из которого видно, что мартенситным превращениям предшествует одновременное размягчение c_{44} и C' . При этом по интенсивности “размягчения” поведение обеих упругих постоянных практически одинаково, а коэффициент упругой анизотропии с охлаждением возрастает.

Рис. 1.11. Температурные зависимости электрического сопротивления (1), упругих постоянных c_{44} (2), C' (4) и коэффициента упругой анизотропии A (3) монокристаллов $Ti_{50}Ni_{38}Cu_{10}Fe_2$ (—). Для сравнения приведены соответствующие кривые для $Ti_{50}Ni_{48}Fe_2$ (---).

Закономерности предмартенситного “размягчения” решетки в данном сплаве качественно аналогичны таковым в двойном сплаве $Ti_{49}Ni_{51}$ и тройном

$\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{48}\text{Fe}_2$ (рис. 1.9, 5, 6), испытывающих другую последовательность мартенситных превращений $\text{B2} \rightarrow \text{R} \rightarrow \text{B19}'$. Однако имеются и определенные различия: непосредственно перед M_s доминирующего “размягчения” c_{44} не наблюдается, а, соответственно, упругая анизотропия не падает (рис. 1.11, кривая 3'), а возрастает (рис. 1.11, кривая 3). При этом более высокие значения A обеспечиваются не только отмеченным характером “размягчения”, но и большим значением c_{44} и меньшим значением C' по сравнению с $\text{Ti}_{49}\text{Ni}_{51}$ и $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{48}\text{Fe}_2$.

Рис. 1.12. Главные сечения указательных поверхностей *а)* модуля Юнга E плоскостью (100) ; *б)* модуля сдвига G плоскостью (110) монокристаллов $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{38}\text{Cu}_{10}\text{Fe}_2$ при $T=523\text{ K}$ (—) и $T=M_s$ (---) в ГПа.

Обнаруженные особенности упругих свойств сплавов в предмартенситной области температур были также описаны авторами [30], обработавшими те же самые опытные данные, полученные на монокристаллах $\text{Ti}(\text{Ni}, \text{Fe})$, TiNi и $\text{Ti}(\text{Ni}, \text{Cu})$ (рис. 1.13). Наиболее ярко провал анизотропии проявляется для сплавов, в которых реализуется единственное B2-R превращение (сплавы с 4-5% Fe). Для сплавов, испытывающих последовательное $\text{B2} - \text{R} - \text{B19}'$ превращение, процесс инверсии зависимости $A(T)$ находится в начальной стадии. А в случае сплава с 10 ат.% Cu, в котором переход идет по схеме $\text{B2} - \text{B19} - \text{B19}'$, напротив, параметр упругой анизотропии перед M_s начинает возрастать.

Таким образом, новый вид предмартенситной нестабильности, обнаруженный в B2 соединениях на основе титана и заключающийся в одновременном размягчении всех как продольных и сдвиговых модулей упругости, на самом деле представляет не один, а несколько подвидов, характеризующихся различным поведением параметра анизотропии кристаллической решетки сплавов накануне цепочек мартенситных превращений.

Рис. 1.13. Температурные зависимости коэффициента упругой анизотропии $A = c_{44} / C'$ монокристаллов $Ti_{50}Ni_{50-x}Fe_x$, $Ti_{49}Ni_{51}$ и $Ti_{50}Ni_{38}Cu_{10}Fe_2$ [30].

Установленные закономерности изменения c_{44} и C' при легировании сплавов на основе никелида титана медью свидетельствуют о начале формирования упругого состояния В2 решетки, свойственного зинеровскому типу неустойчивости решетки, когда существует одна ($\{110\} \langle 1\bar{1}0 \rangle$) мягкая система сдвига, контролируемая одним модулем C' , а другие каналы превращения подавлены.

Аномальное поведение упругих свойств $TiNi$ - $TiFe$ и их эволюция с изменением состава соединения позволяют понять механизм структурных фазовых переходов и особых свойств сплавов на основе никелида титана. Обнаруженное размягчение В2-решетки при охлаждении прямо свидетельствует о снижении её устойчивости к тем или иным деформациям, формирующих соответствующие каналы образования сначала промежуточных систем сдвига, а затем и мартенситные фазы.

Предпереходные изменения структуры. Теоретические расчеты [3], анализ картин микродифракции электронов и дифракции рентгеновских лучей на массивных кристаллах (лауэграмм) [7] показали, что в условиях одновременного размягчения C' и c_{44} до критических, но ненулевых значений, В2-структура становится неустойчивой к смещениям атомов по типу статических плоских волн вида $1/3\langle 112 \rangle \langle 111 \rangle$, $1/3\langle 110 \rangle \langle 110 \rangle$, $1/2\langle 110 \rangle \langle 110 \rangle$ и некоторых других, которые формируют два типа структурного предпереходного состояния спла-

вов: 1) первоначально ближний порядок смещений атомов (БПС), 2) несообразные промежуточные структуры сдвига (ПСС) и только затем конечные мартенситные R и B19'-фазы.

Возвращаясь к установленному поведению упругих свойств, оно является необычным даже для сплавов, испытывающих мартенситные превращения. Обычно в предмартенситном состоянии наблюдается размягчение только модуля сдвига C' и соответственно рост упругой анизотропии сплава до аномально больших значений A порядка $10-10^2$. В результате размягчения единственной системы сдвига $\{110\}\langle 110\rangle$ “вскрывается” один канал мартенситного превращения B2-B19. В сплавах на основе никелида титана наряду с этим мартенситным переходом (на стадии ПСС ему соответствуют диффузные экстрарефлексы $1/2 \langle 110\rangle^*$ обратной решетки) реализуется другой B2-R, для которого необходимы дополнительные смещения атомов в другой системе $\{112\}\langle 111\rangle$ и размягчение c_{44} (первоначально диффузное рассеяние, а затем и экстрарефлексы $1/3 \langle 110\rangle^*$ и $1/3 \langle 112\rangle^*$) (рис. 1.14). Экстрарефлексы типа “ $1/3$ ” несколько смещены к ближайшим брэгговским B2 рефлексам ($\sim$ на 0,45% от положений $1/3\langle 110\rangle^*$ и на 1,2% от положений типа $1/3 \langle 112\rangle^*$).

Тщательный анализ картин микродифракции позволил выявить следующую особенность. В двойном сплаве $\text{Ti}_{49}\text{Ni}_{51}$ наряду со сплошным диффузным рассеянием (рис. 1.14, *а*), тяжами, проходящими через структурные отражения (рис. 1.14, *б, в*), ярко выраженными диффузными экстрарефлексами типа “ $\sim 1/3$ ” (рис. 1.14, *д, е*) наблюдаются менее выраженные, но достаточно четкие сателлиты типа “ $\sim 1/2$ ” (рис. 1.14, *з*). В сплаве $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{48}\text{Fe}_2$ обнаружены только диффузные экстрарефлексы типа “ $\sim 1/3$ ”. То есть легирование никелида титана железом, по-видимому, сильнее стабилизирует исходную структуру к смещениям атомов, приводящим к сателлитам типа “ $\sim 1/2$ ” и формирующим мартенсит B19, нежели к смещениям атомов, вызывающим сателлиты “ $\sim 1/3$ ” и образование R мартенсита (рис. 1.14, *ж, к*).

Другими словами при легировании TiNi железом вместо никеля более сильная стабилизация структуры ко второму мартенситному превращению B2-B19 проявляется уже на стадии предпереходных состояний, что находится в полном соответствии с диаграммой мартенситных превращений (рис. 1.8), а также с результатами измерений упругих постоянных решетки в монокристаллах TiNi-TiFe , где было установлено, что при переходе от TiNi к TiFe постоянная C' растет интенсивнее, чем c_{44} , и соответственно коэффициент упругой анизотропии $A = c_{44} / C'$ уменьшается.

Рис. 1.14. Электронно-графические и рентгенографические эффекты диффузного рассеяния сплавах на основе никелида титана: сплошное, тяжи, диффузные пятна и сателлиты вблизи рефлексов и между ними (микродифрактограммы *а-е*, лауэграмма *з*) и твидовый дифракционный контраст (электронно-микроскопические изображения *и-м*).

При увеличении содержания железа и дальнейшей стабилизации структуры к мартенситным превращениям предпереходные дифракционные эффекты ослабевают, а затем исчезают полностью.

Отметим, что при легировании никелида титана медью ($\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{40}\text{Cu}_{10}$ и $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{35}\text{Cu}_{15}$) наблюдается другая ситуация: ослабевают и затем исчезают полностью смещения атомов, ответственные за экстрарефлексы “1/3”. При концентрации меди свыше 15 ат.% на картинах микродифракции сохраняются только экстрарефлексы типа “1/2”, генетически связанные с образованием орторомбического мартенсита B19. В целом картины диффузного рассеяния несколько сложнее, чем представленные схемы, что обусловлено сложной геометрией диффузного рассеяния вблизи и между узлов обратной решетки.

Важными для понимания картины структурных изменений в предпереходном состоянии B2 соединений титана являются светло- и темнопольные (в областях диффузного рассеяния) электронно-микроскопические наблюдения дифракционного контраста. В сплавах на стадии “сплошных тяжей” на светловольных изображениях, особенно вблизи контуров экстинкции, наблюдается контраст в виде ряби или твида (рис. 1.14, *и, л, м*), одновременно на темновольных изображениях, полученных в тяжах по $\langle 110 \rangle^*$ и $\langle 112 \rangle^*$ видны локальные “светящиеся” области размером ≤ 3 нм. С понижением температуры или увеличением концентрации никеля, когда реализуется следующая “сателлитная” стадия структурных изменений внутри B2 фазы (внутрифазовые изменения), интенсивность контраста возрастает, а полосчатость усиливается. При этом микродомены увеличиваются в размерах, достигая вблизи T_R в сплавах системы $\text{Ti}(\text{Ni}, \text{Fe})$ 10-30 нм и 5-10 нм вблизи M_S в сплавах $\text{Ti}(\text{Ni}, \text{Cu})$, о чем свидетельствуют темновольные изображения в экстрарефлексах типа “1/3” и “1/2”. Отметим, что в зависимости от действующего отражения контраст может иметь вид перекрестных или однонаправленных полос, в последнем случае происходит погасание соответствующих полос контраста. Таким образом, результаты электронно-микроскопического исследования структуры подтверждают наличие коротковолновых атомных смещений и предмартенситное размягчение кристаллической решетки сплавов накануне превращений.

Для получения более детальной информации о диффузном рассеянии и особенностях тонкой структуры предпереходных состояний, а также исключения артефактов тонких фольг впервые были выполнены прямые эксперименты по наблюдению диффузного рассеяния рентгеновских лучей на монокристаллах B2 соединений титана различных ориентаций, состава и стабильности [8, 31]. Это позволило построить полную картину распределения областей диффузного рассеяния в пространстве обратной решетки, определить его природу и эволюцию при изменении состава сплавов.

a)

б)

в)

г)

д)

е)

Рис. 1.15. Диффузное рассеяние рентгеновских лучей монокристаллами В2-соединений титана при 293 К. Плоскость кристаллов, перпендикулярная пучку (001): *a-в, д*; (110): *г*; (111): *е*. Сплавы: $\text{Ti}_{50}\text{Fe}_{50}$ (*a*), $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{40}\text{Fe}_{10}$ (*б*), $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{45}\text{Fe}_5$ (*в*), $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{48}\text{Fe}_2$ (*г*), $\text{Ti}_{49}\text{Ni}_{51}$ (*д, е*) [8].

На рентгенограммах монокристаллов наряду с определенными брэгговскими отражениями наблюдались области диффузного рассеяния, образующие узоры различной геометрии (рис. 1.15, 1.16). В стабильном В2-соединении TiFe были видны весьма слабые пятна и полосы, которые, как показали расчеты, обусловлены тяжами преимущественно в направлениях $\langle 110 \rangle$ и $\langle 100 \rangle$ обратной решетки, не проходящими через её начало (рис. 1.15, *a*). При увеличении содержания никеля в В2-сплавах и, следовательно, уменьшении их стабильности интенсивность областей диффузного рассеяния возрастает, и геометрический узор их расположения в обратном пространстве усложняется. Как следует из проведенного расчета, сплошные диффузные дуги на лауэграммах, являющиеся коническими сечениями в виде пересекающихся гипербол, представляют собой гномостереографические проекции окружностей, получаемых пересечением сферы Эвальда плоскими областями диффузного рассеяния по $\{111\}^*$, не проходящими через начало обратной решетки. Отметим, что на микродифрактограммах (рис. 14) сферы Эвальда за счет гораздо меньшей длины волны электронов вырождаются в плоскости, а гиперболы соответственно в прямые линии (рис. 1.14, *a-ж*).

Для сплава $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{40}\text{Fe}_{10}$ в плоских диффузных слоях по $\{111\}^*$ более интенсивны тяжи по двум вариантам направлений $\langle 110 \rangle^*$ и $\langle 112 \rangle^*$ (рис. 1.15, *б*). Диффузные тяжи по $\langle 110 \rangle^*$ доминируют на лауэграммах кристаллов, ориентированных плоскостью (001) перпендикулярно пучку рентгеновского излучения. Тяжи по $\langle 112 \rangle^*$ идентифицируются на лауэграммах кристаллов, ориентированных плоскостью (110) перпендикулярно рентгеновским лучам.

На лауэграммах сплавов $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{45}\text{Fe}_5$, $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{48}\text{Fe}_2$ и $\text{Ti}_{49}\text{Ni}_{51}$ (рис. 1.15, *в-е*, 1.16) отмечается не только усиление эффектов диффузного рассеяния. Их важная черта – прогрессирующая с увеличением содержания никеля в сплаве дискретность тяжей по $\langle 110 \rangle^*$ и $\langle 112 \rangle^*$, на которых начинают наблюдаться диффузные и несколько смещенные (в сторону ближайших брэгговских отражений) максимумы в положениях, близких к “1/3”. В сплавах двойном и с 2% Fe становятся видны и более слабые диффузные сателлиты в положениях, близких к $\frac{1}{2}\langle 110 \rangle^*$. Кроме того, вблизи узлов обратной решетки интенсивность рассеяний заметно выше и наряду с описанными областями диффузного рассеяния в виде слое по $\{111\}^*$ и усилениями по $\langle 110 \rangle^*$ и $\langle 112 \rangle^*$ между ними отмечаются области диффузного рассеяния в направлениях типа $\langle 100 \rangle^*$.

Закономерности диффузного рассеяния рентгеновских лучей в объемных монокристаллах находятся в полном соответствии с закономерностями диффузного рассеяния электронов в тонких фольгах. При этом наблюдается не

только качественное согласование картин дифракции, но и достаточно тонких деталей дифракционных эффектов, касающихся как диффузного рассеяния вблизи основных брэгговских отражений, так и между ними.

Рис. 1.16. Рентгенограмма монокристаллов $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{48}\text{Fe}_2$, ось зоны $\langle 110 \rangle$, монохроматическое излучение Mo K α . Наклон рентгеновского пучка к оси зоны 3-5°.

Установленные закономерности качественного изменения упругих свойств В2 решетки при переходе от устойчивых соединений на основе TiFe (с “жесткой” решеткой) и нестабильным соединениям на основе TiNi (с “мягкой” решеткой) должны сопровождаться изменениями сил межатомного взаимодействия и атомно-кристаллической структуры сплавов.

Рентгеновские дифрактометрические исследования поликристаллов показали следующее. В сплава с содержанием железа свыше 10% температурный ход интенсивностей брэгговских отражений, интегральной $I_{\text{инт}}$ и максимальной $I_{\text{макс}}$ имеет обычную (линейную в логарифмических координатах) зависимость:

с охлаждением интенсивность селективных рефлексов увеличивается, отражая уменьшение амплитуд колебаний атомов. При охлаждении сплавов с меньшей концентрацией железа ниже определенных температур наблюдается первоначально отклонение интенсивности от линейной зависимости, а затем и аномальное их поведение ($dI_{\text{инт}}/dT$, $dI_{\text{макс}}/dT > 0$) (рис. 1.17. *а, б*, кривые 1-4). В сплавах, испытывающих мартенситные превращения, $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{45}\text{Fe}_5$, $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{45}\text{Fe}_2$ и $\text{Ti}_{49}\text{Ni}_{51}$ по сравнению $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{40}\text{Fe}_{10}$, где мартенситный переход не реализуется (рис. 1.17, *в*, кривая 1), при дальнейшем охлаждении падение интенсивности брэгговских максимумов сопровождается прогрессирующим их уширением (рис. 1.17, *в*, кривые 2-4). Отметим, что более сильные изменения интенсивности испытывают рефлексы с большей суммой индексов. При циклировании температуры в предмартенситном интервале изменения $I_{\text{инт}}$ и $I_{\text{макс}}$ полностью обратимы.

Полученные данные позволяют говорить о двух этапах в непрерывно нарастающих внутри В2 фазы предпереходных структурных изменениях. Первый сопровождается только аномальным уменьшением интенсивности брэгговских отражений без их уширения; на втором этапе, на фоне дальнейшего уменьшения $I_{\text{инт}}$ и особенно $I_{\text{макс}}$ становится заметным и растет уширение рентгеновских линий. Физическая природа этих аномалий, очевидно, заключается в проявлении значительных смещений атомов исходной В2 решетки в предмартенситном интервале, как коротко- так и длинноволновых. При этом согласно данным по уширению рентгеновских линий длинноволновые смещения атомов становятся особенно заметными перед мартенситным превращением.

Используя данные по изменению интенсивности рентгеновских дифракционных максимумов и упругих постоянных c_{ij} монокристаллов, были определены температурные зависимости среднеквадратичных величин амплитуд динамических $\langle u^2 \rangle_{\text{дин}}$ (рис. 1.18, *б*), относительного изменения амплитуд статистических $\langle u^2 \rangle_{\text{стат}}$ (рис. 1.19) смещений атомов, а также дебаевская характеристическая температура (рис. 1.18, *а*) в устойчивой и нестабильной к одному $\text{В2} \rightarrow \text{R}$ и двум $\text{В2} \rightarrow \text{R} \rightarrow \text{В19}'$ мартенситным превращениям решетке. Из рис. 1.17, *а*, кривые 2-5, видно, что “размягчение” модулей упругости в сплавах с увеличением содержания никеля приводит к снижению температуры Дебая при охлаждении, что свидетельствует о закономерном ослаблении сил межатомного взаимодействия по мере приближения в точку перехода как при изменении состава сплавов, так и температуры.

Видно также (рис. 1.18. б, кривые 2-5), что ниже определенных температур наблюдается отклонение значений $\langle u^2 \rangle_{\text{дин}}$ от дебаевской зависимости, рассчитанной в предположении неизменности спектра колебаний решетки и, соответственно, θ в сторону больших значений, что указывает на увеличение амплитуд колебаний атомов в сплаве. Величина отклонения $\sqrt{\langle u^2 \rangle_{\text{дин}}}$ в точке превращения составляет приблизительно 0,19 Å в $\text{Ti}_{49}\text{Ni}_{51}$, 0,18 Å в $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{48}\text{Fe}_2$ и 0,15 Å в $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{45}\text{Fe}_5$, что неплохо согласуется с данными [28], полученными методом упругого рассеяния нейтронов в экваторном TiNi . Одновременно с нарастанием динамических атомных смещений появляются статические смещения атомов, которые усиливаются и к моменту перехода достигают максимальных значений (рис. 1.19, кривые 2-4).

Таким образом, используя данные по изменению интенсивности рентгеновских дифракционных максимумов и упругих постоянных монокристаллов были определены температурные зависимости среднеквадратичных величин амплитуд динамических $\langle u^2 \rangle_{\text{дин}}$, относительного изменения амплитуд статических $\langle u^2 \rangle_{\text{стат}}$ смещений атомов, а также дебаевская характеристическая температура θ . Расчеты показали, что ниже определенных температур наблюдается отклонение значений $\langle u^2 \rangle_{\text{дин}}$ от дебаевской зависимости в сторону больших значений, что указывает на увеличение амплитуд колебаний атомов. Одновременно с нарастанием динамических атомных смещений появляются статические смещения атомов, которые усиливаются и к моменту перехода достигают максимальных значений. Величина $\langle u^2 \rangle_{\text{дин}}$ удовлетворительно согласуется с численными значениями, полученными при тщательных рентгенографических исследованиях среднеквадратичных смещений атомов в B2 и R фазе монокристаллов никелида титана $\text{Ti-50,8 ат. \% Ni}$ ($\langle u^2 \rangle_{\text{Ni}} = 0,087 \pm 0,006 \text{ Å}^2$ и $\langle u^2 \rangle_{\text{Ti}} = 0,039 \pm 0,003 \text{ Å}^2$) [29]. Авторы использовали рентгеновское излучение K_{α} Mo и измерены интенсивность 15 структурных и 11 сверхструктурных отражений B2-фазы. Вычислили структурные факторы рассеяния для этих и определили температурную зависимость среднеквадратичных смещений в B2-фазе и в интервале B2-R превращения. Рассчитали среднеквадратичные смещения атомов в R-фазе. Определили температуру Дебая и выполнили разделение среднеквадратичных смещений атомов в B2-фазе на статические и динамические.

В устойчивом B2 соединении TiFe температура θ слабо зависит от температуры T , а $\langle u^2 \rangle_{\text{дин}}$ растут пропорционально температуре в полном соответствии с теорией гармонических колебаний в кристаллах.

Рис. 1.17. Температурная зависимость а) интегральной; б) максимальной интенсивности; в) уширения брэгговских отражений (110) сплавов $T_{50}\text{Ni}_{40}\text{Fe}_{10}$ (1), $T_{50}\text{Ni}_{45}\text{Fe}_5$ (2), $T_{50}\text{Ni}_{48}\text{Fe}_2$ (3) и $\text{Ti}_{49}\text{Ni}_{51}$ (4).

Температуру Дебая θ , отражающую силы связи в решетке, вычисляли, используя её зависимость от упругих постоянных c_{ij} по таблицам де Лоней [11], амплитуду динамических смещений атомов $\langle u^2 \rangle_{\text{дин}}$ рассчитывали по формуле из [12]:

$$\langle u^2 \rangle_{\text{дин}} = \frac{9\hbar^2}{\bar{m}k\theta} \left[\frac{T}{\theta} \Phi\left(\frac{T}{\theta}\right) + \frac{1}{4} \right], \quad (1.2)$$

где $\hbar$ – постоянная Планка, $\bar{m}$ – “средняя” масса атома сплава, k – постоянная Больцмана, Φ – функция Дебая, протабулированная там же в [12] с высокой степенью точности.

Рис. 1.18. Температурная зависимость: а) температуры Дебая θ ; б) амплитуды динамических атомных смещений в сплавах $T_{50}\text{Fe}_{50}$ (1), $T_{50}\text{Ni}_{40}\text{Fe}_{10}$ (2), $T_{50}\text{Ni}_{45}\text{Fe}_5$ (3), $T_{50}\text{Ni}_{48}\text{Fe}_2$ (4) и $\text{Ti}_{49}\text{Ni}_{51}$ (5).

Рис. 1.19. Зависимость величины среднеквадратичных статических атомных смещений в сплавах $T_{50}Ni_{40}Fe_{10}$ (1), $T_{50}Ni_{45}Fe_5$ (2), $T_{50}Ni_{48}Fe_2$ (3) и $Ti_{49}Ni_{51}$ (4). Для $T_{50}Ni_{40}Fe_{10}$ условно принято $T_R=77$ К.

Увеличение динамических атомных смещений, а вблизи мартенситного превращения и статическое искажение решетки, во-первых, свидетельствует о предмартенситной ее перестройке и, во-вторых, логически сопровождается появлением дополнительного закономерного диффузного рассеяния электронов и рентгеновских лучей, из анализа которого была получена информация об анизотропии этих смещений (рис. 1.14-1.16). Анализ полученных дифракционных данных совместно с результатами измерения упругих модулей и внутреннего трения позволяет не только определить полные спектры смещений атомов и их эволюцию в предмартенситной области состояний, но и построить физическую модель зарождения мартенситных фаз и развития мартенситных превращений в В2 соединениях на основе никелида титана.

Предмартенситное размягчение кристаллической решетки и приближение ее к изотропной является причиной не только структурных превращений, но и высокой пластичности никелида титана и сплавов на его основе. Поскольку пластической деформации подвергаются только сплавы $TiNi$ - $TiFe$ с содержанием железа менее 5 ат.%, по-видимому, “включение” обычного дислокационного скольжения, как и структурных превращений, происходит после размягчения решетки ниже критического уровня.

В заключении раздела авторы выражают благодарность проф. В.Г. Пушину (ИФМ УрО РАН им. М.Н. Михеева) за предоставленную возможность выполнения структурных исследований и ценную методическую помощь.

§2. Упругая анизотропия сплавов $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{50-x}\text{Fe}_x$ (упругие модули и коэффициент Пуассона)

Среди макроскопических характеристик твердых тел упругие свойства играют важнейшую роль в анализе потери устойчивости кристаллической решетки материалов к фазовым переходам. При переходах сдвигового типа, каковыми являются мартенситные превращения в металлах и сплавах, особое значение имеет исследование факторов анизотропии упругих параметров: модулей, постоянных, а также коэффициента Пуассона. Нами построены указательные поверхности модулей Юнга и сдвига кристаллов, а также коэффициента Пуассона и их центральные сечения. Трансформация поверхностей и их центральных сечений дана в контексте потери стабильности сплавов к мартенситным превращениям. Рассчитаны экстремальные значения коэффициента Пуассона кристаллов. Отмечена высокая степень корреляции между минимальным $\nu_{\min}$, максимальным $\nu_{\max}$ значениями коэффициента Пуассона и параметром анизотропии кубических кристаллов $A=c_{44}/C'=2c_{44}/(c_{11}-c_{12})$, а также между ними и составом монокристаллов сплавов $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{50-x}\text{Fe}_x$ – содержанием в них железа (x).

Модули упругости и параметры анизотропии. В данном разделе обсуждается анизотропия упругих свойств монокристаллов тройных и бинарных сплавов системы TiNi-TiFe , постепенно теряющих устойчивость сначала к одному B2-R, а затем и цепочке из двух мартенситных переходов B2-R-B19' (табл. 2.1).

Таблица 2.1

Химический состав исследованных сплавов

№ сплава	Состав, атомных % (остальное Ti)		Мартенситные превращения	Сверхэластичность и эффект памяти формы
	Ni	Fe		
1	-	50		
2	25	25	нет (B2)	нет
3	40	10		
4	45	5	B2-R	Малая величина деформации решётки и небольшие по размеру (1-2%), неупругие эффекты
5	48	2	B2-R-B19'	Результирующая обратимая деформация ε_M до 11-12%, высокая сверхэластичность
6	50,8	-		

Интерметаллические соединения TiNi-TiFe испытывают большую часть спектра полиморфных фазовых превращений в B2 (CsCl) AB соединениях на основе титана мартенситного типа, обеспечивающих им проявление уникальных эффектов памяти формы и сверхэластичности и их применение в технике и медицине. По составу исследованные монокристаллы сплавов включали, таким образом, сверхэластичные сплавы с памятью формы на основе никелида титана TiNi, а также группу сплавов, примыкающих по составу к TiNi. В тройных сплавах $Ti_{50}Ni_{50-x}Fe_x$ замещение атомов никеля на атомы железа, как известно, стабилизирует исходную B2 структуру к мартенситным превращениям.

Упругие постоянные (в ГПа) и коэффициенты податливости (в ГПа⁻¹) сплавов накануне превращений представлены в табл. 2.2.

Таблица 2.2

Упругие постоянные и коэффициенты податливости сплавов

Сплав	c_{11}	c_{12}	c_{44}	C'	S_{11}	S_{12}	S_{44}
Ti ₄₉ Ni ₅₁	164,5	133,5	33	15,5	0,022278	-0,00998	0,030303
Ti ₅₀ Ni ₄₈ Fe ₂	162,5	128,1	34	17,2	0,020176	-0,00889	0,029412
Ti ₅₀ Ni ₄₅ Fe ₅	180	136,4	37,5	21,8	0,016027	-0,00691	0,026667
Ti ₅₀ Ni ₄₀ Fe ₁₀	187,5	145,4	42,9	21,05	0,016532	-0,00722	0,02331
Ti ₅₀ Ni ₂₅ Fe ₂₅	215	107	59,4	54	0,00695	-0,00231	0,016835
Ti ₅₀ Fe ₅₀	309	104	69	102,5	0,003897	-0,00098	0,014493

Знание упругих постоянных решетки кристаллов сплавов и коэффициентов податливости позволяет рассчитать экстремальные значения упругих модулей, построить наглядные центральные сечения указательных поверхностей модуля Юнга, сдвига и коэффициента Пуассона (рис. 2.3, 2.9, 2.10), а также сами поверхности (рис. 2.4-2.8).

Упругие свойства кристаллов полностью нельзя представить одной поверхностью. Тем не менее, практически полезна поверхность, изображающая изменение модуля Юнга $E = (s'_{11})^{-1} = s_{11} - 2\Delta P(\mathbf{n})$, где $P(\mathbf{n}) = n_1^2 n_2^2 + n_1^2 n_3^2 + n_2^2 n_3^2$, с направлением растяжения-сжатия в пространстве. В этом случае указательная поверхность дает полное представление об анизотропии модуля нормальной упругости Юнга. Модуль сдвига в кубических кристаллах выражается через сдвиговые постоянные c_{44} и C' или коэффициенты податливости: $G(\mathbf{n}, \mathbf{m}) = 1/(s_{44} + 2(s_{11} - s_{12} - 0,5s_{44})N(\mathbf{n}, \mathbf{m}))$, где $N(\mathbf{n}, \mathbf{m}) = 2(n_1^2 m_1^2 + n_2^2 m_2^2 + n_3^2 m_3^2)$, $\mathbf{n}$ – единичный вектор, нормальный поверхности сдвига, $\mathbf{m}$ – единичный вектор в

направлении сдвига. При построении указательной поверхности коэффициента Пуассона $\mu(\mathbf{n}, \mathbf{m})$ можно зафиксировать положение оси растяжения-сжатия, изменяя направление поперечной деформации, или наоборот.

Как видно из рисунков уровень упругих свойств TiNi-TiFe крайних сплавов системы кардинально отличается друг от друга. Это же справедливо и для типа анизотропии интерметаллидов. Монокристаллические В2 соединения далекие по составу от сплавов с мартенситными превращениями характеризуются большими по величине упругими модулями Юнга и сдвига, параметр анизотропии Δ кристаллов TiFe меньше нуля. По мере приближения по концентрации к точкам фазовых переходов наблюдается размягчение кристаллической решетки кристаллов Ti(Ni, Fe) и TiNi, а знак параметра анизотропии уже у TiNi-25%Ni сменяется на положительный.

Таблица 2.3

Характеристики анизотропии: коэффициент А, фактор А', параметр анизотропии $\Delta = s_{11} - s_{12} - 0,5s_{44}$ и экстремальные значения модуля Юнга Е

Сплав	$A = 2 \frac{s_{11} - s_{12}}{s_{44}}$	$A' = \Delta / s_{11}$	$\Delta, \text{ТПа}^{-1}$	$E_{100}, \text{ГПа}$	$E_{110}, \text{ГПа}$	$E_{111}, \text{ГПа}$	$E_{\max} / E_{\min}$
Ti ₄₉ Ni ₅₁	2.13	0.77	17.1	44.9	72.9	92.1	2.05
Ti ₅₀ Ni ₄₈ Fe ₂	1.98	0.71	14.4	49.6	77.0	94.4	1.90
Ti ₅₀ Ni ₄₅ Fe ₅	1.72	0.60	6.60	62.4	89.0	104	1.67
Ti ₅₀ Ni ₄₀ Fe ₁₀	2.04	0.73	12.1	60.5	95.3	118	1.95
Ti ₅₀ Ni ₂₅ Fe ₂₅	1.10	0.12	0.83	144	153	156	1.08
Ti ₅₀ Fe ₅₀	0.67	-0.60	-2.35	256	197	183	1.40

Таблица 2.4

Экстремальные значения модуля сдвига G и их отношение

Сплав	$(2(s_{11} - s_{12}))^{-1}, \text{ГПа}$	$s_{44}^{-1}, \text{ГПа}$	$G_{\max} / G_{\min}$
Ti ₄₉ Ni ₅₁	15.5	33.0	2.13
Ti ₅₀ Ni ₄₈ Fe ₂	17.2	34.0	1.98
Ti ₅₀ Ni ₄₅ Fe ₅	21.8	37.5	1.72
Ti ₅₀ Ni ₄₀ Fe ₁₀	21.05	42.9	2.04
Ti ₅₀ Ni ₂₅ Fe ₂₅	54.0	59.4	1.10
Ti ₅₀ Fe ₅₀	102.5	69.0	1.49

Отметим, какая из двух экстремальных величин модуля Юнга являлась максимальной, а какая минимальной, зависит от знака и величины параметра анизотропии Δ :

$$E_{100} = \frac{1}{s_{11}}, \quad E_{110} = \frac{1}{s_{11} - \Delta / 2}, \quad E_{111} = \frac{1}{s_{11} - 2\Delta / 3}. \quad (2.1)$$

По этой же причине для $\text{Ti}_{50}\text{Fe}_{50}$ правые части формул для расчета $G_{\min}$ и $G_{\max}$ необходимо поменять местами.

Рис. 2.1. Экстремальные значения модуля Юнга E в системе сплавов $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{50-x}\text{Fe}_x$ в зависимости от концентрации железа (x).

Рис. 2.2. Концентрационная зависимость параметров $C'(1)$, c_{44} (2) и A (3) сплавов системы $\text{Ti}_{0.5}\text{Ni}_{0.5-x}\text{Fe}_x$.

Рис. 2.3. Центральные сечения указательных поверхностей модуля Юнга E (100) и сдвига G_{110} исследованных монокристаллов (ГПа) TiNi-TiFe.

Рис. 2.4. Поверхности модуля Юнга E и сдвига TiFe (а) и TiNi (б) (система компьютерной алгебры Mathcad).

Из таблицы 2.3 видно для всех сплавов, кроме $\text{Ti}_{50}\text{Fe}_{50}$, модули Юнга вдоль высокосимметричных направлений подчиняются неравенству $E_{100} < E_{110} < E_{111}$. У $\text{Ti}_{50}\text{Fe}_{50}$ $E_{100} > E_{110} > E_{111}$ (отрицательная анизотропия). Кроме того параметр анизотропии Δ для $\text{Ti}_{50}\text{Fe}_{50}$ по знаку противоположен соответствующему параметру для монокристаллов остальных сплавов, что полностью соответствует графикам на рис. 2.1-2.10 и также свидетельствует об отрицательной упругой анизотропии кристаллической структуры сплава Ti-50% Fe. Кристаллическая решетка в этом случае более податлива к сдвигу в базовой плоскости $\{100\}$, чем к “зинеровскому” сдвигу $\{110\} \langle 110 \rangle$, играю-

щему большую роль при мартенситной перестройке решетки в сплавах на основе никелида титана.

Рис. 2.5. Модуль Юнга кристаллов TiNi. Изображение получено с помощью специального программного пакета.

Рис. 2.6. Модуль Юнга кристаллов TiNi. Изображение получено с помощью специального программного пакета.

Рис. 2.7. 3D графики модуля Юнга E , сдвига G и коэффициента Пуассона μ TiNi и TiFe в проекции I .

Кроме того, для визуализации матрицы упругих постоянных материалов нами был использован графический компьютерный пакет [9] “ELATE: Elastic tensor analysis” (рис. 2.7-2.9).

В данном пакете условно поверхность, представляющая $g(\varphi, \theta) = \max_{\psi} X(\varphi, \theta, \psi)$, где $X = G, \mu$, отображается полупрозрачным голубым

Рис. 2.8. 3D графики модуля Юнга E , сдвига G и коэффициента Пуассона μ TiNi и TiFe в проекции 2.

цветом, тогда как для $f(\varphi, \theta) = \min_{\psi} X(\varphi, \theta, \psi)$ применяется зеленый (для положительных) и красный (для отрицательных значений μ) цвет.

Вид диаграмм и данные графиков находятся в полном соответствии с предыдущими выводами о принципиальных различиях, установленными в уровне и характере упругих свойств кристаллической решетки B2 соединений TiNi и TiFe.

Рис. 2.9. 2D графики модуля Юнга E , сдвига G и коэффициента Пуассона μ TiNi и TiFe в плоскости xy .

В рамках пакета были вычислены собственные значения матрицы c_{ij} (ГПа):

Таблица 2.5

Собственные значения матрицы c_{ij}

Сплав	λ_1	λ_2	λ_3	λ_4	λ_5	λ_6
Ti ₄₉ Ni ₅₁	31	31	33	33	33	431.5
Ti ₅₀ Fe ₅₀	69	69	69	205	205	517

Кратность собственных значений квадратных матриц сплавов составила 3, 2 и 1, соответственно.

Рис. 2.10. Наглядное представление различий в уровне (один масштаб кривых) и типе анизотропии упругих свойств TiNi (—) и TiFe (---).

Коэффициент Пуассона. Коэффициент Пуассона (μ или ν) является весьма информативной характеристикой при анализе деформационного поведения твердых тел. Он называется также коэффициентом поперечной деформации и изначально определяется как отношение поперечной деформации к продольной, взятое с обратным знаком: $-\frac{\varepsilon_{\perp}}{\varepsilon_{\parallel}}$. Кроме того, коэффициент Пуассона ха-

рактеризует приращение объема тела при одноосной деформации ε_x :

$$\frac{\Delta V}{V} = \varepsilon_x (1 - 2\mu). \text{ Его можно также найти по формуле: } \mu = \frac{1}{2} \cdot \frac{3K - 2G}{3K + G}, \text{ где моду-}$$

ли всестороннего сжатия (K) и сдвига (G) всегда положительны, откуда следует, что коэффициент Пуассона может изменяться в пределах $-1 < \mu < 1/2$, определяемых состояниями, когда тело не сопротивляется сжатию ($K=0$) и не сопротивляется сдвигу ($G=0$), соответственно. Для реально упругих тел, увеличивающих свой объем при растяжении и уменьшающих при сжатии, величина μ может лежать только в пределах от 0 до 0,5, то есть справедливо неравенство $0 < \mu < 1/2$ [2]. Практически для большинства материалов коэффициент Пуассона находится еще в более узком интервале: от 0,2 до 0,4 [5].

Однако по современным представлениям диапазон возможных значений коэффициента Пуассона существенно расширен за оба предела: может быть и отрицательным ($\mu < 0$) – ауксетики и больше 0,5. Около 67% кубических кристаллов из таблицы Менделеева имеют отрицательный коэффициент Пуассона.

Существование отрицательных значений коэффициента Пуассона означает, что при растяжении поперечные размеры объекта могли бы увеличиваться. Это возможно при наличии физико-химических изменений в процессе деформации тела. Как уже отмечалось, материалы, у которых коэффициент Пуассона меньше нуля называют ауксетиками. При этом рядом авторов установлено, что отрицательные значения коэффициента Пуассона характерны для кристаллов, обладающих большим фактором анизотропии. Весьма актуальными является анализ механизмов, приводящих к отрицательным значениям μ в твердых телах для дальнейшего использования ауксетиков в различных областях техники. Одной из актуальных задач современного материаловедения является создание принципиально новых материалов, способных проявлять программируемые, существенно нелинейные деформационные свойства. Также получены соотношения, связывающие коэффициент Пуассона и коэффициент Грюнайзена γ металлов, которому отводится важная роль в изучении изменения линейных и объемных размеров тел при деформации [1]. В [4] показано, что функция коэффициента Пуассона для металлов выражается через физические величины, связанные с тепловыми колебаниями атомов в решетке и с температурой Дебая θ : $1 - 2\mu = E\alpha V / \gamma c_V$, где α – коэффициент теплового расширения, c_V – теплоемкость при постоянном объеме V . Анализ, выполненный этими авторами, позволил им утверждать, что коэффициент Пуассона, хотя меняется в небольших пределах, относится к структурно-чувствительным свойствам твердых тел, зависящим от их атомного строения и динамики решетки.

Рис. 2.11. Верхняя часть диаграммы $A' - \nu_0$. Здесь $\nu_0 = \nu_{[100, 001]}$ – коэффициент Пуассона. По утверждению авторов [3] многие из кристаллов, представленные здесь являются материалами с эффектом памяти формы, обусловленным мартенситным превращением кристаллической решетки (сплавы такого типа наблюдаются для систем Ni-Al, Cu-Zn, Cu-Zn-Ni, Cu-Zn-Al).

В [3] рассмотрена задача определения экстремумов коэффициента Пуассона на кубических кристаллах и получены аналитические выражения для расчета величин экстремальных значений. Из полученного решения следует, что помимо экстремальных значений при стандартных ориентациях экстремальные значения коэффициента Пуассона могут также наблюдаться при специальных ориентациях, отклоненных от стандартных. С использованием полученных аналитических зависимостей были рассчитаны экстремальные значения коэффициента Пуассона для большого числа известных кубических кристаллов. Показано, что экстремально высокие значения коэффициента Пуассона свойственны метастабильным кристаллам, таким как кристаллы с эффектом памяти формы, обусловленным мартенситным превращением кристаллической решетки (рис. 2.11).

В нашем исследовании значения коэффициента Пуассона вдоль симметричных направлений (табл. 2.6) определялись упругими константами кристалла по формулам

$$\mu_{100} = -\frac{s_{12}}{s_{11}}, \mu_{110,001} = -\frac{s_{12}}{s_{11} - 0,5\Delta}, \mu_{110,1\bar{1}0} = -\frac{s_{12} + 0,5\Delta}{s_{11} - 0,5\Delta}, \mu_{111} = -\frac{3s_{12} + \Delta}{3s_{11} - 2\Delta}. \quad (2.2)$$

При этом экстремальные значения коэффициента Пуассона могут быть рассчитаны по известным [7] формулам для кубических кристаллов (для $\Delta > 0$):

$$\begin{aligned} \mu_{\max} &= \mu([110], [001]) = \frac{4c_{12}c_{44}}{2c_{11}c_{44} + (c_{11} - c_{12})(c_{11} + 2c_{12})} \\ \mu_{\min} &= \mu([110], [1\bar{1}0]) = -\frac{2c_{11}c_{44} - (c_{11} - c_{12})(c_{11} + 2c_{12})}{2c_{11}c_{44} + (c_{11} - c_{12})(c_{11} + 2c_{12})} \end{aligned} \quad (2.3)$$

В случае $A < 1$ или $A', \Lambda < 0$ (как у $\text{Ti}_{50}\text{Fe}_{50}$) правые части формул (2.3) нужно поменять местами.

Таблица 2.6

Изменчивость коэффициента Пуассона сплавов TiNi-TiFe

Сплав	$\mu_{\min}$	$\mu_{\max}$	$\mu_{100} = \mu_0$	$\mu_{110,001}$	$\mu_{110,1\bar{1}0}$	μ_{111}	$\langle \mu \rangle$
Ti ₄₉ Ni ₅₁	0.10	0.73	0.45	0.73	0.10	0.40	0.42
Ti ₅₀ Ni ₄₈ Fe ₂	0.13	0.69	0.44	0.69	0.13	0.39	0.42
Ti ₅₀ Ni ₄₅ Fe ₅	0.19	0.61	0.43	0.61	0.19	0.38	0.41
Ti ₅₀ Ni ₄₀ Fe ₁₀	0.11	0.69	0.44	0.69	0.11	0.37	0.41
Ti ₅₀ Ni ₂₅ Fe ₂₅	0.29	0.35	0.33	0.35	0.29	0.32	0.32
Ti ₅₀ Fe ₅₀	0.20	0.43	0.26	0.20	0.43	0.33	0.30

Как видно экстремальные значения μ достигаются для направлений, когда растяжение ориентировано вдоль направлений $\langle 110 \rangle$, т.е. диагоналей грани куба. Средний коэффициент Пуассона в табл. 2.5 рассчитывали как

$$\langle \mu \rangle = \frac{1}{2\pi} \int_0^\pi d\varphi \int_0^\pi \sin \theta \mu(\varphi, \theta) d\theta, \quad (2.4)$$

где $\mu(\varphi, \theta)$ – коэффициент Пуассона, усредненный по поперечным направлениям (как функция от 2-х углов) [8]:

$$\mu(\varphi, \theta) = -\frac{Ar_{12} + B(r_{44} - 2)}{16[C + D(2r_{12} + r_{44})]}, \quad A = 2(53 + 4\cos 2\theta + 7\cos 4\theta + 8\cos 4\varphi \sin^4 \theta),$$

$$B = -11 + 4\cos 2\theta + 7\cos 4\theta + 8\cos 4\varphi \sin^4 \theta, C = 9\cos^4 \theta + 6\sin^4 \theta +$$

$$+ 2\cos 4\varphi \sin^4 \theta, D = 2(\sin^2 2\theta + \sin^4 \theta \sin^2 2\varphi), r_{12} = \frac{s_{12}}{s_{11}}, r_{44} = \frac{s_{44}}{s_{11}}. \quad (2.5)$$

Там же в [8] подробно разъяснены обозначения углов Эйлера φ и θ .

Как видно, коэффициент Пуассона никелида титана рассчитанный по данным, полученных на монокристаллах, выше, чем табличные значения для поликристаллического TiNi (0,32-0,33), которые можно встретить в литературе, например в [6]. Возможно это связано с весьма большими различиями в значениях $\mu_{\min}$ и $\mu_{\max}$ и в связи с этим большой погрешностью усреднения.

Что касается TiFe экстремальные значения μ из табл. 2.6 весьма близки к литературным данным, например размещенным на <http://progs.coudert.name/elate/mp?query=mp-305>: 0,13 ($\mu_{\min}$) и 0,49 ($\mu_{\max}$), соответственно. Среднее значение коэффициента Пуассона TiFe также очень близко и к данным, полученным с помощью известных методов усреднения: $\mu(\text{Voight})=0,28$; $\mu(\text{Reuss})=0,30$; $\mu(\text{Hill})=0,29$ (там же).

Остановимся также на следующем моменте. Проанализируем знаки параметров s_{12} и Δ для исследованных кристаллов TiNi-TiFe (табл. 2.7).

Таблица 2.7

Исследование сплавов TiNi-TiFe на ауксетичность

Сплав	$s_{12}<0$	$\Delta>0$	Ауксетичность
Ti ₄₉ Ni ₅₁	+	+	Потенциально-частичные ауксетики
Ti ₅₀ Ni ₄₈ Fe ₂	+	+	
Ti ₅₀ Ni ₄₅ Fe ₅	+	+	
Ti ₅₀ Ni ₄₀ Fe ₁₀	+	+	
Ti ₅₀ Ni ₂₅ Fe ₂₅	+	+	
Ti ₅₀ Fe ₅₀	+	–	Неауксетик

Согласно [3] кристаллы, у которых $s_{12} < 0$ и $\Delta > 0$ ($\text{Ti}_{49}\text{Ni}_{51}$, $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{48}\text{Fe}_2$, $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{45}\text{Fe}_5$, $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{40}\text{Fe}_{10}$, $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{25}\text{Fe}_{25}$) являются частичными ауксетиками, т.е. их коэффициент Пуассона может принимать как положительные, так и отрицательные значения в зависимости от ориентации направления нагружения x и поперечной деформации y по отношению к кристаллографическим осям $\langle 100 \rangle$. Если $s_{12} < 0$ и $\Delta < 0$, т.е. знаки неравенства одинаковы, то кристалл всегда имеет положительные значения коэффициента Пуассона при любых ориентациях x , y ($\text{Ti}_{50}\text{Fe}_{50}$). Такие материалы называются неауксетиками. Следует заметить, что, как видно из табл. 2.6, все значения коэффициента Пуассона вдоль высокосимметричных направлений в кристаллической решетке TiNi-TiFe являются положительными независимо от степени ауксетичности.

Были получены срезы изоповерхностей коэффициентов Пуассона кристаллов TiNi и TiFe с принципиально различным содержанием железа, испытывающих и не испытывающих аллотропических превращений (рис. 2.12). Экстремумы коэффициента Пуассона в кубических кристаллах могут проявляться при растяжении в направлениях $[100]$, $[110]$ и $[111]$. Ориентационную зависимость можно строить только для случая $[110]$. В двух других случаях коэффициент Пуассона будет постоянной величиной: в 1-м случае $\nu_{21} = \nu_{31} = -s_{12} / s_{11}$, в последнем — $\nu_{21} = \nu_{31} = -(3s_{12} + \Delta) / (3s_{11} - 2\Delta)$. Сечения указательных поверхностей коэффициентов Пуассона интерметаллидов TiNi и TiFe имеют вид:

Рис. 2.12. Коэффициент Пуассона $\nu_{(110), [110]}$. Это означает, что растяжение происходит в направлении $[110]$, а поперечная деформация — в плоскости (110) . Черная кривая соответствует $\text{Ti}_{49}\text{Ni}_{51}$, красная пунктирная — $\text{Ti}_{50}\text{Fe}_{50}$. Кривые хорошо согласуются с табл. 2.6.

Аналогичный результат дает применение системы компьютерной алгебры Mathcad (рис. 2.13), где коэффициенты Пуассона (μ) вычислялись из соотношений:

$$\begin{aligned}\mu_{21} &= -(2s_{12} + \Delta \cos^2 \theta) / (2s_{11} - \Delta), \\ \mu_{31} &= -(2s_{12} + \Delta \sin^2 \theta) / (2s_{11} - \Delta)\end{aligned}\quad (2.6)$$

Рис. 2.13. Коэффициенты Пуассона μ_{21} и μ_{31} TiNi (а), TiFe (б) и μ_{31} TiNi и TiFe в сравнении (в). В правых верхних углах графиков представлены максимальные значения μ .

Если вернуться к формулам (2.5) и построить поверхности усредненных по всем поперечным направлениям коэффициентов Пуассона сплавов, то получим диаграммы на рис. 2.14. При этом рассчитанные по формулам

$$\mu(100) = -r_{12}, \quad \mu(111) = -\frac{1+2r_{12}-r_{44}/2}{1+2r_{12}+r_{44}}, \quad \mu(110) = -\frac{1+3r_{12}-r_{44}/2}{2+2r_{12}+r_{44}} \quad (2.7)$$

значения $\mu(100)$ и $\mu(111)$ в таблице 2.7 согласуются с расчётами соответствующих значений, представленными в табл. 2.6.

Таблица 2.8

Усредненный по всем поперечным направлениям коэффициент Пуассона TiNi и TiFe

	$\mu(100)$	$\mu(110)$	$\mu(111)$
TiNi	0,45	0,42	0,40
TiFe	0,26	0,31	0,33

Рис. 2.14. Диаграммы усредненного по поперечным направлениям коэффициента Пуассона TiNi и TiFe, построенные по формулам (2.5).

Представляет интерес следующее исследование, связанное с избирательной стабильностью сплавов системы TiNi-TiFe к фазовым переходам и мартенситным превращениям.

Отмечена высокая степень корреляции между минимальным $\mu_{\min}$, максимальным $\mu_{\max}$ значениями коэффициента Пуассона и параметром анизотропии кубических кристаллов $A=c_{44}/C'=2c_{44}/(c_{11}-c_{12})$ (0,99), а также между ними и составом монокристаллов сплавов $Ti_{50}Ni_{50-x}Fe_x$ (содержанием в них железа x) (Рис. 2.15). Кроме того предложена и построена диаграмма $A'-\mu_0$, где $A'=\Delta/s_{11}$ – фактор анизотропии, $\Delta=s_{11}-s_{12}-s_{44}/2$, $\mu_0=\mu_{100,001}=-s_{12}/s_{11}$, c_{ij} и s_{ij} – упругие постоянные и коэффициенты податливости решетки (рис. 2.16).

Показано, что по мере приближения сплавов по составу к сплавам с мартенситными превращениями экстремальные значения коэффициента Пуассона возрастают по абсолютной величине, а расчетные значения (A' , μ_0) ложатся в угол диаграммы ($A'=1$, $\mu_0=0,5$), что типично для сплавов с мартенситными превращениями и аллотропическими превращениями [3]. Т.о., положение точек (A' , μ_0) на соответствующей диаграмме может служить неким прогностическим фактором стабильности/ нестабильности сплавов к мартенситным превращениям (наравне с низкими значениями модулей упругости и особенностями фононного спектра).

Рис. 2.15. Экстремальные значения коэффициента Пуассона μ и коэффициент анизотропии A сплавов TiNi-TiFe.

Рис. 2.16. Графическая диаграмма A' - μ_0 (обозначения в тексте) сплавов TiNi-TiFe.

§3. Упругие постоянные третьего порядка TiNi-2%Fe

Впервые получены численные соотношения между упругими постоянными третьего порядка c_{ijk} кристаллов сплава TiNi с эффектом памяти формы. В сплавах на основе TiNi хорошо изучено, что высокотемпературная ОЦК В2-фаза, упорядоченная по типу CsCl, может подвергаться при понижении температуры мартенситным превращениям по двум каналам: $B2 \rightarrow B19'$ и $B2 \rightarrow R \rightarrow B19'$, в зависимости от состава и термомеханической обработки (ТМО). Здесь $B19'$ и R – моноклинная и ромбоэдрическая фазы, соответственно [4].

Сплавы с эффектом памяти формы нашли широкое применение в технике и медицине, например в качестве финальных соединений при сборке конструкций (втулок), имплантируемых в организм длительно функционирующих материалов, ортодонтических дуг, сосудистых стентов и сфера применения этих материалов постоянно продолжает расширяться [5]. Они способны обратимо изменять свою форму при изменении температуры, проявляют высокие эластичные свойства, не разрушаются в условиях знакопеременной нагрузки.

До недавних пор данные по упругим свойствам этого сплава оставались неполными главным образом вследствие принципиальных трудностей при получении монокристаллов сплавов. Кроме того, в литературе до сих пор остаются недостаточно освещенными вопросы и рабочие расчетные формулы, позволяющие определить упругие постоянные третьего порядка материалов на основании ультразвуковых измерений, выкладки в теоретических источниках достаточно громоздки и содержат много физических параметров, часть которых для ряда материалов подчас неизвестны. В данном параграфе получены уравнения, связывающие численные значения упругих постоянных третьего порядка кристаллов сплава TiNi-2%Fe с памятью формы на основании упрощенных формул, собственных и литературных данных, а также приближенные численные значения упругих постоянных с учетом условий Коши.

Введение. Упругие постоянные – одни из важнейших характеристик твердого тела. Упругие постоянные второго порядка и упругие постоянные третьего порядка являются коэффициентами разложения внутренней энергии по степеням деформации при квадратичных и кубических членах этого разложения. В области применимости закона Гука плотность упругой энергии квадратична относительно компонент деформации. Вне этой области появляются произведения деформаций более высокого порядка. Упругие постоянные (модули) c_{ijk} третьего порядка связывают упругую энергию кристалла W с произведениями трех компонент тензора деформации [1, 2]. В общем случае анизотропное твердое тело имеет всего 216 модулей третьего порядка. Из условий симметрии, од-

нако, могут быть найдены дополнительные связи между модулями третьего порядка. Кристаллы кубической симметрии имеют три независимые упругих постоянных второго порядка, шесть или восемь постоянных третьего порядка и одиннадцать четвертого порядка. Кубические кристаллы наиболее симметричных групп O , O^h и T^d имеют шесть независимых модулей третьего порядка c_{111} , c_{112} , c_{123} , c_{144} , c_{456} и c_{166} .

На микроскопическом уровне они определяют асимметрию межатомных связей относительно растяжения и сжатия кристаллов, т.н. решёточный ангармонизм. При этом, кристаллическую решётку, как известно, легче растянуть, чем сжать. Г. Хантингтон [2], обобщая различные экспериментальные данные по измерению зависимости модулей второго порядка от давления, считает, что последнее указывает на отрицательную величину модулей третьего порядка, т.е. модули упругости 2-го порядка в норме должны расти с ростом давления. Также автор указывает на то, что модули третьего порядка обычно в 3-10 раз больше модулей второго порядка.

Ангармонические эффекты важны при рассмотрении явлений, связанных с потерей устойчивости кристаллическими решетками и фазовыми переходами твердых тел. В [3] получены численные критерии устойчивости исходной B2 кристаллической решетки сплавов на основе никелида титана TiNi к однородным и коротковолновым деформациям. Критерии содержат соотношения между модулями упругости 2-го и 3-го порядка: $C_2 < \lambda \eta C_3$, где λ , η – параметры теории, C_2 и C_3 – комбинации модулей упругости c_{ij} и c_{ij} , c_{ijk} , соответственно.

В общем смысле, экспериментальные методы определения упругих постоянных делятся на два типа: статические и динамические. Наиболее распространенный метод определения упругих постоянных второго порядка основан на измерениях скоростей продольных и сдвиговых звуковых волн малой амплитуды в твердых телах произвольной симметрии. Скорости звука в исходных образцах могут быть измерены эхо-импульсным или резонансным методами. Упругие постоянные третьего порядка могут быть определены из измерений скоростей звуковых волн в статически напряженной среде. Их можно интерпретировать как линейную по деформациям добавку к модулям упругости второго порядка, что и дает один из способов определения модулей третьего порядка – изучение зависимости модулей второго порядка (или скоростей звука) от приложенного напряжения. Некоторые соотношения между модулями упругости можно получить при гидростатическом сжатии исследуемого материала. Остальные необходимые соотношения получаются путем измерения скорости звука в условиях одноосного сжатия материала. В случае кристаллических материалов зависимости между скоростью звука, гидростатическим

давлением и модулями упругости имеют достаточно сложный вид. Математические соотношения в общем виде содержат как смешанные (адиабатически-изотермические) модули упругости c^{ST} так и чистые (адиабатические c^S и изотермические c^T) модули, другие комбинации многочисленных физических параметров, в результате рабочие расчетные формулы могут несколько отличаться друг от друга у различных авторов, что может приводить к систематическим погрешностям измерения компонент модулей упругости третьего порядка при обработке экспериментальных данных.

Результаты и их обсуждение. Применим для расчета упругих постоянных третьего порядка данные [4] измерения скорости ультразвуковых волн (УЗВ) на частотах 3 и 5 МГц для различных мод, распространявшихся в кристаллах TiNiFe в различных направлениях при гидростатическом давлении от 0 до 0,8 ГПа (табл. 3.1).

Таблица 3.1

Опытные данные и расчетные формулы для определения комбинаций упругих постоянных 3-го порядка

L, T	Мода УЗВ	ω	ω , ГПа [7, 8]	$d\omega/\omega dp$ (рис. 1)	$d\omega/dp$	$1+2\omega/3B+(d\omega/dp)_{p=0}$ [9, 10]
L	[100][100]	c_{11}	162,5	0,032	5,20	$-\frac{1}{3B}(c_{111} + 2c_{112})$
T	[100] $\nabla \perp N$	c_{44}	34,0	0,0235	7,99	$-\frac{1}{3B}(c_{144} + 2c_{166})$
L	[110][110]	c_L	179,3	0,036	6,50	$-\frac{1}{3B}(\frac{1}{2}c_{111} + 2c_{112} + c_{144} + 2c_{166} + \frac{1}{2}c_{123})$
T	[110][1 $\bar{1}0$]	C'	17,2	-0,020*	-0,34	$-\frac{1}{3B}(\frac{1}{2}c_{111} - \frac{1}{2}c_{123})$

* Аналогичное размягчение упругой постоянной C' наблюдали в сплавах Cu-Al-Ni испытывающем “stress induced” мартенситное превращение под действием внешнего одноосного напряжения [11] и в Au+47,5 ат.% Cd [1]. Как известно, эта постоянная отвечает за один из каналов потери устойчивости исходной B2 кристаллической решетки (классическую неустойчивость Зинера) при ее размягчении и реализации структурного перехода по типу B2→B19.

Здесь, L – продольные моды колебаний, T – поперечные моды колебаний; N – единичный вектор вдоль направления распространения волны; ω – упругие

постоянные второго порядка или их линейные комбинации:

$$c_L = \frac{1}{2}(c_{11} + c_{12} + 2c_{44}); C' = \frac{1}{2}(c_{11} - c_{12});$$

$$B = \frac{c_{11} + 2c_{12}}{3}, \text{ где } B - \text{модуль объемного сжатия.}$$

Также расчетные формулы в таблице в отличие от [12] не содержат параметра $\phi = \frac{T\alpha^2 B}{\rho c}$, где T – температура, α , ρ и c – коэффициент термического линейного расширения, плотность и удельная теплоемкость кристаллов, соответственно, поскольку для сплавов на основе TiNi можно показать, что $\phi = 1$ и поэтому значением ϕ следует пренебречь. Также в отличие от [12] здесь учтено, что в кубических кристаллах групп O , O^h и T^d $c_{113}=c_{112}$ и $c_{155}=c_{166}$. Кроме того, в [12] формула, соответствующая упругой постоянной c_L , содержит, на наш взгляд, неточность.

В результате для нахождения 6-и упругих постоянных TiNi имеем систему из 4-х линейных уравнений [14]:

$$\begin{cases} c_{111} + 2c_{112} = -2,92 \\ c_{144} + 2c_{166} = -0,82 \\ \frac{1}{2}c_{111} + 2c_{112} + c_{144} + 2c_{166} + \frac{1}{2}c_{123} = -3,50 \\ \frac{1}{2}c_{111} - \frac{1}{2}c_{123} = -0,31 \end{cases} \quad (3.1)$$

Упругая постоянная c_{456} в уравнения системы не вошла, поскольку отсутствуют данные по зависимости от одноосного давления вдоль направления [111] скорости распространения звуковой волны, которая определяет эту постоянную [9]. Но и без c_{456} система не имеет численного решения. Учтем условия Коши для упругих постоянных третьего порядка кубических кристаллов:

$$c_{112} = c_{166}, c_{123} = c_{144} = c_{456}. \quad (3.2)$$

Условия Коши выполняются, вообще говоря, далеко не всегда, тем не менее, они часто фигурируют в литературе. В нашем исследовании условия Коши позволяют снизить число переменных. Но в этом случае получаем систему линейных уравнений, которая на первый взгляд попадает под определение переопределенной (число уравнений превышает число неизвестных):

$$\begin{cases} c_{111} + 2c_{112} = -2,92 \\ 2c_{112} + c_{123} = -0,82 \\ \frac{1}{2}c_{111} + 4c_{112} + \frac{3}{2}c_{123} = -3,50 \cdot \\ \frac{1}{2}c_{111} - \frac{1}{2}c_{123} = -0,31 \end{cases} \quad (3.3)$$

Редактор электронных таблиц Excel Microsoft Office позволяет решать такие системы линейных уравнений через надстройку “Поиск решения”, предназначенную для анализа уравнений и задач оптимизации. Однако более подробный анализ системы (3.3) выявил, что ранг матрицы равен 2, в результате она на самом деле является неопределенной и получение даже приближенных её решений является весьма проблематичным. Зная данные по упругим постоянным третьего порядка для сплавов на основе меди, испытывающих мартенситные превращения из β -фазы (табл. 3.2) зададим исходные значения изменяемых ячеек приложения (терминология метода) равными -1. Тогда получим следующие значения упругих постоянных третьего порядка TiNi-2%Fe:

$$c_{111} = -1,18 \text{ ТПа}, c_{112} = -0,51 \text{ ТПа}, c_{123} = -0,57 \text{ ТПа}. \quad (3.4)$$

Сумма отклонений точки решения от плоскостей системы – параметр метода составляет в этом случае 0,66 (для 3-х переменных уравнения можно геометрически интерпретировать как плоскости). Применить для решения системы уравнений другой известный метод нахождения приближенных значений – метод наименьших квадратов (МНК) прямо невозможно, т.к. обратной матрицы системы $(A^T \cdot A)^{-1}$ не существует.

Таблица 3.2

Упругие постоянные 3-го порядка сплавов на основе меди [13]

	c_{111}	c_{112}	c_{123}	c_{144}	c_{456}	c_{166}
CuAlNi	-1,79	-1,05	-0,98	-0,93	-0,6	-1,08
CuZnAl	-2,08	-1,06	-0,92	-1,02	-0,66	-1,02
CuAlPd	-1,78	-0,78	-0,94	-0,94	-0,63	-0,93

Отметим, что полученные данные позволяют уточнить некоторые выводы, сделанные в [3] в предположении, что упругие модули третьего порядка в сплавах на основе никелида титана примерно такие же, что и в Cu-Zn.

Выводы. Получены численные соотношения между упругими постоянными третьего порядка c_{ijk} кристаллов сплава на основе TiNi с эффектом памяти

формы в виде системы линейных уравнений. Рассчитаны приближенные значения упругих постоянных третьего порядка $\text{TiNi-2\%Fe}$ с учетом условий Коши для кубических кристаллов. Авторы надеются, что приведенные данные помогут лучше понять природу и механизм мартенситных превращений, а также проблему зарождения мартенсита в сплавах никелида титана. Для расчета точных значений всех упругих постоянных третьего порядка сплава необходимы дополнительные исследования зависимости скорости распространения звука в сплаве от одноосного давления для высокосимметричных направлений $[110]$ и $[111]$.

§4. Упругие постоянные и предмартенситная неустойчивость ОЦК (B2)-решетки

В данном разделе проанализирована устойчивость ОЦК (B2) кристаллической решетки относительно однородных (ромбоэдрической и орторомбической) дисторсий и коротковолновых (перетасовочных смещений $\{110\}$, $\{112\}$) статических волн. Определены упругая спинодаль и пороги неустойчивости исходной ОЦК фазы вблизи температуры мартенситного превращения для сплава на основе TiNi. Показано, что многообразие предпереходных структур (каналы неустойчивости исходной решетки) и гомогенный характер их образования можно объяснить особыми упругими свойствами этих сплавов, а также сильным размягчением фононной ветви TA_2 поперечных колебаний $\{110\}$ решетки.

Диффузное рассеяние в сплавах, испытывающих мартенситное превращение, указывает на существование в предпереходной области структурного состояния, отличного от состояния идеальной решетки исходной фазы. При приближении к точке перехода симметрия исходной фазы в среднем по объему не меняется, но в ней происходят обратимые микроструктурные изменения [1], которые в последнее время получили название внутрифазовых превращений [2]. Анализ дифракционных данных позволил ввести два типа структурного предпереходного состояния сплавов [1]: ближний порядок смещений атомов (БПС) и промежуточные структуры сдвига (ПСС). Первому соответствует диффузное рассеяние, имеющее вид плоскостей и тяжей в обратном пространстве, второму – имеющее вид диффузных максимумов вблизи рациональных точек между брэгговскими рефlekсами. Эти данные, а также измерения температурной зависимости модулей упругости и фононных спектров свидетельствуют о прогрессирующем уменьшении устойчивости кристаллической решетки исходной фазы по отношению к смещениям атомов определенного типа. В связи с этим вопросы о механизме возникновения предпереходных структур и их роли в процессе зарождения мартенсита приобретают особое значение.

Существование промежуточных структурных состояний при мартенситном фазовом превращении 1-го рода следует из общих принципов термодинамики. Согласно неклассическому механизму зарождения образование докритического зародыша новой фазы может быть описано как результат движения фигуративной точки на гиперповерхности свободной энергии в пространстве компонент деформации, которая зависит как от термодинамических параметров, так и от параметров, характеризующих внутреннюю структуру кристалла [3]. Структурный полиморфизм – явление, обычное для многих материалов: в целом ряде сплавов при изменении температуры наступает мо-

мент, когда меняется тип решётки. Стимулом превращения при смене фазового состояния является энергетическая выгода новой кристаллической структуры [23] с меньшим значением термодинамического потенциала (рис. 1.10).

Рис. 4.1. Зависимость свободной энергии аустенита (a) и мартенсита (m) от температуры. Здесь: M_s – температура начала, M_f – температура конца мартенситного превращения, T_0 – температура равновесия фаз.

Однако при такой общей постановке задачи мы сталкиваемся с непреодолимыми трудностями, так как необходимо иметь детальную информацию о потенциалах межатомного взаимодействия. На первом этапе исследования можно ограничиться анализом условий устойчивости (равновесия) решетки исходной фазы.

Условия устойчивости кристаллов по отношению к бесконечно малой однородной деформации известны как критерии устойчивости Борна [4]. Они получаются из требования, что изменение упругой энергии решетки при любых вариациях компонент тензора деформации u_i в устойчивом состоянии должно быть положительным

$$\delta E_y = \frac{1}{2} \frac{\partial^2 E_y}{\partial u_i \partial u_j} \delta u_i \delta u_j > 0. \quad (4.1)$$

Для этого необходимо и достаточно, чтобы были положительны главные миноры детерминанта устойчивости (или его собственные значения)

$$\left| \frac{\partial^2 E_y}{\partial u_i \partial u_j} \right|, \quad (4.2)$$

Далее используется сокращенная запись индексов $(i, j) = 1, \dots, 6$; причем $1=xx$; $2=yy$; $3=zz$; $4=yz$; $5=xz$; $6=xy$.

Так как $\left| \frac{\partial^2 E_y}{\partial u_i \partial u_j} \right| = c_{ij}$ – модули упругости 2-го порядка, критерии устойчи-

вости, например, для кубических решеток имеют вид

$$c_{11} > 0, \frac{1}{2}(c_{11} - c_{12}) \equiv C' > 0, c_{44} > 0. \quad (4.3)$$

Обобщение на случай неоднородных деформации приводит к условиям [4]

$$\Omega_{kj} > 0. \quad (4.4)$$

означающим, что частоты всех нормальных мод кристалла, характеризующиеся волновыми векторами k и номером поляризации j , должны быть положительны. Обращение в нуль при некоторой температуре одной из частот, или, как говорят, конденсация одной из фононных мод (kj) является причиной многих структурных фазовых переходов типа смещения.

Однако, выполнение неравенств (4.3) и (4.4) не является достаточным для того, чтобы равновесие было полностью устойчивым. Возможны ситуации, когда при малых отклонениях от равновесия система возвращается в исходное состояние, но при конечном отклонении она может оказаться в неустойчивом либо в другом метастабильном положении. Это, по-видимому, может происходить вблизи многих мартенситных превращений, когда в предпереходной области нарастает размягчение частот и модулей упругости, но полной механической неустойчивости по Борну не наступает.

Обобщение в случае конечной однородной деформации было дано в работе [5], в которой анализировалось равновесие кубического кристалла в условиях внешних напряжений. Дальнейшее развитие такого подхода было осуществлено в работе Клэппа [6], в которой была высказана идея о возможности локального нарушения равновесия решетки вблизи дефектов вследствие имеющих вокруг них полей упругих искажений. При учете в упругой энергии однородно деформированного кубического кристалла ангармонизма третьего порядка можно записать

$$\begin{aligned} E_y = & \left\{ \frac{1}{2} c_{11} (u_1^2 + u_2^2 + u_3^2) + c_{12} (u_1 u_2 + u_2 u_3 + u_1 u_3) + 2c_{44} (u_4^2 + u_5^2 + u_6^2) + \right. \\ & + \frac{1}{6} c_{111} (u_1^2 + u_2^2 + u_3^2) + \frac{1}{2} c_{112} [u_1^2 (u_2 + u_3) + u_2^2 (u_1 + u_3) + u_3^2 (u_1 + u_2)] + \\ & + c_{123} u_1 u_2 u_3 + \frac{1}{2} c_{144} (u_1 u_4^2 + u_2 u_5^2 + u_3 u_6^2) + \frac{1}{2} c_{166} [u_1 (u_5^2 + u_6^2) + u_2 (u_4^2 + u_6^2) + \\ & \left. + u_3 (u_4^2 + u_5^2)] + c_{456} u_4 u_5 u_6 \right\}, \end{aligned} \quad (4.5)$$

где $u_i \equiv \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u_\alpha}{\partial x_\beta} + \frac{\partial u_\beta}{\partial x_\alpha} + \frac{\partial u_\gamma}{\partial x_\alpha} \cdot \frac{\partial u_\gamma}{\partial x_\beta} \right)$ – компоненты тензора деформации, c_{ij} и

c_{ijk} – модули упругости 2-го и 3-го порядка, соответственно. Согласно (4.5), собственные значения матрицы (2) будут зависеть от компонент деформации u_i и при некоторых их значениях одно из собственных значений может обратиться в нуль, что соответствует неустойчивости решетки для данного типа деформации. В результате задача сводится к нахождению (при известных модулях упругости) гиперповерхности неустойчивых состояний и пространстве u_i (упругой спинодали). Так, например, для ОЦК металлов и сплавов с низкими значениями модуля C' (так называемый зинеровский механизм неустойчивости ОЦК решеток [7]), оценки критической (пороговой) деформации, в качестве которой рассматривалась деформация Бейна, показывают, что ее величина составляет всего несколько процентов, а энергия, необходима для достижения неустойчивого состояния, очень мала: ~ 1 К для Li, Na и ~ 10 К для сплава Cu-Zn [6].

Данные по диффузному рассеянию электронов и рентгеновских лучей [1, 2] и по неупругому рассеянию нейтронов говорят о том, что и некоторых ОЦК металлах и сплавах, как например, в калии [8], CuAuZn₂ [9] и других [10], испытывающих мартенситное превращение, происходит заметное размягчение частот фононов в коротковолновой части спектра. Уменьшение частот поперечной ветви акустических колебаний вдоль $\langle 110 \rangle$ направления (TA_2), особенно сильное вблизи $k = 1/3 \langle 110 \rangle$, связывают с образованием в сплавах промежуточной 3R (9R)-фазы. Наиболее богатая картина упругих аномалий [11], размягчения фононной ветви TA_2 с возникновением глубоких минимумов при $k=1/3 \langle 110 \rangle$, $1/2 \langle 100 \rangle$ [12] и обусловленное этим многообразие структурных превращений [13-16] наблюдается в сплавах на основе TiNi. В работах Пушина В.Г., Хачина В.Н., Кондратьева В.В. выполнено детальное исследование структуры предмартенситного состояния этих сплавов на стадии образования БПС и ПСС и его влияния на последующие мартенситные превращения [15]. В В2 соединениях TiNi-TiFe эти исследования были выполнены в [13]. На стадии ПСС (им соответствуют диффузные экстрарефлексы типа $1/3 \langle 110 \rangle^*$, $1/3 \langle 112 \rangle^*$, $1/2 \langle 110 \rangle^*$) из анализа эффектов погасания рассеяния следует, что сплавы характеризуются распределением в исходной матрице микродоменов с внутренней структурой, описываемой локализованными в пределах домена (~ 10 нм) поперечными волнами смещений атомов с волновыми векторами k и векторами поляризации e_k

$$1/3 \langle 110 \rangle_k, \langle \bar{1}\bar{1}0 \rangle_{e_k}; 1/3 \langle 11\bar{2} \rangle_k, \langle 111 \rangle_{e_k} \text{ (ПСС1)}, \quad (4.6a)$$

$$\text{или } 1/2 \langle 110 \rangle_k, \langle 1\bar{1}0 \rangle_{e_k} \text{ (ПСС2)}. \quad (4.6б)$$

Эти микроструктурные состояния являются центрами зарождения мартенситных кристаллов и необходимая однородная деформация обеспечивает их перестройку в мартенситную фазу, тип которой определяется характером спектра (4.6) статических волн смещений.

Следовательно, изучение устойчивости решетки по отношению не только к однородным, но и коротковолновым смещениям атомов представляется необходимым. Решение этой задачи позволяет определить канал, по которому реализуется неустойчивость, то есть тип смещений атомов в предпереходном состоянии сплава, а нахождение пороговых значений деформаций и соответствующих им энергий активаций является важным при обсуждении механизма мартенситного превращения.

Для анализа термодинамической устойчивости рассмотрим изменение потенциала решетки, усредненного по тепловым колебаниям атомов

$$\Delta U(\{\vec{R}_l + \vec{w}_l\}) = U(\{\vec{R}_l + \vec{w}_l\}) - U(\{\vec{R}_l\}) \quad (4.7)$$

при смещениях атома $\vec{w}_l$, из положений идеального кристалла $\vec{R}_l$ (l – номер узла), которые можно представить в виде суммы однородной и коротковолновой деформации

$$w_l^\alpha = v_{\alpha\beta} l_\beta + \sum_i A_i e_i^\alpha \sin(\vec{k}_i \vec{R}_l + \delta_i), \quad (4.8)$$

где $v_{\alpha\beta} = \partial u_\alpha / \partial x_\beta$ – тензор дисторсии; A_i, e_i, δ_i – амплитуда, вектор поляризации и фаза волны смещений с волновым вектором k_i . Разложим (4.7) до членов, учитывающих кубический энгармонизм. Тогда выражение для свободной упругой энергии ангармонического кристалла примет вид [17]

$$f = \frac{F}{N} = \bar{v} E_y + \frac{1}{4} \{ \bar{m} \sum_i \Omega_i^2 A_i^2 + v_{\alpha\beta} \sum_i (\xi_i) A_i^2 - \frac{1}{3!} \sum_{i,j,s} A_i A_j A_s U(\xi_i, \xi_j, \xi_s) \}. \quad (4.9)$$

Здесь

$$\Omega_i^2 \equiv \Omega^2(\xi_i) = \frac{1}{\bar{m}} \sum_h U_{oh}^{\alpha\beta} e_{\xi_i}^\alpha e_{\xi_i}^\beta \cos(\vec{k}_i \vec{h}) \quad (4.10)$$

– частоты колебаний в исходной фазе; N – число атомов в единице объема;

$\bar{v} = a^3 / 2$ – атомный объем ОЦК кристалла; $\bar{m}$ – “средняя” масса атома сплава;

$\xi = (kj)$;

$$U(\xi_i, \xi_j, \xi_s) = \sum_{h, h'} U_{0hh'}^{\alpha\beta\gamma} e_{\xi_i}^{\alpha} e_{\xi_j}^{\beta} e_{\xi_s}^{\gamma} \sin(\vec{k}_j \vec{h} + \vec{k}_s \vec{h}') \Delta(\vec{k}_i + \vec{k}_j + \vec{k}_s) \cos(\delta_i + \delta_j + \delta_s), \quad (4.11)$$

$$U_{\alpha\beta}(\xi_i) = \sum_{h, h'} U_{0hh'}^{\delta\alpha} (h')^{\beta} e_{\xi_i}^{\gamma} e_{\xi_i}^{\delta} \cos(\vec{k}_i \vec{h}) \quad (4.12)$$

– параметры энгармонизма 3-го порядка, описывающие взаимодействие коротковолновых смещений между собой и взаимодействие моды ξ_i с однородной деформацией решетки; $U_{0h}^{\alpha\beta}, U_{0hh'}^{\alpha\beta\gamma}$ – соответственно силовые постоянные 2-го и 3-го порядков, $\vec{h}$ – радиус-вектор идеального положения атома относительно нулевого узла (включая и нуль); $\Delta(\sum_n \vec{k}_n) = 1$, если $\sum_n \vec{k}_n$ равна нулю или любому вектору обратной решетки, и $\Delta(\sum_n \vec{k}_n) = 0$ – в противном случае. Упругая энергия E_y описывается выражением (4.5). Факт усреднения (4.7) по тепловым колебаниям отражается в температурной зависимости силовых постоянных, которую предположим известной из экспериментальных данных.

При получении выражения (4.9) пренебрегалось упорядочением и фактически рассматривалась ОЦК решетка “усредненных” атомов с массой $\bar{m}$, взаимодействующих между собой посредством “усредненных” сил. Это приближение можно использовать и для упорядоченных сплавов, если ограничиваться анализом устойчивости решетки по отношению только к смещениям акустического типа. Так псевдопотенциальные расчеты для β -латуни с В2-решеткой [18] указывают на слабую зависимость акустических дисперсионных кривых от степени дальнего порядка.

Отметим также, что в работе [15] при нахождении условий метастабильности ПСС разложение f проводилось до членов A_i^4 . Здесь же рассматривается несколько иная задача и особое внимание обращается на поиск упругой спинодали, определяющей “канал неустойчивости” исходной фазы. Для этого достаточно ограничиться учетом ангармонизма третьего порядка.

Рассмотрим термодинамическую устойчивость ОЦК решетки относительно смещений атомов, которые приводят к образованию ПСС1.

Для неэквивалентных волн (4.6а) и одного кристаллографического направления можно единственным образом выбрать три волны так, чтобы выполнялось условие $\Delta(\vec{k}_1 + \vec{k}_2 + \vec{k}_2') = 1$:

$$\begin{aligned}
\bar{k}_1 &= 1/3[11\bar{2}]; \quad \bar{e}_1 = 1/\sqrt{3}[111]; \\
\bar{k}_2 &= 1/3[\bar{1}01]; \quad \bar{e}_1 = 1/\sqrt{2}[101]; \\
\bar{k}_{2'} &= 1/3[0\bar{1}1]; \quad \bar{e}_1 = 1/\sqrt{2}[011].
\end{aligned} \tag{4.13}$$

В этом случае между волнами (4.13) существует взаимодействие, которое при определенных соотношениях между фазами δ_i приводит к понижению энергии (4.9) и, как следствие, к возможной неустойчивости кристалла.

Используя методику, развитую в работе [17], характерные частоты и параметры ангармонизма (4.10)-(4.12) можно выразить через модули упругости 2-го (c_{ij}) и 3-го (c_{ijk}) порядков [22]. В результате получим

$$\Omega_1^2 = \frac{3a}{2\bar{m}}(2C' + c_{44}), \quad \Omega_2^2 = \frac{3aC'}{\bar{m}} \tag{4.14}$$

$$U(\xi_i, \xi_j, \xi_s) \equiv U_{s1} = \frac{9}{2} \left(\left| c_{112} - \frac{1}{3}c_{111} \right| - c_{11} + 8C' - 5c_{44} \right) \cos(3\delta_1) \tag{4.15}$$

$$U(\xi_2, \xi_2, \xi_2) = U(\xi_{2'}, \xi_{2'}, \xi_{2'}) = 0.$$

$$U(\xi_1, \xi_2, \xi_{2'}) = U_3 = -\frac{3}{4} \left(\left| c_{111} - c_{112} \right| - 2c_{11} - 6C' + 4c_{44} \right) \cos(\delta_1 + \delta_2 + \delta_{2'}). \tag{4.16}$$

$$U_{\alpha\beta}(\xi_1) = \begin{pmatrix} U_1^{(1)} & U_6^{(1)} & U_6^{(1)} \\ U_6^{(1)} & U_1^{(1)} & U_6^{(1)} \\ U_6^{(1)} & U_6^{(1)} & U_1^{(1)} \end{pmatrix}, \quad U_{\alpha\beta}(\xi_2) = \begin{pmatrix} U_1^{(2)} & 0 & U_5^{(1)} \\ 0 & U_2^{(2)} & 0 \\ U_5^{(2)} & 0 & U_1^{(2)} \end{pmatrix},$$

$$U_{\alpha\beta}(\xi_{2'}) = \begin{pmatrix} U_2^{(2)} & 0 & 0 \\ 0 & U_1^{(2)} & U_5^{(2)} \\ 0 & U_5^{(2)} & U_1^{(2)} \end{pmatrix},$$

$$U_1^{(1)} = -\frac{a}{2} \left(\left| c_{111} + 2c_{112} \right| - 10c_{11} - c_{44} + 10C' \right), \tag{4.17}$$

$$U_6^{(1)} = \frac{a}{2} \left(\left| c_{112} \right| + c_{11} - 2c_{44} + 2C' \right),$$

$$U_1^{(2)} = -\frac{3a}{4} \left(\left| c_{111} - c_{112} \right| - 4c_{11} \right),$$

$$U_2^{(2)} = \frac{3a}{2} (c_{11} + c_{44} - 2C'), \quad U_5^{(2)} = -3a(c_{44} - C').$$

С учетом (4.15) и симметрии тензоров $U_{\alpha\beta}(\xi_i)$ выражение для свободной энергии (4.9) примет вид

$$\begin{aligned}
f = & \frac{a^3}{2} E_y + \frac{1}{4} \{ \bar{m} \Omega_1^2 A_1^2 + \bar{m} \Omega_2^2 (A_2^2 + A_{2'}^2) - \frac{1}{3!} A_1^3 U_{31} - A_1 A_2 A_{2'} U_3 + \\
& + A_1^2 [U_1^{(1)}(u_1 + u_2 + u_3) + 2U_6^{(1)}(u_4 + u_5 + u_6)] + \\
& + A_2^2 [U_1^{(2)}(u_1 + u_3) + U_2^{(2)}u_2 + 2U_5^{(2)}u_5] + A_{2'}^2 [U_1^{(2)}(u_2 + u_3) + U_2^{(2)}u_1 + 2U_5^{(2)}u_4] \}.
\end{aligned} \quad (4.18a)$$

Оно зависит от 12 переменных: $u_1, \dots, u_6; A_1, A_2, A_{2'}; \delta_1, \delta_2, \delta_{2'}$. Для сокращения их числа сделаем несколько предположений. Будем считать амплитуды волн $A_i > 0$. Тогда уменьшение свободной энергии происходит при $U_{31}, U_3 > 0$. Если мода (ξ_i) задает ω -образный тип смещений, что выполняется при условии $\delta_1 = 0$ и

$$5c_{44} - 8C' < |c_{112} - 1/3c_{111}| - c_{11}, \quad (4.19)$$

то, согласно (4.16) $U_3 > 0$, если $\delta_2 + \delta_{2'} = \pi$. Так как волны (ξ_2) и $(\xi_{2'})$ ничем не выделены, то можно принять $\delta_2 = \delta_{2'} = \pi/2$, $A_2 = A_{2'}$. Ограничимся рассмотрением устойчивости в одном “направлении” в пространстве компонент однородной деформации: $v_1 = v_2 = v_3 = 0$, $v_4 = v_5 = v_6 = E/2$. Это направление соответствует ромбоэдрической дисторсии вдоль $[111]$ с относительной величиной E без изменения объёма исходного кристалла, которая близка к деформации превращения при $B2 \rightarrow R$ мартенситном превращении. Отметим, что знак коэффициентов (4.15)-(4.17) и фазы волн можно определить, если известны модули упругости.

С учётом этих замечаний запись (4.18a) значительно упрощается:

$$\begin{aligned}
f = & \frac{a^3}{2} \left(\frac{3}{2} c_{44} E^2 + \frac{1}{8} c_{456} E^3 \right) + \frac{1}{4} (\bar{m} \Omega_1^2 A_1^2 + 2\bar{m} \Omega_2^2 A_2^2 - \frac{1}{3!} U_{s1} A_1^3 - U_3 A_1 A_2^2 + \\
& + 3U_6^{(1)} E A_1^2 + 2U_5^{(2)} E A_2^2).
\end{aligned} \quad (18б)$$

Определим границы устойчивости, приравняв к нулю главные миноры матрицы $\partial^2 f / \partial X_i \partial X_j$ ($X = A_1, A_2, E$). В результате приходим к трём уравнениям для поверхностей упругой спинодали в пространстве E , $\eta_i = A_i / a$,

$$(1 - \frac{\eta_1}{\eta_{1c}} + \frac{E}{E_c}) = 0; \quad (4.20)$$

$$(\frac{\eta_2}{\eta_{2c}})^2 = (1 - \frac{\eta_1}{\eta_{1c}} + \frac{E}{E_c})(1 - \frac{\eta_1}{\eta_{1c}} + \frac{E}{E_c}); \quad (4.21)$$

$$\begin{aligned}
& \frac{3}{2}a^3c_{44}(\overline{m}\Omega_1^2)(\overline{m}\Omega_2^2)(1-\frac{\eta_1}{\eta_{lc}'}+\frac{E}{E_c'})(1-\frac{\eta_1}{\eta_{lc}''}+\frac{E}{E_c''})(1-\frac{E}{E_c''})- \\
& -\frac{9}{2}(U_6^{(1)}a)(\overline{m}\Omega_2^2)(1-\frac{\eta_1}{\eta_{lc}''}+\frac{E}{E_c''})\eta_1^2=[(U_5^{(2)}a)(\overline{m}\Omega_1^2) \times \\
& \times (1-\frac{\eta_1}{\eta_{lc}'}+\frac{E}{E_c'})+\frac{3}{4}a^3c_{44}(U_3'a)^2(1-\frac{E}{E_c''})+3\eta_1a^3U_3U_5^{(2)}U_6^{(1)}]\eta_2^2,
\end{aligned} \tag{4.22}$$

где введены обозначения:

$$\begin{aligned}
\eta_{lc}' &= \frac{2\overline{m}\Omega_1^2}{U_{31}a}, \quad \eta_{lc}'' = \frac{4\overline{m}\Omega_2^2}{U_3a}, \quad \eta_{2c} = \sqrt{2} \frac{\overline{m}\Omega_1\Omega_2}{U_3a}, \\
E_c' &= \frac{\overline{m}\Omega_1^2}{3U_6^{(1)}}, \quad E_c'' = \frac{\overline{m}\Omega_2^2}{3U_5^{(2)}}, \quad E_c''' = \frac{4c_{44}}{|c_{456}|}.
\end{aligned}$$

Из обычной оценки параметров следует, что $E_c''' \square E_c'$ и $\eta_{lc}' \square \eta_{lc}''$, то есть, при нахождении области устойчивости кристалла вблизи нуля координат, можно принять E_c''' и η_{lc}' равными бесконечности (их учет приводит к более удаленным от начала координат поверхностям). На рис. 4.2 приведена граница устойчивости ОЦК кристалла, определяемая уравнением (4.22) и расположенная ближе всего к началу координат. Максимальные (пороговые) значения амплитуд деформации, при которых исходная решетка теряет устойчивость, равны

$$\begin{aligned}
E_{n1} &= -E_c', \quad E_{n2} = -E_c''; \quad \eta_{n1} = \min\{\eta_{lc}'', \sqrt{\frac{\overline{m}\Omega_1^2ac_{44}}{3(U_6')^2}}\}, \\
\eta_{n2} &= \sqrt{\frac{3(\overline{m}\Omega_1^2)(\overline{m}\Omega_2^2)ac_{44}}{2\overline{m}\Omega_1^2(U_5^{(2)})^2 + 3a^3c_{44}U_3^2}}.
\end{aligned} \tag{4.23}$$

Если частоты Ω_1 и Ω_2 не испытывают радикального смягчения вблизи точки перехода, то при оценке пороговых значений (4.23) можно воспользоваться решеточной моделью Борна, выразив эти частоты через модули упругости (4.14). Тогда оценки показывают, что значения E_{ni} , η_{ni} довольно велики и составляют $\sim 10^{-1}$, а энергии активации $f(E_{ni}, \eta_{ni})k_B \sim 10^3 K$. Следовательно, при низких значениях модулей C' и c_{44} , но в отсутствие резкой аномалии в коротковолновой части спектра TA_2 ветви, неустойчивость может осуществляться только вблизи мощных дефектов (например, дислокаций).

Рис. 4.2. Поверхность неустойчивых состояний в пространстве E (ромбоэдрическая дисторсия), η_1 и η_2 .

Рис. 4.3. Кривая неустойчивых состояний в пространстве E (орторомбическая дисторсия), η_3 .

Совершенно иная картина явления при резком размягчении Ω_2 вблизи точки перехода. Так в сплавах TiNiFe [12] Ω_2 уменьшается в 40 раз от величины, получаемой из теории Борна (4.14), и составляет $1,5 \cdot 10^{12} \text{ с}^{-1}$. Это приводит к уменьшению порога неустойчивости на 2-4 порядка. При таких малых пороговых значениях деформаций, сравнимых с обычно имеющимися в сплаве концентрационными искажениями, неустойчивость решетки будет возникать наиболее вероятно гомогенно в объеме сплава. Это, в свою очередь, определяет гомогенный механизм зарождения мартенсита, так как возникающие вследствие неустойчивости решетки предпереходные структуры являются докритическими зародышами мартенсита.

Рассмотрим теперь устойчивость ОЦК кристаллов относительно смещений атомов, соответствующих структуре ПСС2. Этому структурному состоянию на дифракционных картинах соответствуют диффузные экстрарефлексы типа $1/2\langle 100 \rangle^*$, и на предпереходной стадии смещения атомов могут быть описаны волнами (4.6б). Исходя из (4.8), (4.9), выражение для свободной упругой энергии запишем в виде

$$f = \frac{a^3}{2} E_y + \frac{A_3^2}{4} (\overline{m}\Omega_3^2 + U_1^{(3)}(u_1 + u_2) + U_2^{(3)}u_3 + 2U_5^{(3)}u_6). \quad (4.24)$$

Рассмотрим конкретное “направление” в пространстве компонент однородной деформации – дилатацию вдоль направления $[110]$ с сохранением объема кристалла: $v_1 = v_2 = E/4$, $v_3 = -E/2$, $v_4 = v_5 = 0$, $v_6 = 3E/4$. При $E \ll 0,06$ эта деформация близка к орторомбическому искажению при $B2 \rightarrow B19$ превраще-

ния в сплавах TiNi. Тогда с учетом того, что частоты и параметры ангармонизма выражаются через модули упругости

$$\Omega_3^2 = \frac{4aC'}{m}, \quad (4.25)$$

$$\begin{aligned} U_1^{(3)} &= -a(|c_{111} - c_{112}| - 4c_{11}) \\ U_2^{(3)} &= 2a(c_{11} + c_{44} - 2C') \quad U_5^{(3)} = -4a(c_{44} - C') \end{aligned} \quad (4.26)$$

выражение для f существенно упрощается:

$$\begin{aligned} f &= \frac{a^3}{2}(\Lambda_2 E^2 + \Lambda_3 E^3) + \frac{\Lambda_3^2}{4}(\bar{m}\Omega_3^2 - \frac{1}{2}\bar{U}E), \\ \Lambda_2 &= \frac{3}{8}(C' + 3c_{44}), \end{aligned} \quad (4.27)$$

$$\begin{aligned} \Lambda_3 &= \frac{1}{64}(|c_{111} - c_{112}| + 7c_{11} - 2C' + 29c_{44}), \\ \bar{U} &= a(|c_{111} - c_{112}| - 2c_{11} + 14c_{44} - 16C'). \end{aligned} \quad (4.28)$$

Аналогично тому, как делалось в предыдущем пункте, определим границу устойчивости ОЦК кристалла (рис 4.3). Пороговые значения амплитуд деформации (как и при анализе (4.20)-(4.22) не рассматриваем неустойчивость по отношению только к однородной деформации, то есть, считаем $2\bar{m}\Omega_3^2/\bar{U} \ll \Lambda_2/3\Lambda_3$) равны

$$E_{пз} = \frac{2\bar{m}\Omega_3^2}{\bar{U}}, \quad \eta_{пз} = 2 \frac{\sqrt{2\bar{m}\Omega_3^2 a \Lambda_2}}{\bar{U}}. \quad (4.29)$$

Граница устойчивости ОЦК кристалла определяется из уравнения

$$\eta_3^2 = \eta_{пз}^2 (1 - \frac{E}{E_{пз}})(1 + \frac{E}{E_c^{(IV)}}), \quad (E_c^{(IV)} = \frac{\Lambda_2}{3\Lambda_3}). \quad (4.30)$$

Как и при деформациях, характерных для ПСС1, пороговые значения (4.29) по порядку величины $\sim 10^{-1}$, если ветвь TA_2 не испытывает радикального размягчения в коротковолновой части спектра и применимо приближение Борна (4.25). Нейтронографические исследования, выполненные из сплава TiNiFe [12], выявили глубокий минимум в законе дисперсии фононов для моды ξ_3 . Вблизи точки перехода: $\Omega_3 \ll 3\Omega_2 \ll 5 \cdot 10^{12} \text{с}^{-1}$. Это должно приводить, согласно (29), к уменьшению на несколько порядков пороговых значений деформации.

Сравним теперь два канала неустойчивости решетки, приводящих к возникновению структур ПСС1 и ПСС2. Из сопоставления $E_{п2}$ (4.23) и $E_{пз}$ (4.29)

следует, что реализация второго канала неустойчивости, приводящего к ПСС2, оказывается более предпочтительной, при условии

$$\phi_1 \equiv \frac{\Omega_3^2}{\Omega_2^2} < \frac{c_{111} - c_{112} - 2c_{11} + C'(14A - 16)}{6C'(A - 1)}, \quad (4.31)$$

где $A = c_{44} / C'$ – параметр упругой анизотропии. В сплавах TiNi, легированных железом, $A = 1,5-2$, а $\Omega_3^2 \approx 10\Omega_2^2$ [12] и условие (4.31) не выполняется (рис. 4.4). Экспериментально в этом случае наблюдается переход: $B2 \rightarrow BPC \rightarrow ПСС1 \rightarrow R \rightarrow B19'$.

Рис. 4.4. Зависимость параметров ϕ_1 (31) и ϕ_2 (32) от коэффициента упругой анизотропии A .

Знание упругих постоянных 3-го порядка для сплавов на основе TiNi позволило нам уточнить оценки, сделанные в работе [22], в которой критерий ϕ рассчитывался по приближенной формуле:

$$\phi_2 \approx \frac{A}{A - 1} + 2. \quad (4.32)$$

Однако как видно из рис. 4.3 принципиальных отличий в поведении ϕ_1 и ϕ_2 не установлено.

В более анизотропных решетках, но при $\Omega_3 \sim \Omega_2$ должен включаться второй канал неустойчивости относительно моды ξ_3 , который приводит к последовательности превращений и сплавах на основе никелида титана $B2 \rightarrow BPC \rightarrow ПСС2 \rightarrow B19'$. Таким образом, многообразие структурных превращений в этих сплавах объясняется малой упругой анизотропией их кристаллических решеток, что радикально отличает сплавы на основе TiNi от других металлов и сплавов с ОЦК решеткой, в которых, как правило, происходит сильное

увеличение параметра анизотропии A и реализуется один канал неустойчивости [10].

Идеи и результаты, представленные в данном разделе, перекликаются с концепцией волнового процесса при зарождении и росте мартенситных кристаллов при термоупругих мартенситных превращениях, развиваемой проф. М.П. Кащенко [24]. Согласно этой концепции варианты образования $B19'$ мартенситной фазы могут возникать при нескольких комбинациях каналов неустойчивости. При этом существенную роль в выборе канала неустойчивости отводится промежуточным системам сдвига, вводящим коротковолновую модуляцию в исходную $B2$ -решетку. То есть считается, что в действительности превращение испытывает предварительно модифицированная $B2$ -фаза.

В заключении считаем необходимым, выразить признательность д.ф.-м.н. В.В. Кондратьеву (ИФМ УрО РАН им. М.Н. Михеева), автору расчетов благодаря которым стали возможны результаты, полученные в данном разделе.

§5. Модуль Юнга и нанотвердость монокристаллов $\text{Ti}_{0,5}\text{Ni}_{0,5-x}\text{Fe}_x$

В данном разделе методом инструментального наноиндентирования трехгранной пирамидой Берковича выполнены измерения твёрдости и модуля упругости монокристаллов сплавов $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{50-x}\text{Fe}_x$ ($x = 50, 25, 10, 5, 2$) и TiNi ($\text{Ti}_{49}\text{Ni}_{51}$), постепенно теряющих устойчивость к одному В2-Р, а затем к двум мартенситным превращениям В2-Р-В19'. Установлено “размягчение” кристаллической решетки сплавов в предмартенситной области концентраций, что подтверждает данные раздела §1. Проанализированы значения модулей упругости сплавов, полученных усреднением упругих постоянных монокристаллов по всем возможным ориентировкам кристаллографических осей (по Фойгту) в сравнении с данными измерений, а также значения отношения Н/Е сплавов.

Сплавы TiNi - TiFe представляют собой квазибинарный разрез сплавов, полностью стабильных (TiFe) и испытывающих мартенситные превращения (TiNi и TiNiFe с содержанием железа менее 10%). Именно мартенситные превращения обеспечивают сплавам их уникальные свойства – памяти формы и сверхэластичности, широко используемые в различных областях техники и медицины. Поэтому изучение физических и механических свойств этих соединений всегда представляло и представляет интерес для исследователей, занимающихся проблемами фазовых превращений в твердом теле.

Твердость и модули упругости материалов являются важными и весьма информативными характеристиками. В данной работе они исследованы методом инструментального индентирования.

Методика эксперимента и материалы. Существует ряд методов определения твердости. В соответствии с направлением движения зондирующего поверхность инструмента по отношению к плоскости образца их подразделяют на наноиндентирование (индентор движется по нормали к поверхности) и наносклерометрию (индентор движется по касательной к поверхности). Наибольшее распространение получил первый метод измерения твердости, то есть вдавливанием в поверхность материала индентора определенной формы, деформацией которого можно пренебречь. Он заключается в следующем – твердая игла известной формы вдавливается в поверхность образца с постоянной скоростью. При достижении заданной нагрузки или глубины вдавливания игла отводится в обратном направлении. В процессе нагружения производится запись значений нагрузки и соответствующего ей смещения иглы. Результирующая зависимость называется кривой нагружения-внедрения (рис. 5.1, а).

Рис. 5.1. Общий вид кривой нагружения (а) и схема контакта индентора с поверхностью (б). Здесь h_f – глубина остаточного отпечатка.

Для анализа кривых могут использоваться разные подходы, при этом в большинстве случаев используется участок кривой, соответствующий разгрузке. Наиболее распространенным является метод, предложенный Oliver W.C. и Pharr G.M. [10]. В рамках данного метода твердость H образца определяется уравнением

$$H = \frac{P_{\max}}{A_c}, \quad (5.1)$$

где A_c – площадь проекции отпечатка при максимальном значении приложенной нагрузки $P_{\max}$ (рис. 5.1, б). Значение приведенного модуля упругости рассчитывается следующим образом:

$$E_r = \frac{1}{\beta} \cdot \frac{\sqrt{\pi}}{2} \cdot \frac{S}{\sqrt{A_c}}, \quad (5.2)$$

здесь константа β зависит от формы индентора. В наноиндентировании мы применяли трехгранную пирамиду Берковича с углом при вершине 142° [2]. Жесткость контакта S определяли по углу наклона касательной к кривой разгрузки в точке $P_{\max}$:

$$S = \left(\frac{dP}{dh} \right)_{P=P_{\max}}. \quad (5.3)$$

Данный метод является неразрушающим и позволяет проводить измерения твердости и модуля упругости в широком диапазоне значений от 10 до 1000 ГПа самых различных материалов от мягких биологических до сверхтвердых

алмазоподобных. При этом минимальный размер участка для измерений составляет порядка 20 нм. Благодаря удобству и отсутствию жестких требований к образцу и окружающей среде, методы наноиндентирования приобрели большую популярность в последние несколько лет.

Измерение твердости и модуля упругости методом инструментального наноиндентирования проводилось с помощью сканирующего нанотвердомера “НаноСкан-3D” [4] (рис. 5.2) в ФГБНУ Технологический Институт Сверхтвердых и Новых Углеродных Материалов (ТИСНУМ), г. Троицк, г. Москва к.ф.-м.н. Усеиновым А.С. Приборы серии “НаноСкан” основаны на принципах сканирующей зондовой микроскопии (СЗМ) [1]. Главным отличием “НаноСкан” в линейке подобных нанотвердомеров является применение в качестве зондового датчика пьезорезонансного кантилевера камертонной конструкции с высокой изгибной жесткостью консоли ($\sim 2 \times 10^4$ Н/м). Образцы представляют собой пластинки, изготовленные из сплавов титана, никеля и железа. Металлические пластинки помещались в формы и заливались светоотверждаемой пластмассой. Затем верхняя поверхность образцов полировалась. Для полировки была использована полировальная машина TegraPol фирмы Struers (Дания).

Рис. 5.2. Внешний вид нанотвердомера “Наноскан-3D”.

В таблице 5.1 приведены номера образцов и их химический состав. Составы монокристаллов $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{50-x}\text{Fe}_x$ ($x = 50, 25, 10, 5, 2$) и TiNi ($\text{Ti}_{49}\text{Ni}_{51}$) были выбраны так, чтобы исследовать упругие свойства В2-решетки, постепенно теряющей свою устойчивость первоначально к одному В2-Р, а затем к двум В2-Р-В19' мартенситным превращениям. Здесь В2 – высокотемпературная фаза с дальним порядком по типу CsCl, Р и В19' – мартенситные фазы с ромбоэдрической и моноклинной структурами соответственно.

Таблица 5.1

Химический состав исследованных моно- и поликристаллов сплавов

Номер образца	Состав
1	$\text{Ti}_{50}\text{Fe}_{50}$
2	$\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{25}\text{Fe}_{25}$
3	$\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{40}\text{Fe}_{10}$
4	$\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{45}\text{Fe}_5$
5	$\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{48}\text{Fe}_2$
6	$\text{Ti}_{49}\text{Ni}_{51}$
7	Поликристалл $\text{Ti}_{49}\text{Ni}_{51}$

Жирным шрифтом выделены составы монокристаллических и поликристаллических образцов, испытывающих мартенситные превращения.

На каждом образце была проведена серия не менее чем из 10 измерений. Нагрузка составляла 500 мН, время нагружения – 10 с, время поддержания максимальной нагрузки – 2 с. Расстояние между уколами – 70 мкм.

Результаты и выводы. На рис. 5.3 показаны отпечатки на поверхности образцов, профилограмма и вид типичной кривой нагрузки-разгрузки для всех образцов. Как видно из рисунка 5.3, в при индентировании образцы претерпевали как упругую, так и пластическую деформацию.

I. Данные измерений модуля упругости и твердости сплавов TiNi-TiFe с В2-решеткой представлены на рис. 5.4 [15, 16].

Как видно из рисунка уровень упругих свойств монокристаллов сплавов зависит от концентрации железа и плавно снижается при уменьшении содержания Fe в сплавах и постепенной потери их устойчивости к мартенситным превращениям ($R^2=0,91$). Этот результат является вполне ожидаемым, поскольку в большинстве сплавов приближение к точке мартенситного превращения по температуре или концентрации легирующих элементов сопровождается “раз-

мягчением” кристаллической решетки и уменьшением модулей упругости поликристаллов и упругих постоянных монокристаллов [7].

Рис. 5.3. Плоское и объемное изображение отпечатков на поверхности образцов (а, б), профилограмма поверхности (в) и типичный вид кривой нагрузка-разгрузка (г) при индентировании монокристаллов сплавов: а) $Ti_{50}Fe_{50}$, б) $Ti_{49}Ni_{51}$, в) $Ti_{50}Ni_{25}Fe_{25}$.

II. Максимальное значение модуля упругости E (190 ГПа) наблюдалось у сплава $TiFe$, наиболее далеком от сплавов с мартенситными превращениями и области соединения $TiNi$, минимальное (68 ГПа) – у поликристалла $TiNi$, испытывающего цепочку превращений $B2-R-B19'$, среднее значение модуля Юнга сплавов при этом составило $112,43 \pm 45,57$ ГПа ($M \pm \sigma$).

Величина твердости H сплавов $Ti_{50}Ni_{50-x}Fe_x$ в целом снижалась с уменьшением “ x ”, хотя не так монотонно ($R^2=0,16$). Однако это не противоречит данным [13], полученными на поликристаллах, согласно которым имеется макси-

мум на кривой твердости TiNi-TiFe в области соединения TiFe. Отклонение концентрационной зависимости твердости от монотонной может быть также обусловлено ориентационной зависимостью (анизотропией) физических характеристик кристаллов (в нашем случае твердости), которая в данном разделе не изучалась.

Наибольшее значение H (6,90 ГПа) отмечено у интерметаллида $Ti_{50}Ni_{25}Fe_{25}$, наименьшее (3,27 ГПа) у $Ti_{49}Ni_{51}$ в поликристаллическом состоянии, среднее значение составило $4,25 \pm 1,30$ ГПа ($M \pm \sigma$). Эти данные также удовлетворительно согласуются с результатами измерения твердости [13] в соответствии с которыми максимальное значение составило примерно 600 кгс/мм^2 (6 ГПа) и минимальное – 200 кгс/мм^2 (2 ГПа). При этом также твердость TiFe была незначительно выше твердости TiNi.

Кроме того, численные данные по твердости для сплавов на основе никелида титана TiNi достаточно хорошо согласуются с литературными данными по твердости сплавов NiTi близких к эквиатомным в аустенитном состоянии, например значениями, полученными в работе [9] (3,5-4,5 ГПа).

Рис. 5.4. Модуль упругости и твердость исследованных сплавов.

III. Известно, что модули упругости Юнга и сдвига поликристаллов могут быть вычислены из упругих характеристик монокристалла усреднением их по всем возможным ориентировкам кристаллографических осей [6]. Мы использовали этот факт для сравнения полученных при индентировании опытных данных с известными данными по монокристаллам [3, 5]. Модуль сдвига G согласно усреднению по Фойгту принимался равным $G = (2C' + 3c_{44}) / 5$, где c_{11} ,

c_{12} и c_{44} – упругие постоянные монокристаллов, $C' = (c_{11} - c_{12}) / 2$ – их линейная комбинация. Модуль Юнга E определялся по формуле $E = 2G(1 + \mu)$, где μ – коэффициент Пуассона материалов, который был принят равным 0,33 для всех без исключения сплавов. В качестве коэффициента Пуассона мы также использовали данные по среднему значению $\langle \mu \rangle$ из табл. 2.5, но этот вариант не дал принципиально иных результатов. Результаты вычислений в сравнении с экспериментальными данными представлены на рис. 5.5. Среднее значение отклонения усредненных по Фойгту значений модулей от полученных эмпирических данных составило 11,55%.

Рис. 5.5. Модуль упругости сплавов по результатам индентирования и расчетов по Фойгту.

IV. Также представляет интерес отношение H/E сплавов $Ti_{50}Ni_{50-x}Fe_x$ с мартенситными превращениями и без них. Данное отношение, также как связь твердости и предела прочности материалов, достаточно часто обсуждается в литературе. По данным литературы отношение H/E^* ($E^* = E / (1 - \mu^2)$ – приведенный модуль, несколько больший, чем E) у большинства металлов меньше, чем 2% [8] или меньше 0,14 [12], а для $NiTi$ изучалось в аустенитной фазе при $T > A_f$ [11]. Эти данные удовлетворительно согласуются с полученными нами в настоящей работе значениями (рис. 5.6, 5.7), в том числе 0,055 для монокристаллов $Ti_{49}Ni_{51}$ и 0,06 для сплава $Ti_{49}Ni_{51}$ в поликристаллическом состоянии.

Что касается общего вида (подъема) кривой H/E по мере приближения интерметаллидов Ti (Ni , Fe) к сплавам с мартенситными превращениями ($R^2 = 0,98$), то, скорее всего, он связан с размягчением модуля упругости сплавов по мере приближения к точкам мартенситных превращений по концентрации.

Для сплавов TiNi-TiFe, испытывающих мартенситные превращения, $H/E > 0,035$.

Рис. 5.6. Отношение H/E исследованных сплавов.

Рис. 5.7. Отношение H/E сплавов $Ti_{50}Ni_{50-x}Fe_x$ в зависимости от концентрации железа “x” в сплавах.

Из графика на рис. 5.7 видно, что зависимость $H/E(x)$ может быть представлена линейной функцией $H/E(x) = -0,0006x + 0,047$, где x – концентрация железа в сплаве (%). То есть в сплавах $Ti_{50}Ni_{50-x}Fe_x$ отношение H/E больше чем 0,02, что противоречит данным [8], хотя и уменьшается примерно на 0,06 на один процент содержания железа, которое, как известно, стабилизирует в этой системе сплавов B2-структуру и подавляет мартенситные превращения.

В заключении приведем интересные данные [14], где упругие модули и твердость металлов были изучены весьма подробно в зависимости от электронной структуры металлов, но соотношение H/E не анализировалось (рис.5.8, 5.9).

Рис. 5.8. Модули нормальной упругости (E), сдвига (G) и объемные модули (K) металлов больших периодов [14].

Рис. 5.9. Твердость (H) металлов больших периодов: а – по Моосу; б – по Виккерсу [14].

§6. Особенности измерения внутреннего трения, упругих модулей и постоянных монокристаллов накануне фазовых переходов

В данной части главы рассмотрены особенности применения метода ультразвукового составного вибратора в сплавах накануне мартенситных превращений, который традиционно используется для измерения упругих характеристик и внутреннего трения в твердых телах. Как правило, они связаны с большим затуханием в образцах, высокой температурой, при которой ведутся измерения, соотношением между продольными и поперечными размерами вибратора, а также техническими трудностями при изготовлении образцов кругового сечения. Сущность метода – возбуждение стоячих волн в сложной системе, состоящей из преобразователя, образца и соединительного слоя. На практике пьезоэлектрический преобразователь приклеивают к образцу в виде цилиндрического или прямоугольного стержня и полученную систему настраивают в резонанс. Несмотря на кажущуюся простоту метода, он имеет ряд особенностей, среди которых сложные расчетные формулы для монокристаллических образцов. Однако именно такие необходимы для измерения упругих постоянных твердых тел. Кроме того технологически далеко не всегда возможно изготовить цилиндрические образцы с круглым поперечным сечением, а образцы призматической формы с прямоугольным сечением дополнительно усложняют расчеты. В результате соответствующие формулы в литературе, насколько известно авторам, вообще отсутствуют. В данном разделе представлены точные формулы для расчета сдвиговых упругих постоянных монокристаллических образцов, полученных на основании измерений собственных частот крутильных колебаний при использовании метода составного вибратора. При выводе формул учтены поправки на деформацию поперечного сечения образцов при кручении.

Общая информация о методе. Метод составного вибратора широко используется для измерения скорости звука, упругих модулей E и G поликристаллов, а также упругих постоянных c_{ij} монокристаллов твердых тел [1-3]. Он основан на измерении резонансных частот продольных и крутильных колебаний в системе “преобразователь колебаний – образец”. Как правило, в качестве активного элемента для возбуждения колебаний [4] используется кварцевый пьезоэлектрический преобразователь (рис. 6.1), обладающий высокой добротностью и стабильностью параметров в ультразвуковом диапазоне частот. Этот метод получил широкое распространение, вследствие относительной простоты аппаратуры, а также в связи с тем, что обычно используемые кварцевые преобразователи обладают идеальными механическими свойствами и мизерными потерями. Авторы после длительных экспериментов со срезами искусственных

кристаллов кварца и природного горного хрусталя из Якутии предлагают применять уникальные кристаллические элементы от кварцевых преобразователей производства ОАО “Морион” (Санкт-Петербург) (рис. 6.2).

Рис. 6.1. Двойной составной пьезоэлектрический вибратор с образцами прямоугольного и кругового поперечного сечений.

Измерения частоты механического резонанса пьезокварца и системы пьезокварц – образец позволяют рассчитать собственную частоту образца f_s :

$$f_s = f + \frac{m_0}{m_s}(f - f_0), \quad (6.1)$$

где: f – резонансная частота системы пьезокварц – образец (собственная частота вибратора), f_0 – резонансная частота пьезокварца (преобразователя), m_0 – масса кварца, m_s – масса образца.

Упругие свойства материалов затем рассчитывают из собственных частот образцов [5, 6].

Такой составной вибратор, состоящий из кварца и образца, называется двойным. Его можно применять и для измерения внутреннего трения твердых тел.

Особенности метода составного вибратора. Несмотря на то, что метод составного вибратора достаточно хорошо разработан и его кажущуюся простоту, он имеет ряд ограничений и особенностей.

1. Его можно использовать только при температурах до 573 °С, т.к. при этой температуре происходит полиморфный фазовый переход α -кварца в β -кварц, решетка которого принадлежит гексагональной сингонии, и пьезоэлектрические свойства кварца резко ухудшаются. Для измерений при высоких температурах используют тройной вибратор с буферным стержнем.

Детальный анализ работы составного тройного пьезоэлектрического вибратора выполнен в [5, 6].

2. Формула (1) получена для веществ с малым затуханием путем анализа электрической эквивалентной цепи составного вибратора и тем точнее, чем меньше затухание [5]. При исследовании материалов с большим внутренним трением ($Q^{-1} > 0,1$), что нередко наблюдается в материалах накануне фазовых переходов, она не применима.
3. Точность метода повышается, когда резонансная частота составного вибратора близка к собственной частоте кварцевого преобразователя. Практически достаточно совпадения 5-10%, но это требует предварительной подгонки длины образцов [7]. В этом случае в месте склейки получается узел колебаний.
4. Кроме того, имеет место и обсуждается в литературе вопрос о выборе оптимальных соотношений продольных и поперечных размеров составного вибратора вследствие влияния паразитных мод колебаний. Для стержневых систем целесообразно соблюдать соотношение $(l_0 + l) / d \geq 10$, где l_0 – длина преобразователя, l – длина образца, d – поперечные размеры преобразователя и образца [8].
5. Определенные трудности составляет расчет сдвиговых упругих постоянных по собственным частотам монокристаллических образцов с некруговым поперечным сечением. Остановимся на этом моменте подробнее.

Расчетные формулы. Получение расчетных формул для анизотропных образцов с круговым и прямоугольным поперечным сечением. Для образцов в виде стержней некругового поперечного сечения и крутильных колебаний нужно учитывать поправку на деформацию поперечного сечения образцов при кручении. Поперечные сечения прямоугольной, а также любой другой некруговой формы при кручении не остаются плоскими, а искривляются по некоторой поверхности. Точки поперечного сечения перемещаются вдоль продольной оси стержня [9]. Величина поправки для сдвиговых упругих постоянных, рассчитанных из собственных частот крутильных колебаний, определена только для поликристаллических образцов [5] и кристаллических образцов, когда ось кручения является осью симметрии не ниже третьего порядка [7]. Для других направлений она в литературе отсутствует.

В то же время при исследовании упругих свойств кубических монокристаллов, весьма часто приходится применять образцы ориентаций $\langle 100 \rangle$ и $\langle 110 \rangle$ квадратного или прямоугольного сечения, хотя интерпретация кручения образцов квадратного или прямоугольного сечения значительно труднее (поэтому обычно используют образцы круглого сечения). Однако технологически

далеко не всегда возможно изготовить цилиндрические образцы с круглым поперечным сечением. Собственная частота крутильных колебаний стержня [4]

$$f_s = \frac{1}{2l} \sqrt{\frac{N}{\rho}} = \frac{1}{2l} \sqrt{\frac{M}{I\rho\theta}}, \quad (6.2)$$

где N – динамическая упругая постоянная кручения,

M – статический вращающий момент,

I – момент инерции сечения на единицу длины стержня,

ρ – плотность материала стержня,

θ – деформация кручения.

Расчет, таким образом, сводится к нахождению надлежащего выражения для $M = M(\theta)$. Показано [9], что для анизотропного стержня с ребрами $a < b$

$M = \theta k c_{s's'} a^3 b$, где $k = k \left(\frac{b}{a} \sqrt{\frac{c_{4'4'}}{c_{5'5'}}} \right)$ – табулированный Сен-Венаном коэффициент.

Таблица для его определения приведена в многочисленных источниках, например по сопротивлению материалов. Момент инерции сечения на единицу длины стержня можно найти по формуле $I = ab \frac{a^2 + b^2}{12}$. Компоненты тензора

c_{ij} – это упругие постоянные в системе координат, связанной с образцом.

Ось $X_{3'}$ направлена вдоль оси образца, оси $X_{1'}$ и $X_{2'}$ занимают любое из двух возможных направлений в плоскости, нормальной к $X_{3'}$. Штрихи здесь, как и в предыдущих формулах, показывают, что данные компоненты тензора упругих постоянных отнесены не к кристаллографической, а к специальной декартовой системе координат, связанной с образцом и отличной, вообще говоря, от кристаллографической. Как и подобает, штрихи помещены над индексами [10].

В результате из (6.2) получаем

$$f_s = \frac{1}{2l} \sqrt{\frac{12 k c_{s's'} a^2}{\rho(a^2 + b^2)}}. \quad (6.3)$$

Данная формула является устанавливающей для расчета ряда упругих постоянных монокристаллических образцов с прямоугольным поперечным сечением и имеет для нас важные следствия.

Для стержня квадратного сечения с ребром a статический вращающий момент $M = \theta k c_{s's'} a^4$, $k = k \left(\sqrt{\frac{c_{4'4'}}{c_{5'5'}}} \right)$ и $I = \frac{a^4}{6}$, а его собственная частота

$$f_s = \frac{1}{2l} \sqrt{\frac{6kc_{55'}}{\rho}}. \quad (6.4)$$

Проанализируем два варианта применения образцов призматической формы с ориентацией продольной оси относительно кристаллической структуры.

1. Для образцов кубической системы, ориентированных по оси куба $\langle 100 \rangle$, $c_{44'} = c_{55'} = c_{44}$. Отсюда модуль c_{44} может быть вычислен из формулы

$$f_s = \frac{1}{2l} \sqrt{\frac{6kc_{44}}{\rho}}, \quad (6.5)$$

где $k = k(1) = 0,1406$ [9]. Соотношение (6.5) эквивалентно формулам для модуля сдвига поликристаллических и монокристаллических образцов прямоугольного поперечного сечения $G = 4.77\rho l^2 f_s^2$ [5] и $G_{\{100\}} = 4.77\rho l^2 f_s^2$ [7], соответственно. Как известно, упругая постоянная c_{44} определяет для кубических кристаллов сопротивление сдвигу плоскости $\{100\}$ в любых направлениях, лежащих в этой плоскости.

2. Выделить в “чистом виде” кручением C' нельзя. Для образцов с осью вдоль высокосимметричного направления $\langle 110 \rangle$, которое может служить для определения C' , целесообразно использовать боковую огранку образцов $\{100\}$ и $\{110\}$. В этом случае $c_{44'} = c_{44}$, $c_{55'} = C'$ и $k = k(\sqrt{\frac{c_{44}}{C'}})$, откуда

$$f_s = \frac{1}{2l} \sqrt{\frac{6kC'}{\rho}}. \quad (6.6)$$

Из (6.6) величина C' может быть найдена, хотя и численными методами, поскольку $k = k(C')$. Напомним, что линейная комбинация упругих постоянных

$C' = \frac{1}{2}(c_{11} - c_{12})$ в кристаллах кубической системы контролирует сопротивление т.н. “зинеровскому” сдвигу – сдвигу плоскости $\{110\}$ в направлениях $\langle 1\bar{1}0 \rangle$ [11].

Заключение. Получены выражения (6.5) и (6.6) для вычисления сдвиговых упругих постоянных кубических кристаллов c_{44} и $C' = \frac{1}{2}(c_{11} - c_{12})$ по измеренным значениям резонансных частот образцов с квадратным или прямоугольным поперечным сечением в методе составного пьезоэлектрического вибратора.

Рис. 6.2. Кварцевый преобразователь с кристаллическим элементом, “работающим” на кручение, отечественного производства (ОАО “Морион”, Санкт-Петербург).

Экспериментальная установка. Простейшая блок-схема установки для измерения упругих модулей и внутреннего трения материалов накануне фазовых переходов представлена на рис. 6.3. Была выбрана мостовая схема включения вибратора для образцов с большими потерями. Электрические колебания создавались генератором 1 с возможностью прецизионного изменения частоты и усиливались низкочастотным генератором 2 повышенной мощности и симметричным выходом. Задающий генератор был отградуирован по частоте с точностью до 0, 05%. Мост балансировался вдали от резонансной частоты системы. Электрическое реактивное сопротивление между электродами кварца содержит часть, зависящую от амплитуды акустических колебаний. В момент резонанса происходит разбаланс моста. Индикатором резонанса служил милливольтметр 5 и осциллограф 6, включенные в измерительную диагональ моста. В последнем случае резонанс определяли по фигурам Лиссажу. Значение резонансной частоты фиксировали по лимбу генератора и уточняли по шкале электронно-счетного частотомера 3. Кристаллические элементы для продольных колебаний имели вид брусков прямоугольного сечения $3,6 \times 0,8 \text{ мм}^2$, длиной 27,4 мм (собственная частота 100 КГц), преобразователи крутильных колебаний представляли собой стержни квадратного $2,3 \times 2,3 \text{ мм}^2$ сечения и длиной 36,6 мм (резонансная частота 50 КГц). Нагрев и охлаждение образца проводили в специально сконструированной камере, продуваемой парами азота. Интенсивность газового потока регулировали при помощи электронагревателя, опущенного в сосуд Дьюара с жидким азотом. Температуру измеряли дифференциальной термопарой 9 типа ПП, расположенной вблизи образца. Для основной регулировки температуры на пути газовой струи располагали нагреватель 8. Благодаря малому расстоянию между этим нагревателем и кристаллом стационарный температурный режим устанавливался в течение нескольких секунд. Автоматическое поддержание температуры обеспечивали высокоточным регулятором 7 с

точностью до 0,1 К. Перепад температур по длине образца не превышал 1 К. Температурный интервал измерения упругих свойств и внутреннего трения был 77-573 К.

Рис. 6.3. Блок-схема экспериментальной установки для исследования температурной зависимости упругих свойств и внутреннего трения твердых тел:

- 1 – задающий генератор типа ORION;
- 2 – генератор повышенной мощности типа УЗ-56/1, желательно доработанный для плавной регулировки частоты в пределах нескольких Герц (на частотах 50-100 КГц);
- 3 – частотомер типа ЧЗ-36;
- 4 – вольтметр, например, В7-26;
- 5 – милливольтметр типа ВЗ-48;
- 6 – осциллограф С1-19Б;
- 7 – ВРТ-2 для точной регулировки температур;
- 8 – нагреватель газовой струи из сосуда с жидким азотом;
- 9 – дифференциальная термопара;
- 10 – сосуд Дьюра с нагревателем;
- 11 – ЛАТР;
- 12 – вольтметр типа ФЗО;
- 13 – пьезокварц;
- 14 – образец.

§7. Математическая модель малоинвазивных внутрипросветных вмешательств на полых органах с применением биосовместимых сверхэластичных материалов с памятью формы на основе TiNi с особыми упругими свойствами

В данном разделе методом конечных элементов выполнен сравнительный анализ напряжённно-деформированного состояния полых органов при внутрипросветных вмешательствах. В качестве полых органов, рассмотрены желчные протоки в области стриктуры, а медицинского инструмента – корзинка Дормиа для извлечения камней, выполненная из традиционных и новых сверхэластичных материалов на основе никелида титана с заданными свойствами. Построены геометрические и физические модели протоков и корзинки, определены поля напряжений и деформаций в стенках протоков, сформулированы критерии травматичности и медико-технические требования к материалу и геометрии литоэкстракторов.

Современное развитие науки позволяет сегодня проводить такие малоинвазивные лечебно-диагностические вмешательства на органах, о которых еще вчера можно было только мечтать. Это становится возможным благодаря слиянию различных дисциплин и отраслей медицины, которые ранее были совершенно обособлены, например, биомедицинского материаловедения, физиологии и компьютерного моделирования.

По данным статистических исследований четверть населения земного шара имеет желчные камни или иные заболевания желчевыводящей системы [3]. Независимо от задач, стоящих перед хирургом: дренирование, очистка протоков от желчного ила, сладжа или литоэкстракция по поводу холедохолитиаза, на результат и качество лечения принципиально влияют материал и геометрия используемого инструментария. Несмотря на успехи медицинской техники, манипуляциям на внепечёночных желчных протоках (ВЖП) при использовании корзинок Дормиа, как и любому типу инструментальных вмешательств, присущи свои осложнения. Наиболее опасными являются механические повреждения внутренней поверхности и стенки протоков рабочей частью корзинок. Особенно высокий процент рецидивов встречается при сопутствующем холангите и наличии стриктур – патологических сужений желчных протоков, образовавшихся вследствие воспалительных процессов или перенесённых различных диагностических и оперативных вмешательств на протоках. Кроме того, сложная топология и геометрическая неоднородность желчного дерева и в целом гепатодуоденальной зоны также служат факторами риска, способствующими ранению и перфорации органов. Диаметр билиарной системы от отдела к отделу варьируется и может уменьшаться и в норме, например, в терминальном отделе

холедоха. Шейка желчного пузыря, известная как карман Гартмана, и вход в пузырный проток также представляет собой узкий сегмент и воронкообразную область. Уменьшение просвета протоков ухудшает их проходимость и предрасполагает не только к нарушению желчеоттока, но и к их ятрогенному повреждению при внутрипросветных вмешательствах. Определённые трудности возникают, когда зонд Dormia доводится до протока по свищевому ходу, а затем его необходимо бывает продвинуть вверх или вниз по протоку, преодолевая острые или даже прямые углы. В некоторых случаях опасной хирургии петлю нужно завести за камень, почти или полностью закрывший просвет протока, захватить камень, “инкрустированный” в стенку протока и т.д. Обеспечение безопасности и уменьшение травматизма при инструментальных внутрипросветных вмешательствах на желчевыводящих путях является актуальной клинической задачей, существенно влияющей на вероятность различных осложнений в ближайшем и отдалённом послеоперационном периоде.

В данной работе исследованы механические свойства материала литоэкстракторов, стенки желчных протоков *in vitro* и методом конечных элементов (КЭ) выполнен численный расчёт напряжённо-деформированного состояния (НДС) при внутрипросветных вмешательствах. Проведены гистологические и морфометрические исследования стенки желчного пузыря, пузырного протока и проксимального отдела холедоха, взятые для изучения аутопсийного материала. Целью работы является определение оптимальных параметров рабочей части литоэкстракторов для снижения частоты и тяжести ятрогенных повреждений ВЖП.

Методика исследования. В качестве корзинок Dormia были рассмотрены петли Хачина со сгущённой на дистальном конце браншевой сеткой (рис. 7.1). Корзинка представляла собой металлические прутки из тонкой проволоки, которые особым образом соединены между собой: на торцах бранши жестко связаны друг с другом, в зоне виття – связаны и перемещаются как целое.

В качестве материала корзинок Dormia анализировали два варианта исполнения: традиционная нержавеющая сталь и никелид титана (нитинол) NiTi. Никелид титана обладает высоким уровнем коррозионной стойкости и биоинертности, установленным, главным образом, в многочисленных опытах на животных [2], а также благодаря собственным исследованиям в соляной кислоте и желчи. Кроме того, по своим механическим свойствам он подобен живой ткани, т.е. обладает эластичностью и присущей тканям величиной гистерезиса на диаграмме нагрузка-разгрузка, а также способностью к значительной (до 10%) обратимой деформации [5].

Рис. 7.1. Варианты исполнения рабочих частей экстракторов желчных камней и билиарных сладжей повышенной “уловистости”: 3х6, 3х12 и 4х8 с направляющими оливами, примененные в расчетах.

Для построения физической модели взаимодействия браншей петли Дормиа со стенкой протоков необходимы сведения о механических свойствах компонентов модели. Упругие свойства никелида титана подробно исследованы авторами на монокристаллах [9]. Механические свойства стенки общего желчного протока исследовали инфузионным методом. Измерения проводили при комнатной температуре в физиологическом растворе с $pH = 7$, не содержащем ионы Ca^{2+} и моделирующем биологические жидкости организма. Величина избыточного трансмурального давления в сегментах протока определялась по высоте столба жидкости. Для вычисления деформаций измеряли длину и внешний диаметр сегмента при различных давлениях. Толщину стенки вычисляли по формулам [1] в предположении однородности и несжимаемости материала стенки [11]. Исходную толщину при 0 кПа измеряли отдельно до начала испытаний. Напряжения в продольном и кольцевом направлении рассчитывали по уравнениям Лапласа для тонкостенной цилиндрической оболочки [7]. В опытах использовали сегменты, прошедшие гистологические испытания. Были исследованы общие желчные протоки у 8 мужчин и женщин в возрасте от 40 до 60 лет при жизни не страдавшими заболеваниями печени и желчевыводящих путей. Время от момента смерти до вскрытия составляло от 12 до 24 часов. Аутопсийный материал фиксировался в 5% р-ре формалина, готовились парафино-

вые блоки, из которых делались срезы толщиной 5 мкм на роторном микротоме фирмы “Leica RM 2135M”. Срезы окрашивались гематоксилином и эозином, использовалась также окраска коллагеновых волокон по Ван-Гизону. Готовые гистологические препараты изучались методом световой микроскопии на бинокулярном микроскопе марки “Leitz BIOMED” и фотографировались через микроскоп.

Расчёт выполнен методом конечных элементов [6] – одним из самых популярных методов прочностного анализа с помощью программного комплекса ANSYS 8.1 [4].

В качестве возможных критериев тяжести повреждения протоков при их дилатации корзинкой рассчитывались эквивалентные деформации ε_{int} и напряжения σ_{int} , позволяющие рассматривать сложное напряженно-деформированное состояние в точке.

Величина эквивалентных напряжений, характеризующих общее напряжённое состояние в точке, рассчитывалась по Tresca [8]:

$$\sigma_{\text{int}} = \max(|\sigma_1 - \sigma_2|, |\sigma_2 - \sigma_3|, |\sigma_3 - \sigma_1|), \quad (7.1)$$

где $\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3$ – главные напряжения.

Расчет эквивалентной деформации ε_{int} проводился на основании общих свойствах тензоров второго ранга, то есть интенсивность деформаций определялась аналогично эквивалентным напряжениям:

$$\varepsilon_{\text{int}} = \max(|\varepsilon_1 - \varepsilon_2|, |\varepsilon_2 - \varepsilon_3|, |\varepsilon_3 - \varepsilon_1|). \quad (7.2)$$

Здесь $\varepsilon_1, \varepsilon_2, \varepsilon_3$ – главные деформации (максимальные значения линейных деформаций).

При дилатации стенок рабочей частью механические деформации и напряжения, превышающие физиологический уровень, являются механическими раздражителями и могут вызвать болевые ощущения. Кроме того, при определенной критической величине, длительности и характере действия они могут привести к недопустимому растяжению (“пердеформации”), нарушению целостности слизистой оболочки, повреждению желчных протоков и другим патологическим изменениям, что позволяет идентифицировать их как травмирующие.

Результаты исследования. В результате проведённых гистологических исследований на протоках патологических изменений в стенке протоков обнаружено не было. На основании механических испытаний стенки холедоха получены кривые напряжение-деформация в продольном и кольцевом направлении. Кривые имеют *J*-вид, характерный для крупных кровеносных сосудов [7].

Установлена ортотропность физических механических свойств стенки общего желчного протока. Дифференциальные упругие модули в обоих направлениях табулировались и поточно вводились на препроцессорной стадии численного анализа.

Для расчёта НДС были разработаны геометрическая (рис. 7.2) и конечно-элементная модели (рис. 7.3). Модель получилась достаточно сложной – слоистой и представляла собой: толстостенную коаксиальную трубку, имитирующую окружающие проток мягкие ткани – смежные ткани гепатобилиарной связки (модуль Юнга $E=1-5$ МПа, коэффициент Пуассона $0,49$); конусообразно сужающуюся тонкостенную трубку переменного поперечного сечения – желчный проток со стриктурой; сетчатую корзинку.

Рис. 7.2. Общий вид рабочей модели.

Тонкостенная и толстостенная трубки были смоделированы при помощи трехмерных твердотельных элементов. Модель строилась с учетом симметрии, размерность задачи составила 99108, тип конечных элементов – гексаэдры. Для моделирования нелинейного взаимодействия между браншами корзинки и стенкой протока использовались контактные элементы типа поверхность-поверхность. Ввод корзинки осуществлялся шаговым заданием перемещений на торцах. Перемещение задавалось ступенчатой дискретной функцией $f(t)=0,0007t$, где $t=1,2, \dots, 30$, т.е. корзинка перемещалась “ступеньками” по $0,7$ мм.

В результате проведенного численного анализа установлено, что в соответствии с выбранными критериями минимальной травматичностью обладают конструкции из материалов с низким уровнем упругих свойств. В рассмотренном случае это – сверхэластичный никелид титана NiTi. По механическим свойствам рабочие части конструкций из NiTi в большей степени, чем из нержавеющей стали, “ближе” к тканям стенки и меньше дилатируют их (рис. 7.4). При вводе в область стриктур, узкие и извилистые протоки они лучше копируют рельеф и принимают форму протоков.

Рис. 7.3. Фрагменты КЭ модели. Корзинка 3x6 (3 бранши и 1 петля на каждой бранше) из сверхэластичного сплава TiNi.

Рис. 7.4. Распределение полей деформаций в стенке желчного протока и внепротоковой ткани при введении сверхэластичной петли.

При удалении конкрементов из обтурированных протоков петли мягко деформируют орган и проникают за камень. Этому способствует наличие направляющей с оливой на конце. Выбор многобланшевых конструкций повышает площадь контакта с поверхностью протоков и, таким образом, уменьшает значения контактных давлений.

Рис. 7.5. Рентгеноконтрастный суперэластичный литоэкстрактор с рабочей частью 4х8 из “медицинского” нитинола Ti-50,8 ат.% Ni. Камень до 1 см в нижней трети холедоха.

Рис. 7.6. Надежность захвата камней суперэластичными экстракторами обусловлена оригинальной конструкцией и ветвлением бранш на дистальном конце.

Рис. 7.7. Транспуэрное удаление конкремента из кармана Гартмана с помощью сверхэластичного литоэкстрактора с разреженной браншевой сеткой в проксимальной части при холецистостомии.

Рис. 7.8. Удаление конкремента из терминального отдела общего желчного протока с помощью сверхэластичного экстрактора с памятью формы и особыми упругими свойствами при открытой холецистэктомии и холедохолитотомии.

Клиническим путём подтверждено, что сгущение браншевой сетки на дистальном конце рентгеноконтрастных (рис. 7.5) сверхэластичных зондов с особыми упругими свойствами повышает надёжность захвата инструментом и облегчает тракцию камня [10] (рис. 7.5-7.8).

§8. Биомеханическая совместимость сверхэластичных материалов с памятью формы и биологических тканей

Взаимодействие между материалом и биологической средой может происходить по двум направлениям. Одно из них – когда на биологические ткани воздействует материал, а второе – когда материал подвергается влиянию биологических тканей. Таким образом, при подборе биомедицинских материалов для инструментов с точки зрения их биологической совместимости важно как влияние материала на окружающие ткани, так и возможная нежелательная обратная реакция организма на материал и конструкцию из него, т.е. деградация материала.

Биосовместимым называется материал, который не обладает отрицательным действием на биологические ткани и не деградирует от их обратного действия. Биомеханическая совместимость предполагает отсутствие перегрузок, макродеформаций и “пространственной жёсткости” на поверхности раздела конструкция – ткань организма. В этом плане, приоритетными являются материалы, которые обладают пластичными свойствами и вызывают минимальную, “нежную” и щадящую реакцию окружающих и контактирующих с ними тканей. Такие материалы должны деформироваться в соответствии закономерностями поведения тканей организма, реагировать на изменение формы тканей органов, обладать высокими и стабильными физико-механическими характеристиками и возможностью программируемого управления формоизменением, не разрушаться после многократного воздействия и обеспечивать гармоничный и комфортный характер взаимодействия системной пары “элементы конструкции – ткани организма” и её “механическую однородность”. Важно, чтобы материал не вызывал воспалительной реакции ткани, так как это может вызвать её раздражение, боль и некротические изменения. Исходя из этого подхода, высокий уровень биомеханической совместимости предполагает максимальную близость физико-механических свойств материала и конструкций к свойствам тканей организма, с которыми они функционально взаимодействуют.

Таким образом, базовые критерии при выборе потенциальных биоматериалов для внутриорганных вмешательств должны содержать требования, прежде всего к их механическому поведению.

Традиционные материалы и конструкции обладают низким уровнем биомеханической совместимости и характеризуются полным несоответствием между физико-механическими свойствами, деформационным поведением материала и биологических тканей, взаимодействующих с конструкцией. В традиционных металлических системах (“жёсткая пружина”) изменение состояния системы успевает следовать за ростом нагрузки, при внезапном изменении

нагрузки изменение состояния системы и реакция системы происходят мгновенно (рис. 8.1, *а*). “Классические” металлы на начальной стадии деформирования всегда подчиняются закону Гука. Их модули упругости E (Юнга) и G (сдвига) велики и совпадают по величине при нагрузке и разгрузке.

В отличие от металлических (“неживых”) у биологических материалов, например тканей организма человека, физико-механические закономерности поведения принципиально другие. Как показали экспериментальные исследования, закон Гука для “живых” систем не соответствует линейной зависимости даже на начальной стадии деформирования. При деформировании биологических объектов при постоянной и, тем более, изменяющейся внешней нагрузке изменение размеров и формы тела происходит не мгновенно, а за довольно длительный промежуток времени. Запаздывающая реакция “живой” системы по сравнению с “неживой” металлической обусловлена причинами биологического характера, при этом, закон Гука для “живых” систем практически не выполняется.

Рис. 8.1. Изменение геометрических размеров ε различных простейших механических систем в зависимости от времени t при приложении постоянной нагрузки σ : *а* – Гука (идеально упругая пружина), *б* – Ньютона (чисто вязкостный элемент), *в* – Кельвина-Фойгта (вязко-упругое тело), *г* – Максвелла (упруго-вязкое тело) [1].

Упругость и прочность тканей, за исключением костей, в основном определяются свойствами эластиновых и коллагеновых комплексов с существенно нелинейной зависимостью деформации от напряжения. Таким образом, механическое поведение биологических тканей подчиняется более сложным законам, нежели у металлов и сходно с полимерами. В общем, биологические ткани сочетают в себе упругие (рис. 8.1, *а*) и вязкие (рис. 8.1, *б*) свойства. С точки

зрения биореологии – науки о деформировании биологических тканей, биологические структуры, в том числе составляющие, например стенку сосудов, желчного пузыря, различных протоков и другие, представляют собой вязкоупругие (модель Кельвина-Фойгта, рис. 8.1, в) или упруговязкие (модель Максвелла, рис. 8.1, г) системы. Их пассивные механические свойства, проявляющиеся при действии внешней силы, можно промоделировать сочетанием идеально упругих E и вязких элементов η . Обращает на себя внимание две особенности поведения сложных систем, состоящих из вязкостных и упругих элементов. Во-первых, под действием приложенной силы деформация биологическая ткань изменяется не мгновенно, а во времени. Как уже отмечалось, это явление называется ползучестью, а время

$$\tau = \eta / E \quad (8.1)$$

– временем запаздывания (релаксации). С другой стороны, при ступенчатой деформации, например дилатации, возникшее в первый момент максимальное напряжение затем уменьшается по мере укорочения упругих элементов за счёт удлинения вязкостных. Это способствует большей растяжимости многочисленных полых органов человека и протоковых систем, например мочевых и желчных путей (уретра и желчные протоки), а также полых органов, играющих роль емкостных резервуаров (сердце, желудок, мочевой и желчный пузырь). Следствием такого поведения и принципиальным отличием “живых” от “неживых” объектов является то, что на диаграммах $\sigma(\epsilon)$, полученных в условиях нагрузки-разгрузки “живых” биологических тканей, появляется так называемая петля гистерезиса (деформационная зависимость гистерезисного типа), величина которой растет с увеличением степени деформации. При этом величина максимально возможной деформации, возвращаемой после нагрузки, служит мерой гибкости или мерой эластичности тканей. Механическое поведение биологических объектов (тканей организма) подчиняется единому закону: между величиной напряжения и деформации при нагрузке и разгрузке существует гистерезисная зависимость, при этом деформация возврата в “живых” тканях более чем в десять раз превышает деформацию возврата в традиционных “неживых” металлических материалах. Биомеханическая совместимость же должна предполагать отсутствие в областях напряжённо-деформированных состояний перегрузок и макродеформаций в зонах воздействия на поверхности раздела конструкция – ткань организма. Оптимальные материалы и конструкции инструментов на их основе нового поколения по своим механическим свойствам должны быть подобны живой ткани (в идеале абсолютно сходны), т.е. обладать эластичностью, иметь близкие к ней диаграмму напряжение – деформация и присущую тканям величину гистерезиса на диаграмме нагрузка – разгрузка.

Этим требованиям в полной мере отвечают сверхэластичные сплавы с памятью формы на основе никелида титана. Механическое поведение никелида титана приближается к поведению полимеров и тканей организма человека [4, 5]. Никелиду титана и сверхэластичным сплавам на его основе присущи те же гистерезисные реологические законы деформирования, что и биологическим тканям. Зависимость усилий от деформации никелида титана и его сплавов практически аналогично механическому поведению живых тканей организма: мышечных волокон, связок, костей и др., а соответствующая ей величина обратимой деформации может достигать 10%.

Деформационное поведение сталей принципиально другое. Обратимая при разгрузке деформация наблюдается только на начальной стадии нагружения (что соответствует всего лишь менее 0,5% относительной деформации). При дальнейшем нагружении нержавеющей сталь пластически “течёт” и при разгрузке демонстрирует значительную величину необратимой остаточной деформации. Отсутствие сколько-нибудь существенной обратимой деформации и наличие значительной пластической деформации может быть причиной разрушения конструкций из этих материалов во время их эксплуатации в организме. Большие модули упругости сталей и их жёсткость могут травмировать окружающие их ткани и органы при эксплуатации. Известны факты неудачного применения внутриваскулярных стентов и фильтров, выполненные из нержавеющей стали, когда после удаления баллона методами сканирующей электронной микроскопии наблюдали существенные гистопатологические изменения со стороны просвета сосуда, образование воспалений, пристеночных тромбов и острый тромбоз. Основная причина – твёрдые неоднородно радиально расширяющиеся пластически деформированные стенты из нержавеющей стали существенно ранят стенки сосудов, предрасполагают к васкулярному некрозу и последующему тромбозу. В тоже время, исследование динамики морфологических изменений и реактивных процессов в сосудистой стенке, этапов формирования неинтимы после имплантации саморасширяющихся стентов из нитинола достоверно показали их меньшую тромбогенность по сравнению со стентами из нержавеющей стали. Они вызывали меньшие нежелательные тканевые реакции, повреждения внутренних поверхностей сосудов и сокращение времени полной эндотелизации стента. Очевидно проникновения в рыхлый подслизистый слой, субмукозные внедрения жестких сталистых петель Dormia и перфорации ими слизистых оболочек желчных протоков, которые наблюдали многие авторы и которые могли повлечь за собой тяжелые травматические повреждения и нарушение целостности стенки протоков, желчеистечения в брюшную полость, также свидетельствуют не столько о неправильной хирургической практике, как о неправильном выборе материалов для рабочей части литоэкс-

тракторов. Совпадение деформационных характеристик сверхэластичных сплавов на основе никелида титана и живых тканей обеспечивают им механическую совместимость с тканями организма, и делает эти сплавы с памятью формы наиболее подходящими и оптимальными материалами в плане снижения реакции окружающих тканей и их последующего внедрения в конструкции малоинвазивной билиарной хирургии. Очевидно, именно эти особенности механического поведения и одновременно высокий уровень биологической инертности сверхэластичных сплавов с памятью формы на основе никелида титана поставили их в ряд лучших металлических медицинских материалов и обусловили многообразные аспекты применения в различных областях медицины [2, 3]. Точный ответ на этот вопрос могут дать выработка количественных критериев механической биосовместимости и численный анализ контактного взаимодействия конструкций и биологических тканей.

§9. Биохимические свойства никелида титана (нитинола), токсичность, канцерогенность и аллергенность

Среди всех материалов с термоупругими мартенситными превращениями никелид титана и сплавы на его основе занимают особое место. Сочетание высоких физико-механических характеристик с ярким проявлением неупругих свойств памяти формы позволяют этим сплавам занять доминирующее положение среди других материалов данного класса. При этом неупругие свойства никелида титана обеспечиваются не одним как обычно, а комплексом из двух мартенситных превращений, при которых формируются соответственно две мартенситные фазы ромбоэдрическая (R) и моноклинная (B19').

Рис. 9.1. Диаграмма мартенситных превращений в охлаждённого от 800 °C сплава Ti-Ni вблизи эквиатомного состава: B2 – высокотемпературная кристаллическая структура аустенитной фазы, B19 и B19' – орторомбическая и орторомбическая с моноклинным искажением, R – ромбоэдрическая структуры мартенситных фаз.

Конкретная последовательность формирования этих фаз определяется химическим и фазовым составом сплавов [7, 13]. Так последовательность $B2 \rightarrow B2 + B19' \rightarrow R + B19' \rightarrow B19'$, наблюдаемая в сплавах эквиатомного состава, сменяется последовательностью превращений $B2 \rightarrow R \rightarrow R + B19' \rightarrow B19'$ при увеличении содержания никеля до 51 ат.%. Превращения $B2 \rightarrow B19'$ и $R \rightarrow B19'$ обладают всеми признаками перехода 1-го рода, в то время как пере-

ход $B2 \rightarrow R$ – близок ко 2-му (со значительной энтальпией превращения 3750 Дж/кг, но с малым температурным гистерезисом). Такому характеру мартенситных превращений предшествует сложная картина предпереходных состояний, которая закономерно меняется с изменением температуры сплавов. Результирующая диаграмма мартенситных превращений в сплавах на основе TiNi с содержанием никеля в широких пределах (от 47 до 53%) показана на рис. 9.1.

Рис. 9.2. Диаграмма фазовых равновесий системы Ti-Ni (а) и её уточняющий фрагмент вблизи эквиатомного состава (б).

В контексте обсуждаемой темы также представляет интерес фазовая диаграмма системы Ti-Ni и область гомогенности B2-фазы. В [73] сообщается, что согласно [74] равновесный состав интерметаллида TiNi отклонен от стехиометрического и содержит 49 ат.% Ti и 51 ат.% Ni. Однако по данным [75] может иметь стехиометрический, эквиатомный по никелю и титану состав ($50 \pm 0,25$ ат.%). Действительно, при повышенных температурах существует постепенно расширяющаяся в сторону больших концентраций никеля область гомогенности B2-TiNi (рис. 9.2). При уменьшении температуры обнаружено её резкое сужение и выклинивание ниже 500 °C. В настоящее время общепризнано, что сплавы на основе соединения TiNi в высокотемпературном аустенитном состоянии в пределах области гомогенности имеют ОЦК-решетку, упорядоченную по типу B2(CsCl), и являются твердыми растворами замещения. В сплавах Ti-Ni, обогащенных титаном, уже при высоких температурах происходит распад с образованием фаз B2-TiNi и Ti₂Ni со сложной ГЦК-структурой типа Fe₃W₃C. Идентичный тип кристаллической структуры имеет соединение Ti₄Ni₂O_x, образование которого возможно в сплавах Ti-Ni, обогащенных никелем, при наличии в них даже незначительного количества кислорода. Более сложные структурные и фазовые превращения происходят в B2-сплавах TiNi, обогащенных никелем, при отжиге в интервале температур ниже границы области гомогенности B2-фазы. Сообщается в [8] об образовании фазы TiNi₃ с гексагональной структурой. Там же предполагается, что в данных сплавах при определенных температурах происходит выделение фазы Ti₂Ni₃ по перитектоидной реакции $\text{TiNi} + \text{TiNi}_3 \rightarrow \text{Ti}_{42}\text{Ni}_{58}(\text{Ti}_2\text{Ni}_3)$. Авторы [76] определили процентные соотношения химических компонентов, входящих в частицы избыточных фаз и идентифицировали их как присутствие соединений Ti₂Ni₃ и TiNi₃, представляющих собой продукты распада пересыщенного твердого раствора. Обнаружено, что при пониженных температурах старения происходит выделение дисперсных частиц промежуточной ромбоэдрической фазы Ti₃Ni₄.

В работе [77] также сообщается, что в сплавах системы также образуется вплоть до 10% фазы Ti₄Ni₂O_x с определенным типом кристаллической решетки и близким параметром а даже при незначительном количестве 0,1-0,2 мас.% кислорода. Помимо кислорода в матрице TiNi могут присутствовать и другие примесные атомы внедрения: углерод, водород, азот.

Таким образом по современным представлениям в реальных сплавах никелида титана помимо TiNi присутствуют фазы Ti₂Ni, TiNi₃, Ti₂Ni₃, Ti₃Ni₄, ряд фаз, содержащих в своей химической формуле атомарный кислород (например типа Ti₄Ni₂O_x), при легировании TiNi третьими элементами число этих фаз возрастает дополнительно (например Ti₂(Ni, Cu)₃ и т.д.

По многочисленным данным весьма сложный фазовый состав сплавов Ti-Ni принципиально влияет на тип и последовательность мартенситных превращений в данных интерметаллидах, а значит и на параметры сверхэластичности и памяти формы, кроме того он определяет химическое взаимодействие никелида титана с окружающей средой, что может стать критическим как для окружения, так и самой конструкции, например эндоскопических стентов для пищевода и других органов ЖКТ (высокотехнологичного каркаса из тонкой титано-никелевой проволоки), функционирующих в агрессивной кислотной среде.

Широкий спектр приложений сплавов из никелида титана в медицине налагает специальные требования к химической биосовместимости NiTi. С учётом требований этой группы NiTi как потенциальный материал не должен вызывать нежелательные, клинически выявляющиеся изменения в органах и тканях, а также вступать в химические реакции с органическими соединениями и образовывать с ними устойчивые комплексы на границе раздела фаз. В особенности эти явления негативны для медицинских изделий и устройств из никелида титана длительного использования.

Аномальная биохимическая реакция может развиваться в месте введения материала или в отдалении от него, т.е. иметь системный характер. Системное влияние имеет особое значение, поскольку не всегда может рассматриваться в качестве клинического симптома. Например, это могут быть различного рода кожные или аллергические реакции организма.

Первые испытания нитинола (в морской воде) [20] обнаружили высокую коррозионную стойкость никелида титана: в течение 60 суток потери веса образца составили тысячные доли миллиграмма, в то время как – титана и нержавеющей стали больше. Однако, недавние сообщения [46] о 33-х повреждённых стентов и графтов с очагами сквозной коррозии после 5-43 месяцев эксплуатации призывают к самому пристальному вниманию проблеме химической стабильности нитинола. Эти разрушения конструкций из нитинола *in vivo* и некоторые противоречивые характеристики коррозионной стойкости *in vitro* [48] указывают на существующие недостатки в понимании химии поверхности NiTi и отсутствие стандартов в поверхностной обработке конструкций из нитинола, которые могли бы гарантировать устойчивое коррозионное его поведение без ухудшения функциональных свойств. Необходим всесторонний анализ поверхности нитинола и характеристик коррозии, которые несут жизненно важную ответственность за биологический отклик и, возможно, дальнейшую судьбу применения нитиноловых имплантатов и эндопротезов в медицине и место нитинола среди медицинских биоматериалов.

Фундаментальной отправной точкой концепции биохимической совместимости исторически явилась степень коррозии, так как металлические компонен-

ты материалов могут растворяться в физиологических жидкостях под влиянием коррозии, вызывая деградацию одновременно конструкций и окружающей биосреды. Коррозионные свойства являются важнейшими показателями биохимической совместимости материалов. Это стимулировало широкий фронт работ по электрохимическому поведению и коррозионной стойкости никелида титана Ni-Ti в агрессивных (кислоты и щёлочи) и упрощённых, имитирующих биологическое окружение, средах (в основном это физиологические растворы Хенка и Рингера с водородными показателями pH и буферными свойствами, близкими к таковым у реальных биологических жидкостей).

Реальные биологические жидкости тела – это сложная электрохимическая система с достаточно агрессивным коррозионным поведением, представляющая собой насыщенные кислородом растворы, содержащие 0,9% NaCl и небольшие количества других солей и органических соединений.

В основном, коррозионное сопротивление сплавов, за исключением сплавов на основе благородных металлов, связывается с образованием защитного окисного слоя на поверхности этих сплавов, который резко уменьшает их реакционную способность. Формирование окисного слоя на границе раздела фаз имеет решающее значение и для сверхэластичных сплавов на основе никелида титана. Результаты исследований коррозионных свойств никелида титана *in vitro* зачастую противоречивы, хотя в несомненном подавляющем большинстве они дают позитивный результат [1, 3, 20, 47, 49].

Большое число последовательных исследований коррозионных свойств сплавов на основе никелида титана выполнено G. Rondelli в работах [47-50]. С помощью потенциалодинамического и потенциалоэлектродного тестов были получены сравнительные коррозионные характеристики нитинола в различных модельных агрессивных средах близких к биологическим в сравнении с нержавеющей сталью, Co-Cr сплавами и титаном. В качестве возможных факторов, влияющих на показатели коррозии, были рассмотрены шероховатость коррозии, кислотность растворов, легирование сплавов, действие напряжений и т.д. Общий результат этих многочисленных испытаний – никелид титана и сплавы на его основе, в том числе легированные различными элементами, обладают близкими к титану коррозионными свойствами. При этом, стойкость никелида титана в этих средах выше, чем у нержавеющей стали.

Электрохимическое поведение никелида титана в различных растворах хорошо согласуется с моделью селективного растворения одного из компонентов сплава (никеля Ni с одновременным окислением другого – титана Ti) с образованием на поверхности материала оксидных плёнок, обеспечивающих устойчивую пассивацию [3]. Сравнительный анализ электрохимического поведения никелида титана, титанового сплава BT-1 и нержавеющей стали был вы-

полнен в [1] в различных водных растворах с концентрацией 3 вес.% NaCl, 3,7 вес.% HCl и питательных средах “Игла”, “Serva” без глутамина, “199” и растворе Хенка, которые имитировали свойства физиологических жидкостей организма. В результате для нержавеющей стали наблюдали только активное растворение. Сплавы на основе никелида титана, напротив, хорошо пассивируются во всех средах. Их коррозионная стойкость соответствует сплавам ВТ-1 и выше, чем у нержавеющей стали.

Другие интересные наблюдения были сделаны W. Carroll [21], который исследовал коррозию нитинола в модельных и реальных биологических жидкостях. Оказалось, что раствор Рингера (pH=7,4) является наименее агрессивной средой для нитинола, а желудочный сок с повышенной кислотностью и высоким содержанием ионов Cl^- – наиболее агрессивной. Неожиданным явился тот факт, что разрушающий коррозионный потенциал крови значительно выше (>1000 мВ) по сравнению с физиологическими растворами, что, очевидно, связано с ингибиторными свойствами определённых компонент крови.

Наряду с этим, в [18-19] S. Brown et al. наблюдали аномальное подавление фреттинг-коррозии при трении металлов в присутствии белков крови. Очевидно, коррозионное поведение никелида титана в крови необычно и возможно связано с абсорбцией отдельных протеинов крови к его поверхности [30]. По данным R. Vandekerckhove, использовавшего потенциометрический тест и импедансную спектроскопию [65], нитинол хорошо пассивируется в даже в дегазированных 9 г/л растворах NaCl с формированием оксидных слоёв полупроводниковой природы. При этом скорости коррозии 0,02 и 0,0006 мм/год в растворах с присутствием и отсутствием растворённого кислорода, соответственно, могут считаться низкими (0,02-1 мм/год) и крайне низкими ($<0,02$ мм/год) согласно классификации M. Fontana [27]. Эти результаты ещё раз указывают на гомогенность аморфной поверхности NiTi, сформированную из диоксида титана TiO_2 , и исключительно высокое коррозионное сопротивление, достаточное для медицинских применений.

В ряде работ коррозионные свойства нитинола исследовались под контролем состояния поверхности. В [58] в сравнении с образцами, химически протравленными в растворе HF/HNO_3 , образцы из необработанного никелида титана показали неспособность к пассивированию при введении в раствор 0,9% NaCl и низкую величину разрушающего коррозионного потенциала, примерно 350 мВ, который близок к разрушающему потенциалу для нержавеющей стали. Высокий коррозионный потенциал (>800 мВ) в химически протравленных и автоклавируемых образцах из никелида титана был обнаружен при испытаниях в “искусственной” слюне. Аналогично высокие значения разрушающего потенциала при коррозии были установлены и для электрополированных поверхно-

стей никелида титана в исследованиях R. Venugopalan [66] и C. Trepanier [64] с соавторами. Последний также оценил влияние поверхностной обработки нитиноловых стентов на их сопротивление коррозии. Необработанные и состаренные на воздухе нитиноловые стенты имели разрушающий коррозионный потенциал <200 мВ в соответствии с известными литературными данными для “сырых” и термообработанных проволочных образцов [21, 49, 50, 60]. Электрополировка и химическое травление в азотной кислоте повысило величину этого потенциала выше 800 мВ, при этом визуально была установлена разница между уязвимостью к коррозии латеральных и внутренних поверхностей стентов по причине их различной механической обработки.

Согласно J. Kruger [35, 36] потенциал репассивации критически зависит от приложенного напряжения, которое в экспериментах могло сильно отличаться друг от друга. С другой стороны G. Rondelli в своих работах связывает различия в коррозионном поведении TiNi с различной чувствительностью тестов и различной поверхностной подготовкой образцов перед испытаниями.

Другой важный аспект коррозионного поведения сплавов на основе никелида титана – их склонность к разрушению в агрессивной среде под действием статической или динамической механической нагрузки. Изучение влияния приложенных напряжений на коррозионные характеристики нержавеющей стали, сплавы Co-Cr-Mo и Ti-Al-V [16, 17] показало, что напряжение увеличивает выход ионов из материала даже в пределах области упругих деформаций, тем самым уменьшая коррозионную стойкость. Как результат напряжения, превышающие предел текучести, могут вызвать коррозионное растрескивание поверхностного защитного слоя имплантатов и эндопротезов и его постепенное разрушение с соответствующим увеличением коррозионного тока. В [17] K. Bondy с соавт. подчёркивали, что особенно это может коснуться более хрупких оксидных пассивирующих поверхностных плёнок. Подобные систематические исследования в отношении никелида титана пока отсутствуют, можно привести только единичные попытки оценки коррозионных свойств отдельных никель-титановых сплавов после различных деформаций [33, 40; 60] или под нагрузкой [48]. G. Rondelli с соавт. [48] провёл коррозионно-механические испытания сверхэластичной нитиноловой проволоки вплоть до 4% растягивающей деформации и не обнаружил никаких отличий в коррозионной стойкости для недеформированных и деформированных образцов. Этот результат чрезвычайно важен при оценке склонности поверхностного слоя никелида титана к разрушению под растягивающей нагрузкой в агрессивной среде.

В.И. Итин [33] и S. Shabalovskaya [58] изучали действие предварительной пластической деформации прокатом при комнатной температуре на коррозионную стойкость чистого титана и сплавов на основе никелида титана. В неде-

формированном состоянии наименьшую скорость роста коррозии показали чистый Ti и сплав ТН-10 (никелид титана, легированный молибденом). Однако после деформации скорость роста образцов Ti и TiNiMo неуклонно росла, а двойного никелида титана $Ti_{52}Ni_{48}$ оставалась примерно на одном уровне вплоть до деформации величиной 15%. В этой же работе авторами установлено, что скорость коррозии сплава $Ti_{52}Ni_{48}$ в аустенитном состоянии, деформированного до 70% волочением, не изменилась по сравнению с недеформированным. При этом общая потеря в массе после 370 дней выдержки образцов в 1% растворе HCl не превысила 0,5%. Установленное этими исследователями стабильное коррозионное поведение никель-титановых сплавов в области сверхэластичной ($\epsilon < 10\%$) и пластической деформации, очевидно, является их уникальной чертой, которая обоснованно может обеспечить им бенефис в медицинском материаловедении с соответствующими масштабами применения. Однако это положение требует подтверждения для конкретных химических составов сплавов, поскольку никель-титановые сплавы являются материалами с высокой чувствительностью физико-химических свойств к способу получения, видам термо- и механической обработки и т.д. (структурночувствительными) [11].

Интересно отметить, что для новых пористых нитиноловых сплавов, разработанных в России [2, 32] установлена несколько большая скорость коррозии, вызванная особой поверхностной морфологией этих сплавов – большей поверхностью пористого материала, характеризующейся более высоким выходом Ni по сравнению с литыми сплавами. Особенно это касается спечённых пористых нитиноловых сплавов и в меньшей степени полученных методом самовоспламеняющегося высокотемпературного синтеза. Однако пористый нитинол широко используется только в качестве имплантатов или эндопротезов длительного использования, поэтому дальше этот вопрос в работе не рассматривается. Это же касается и аспекта коррозии нитинола *in vivo* и выхода никеля, также достаточно полно исследованного и описанного в литературе, в частности в [24, 28, 32]. Что касается скорродировавших стентов, очевидно, что при недостаточном внимании к состоянию их поверхности, стандартной поверхностной обработке и химическому составу, скорость коррозии, обнаруженная в NiTi стентах 0,046 мм/год, внедрённых в повздошные артерии овец на 6 месяцев, незначительная для массивных имплантатов, может оказаться критической для тонких проволочных устройств ($d < 0,2$ мм) из нитинола [46]. Наиболее подробно изучена совместимость имплантатов из никелида титана с костными тканями. В.Э. Гюнтером и М.З. Миргазизовым [10] обнаружено, что никелид титана со сквозной пористостью при взаимодействии с внеклеточным матриксом в зоне репаративного остеогенеза приобре-

тают костновяжущие свойства. Аналогичные исследования, включая прямые гистологические наблюдения Г. Дамбаевым с соавт. [26], были проведены А. Karanen [34], S. Kujala [37], J. Ryhanen et al. [52-54]. Биосовместимость с кровью – ключевая проблема в применении нитинола для сердечно-сосудистых приложений (стенты, фильтры, графты, эндопротезы сердечных клапанов и др.), а поверхности биоматериалов, которые могли бы предотвратить тромбоз и рестеноз кровеносных сосудов, чрезвычайно актуальны во внутриорганной хирургии. Оценка биосовместимости нитинола с цельной кровью *in vivo* [61] показала, что имплантация стентов из нитинола существенно уменьшает опасность рестеноза по сравнению со стентами из нержавеющей стали. На взаимодействие клеток крови с поверхностью имплантатов или эндопротезов влияет тип белка, который составляет ближайший к поверхности слой или отношение адсорбируемых протеинов (фибриноген/альбумин). Так фибриноген при денатурации способствует адгезии и активации тромбоцитов, в то время как альбумин эффективно супрессирует агрегацию [29]. По мнению Н. Nan и соавт. [42] плёнка аморфного оксида TiO_2 существенно уменьшает распад фибриногена, что демонстрирует одно из важных преимуществ аморфного состояния поверхности никелида титана для его биологической совместимости с кровью. Аналогичные результаты были получены В. Thierry и соавт. [63] по исследованию адсорбции фибриногена и агрегации тромбоцитов после имплантации стентов из нитинола и нержавеющей стали.

В [14] D. Armitage и соавт., изучая влияние состояния поверхности на процессы активации тромбоцитов, констатировал, что термообработка изделий из никелида титана в интервале температур 400-600 °C для придания им нужной формы, сильно уменьшает тенденцию тромбоцитов к агрегации и, таким образом, к тромбозу. И. Рабкин [51], изучая уровень альбумина в крови после имплантации, также отмечал достаточно высокую биосовместимость нитинола и крови для медицинских приложений.

Исследования относительно токсичности и канцерогенности никеля и его соединений противоречивы. В ряде работ его относят к канцерогенным материалам, данные о вредном воздействии которого известны, в других, наоборот, считают приемлемым и биологически реактивным лишь у пациентов с повышенной чувствительностью к никелю. Согласно 1-ой точки зрения, элемент никель, содержание которого в никелиде титана довольно высоко (от 54 до 60 вес.%), весьма аллергенен [39, 45], токсичен [30, 31] и канцерогенен [25, 62] и в “чистом” виде не входит в круг материалов, удовлетворяющих условию биохимической совместимости (рис. 9.3).

С другой стороны “патологическим” потенциалом обладает широкий круг металлических материалов, то есть практически каждый металл обладает спе-

цифической клеточной токсичностью [12, 66] и точнее говорить, что никель только чаще других металлов вызывает аллергическую реакцию.

Рис. 9.3. Сравнительная биосовместимость различных металлических материалов [72].

По другим данным [43] мутагенные и тератогенные влияния и воздействие никеля на репродуктивную функцию неопасны, а аллергия к никелю проявляется только у 5-7 % населения и фиксируется в основном в дерматологических и стоматологических клиниках.

В работе Ю.М. Максимовского и соавт. [8] упоминается об исследованиях, согласно которым изделия из никеля не вызывают злокачественных образований и не дают аллергических реакций. Отмечается, что примеры аллергической чувствительности на никель время от времени с определённой частотой приводятся в журнальных публикациях, но всё это лишь отдельные случаи. То есть можно говорить только о риске аллергической реакции и это можно считать отрицательной чертой никельсодержащих медицинских сплавов. Общее число таких наблюдений документально незначительно в сопоставлении с распространённостью никелевых сплавов в мировой практике. Поэтому можно считать, что аллергические реакции на них встречаются нечасто и не являются противопоказаниями к их использованию. Это в полной мере может относиться к устройствам для удаления инородных тел из полых органов, например конкрементов из мочеточников и желчных протоков. Выделяемые ионы Ni во время эндохирургических вмешательств должны смываться потоком мочи или

желчи, в связи с чем их концентрация не достигнет величин, при которых возникают аллергические, токсические, канцерогенные и другие нежелательные реакции.

Никель (12-14 ат.%), железо, кобальт и хром входят в химический состав нержавеющей стали 316L широко используемой в медицинской практике и является часть многих сплавов, включая бронзу. Сплавы на основе Co-Cr могут содержать никель от 1 до 35 ат.% [31]. Используемые в стоматологии никелевые сплавы Rex и Rexillum содержат 62 и 72 ат.% Ni, соответственно [58].

Необработанная поверхность TiNi имеет тенденцию к окислению предпочтительно титана Ti. Это поведение хорошо согласуется с расчётами, согласно которым свободная энтальпия образования окислов титана отрицательна и превышает по абсолютной величине энтальпию образования окислов никеля по крайней мере в 2-3 раза [23]. Как результат, в свободном состоянии на поверхности TiNi главным образом присутствует Ni, что хорошо подтверждается экспериментальными данными [57], согласно которым выход ионов Ti из нитинола на порядок ниже, чем ионов Ni и находится на уровне чувствительности методов ($\pm 0,05 \mu\text{g/l}$).

Выход Ni из TiNi, также как из нержавеющей стали и сплавов на основе Co-Cr регистрировался в работах *in vivo* [15, 22, 41, 44, 52-54, 67-70] и *in vitro* [38, 52-54, 59]. В течение первых дней погружения *in vitro* выход никеля выше чем из нержавеющей стали, однако после нескольких дней он сравнивается по величине и далее снижается до необнаруживаемого уровня [52-54, 70].

Отрицательное влияние никеля на биологические ткани по ряду данных может быть сильно преувеличено, а наличие в TiNi никеля не оказывает никакого негативного эффекта на лимфоциты крови человека. Об этом убедительно говорят исследования [59], проведённые на клеточных структурах, цитотоксичности никелида титана путём измерения показателя пролиферации лимфоцитов периферической человеческой крови. Было установлено, что показатели размножения клеток, забранных с поверхностей образцов из никелида титана TiNi статистически аналогична по величине в случае чистого титана и контрольных клеток. В опытах [57] было обнаружено, что кипячение/автоклавирование снижает выход ионов никеля вдвое по сравнению с образцами, протравленными в растворе HF/HNO₃. При этом выход ионов Ni из образцов нитинола, автоклавированных в воде, в 10 000 раз ниже, чем из чистого никеля. Концентрация никеля в тканях на поверхности таких изделий из нитинола не вызывает никакого токсичного или мутагенного эффекта у лимфоцитов крыс и человека.

В 1975 г. М.З. Миргазизовым в работе [9] были проведены широкие токсикологические исследования при имплантации в ткани собак никелида титана и Co-Cr сплава. На основании анализов рентгенологических, морфологических,

гистологических и клинических наблюдений и результатов нейтронной активации мышц и костных тканей, проведённых через 3, 6, 12 и 18 месяцев после имплантации, было установлено, что никелид титана не проявляет сколько-нибудь заметного неблагоприятного влияния на ткани организма. В таких органах, как печень, селезёнка, мозг и почки не было выявлено признаков загрязнения титаном или никелем. Напротив было обнаружено загрязнение Co-Cr сплавом в прилегающем к имплантату костных тканях.

М. Schmerling и соавт. [56] описали экспериментальные исследования возможности имплантации никелида титана и ответной реакции организма на подопытных обезьянах. После 3-х и 6-и месячного периода наблюдений не было получено никаких клинических данных, свидетельствующих о коррозионной активности, отторжении или воспалении тканей.

В.Э. Гюнтером и соавт. [2] сообщается о канцерогенных исследованиях сплавов на основе TiNi (ТН-10), проведённых в соответствии с методическими разработками Министерства здравоохранения. В работе были использованы 3 группы белых крыс, в том числе те, которым под кожу спины были долгосрочно имплантированы проволочные штифты из никелид-титанового сплава ТН-10. На протяжении всего эксперимента (около 30 месяцев) у животных-опухоленосителей и животных, погибших по разным причинам для гистологического изучения брали ткани, непосредственно окружающие штифты, кусочки опухолей, печени, почек, а также органов и тканей с макроскопическими изменениями. При статистическом анализе было установлено, что по выживаемости животные опытной и контрольной групп существенно не отличаются между собой. По таким показателям, как число животных с опухолями, количество опухолей, приходящихся на одно животное, число злокачественных и доброкачественных опытов, крысы опытной группы достоверно не отличались от контрольных животных. При гистологическом изучении участков ткани из мест имплантации штифтов признаков локальной онкогенной реакции не найдено. Тканевая реакция на штифты из никелида титана и титана практически идентична. J. Sandric и соавт. [55] имплантировали никелевые сплавы в мышцу кроликов и также не установили более резкой реакции, чем на нержавеющей сталь. Никелид титана не проявил канцерогенных действий – такой вывод проведённых исследований.

В этом разделе мы сделали попытку представить всё многообразие проблемы разработки и применения новых биосовместимых сплавов на основе никелида титана для медицины и хирургии, в частности. В результате были затронуты основные вопросы из широкого круга вопросов биологической совместимости. Установлено, что оценивать биохимическую совместимость никель-титановых сплавов только наличием в их сверхрешётке склонного к токсично-

сти и канцерогенности никеля нельзя, так как никель ведет себя в сплавах никелида титана совершенно иначе, чем в “чистом” виде. Малые концентрации реактивного Ni систематически обнаруживаются в тканях и биологических жидкостях при использовании даже изделий из нержавеющей стали и кобальтохромовых сплавов. Многочисленными последовательными исследованиями показано, что благодаря слою плёнки окислов титана (среди которых доминирует диоксид титана TiO_2), который задерживает выход ионов никеля в ткани, никелид титана становится биоинертным в тканевых средах. В результате малых концентраций никеля в организме никелид титана оказывается практически незаметным для биологических систем организма.

Проведённые многочисленные исследования токсичности, канцерогенности и аллергенности никелида титана показали высокие биотолерантные качества сплава, которые можно повысить дополнительным легированием, специальной обработкой и стерилизацией его поверхности. То есть, вхождение никеля в химический состав никелида титана, очевидно, нельзя считать отрицательной чертой никель-титановых сплавов с памятью формы и ограничивающим фактором для применения этих сплавов в медицине. Особенно это важно для одномоментных вмешательств, а не изделий длительного использования (эндопротезов, имплантатов и пр.), так как при одномоментных вмешательствах уровень выделяемого никеля значительно ниже, чем требуется для возникновения минимальной реакции.

Физико-механические свойства никель-титановых сплавов являются чрезвычайно структурно-чувствительными и существенно зависят от состава, способа получения, специфической механической и термической обработки. Результаты исследований коррозионных свойств никелида титана зачастую противоречивы. В литературе практически нет сведений о взаимодействии никель-титановых сплавов с такой активной средой как желчь, панкреатический и дуоденальный сок. Даже в работах Л.А. Куликовой [6], посвященной применению имплантатов из никелида титана в хирургическом лечении больных с рубцовыми стриктурами внепеченочных желчных протоков и С.А. Капанова [4] по эндобилиарному стентированию при лечении больных с механической желтухой этот вопрос не освещается.

Мы изучили коррозионную стойкость никелида титана Ti-50,8% Ni в 1%-ном растворе соляной кислоты и желчи. Материал и конструкция литоэкстракторов должны быть не только механически совместимы с тканями гепатопанкреатодуоденальной зоны, но и инертны к биологическим жидкостям: желчи, панкреатическому и дуоденальному соку, что и проверялось в наших исследованиях. В качестве модельных сред для коррозионных испытаний сплава Ti-

50,8 атомных % Ni были взяты 1% водный раствор соляной кислоты HCl и медицинская консервированная желчь.

Ткани билиарной зоны, особенно на месте изгибов и выступов, способны деформировать металлические части конструкций за пределы упругой области нагрузочной кривой, поэтому важна коррозионная активность материалов не только в статических условиях, но и в условиях, подверженных деформации. Сказанное является не только теоретическим предположением и основано на опытных данных – внешняя нагрузка отягощает действие коррозии на изделие и может привести и к ускорению деградации материала и вредному воздействию на биологическое окружение. В зонах действия механических напряжений ионы H^+ посредством диффузии проникают в материал изделия, вызывая охрупчивание и разрастание трещин. В условиях агрессивной среды в нержавеющих сталях, сплавах титана и других, традиционных для медицины материалах, деформация свыше 0,3-0,5% вызывает повреждение в виде микропор и микротрещин в защитных фосфатных и оксидных плёнках и поверхностных слоях материала, вызывая пластическую деформацию в вершинах трещин, растрескивание и разрушение глубинных областей конструкций [2].

Предотвратить коррозионное растрескивание можно а) увеличивая вязкость разрушения, б) снижая внешние и внутренние растягивающие напряжения и в), что наиболее актуально, применяя материалы с низким уровнем упругих свойств, повышая сопротивляемость материала пластической деформации и величину сверхэластичной деформации.

Уникальные свойства никелида титана память формы и сверхэластичность должны повышать способность материала противостоять коррозии, так как в этих сплавах аномально “мягкая” решётка выдерживает более высокие напряжения до начала пластического течения и деформация вплоть до 8-12% реализуется без участия пластической составляющей. Для проверки этих положений и проведения коррозионного теста были выполнены испытания коррозионной стойкости никелида титана (нитинола) в агрессивной среде после деформации при фиксированном времени экспозиции. Впервые в результате испытаний изучали влияние степени деформации на скорость коррозии сплава Ti-50,8 атомных % Ni.

Исследования коррозионной стойкости (потеря веса в мг в час на cm^2) у 5 образцов никелида титана Ti-50,8% Ni были проведены в сравнении с чистым титаном в 1%-ном растворе соляной кислоты, моделирующем некоторые биологические среды (рис. 9.4). Как известно, по своей стойкости к агрессивным жидкостям титан, не подверженный пластической деформации, превосходит все металлы (за исключением благородных) и большинство видов нержавеющей сталей [5]. В исходном состоянии скорость коррозии никелида титана со-

ставила $C=(3,3\pm0,4)$ мг/см²·час ($p\leq0,05$). С ростом степени пластической деформации скорость коррозии у сплава Ti-50,8% Ni (в отличие от Ti) остаётся примерно на одном и том же уровне и лишь после деформации в 10-15% отмечается некоторый её рост (от 5 до 15% на 5% деформации). При уровне пластической деформации в 15% весовые потери Ti-50,8% Ni составили всего $5,1\pm1,6$ мг/см²·час ($p\leq0,05$), в то время как при той же деформации у титана по данным литературы [33] около 13,5 мг/см²·час. Результаты этих испытаний прямо свидетельствуют о том, что в условиях значительной пластической деформации никелид титана Ti-50,8% Ni обладает большей коррозионной стойкостью, чем чистый титан Ti. Таким образом, в области концентраций 50,8 % никель стабилизирует коррозионную стойкость титана в области больших деформаций, в результате никелид титана в напряженном состоянии корродирует медленнее, чем элементный титан.

Рис. 9.4. Влияние пластической деформации на скорость коррозии никелида титана Ti-50,8 атомных % Ni в 1% растворе HCl ($M \pm \sigma$).

Изучали также долговременно скорость коррозии нитинола Ti-50,8% Ni в консервированной аптекарской желчи, моделирующей желчь человека. Потери веса в этой среде составили лишь примерно 0,1% за все время наблюдений, независимо от степени деформации образцов (рис. 9.5).

Полученные результаты коррозионных тестов сплава Ti-50,8% Ni, примененного в дальнейшем при изготовлении сверхэластичных литоэкстракторов имеют принципиальное значение. С одной стороны, они демонстрируют хорошее сопротивление поверхностной плёнки никелида титана Ti-50,8% Ni разрушительным напряжениям и деформациям и, в конце концов, коррозионному растрескиванию и нарушению целостности и, с другой – способность TiNi-сплавов, как потенциального материала для билиарной хирургии, выдерживать большие

напряжения и пластические деформации в физиологических средах (желчи) без деградации.

Кроме того, практически отсутствие весовых потерь никелида титана в этих средах в ходе долговременных испытаний дает основания считать сплавы на его основе материалом биохимически совместимым и пригодным для медицинского применения даже в условиях длительного использования: нитиноловые билиарные стенты, компрессионные устройства для билиодигестивных анастомозов, шовный материал для абдоминальной и билиарной хирургии и т.д.

Рис. 9.5. Весовые потери никелида титана (нитинола) в желчи при долговременных испытаниях ($M \pm \sigma$) [71].

§10. Научная электронная библиотека eSM@ “Применение сверхэластичных сплавов с памятью формы в науке, технике и медицине”

Особые упругие (механические) свойства сверхэластичных (СЭ) сплавов с памятью формы (ПФ) открыли путь сплавам для их широкого применения в различных областях человеческой деятельности.

Рис. 10.1. Доля ведущих 10-и стран в общем числе патентов на СЭ сплавы с ПФ, изделия и устройства из них.

Рис. 10.2. Динамика роста числа патентов на СЭ сплавы с ПФ, изделия и устройства из них в 4-х странах-лидерах.

Создание Научной электронной библиотеки eSM@ “Применение сверхэластичных сплавов с памятью формы в науке, технике и медицине” [2, 3] позволило установить следующие закономерности в географии и хронологии выдачи патентов на СЭ сплавы с ПФ, изделия и устройства из них (рис. 10.1, 10.2).

Процесс решения любой приоритетной медицинской задачи с применением новых материалов представляет собой комплексную и многостороннюю проблему. Как правило, такая задача лежит на стыке различных поисковых направлений и областей знаний, а её успешное решение требует специального информационного обеспечения и изучения групп попутных и смежных вопросов. Но ориентироваться в огромном информационном пространстве, растущем в геометрической прогрессии, становится все более непросто – данные теряют информативность, а поиск нужной информации начинает занимать неразумно большое время. Кроме того, подавляющее большинство информации в настоящее время становится более доступным в компьютерных, а не традиционных источниках [1, 4]. Несмотря на то, что бумажные документы удобнее читать, информация на электронных носителях имеют ряд известных преимуществ.

В связи с этим на протяжении ряда лет систематически создавалась специальная электронная база данных (БД) информационных ресурсов по получению, изучению и применению новых многофункциональных материалов с заданными свойствами, в том числе в медицине – научная полнотекстовая электронная библиотека eSM@ “Применение сверхэластичных сплавов с памятью формы в науке, технике и медицине”. На сегодняшний день объём БД свыше 10 Гб и содержание продолжает постоянно актуализироваться. Наполнение eSM@ – полные тексты статей, материалы конференций, патентная база и другие информационные ресурсы в электронном виде. В процессе поиска, отбора и изучения было охвачено и систематизировано свыше 12500 патентов – все отечественные и зарубежные патенты по сверхэластичным сплавам с памятью формы, начиная с 1961 г., в том числе по их применению в различных областях медицины.

При создании БД применена система автоматизации библиотек IRBIS. Система IRBIS представляет собой распространенное типовое интегрированное решение в области автоматизации библиотечных технологий и предназначена для использования в базах данных любого типа и профиля. Она полностью отвечает международным требованиям, предъявляемым к подобного рода системам, и поддерживает все отечественные библиографические стандарты и форматы. Система позволяет описать все виды документов с возможностью использования всех функций, предоставляемой этой системой, а именно: систематизацию и

хранение структурированных данных; модификацию; поиск по любым элементам; просмотр; экспорт и печать любого фрагмента базы данных в заданном формате; просмотр связанных объектов (например, полных текстов статей или патентов) и т.д.

Накопленный пакет библиографических описаний и полных текстов совместно со специалистами ГПНТБ (Государственной публичной научно-технической библиотеки) был сопряжён с системой автоматизации библиотек IRBIS. В результате применение в качестве программной оболочки системного решения IRBIS позволило автоматизировать хранение данных, поиск по любым восьми элементам библиографических описаний, просмотр, экспорт и печать результатов поиска и любых фрагментов базы данных в заданном формате (рис. 10.3, 10.4). Импорт в базу проведен с помощью специально разработанного нами программного обеспечения НТМТЕХТ.

При институализации статуса БД были применены правовые рекомендации для создателей и владельцев электронных библиотек. Сводный каталог библиотеки размещён на сайте всемирной сети Интернет (рис. 10.5). Ресурс зарегистрирован в российском реестре проектов электронных библиотек в категории “Создание коллекций информационных ресурсов” <http://www.elbib.ru> и российской научной сети обмена электронными ресурсами. Он не имеет аналогов и включен в каталог образовательных интернет-ресурсов федерального портала “Российское образование” <http://www.edu.ru>.

Новизна проведённого специального справочно-библиографического исследования состоит в следующем:

- впервые создана БД электронных ресурсов в виде полнотекстовой библиотеки по изучению и применению сверхэластичных сплавов с памятью формы в науке, технике и медицине такого значительного объёма, с поиском по элементам описания и тексту, просмотром и выводом результатов поиска;
- впервые в качестве объединяющей программной оболочки для БД такого типа применена интегрированная автоматизированная система IRBIS, а экспорт библиографических описаний и полных текстов патентной части БД осуществлён с помощью специально созданного программного обеспечения (НТМТЕХТ);
- впервые с целью информационной поддержки и распространения информационных ресурсов по применению новых материалов с заданными свойствами среди заинтересованных лиц, в том числе врачей и медицинских работников, свободный доступ к БД такого типа организован через всемирную сеть Интернет.

Рис. 10.3. Подплоскость “Поиск” с выпадающим списком “Вид поиска”.

Рис. 10.4. Подплоскость “Просмотр/Вывод” с всплывающими окнами “Полное описание” и “Полный текст”.

Рис. 10.5. Размещение научной электронной библиотеки eSM@ во всемирной сети Интернет (начальная страница).

Многие из предложенных способов лечения с применением материалов с ЭПФ и СЭ апробированы и успешно используются в повседневной медицинской клинической практике [5-11 и др.], что позволило принципиально повысить возможности существующих технологий, предложить новые, радикально улучшить качество лечения и жизни больных после выздоровления.

Интересно отметить, что на основе анализа БД нами установлено, спектр перспективного применения функциональных СЭ сплавов с памятью формы достаточно широк (рис. 10.6, 10.7), и можно прогнозировать дальнейшее его расширение в другие, совершенно неожиданные сферы жизнедеятельности человека (рис. 10.8, 10.9).

Рис. 10.6. Доля в процентах авторских свидетельств и патентов на изобретения по применению никель-титановых сплавов с памятью формы с особыми упругими свойствами в различных областях медицины:

- 1 – травматология и ортопедия (28,57%);
- 2 – стоматология (20,86%);
- 3 – медицинская техника и хирургические инструменты (5,49%);
- 4 – абдоминальная хирургия и хирургическая гастроэнтерология (6,81%);
- 5 – челюстно-лицевая хирургия и хирургическая стоматология (5,84%);
- 6 – патология сердечно-сосудистой системы (5,86%);
- 7 – урогинекология и реконструктивная хирургия мочеполовой системы и желудочно-кишечного тракта (2,20%);
- 8 – удаление инородных тел из полых органов (2,25%);
- 9 – офтальмология (1,92%);
- 10 – герниопластика (1,76%);
- 11 – хирургия желчевыводящих путей и других органов гепатопанкреатодуоденальной зоны (2,59%);
- 12 – уронефрология (1,62%);
- 13 – онкология (1,64%);
- 14 – имплантология (1,04%);
- 15 – нейрохирургия (1,05%);
- 16 – сексология и контрацепция (1,07%);
- 17 – трахеобронхиальная, торакальная хирургия (0,86%);
- 18 – колопроктология (0,43%);
- 19 – электрохирургия (0,44%);
- 20 – оториноларингология (0,44%);
- 21 – отиатрия (0,22%);
- 22 – эндоскопическая лапароскопическая хирургия (0,22%);
- 23 – алопеция (0,22%).

Рис. 10.8. Применение сверхэластичных сплавов с памятью формы в различных областях науки и техники.

Рис. 10.9. Экзотические применения сверхэластичных сплавов с термомеханической памятью формы.

Список патентов из БД eSM@ опубликован в алфавитном порядке (формат номер-название для зарубежных патентов и номер-название-авторы для отече-

ственных авторских свидетельств на изобретение и патентов) в сборниках (рис. 10.10).

Рис. 10.10. Справочно-библиографические издания, посвященные исследованию и применению сверхэластичных сплавов с памятью формы в технике и медицине с полными списками патентов, начиная с 1961 г.

§11. Элинварные сплавы на основе тройных В2 соединений титана – прецизионные сплавы с заданными упругими свойствами

Установленное в Разделе §1 плавное снижение до нуля температурного коэффициента упругих постоянных и их комбинаций в системе сплавов $Ti_{50}Ni_{50-x}Fe_x$ по мере уменьшения содержания железа (x) в соединениях и приближения к точкам мартенситных превращений по сути означает элинварное поведение данных интерметаллидов и получило практическое продолжение.

Исторически элинвар (от греч. *elastos* – эластичный, упругий и лат. *invariabilis* – неизменный) – общее название группы сплавов на железоникелевой основе, упругие свойства которых мало зависят от температуры. Элинвар был изобретен около 1920 года Шарлем Эдуаром Гийомом, швейцарско-французским физиком, который также открыл инвар, другой похожий сплав Fe и Ni, имеющий также очень низкий коэффициент теплового расширения. В 1920 году Гийом получил Нобелевскую премию по физике за эти открытия, что свидетельствует о том, насколько важны эти сплавы были для науки. Первоначально был известен только бинарный сплав типа элинвар, содержащий 45% Ni (остальное – Fe), затем разработаны элинвары, легированные Cr, Mo, W. Элинвар применяют для изготовления часовых волосков, ультразвуковых линий задержек, резонаторов электромеханических фильтров, мембран, пружин и других деталей, от которых требуются упругие свойства, не зависящие от температуры [4].

Особенности элинварного поведения сплавов $Ti_{50}Ni_{50-x}Fe_x$ позволяют отнести их к классу элинварных мартенситно-аустенитных сплавов, у которых при изменении температуры модуль упругости практически не изменяется (температурный коэффициент модуля упругости близок или равен нулю) [3]. Исследования упругих свойств сплавов системы TiNi, легированных кобальтом, методом обратного крутильного маятника на стандартной установке и резонансным акустическим методом показали, что данные сплавы в определенном концентрационном интервале кобальта и определенном температурном интервале также проявляют элинварные свойства.

На данные открытия были получены авторские свидетельства на изобретение SU1475957 [2] и SU1433997 [1] (рис. 11.1).

Оба изобретения относятся к металлургии, в частности к сплавам цветных металлов с элинварными свойствами, предназначенными для изготовления деталей точных приборов и механизмов. Цель изобретений – расширение температурного интервала элинварности и уменьшение эластоупругого коэффициен-

та. Расширение температурного интервала постоянства модуля упругости в сплавах достигается подбором содержания Fe или Co в них.

Рис. 11.1. А.с. SU1475957 и SU1433997 “Элинварный сплав”.

Предлагаемый в А.с. SU1475957 сплав $Ti(Ni, Fe)$ содержит компоненты в следующем соотношении, мас. %: титан 43-47, железо 6-21, никель – остальное и обеспечивает значения термоупругого коэффициента $1/E dE/dT \cdot 10^{-5} = 6 - (-8, 2)$.

У сплава $Ti(Ni, Co)$, способ приготовления и химический состав которого предложен в А.с. SU1433997, при содержании кобальта менее 6 мас. % температурные изменения модуля E становятся значительными ($\alpha > 20 \cdot 10^{-5} \text{ град}^{-1}$) и сплав не обладает уже элинварными свойствами. Это значение принято в качестве нижней границы содержания кобальта. При содержании кобальта выше 29 мас. % эффект элинварности также исчезает ($|\alpha| > 20 \cdot 10^{-5} \text{ град}^{-1}$). Это значение принято за верхнюю границу содержания кобальта. В результате предлагаемый сплав обладает более низким модулем нормальной упругости, чем известный – мас. %: титан 2,7-3,1; кобальт 11,5-12,5; никель 42,5-43,5; алюминий 0,8-1,2; марганец 0,2-0,4; кремний 0,1-0,3; железо – остальное. и более широким температурным интервалом постоянства его величины. Сплав обеспечивает получение

ние средних значений модуля нормальной упругости $(8,2-12,8) \cdot 10^4$ МПа в температурном интервале 0-450 °С; 150-500 °С и (-150-200) °С. При этом значение эластоупругого коэффициента составляет $((-6,6...10) \cdot 10^{-5} \text{ °С}^{-1})$. Состав сплава, указанный в формуле изобретения, масс. %: титан 43-47, кобальт 6-29, никель – остальное. Сплав готовят из компонентов никеля (марки Н-0), титана (иодидного) и кобальта, которые сплавляют в электродуговой печи методом нерасходуемого электрода в атмосфере очищенного гелия при давлении 400 мм рт.ст. и рабочем токе 250-400 А. Для гомогенизации слиток подвергают шестикратному переплаву.

Таким образом, научные исследования температурных зависимостей упругих свойств многокомпонентных В2 соединений на основе титана в области температур и концентраций, предшествующей мартенситным превращениям в сплавах, привели к открытиям в области их конкретного практического применения в технике и точном машиностроении.

§12. Силовые постоянные межатомного взаимодействия в TiNi и TiNiFe

Силовые постоянные межатомного взаимодействия в твердых телах имеют важное значение и в практическом, и теоретическом плане, так как от них зависит упругость, твердость, теплоемкость тел и динамика кристаллической решетки. Значения силовых постоянных несут информацию о природе и дальности действия межатомных сил, характеризуют потенциал межатомного взаимодействия. Эти постоянные зависят от конфигурации решетки, поэтому важны в расчетах устойчивости кристаллических структур и энтропийного вклада во внутреннюю энергию кристаллической решетки. В расчетах динамики решетки и силовых постоянных межатомного взаимодействия наиболее широко применяются силовые постоянные Борна-Кармана, а также радиальные и тангенциальные силовые постоянные [5].

В феноменологических подходах к динамике решетки силовые постоянные рассматривают как параметры, которые должны быть определены из экспериментальных данных. Чтобы получить адекватное приближение, нужно, чтобы в модели не содержалось слишком большого количества параметров [4].

В модели Борна-Бегби [1, 6] элементы динамической матрицы ОЦК структуры выражаются через упругие постоянные c_{11} , c_{12} и c_{44} с помощью выражений

$$\begin{aligned} D_{11} &= 2ac_{44}\left[1 - \cos\frac{aq_1}{2}\cos\frac{aq_2}{2}\cos\frac{aq_3}{2}\right] + a(c_{11} - c_{44})[1 - \cos(aq_1)], \\ D_{11} &= D_{22} = D_{33}, \\ D_{12} &= 2a(c_{12} + c_{44})\sin\frac{aq_1}{2}\sin\frac{aq_2}{2}\sin\frac{aq_3}{2}, \\ D_{12} &= D_{21} = D_{13} = D_{31} = D_{23} = D_{32}. \end{aligned} \tag{12.1}$$

В данных выражениях a – постоянная кристаллической решетки. Частоты длинноволновых фононов (звуковых волн в кристалле) находятся с помощью секулярного уравнения

$$|D_{ij} - \rho\omega^2 I|, \tag{12.2}$$

где ρ – плотность кристалла, ω – циклическая частота фононов, I – единичная матрица. Из дисперсии звуковых волн $\omega(q)$ можно выразить скорости волн в кристалле через упругие постоянные c_{11} , c_{12} и c_{44} .

В данном разделе на основании собственных [2, 3] и литературных данных в концепции аксиально-симметричных сил использованы соотношения между упругими постоянными c_{11} , c_{12} , c_{44} и четырьмя силовыми постоянными “связь растягивающими” (A_1 , A_2) и “связь сгибающими” (B_1 , B_2) для ОЦК металлов:

$$\begin{cases} ac_{11} = \frac{2}{3}A_1 + 2A_2 + 2B_1 + 2B_2 \\ ac_{12} = \frac{2}{3}A_1 - 2B_1 - 2B_2 \\ ac_{44} = \frac{2}{3}A_1 + 2B_1 + 2B_2 \\ 4\pi^2 \bar{m}v_T^2 = \frac{16}{3}(A_1 + 3B_1), \end{cases} \quad (12.3)$$

$a = 3,02$ нм – постоянная решетки, $\bar{m} = 8,85 \cdot 10^{-26}$ кг – “средняя” масса атома в эквивалентном TiNi и Ti₅₀Ni₄₇Fe₃, v_T – частота поперечной фононной моды в направлении [100] на границе зоны. По данным [10] для Ti₅₀Ni₅₀ $v_T = 4,40$ ТГц (рис. 7, б). На основании [9] для Ti₅₀Ni₄₇Fe₃ (экстраполяцией для высокоэнергетических фононов) $\hbar\omega = 32,00$ мэВ, что соответствует $v_T = 7,76$ ТГц, (рис. 7, в). Расчетные формулы применены в модели Де Лане для ОЦК структур, учитывающей взаимодействие атомов в первых трех координационных сферах [8].

С использованием этой методики получены [11] следующие значения силовых постоянных (в Н/м) Ti₅₀Ni₅₀: $A_1 = 37,41$; $A_2 = 19,86$; $B_1 = -8,25$; $B_2 = 0,70$ и Ti₅₀Ni₄₇Fe₃: $A_1 = 37,41$; $A_2 = 19,86$; $B_1 = 0,67$; $B_2 = -8,23$, что несколько неожиданно (сплавы испытывают одну и ту же последовательность структурных фазовых превращений $B2 \rightarrow R \rightarrow B19'$) и требует дальнейшего осмысления. Возможно, силовые постоянные B_1 и B_2 модели не влияют на варианты перестройки кристаллической структуры исходной B2 фазы при мартенситных превращениях и тип будущих мартенситных структур. Отметим также, что характеристики фононного спектра сплавов на границе зоны, а именно частота v_T в направлении [100], не влияет на численные значения группы постоянных (A_1 , A_2), поскольку они не зависят от v_T : $A_1 = 3/4a(c_{12} + c_{44})$ и $A_2 = 1/2a(c_{11} - c_{44})$.

Произведено сравнение полученных данных с результатами расчета 7 типов силовых постоянных ОЦК титана в расширенной CGW модели [7] (в Н/м): $\beta_1 = 36,53$; $\beta_2 = 10,00$; $\beta_3 = 3,05$; $\gamma_1 = -1,10$; $\gamma_2 = -3,14$; $\gamma_3 = 1,53$; $\gamma_5 = 0,74$ по порядку величины.

Для уточнения расчетов в рамках данной модели необходимы полные экспериментальные сведения о фононном спектре TiNiFe.

ГЛАВА II. ОСОБЕННОСТИ МАРТЕНСИТНЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ И ЭФФЕКТОВ ПАМЯТИ ФОРМЫ В БЫСТРОЗАКАЛЕННЫХ СПЛАВАХ КВАЗИБИНАРНОЙ СИСТЕМЫ TiNi-TiCu

Введение

Сплавы на основе TiNi являются наиболее коммерчески успешными и широко используемыми материалами с эффектом памяти формы (ЭПФ) [1-10], однако они обладают широким температурным гистерезисом в несколько десятков градусов, который ограничивает их применение в устройствах циклического действия, особенно в области микромеханики (МЭМС), где сплавы с ЭПФ уже активно используются [11-17]. Известно, что добавление третьего легирующего элемента (Cu, Fe, Al, Hf и т.д.) в близкий к эквиатомному сплав TiNi может заметно изменять свойства термоупругих мартенситных превращений (МП) и характеристики ЭПФ [18-20]. В частности, квазибинарные сплавы системы TiNi-TiCu привлекают внимание возможностью значительно уменьшить температурный и деформационный гистерезис в сравнении с бинарным сплавом TiNi, но получение сплавов системы TiNi-TiCu с содержанием меди более 8 ат.% стандартными металлургическими методами (плавления или спекания) может приводить к возникновению нежелательных фаз Ti-Cu, которые охрупчивают сплавы и препятствуют протеканию полиморфного МП $B2 \leftrightarrow B19$, ответственного за ЭПФ. Для решения этой проблемы было предложено использовать технологию сверхбыстрой закалки из жидкого состояния (ЗЖС).

Впервые широкий теоретический и, прежде всего практический интерес исследователей к применению методов ЗЖС для синтеза сплавов TiNiCu возник после опубликования сотрудниками Института металлургии АН СССР цикла статей [21-26]. В дальнейшем были проведены систематические исследования влияния режимов и скорости закалки, концентрации меди, последующих термообработок на структуру, фазовые превращения и физико-механические свойства данных сплавов; начато их практическое применение [27-89].

§1. Структура, характер мартенситных превращений и свойства эффекта памяти формы в быстрозакаленных сплавах системы TiNi-TiCu

Исследование структуры быстрозакаленных сплавов квазибинарной системы TiNi-TiCu в зависимости от содержания меди, условий получения и спо-

собо́в термомеханической обработки проводилось в целом ряде работ (см., например, [23-25, 39-50, 52-68, 70-89, Введение]. В работе [1] сплавы с содержанием меди от 8 до 38 ат.% были получены методом спиннингования расплава, который заключается в разливке струи расплава на цилиндрической поверхности закалочного диска, вращающегося относительно горизонтальной оси (рис. 1.1). Слитки сплавов были приготовлены из сверхчистых металлов с шестикратной переплавкой в дуговой печи в атмосфере аргона. Полученные заготовки расплавлялись в кварцевом тигле в поле токов высокой частоты в атмосфере гелия и экструдировались под давлением через круглое или прямоугольное (щелевое) сопло в тигле. Струя расплава затвердевала на быстро вращающемся массивном медном диске, образуя ленту. Таким образом, быстрозакаленные сплавы TiNiCu получали в виде ленты толщиной $20\div 60$ мкм и шириной $0,5\div 8$ мм со скоростью охлаждения расплава, варьируемой в диапазоне $10^4\div 10^6$ К/с.

Рис. 1.1. Получение сплавов методом быстрой закалки из расплава: 1 – корпус камеры; 2 – кварцевый тигель; 3 – термопара; 4 – высокочастотный индуктор; 5 – расплав; 6 – закалочный медный диск; 7 – лентосъемник; 8 – быстрозакаленная лента.

Фазовые диаграммы сплавов TiNiCu представлены на рис. 1.2 [2]. Рентгеновские и электронно-микроскопические исследования показали, что в зависимости от содержания исходных компонентов и скорости охлаждения расплава сплавы могут находиться в кристаллическом, аморфно-кристаллическом или аморфном состояниях. Было установлено [1], что при скорости охлаждения расплава 10^6 К/с сплавы с содержанием меди менее 25 ат.% находятся в микрокристаллическом или аморфно-микрокристаллическом состоянии, при этом они имеют характерный мартенситный рельеф в виде выхода треугольных пирамид как это видно на рисунке 1.3, *a* и *b*. Средний размер зерна в микрокристаллических сплавах составляет единицы микрон.

При содержании меди более 25 ат.% сплавы после закалки имеют микроструктуру поверхности, характерную для аморфного состояния (рис. 1.3, *c*), а

после изотермической термообработки в вакуумной печи или на воздухе в муфельной печи при температуре $500 \div 550^\circ\text{C}$ в течение $2 \div 10$ мин. переходят в субмикроструктурное состояние с микроструктурой (рис. 1.3, *d*) в виде мелкой ряби со средним размером зерна порядка 400 нм.

Рис. 1.2. Фазовые диаграммы сплава TiNiCu при 870°C (а) и квазибинарного разреза TiNi-TiCu (б) [2].

Рис. 1.3. Микроструктура поверхности быстрозакаленных сплавов TiNiCu: (а) 15; (б) 22; (с, d) 25 ат. % Cu [1].

Дифрактограммы сплава с 25 ат. % меди представлены на рис. 1.4. В исходном состоянии после спиннингования сплав рентгеноаморфен, и при нагреве вплоть до 700 К не наблюдалось разрешения брэгговских максимумов (рис. 4, *a*). Кристаллизация сплава при дальнейшем нагреве до 720 К происходит с образованием ОЦК структуры B2 типа CsCl (рис. 4, *б*). При охлаждении до комнатной температуры происходит МП B2→B19 с формированием орторомбического мартенсита типа AuCd (рис. 4, *в*). Подобный характер кристаллизации наблюдается во всех аморфных сплавах с содержанием меди до 32 ат. %.

Сплавы $Ti_{50}Ni_{50-x}Cu_x$ с содержанием меди $10 \leq x < 25$ ат.% при затвердевании кристаллизовались со структурой B19, а в сплаве с 8 ат.% меди обнаружено присутствие мартенсита двух типов – B19 и B19' (рис. 4, з).

Рис. 1.4. Дифрактограммы быстрозакаленных сплавов TiNiCu [1]

Ключевую роль при формировании структурного состояния сплавов играют условия кристаллизации, и в первую очередь отклонения от равновесных условий кристаллизации, когда происходит подавление термически активируемых процессов структурных и фазовых превращений в сплавах на твердофазной стадии. Анализ кинетики кристаллизации в аморфных металлических сплавах вблизи температур их стеклования, как правило, выполняют на основе теории кинетики превращения, которую разработали Джонсон и Мел [3], Авраами [4] и Колмогоров [5]. В своей основе ДМАК-теория описывает временную эволюцию объемной доли кристаллической фазы $x(t)$ в зависимости от частоты зародышеобразования в единице объема I_v и скорости роста кристалла u . В случае изотропного процесса роста кристалла и независимых от времени скоростей зародышеобразования и роста кристалла эта зависимость приобретает вид хорошо известного ДМАК-уравнения:

$$x(t) = 1 - \exp(-K t^n), \quad (1.1)$$

где $K = K_0 \cdot \exp(-Q_a/RT)$ – эффективная суммарная скорость реакции, Q_a – энергия активации процесса, $K^n \sim I_v \cdot u^m$, m – целое число, зависящее от механизма процесса роста и размерности кристалла.

Таким образом, с точки зрения справедливости уравнения (1) температурные зависимости I_v и u должны иметь вид уравнения Аррениуса, а движущая

сила кристаллизации должна быть пространственно гомогенной [6]. Из производной уравнения (1) очевидно, что для применения ДМАК-уравнения для определенного процесса кристаллизации требуется выполнение ряда условий. При кристаллизации металлических стекол на ранних стадиях часто наблюдаются дендритные (т.е. не изотропные) морфологии роста и, что более важно, большая часть кристаллизационных реакций не являются полиморфными. Таким образом, эти превращения сопровождаются разделением растворенного компонента, которое ведет к мягкому столкновению перекрывающихся диффузионных полей и, следовательно, к временной зависимости скорости роста. Кроме того, в процессе превращения изменяется композиция матрицы, что приводит к изменению движущей силы в зависимости от времени и пространственного положения в образце.

В качестве образца для исследования был выбран быстрозакаленный сплав $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{25}\text{Cu}_{25}$ [7]. Микроструктурный анализ показал, что изотермическая кристаллизация сплава происходит полностью изотропно (рис. 1.5) до тех пор, пока не происходит жесткое столкновение кристаллитов микронного размера в конце превращения. Этот результат свидетельствует о большой величине свободной энергии границы раздела, что, по-видимому, снижает скорость образования зародышей, как это наблюдается экспериментально. В связи с вышесказанным, кристаллизация сплава $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{25}\text{Cu}_{25}$ может трактоваться как трехмерный рост сферических частиц в бесконечной матричной фазе без изменения химического состава. Поэтому этот сплав является хорошим примером, для которого выполняются все формальные требования применимости ДМАК-уравнения. При этом появляется возможность детального сравнения теоретических и экспериментальных данных для металлического сплава.

Рис. 1.5. Электронно-микроскопическое изображение быстрозакаленного сплава $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{25}\text{Cu}_{25}$ на средней стадии кристаллизации [7].

Для анализа кинетики превращения помимо экспериментов с изотермической кристаллизацией часто проводят неизотермические измерения с постоянной скоростью нагрева. Киссинджер разработал метод [8], который использует

ся в большинстве случаев при анализе кристаллизационных явлений и который не зависит от порядка реакции. Этот метод может быть применен для любой реакции, которая позволяет отделить температурную зависимость скорости реакции $dx(t)/dt$ от ее зависимости от $x(t)$. Это условие выполняется для полиморфных и изотропически протекающих процессов кристаллизации. Зависимость пиковой температуры кристаллизации T_{max} от скорости нагрева β задается как:

$$\ln \left(\frac{\beta}{T_{max}^2} \right) = - \frac{Q_a}{RT_{max}} + \text{Const.} \quad (1.2)$$

Кристаллизация сплава $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{25}\text{Cu}_{25}$ осуществлялась в калориметре при разных скоростях нагрева в диапазоне от 0,25 К/мин до 40 К/мин. Довольно низкие скорости нагрева были выбраны для того, чтобы минимизировать вклад внутреннего переноса тепла в калориметре, который неизбежно приводит к дополнительному и неопределенному сдвигу T_{max} при высоких скоростях нагрева. Результаты измерений при разных скоростях нагрева представлены на рис. 1.6. Как видно, наблюдается заметный сдвиг пиков превращения к более высоким температурам с увеличением скорости нагрева.

Рис. 1.6. ДСК кривые быстрозакаленного сплава $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{25}\text{Cu}_{25}$ при разных скоростях нагрева [7].

На рис. 1.7 показано соотношение между пиком температуры превращения и скоростью нагрева в виде диаграммы Киссинджера. Аппроксимация экспериментальных данных прямой линией в соответствии с уравнением (2) дает отличное согласие для всех использованных скоростей. Более того, отсюда следует, что кристаллизация может быть описана одной энергией активации в температурном диапазоне от 414°C до 470°C, определяемой температурой T_{max} для самой медленной и самой быстрой скорости нагрева. Энергия активации определяется из наклона прямой линии и составляет $Q_a = 374$ КДж/моль. Эта вели-

чина Q_a близка к соответствующим величинам энергии активации для образцов такого же состава, 306 КДж/моль [9] и для нуклеации полиморфной кристаллизации бинарного аморфного сплава $Ti_{67}Ni_{33}$, 345 КДж/моль [10].

Рис. 1.7. Диаграмма Киссинджера, полученная из экспериментальных ДСК данных для быстрозакаленного сплава $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$ [7].

Кинетика кристаллизации сплава $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$ отслеживалась изотермически в области расстеклования при $420^{\circ}C$ с целью убедиться, что кристаллизация протекает в переохлажденной области. Это позволяет избежать влияния ярко выраженной релаксации стекла, и при этом кинетика достаточно приемлема, чтобы выполнить точное измерение сигнала. На рис. 1.8 представлены экспериментальные данные вместе с рассчитанной кривой.

Рис. 1.8. Зависимость ДСК-сигнала аморфного сплава $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$ от времени при $420^{\circ}C$ в сравнении с рассчитанной кривой (сплошная линия) [7].

В соответствии с [11], для экспоненты Аврами была задана величина $n=3$, поскольку рост кристаллической фазы в сплаве $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$ происходит за счет изотропного движения границы раздела в трех направлениях и наблюдается

быстрое насыщение центров зародышеобразования, что обусловлено малым количеством кристаллов, образующихся в течение кристаллизации. Сравнение двух кривых показывает хорошее совпадение на всех стадиях превращения, включая хвостовую часть вблизи его завершения. Небольшие отклонения на ранней стадии, находящиеся в пределах точности измерения, связаны с первоначальным балансированием калориметра.

Рис. 1.9. Температурная зависимость электросопротивления быстрозакаленных сплавов TiNiCu.

Рис. 1.10. Зависимость критических температур МП и скачка сопротивления в интервале МП от состава быстрозакаленных сплавов TiNiCu.

Температурные интервалы МП исследовались методом измерения электросопротивления сплавов (рис. 1.9) [1]. В сплаве с 32 ат.% меди в интервале прямого МП В2→В19 наблюдается возрастание сопротивления. С уменьшением содержания меди в сплавах характер изменения сопротивления остается прежним, однако меняются величины критических температур МП (M_s , M_f , A_s , A_f – температуры начала и конца прямого и обратного МП, соответственно), а также скачок сопротивления ΔR в интервале МП (рис. 1.10). Последний вначале увеличивается, а затем начинает снижаться. В сплаве с 10 ат.% меди относительная разница в сопротивлении превращающихся фаз минимальна, петля температурного гистерезиса МП невыразительна. Далее, в сплаве с 8 ат.% меди в точке M_s наблюдается резкое снижение электросопротивления так, как это имеет место для TiNi стехиометрического состава при МП В2→В19'. Таким образом, в сплаве с 10 ат.% меди происходит инверсия температурной зависимости электросопротивления в интервале МП, что связано с присутствием моно-

клинного мартенсита B19' и двухстадийного МП B2→B19→B19' в сплавах с низким содержанием меди.

Зависимость критических температур МП быстрозакаленных сплавов TiNiCu от содержания меди (рис. 1.10) в отличие от массивных сплавов такого же состава имеет максимум для сплава с 25 ат.% и два минимума для сплавов 10 и 30 ат.%. Кроме того, они имеют заметно более низкие критические температуры МП (на 10-30 К меньше) и более узкий гистерезис МП (2-6 К). Это в значительной степени связано с измельчением зерна в быстрозакаленных сплавах.

Рис. 1.11. Кривые напряжение-деформация быстрозакаленных сплавов TiNiCu, полученные при 293 К (1 – мартенситное состояние, 4 – аморфное состояние) и при 423 К (2 – аустенитное состояние), и зависимость деформации, возвращаемой за счет ЭПФ, от начальной деформации (3).

Деформационные свойства сплавов при растяжении до разрушения исследовались при комнатной температуре (в аморфном и мартенситном состоянии) и при 423 К в аустенитном состоянии [1]. Типичные кривые напряжение-деформация для сплавов с 15 и 25 ат.% меди представлены на рис. 1.11. Присутствие ярко выраженного плато псевдотекучести (до 3,5% деформации) указывает на способность сплавов к накоплению неупругой деформации, которая возвращается при нагреве за счет реализации ЭПФ. Обращает на себя внимание то, что сплавы имеют высокие значения предела прочности (до 1000 МПа), значительное макроскопическое удлинение до разрушения (до 10%) и небольшую величину предела псевдотекучести (40-50 МПа). Это обеспечивает возможность сплавов легко накапливать и возвращать существенную деформацию, а

также генерировать значительные механические напряжения при проявлении ЭПФ, причем максимальные напряжения, которые достигают 500-700 МПа, развивают сплавы, кристаллизованные из аморфного состояния.

Свойства ЭПФ в сплавах исследовались за счет термоциклирования образцов в интервале МП под постоянной нагрузкой. На рис. 1.12 приведены типичные кривые деформация-температура для сплава с 25 ат.% меди. Следует отметить, что после первого цикла образцы накапливают заметную деформацию даже при небольших внешних напряжениях. Увеличение нагрузки приводит к росту обратимой деформации, а также к сдвигу критических температур МП и ЭПФ в область более высоких температур.

Рис. 1.12. Температурная зависимость деформации быстрозакаленного сплава $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{25}\text{Cu}_{25}$ при постоянной нагрузке [1].

§2. Быстрозакаленные сплавы системы TiNi-TiCu с высоким содержанием меди

Как было упомянуто ранее, сплавы, кристаллизованные из аморфного состояния, обладают более высокими физическими и механическими свойствами по сравнению с материалами, полученными стандартными методами [1-4]. В то же время при недостаточной скорости охлаждения расплава (менее 10^6 К/с) в сплавах системы TiNi-TiCu с содержанием меди менее 25 ат.% в процессе сверхбыстрой закалки из расплава формируется кристаллическая или аморфно-кристаллическая структура. Повышения скорости охлаждения можно достичь

за счет увеличения скорости вращения закалочного диска, однако это часто приводит к снижению качества ленты (дыры, неровные края и т.п.). Другой способ повысить аморфизацию сплавов состоит в увеличении содержания меди, но это может вызвать формирование хрупких фаз Ti-Cu, препятствующих протеканию МП $B2 \leftrightarrow B19$ и проявлению ЭПФ. В связи с этим важно выяснить влияние содержания меди на структуру быстрозакаленных сплавов TiNiCu, свойства фазовых превращений и проявление ЭПФ в исходном состоянии после закалки и после кристаллизации из аморфного состояния.

Для исследования были выбраны сплавы квазибинарной системы TiNi-TiCu с содержанием меди от 25 до 38 ат.%, которые были получены в аморфном или аморфно-кристаллическом состояниях в зависимости от содержания меди [5]. Микроструктура поверхности и поперечного сечения образцов изучались с помощью инвертированного металлографического микроскопа отраженного света Carl Zeiss Axiovert 40 MAT и сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) FEI Quanta 600 FEG с приставкой энергодисперсионного рентгеновского микроанализатора EDAX. Изображения типичных поверхностей и поперечных сечений быстрозакалённых лент представлены на рис. 2.1. Ленты имеют две отличающихся поверхности: так называемую “контактную” поверхность, которая была в контакте с закалочным диском, и противоположную “неконтактную” сторону, которую также называют “свободной” поверхностью. В лентах с содержанием меди 25 ат.% наблюдается слоистая аморфно-кристаллическая структура (рис. 2.1, *a* и *d*), при этом у “свободной” поверхности ленты образуется кристаллический поверхностный слой толщиной около 2 мкм. Это связано с тем, что во время процесса спиннингования отверждение расплава начинается с закалочного диска и далее распространяется к противоположной “свободной” поверхности, поэтому расплав на “свободной” поверхности затвердевает с несколько меньшей скоростью охлаждения, чем на “контактной” поверхности.

Образование аморфно-кристаллической структуры подтверждается рентгеновским структурным анализом. Как было показано ранее [6], рентгенограмма “контактной” стороны ленты сплава $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$ имеет широкий диффузный максимум (“гало”) при отсутствии каких-либо структурных пиков. В то же время на рентгенограмме “свободной” поверхности ленты сплава $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$, полученной на дифрактометре PANalytical Empyrean в $Cu\ K\alpha$ -излучении при комнатной температуре (рис. 2.2), наблюдаются ярко выраженные дифракционные пики как мартенситной фазы $B19$, так и аустенитной фазы $B2$. Наибольшую интенсивность имеют пики $(022)_{B19}$ и $(200)_{B19}$, что является нетипичным для

орторомбической решетки и свидетельствует о текстурированности сформированного кристаллического слоя, что согласуется с ранее проведёнными исследованиями быстрозакалённых слоистых аморфно-кристаллических лент [6, 7].

Рис. 2.1. СЭМ-изображения типичных поперечных сечений (*a-d*) и оптические изображения неконтактной поверхности (*е-з*) быстрозакалённых лент сплава $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{50-x}\text{Cu}_x$, полученных со скоростью охлаждения 10^6 К/с: $x = 25$ (*a* и *д*), 26 (*б* и *е*), 28 (*в* и *ж*) и 36 (*г* и *з*).

В образце с содержанием меди 26 ат.‰ наблюдаются явно выраженные единичные кристаллические включения как в объёме аморфной матрицы ленты, так и на её “свободной” поверхности (рис. 2.1, *б* и *ж*). Однако, по всей видимости, их количество настолько невелико, что рентгеноструктурный анализ не выявил никаких явных пиков кристаллических фаз (рис. 2.2).

Рис. 2.2. Рентгенограммы “свободной” поверхности быстрозакалённых лент из сплавов $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{50-x}\text{Cu}_x$ ($x=25$; 26; 28 и 36 ат.‰) при комнатной температуре [5].

В быстрозакалённых сплавах с содержанием меди более 26 ат.% не обнаружено присутствия кристаллической структуры ни в объеме лент, ни на их поверхностях (рис. 2.1, *в, г, з, и*), а также на соответствующих рентгенограммах (рис. 2.2), что свидетельствует об их аморфном состоянии.

Температурные интервалы кристаллизации сплавов из аморфного состояния были определены с помощью дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) с использованием калориметров “STA 449 F1 Jupiter” и “Mettler Toledo 822e” со скоростью нагрева 10 °С/мин [8]. Полученные значения температур начала и окончания кристаллизации, а также энтальпии кристаллизации, представлены в таблице 1. Установлено, что в зависимости от содержания меди характер процесса кристаллизации заметно отличается. В образце с содержанием Cu 25 ат.% уже в интервале температур от 30 до 50 °С наблюдался слабо различимый пик поглощения тепла, соответствующий протеканию МП в сформировавшемся в процессе закалки кристаллическом слое. Во всех остальных образцах не наблюдалось каких-либо пиков фазовых превращений при температурах ниже 400 °С.

Таблица 2.1

Температуры начала и конца кристаллизации, значения энтальпии кристаллизации образцов сплава $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{50-x}\text{Cu}_x$

Cu, ат.%	T_n , °С	T_k , °С	$T_{\text{пика}}$, °С	$\Delta H_{\text{крисст}}$, Дж·г ⁻¹
25	432 / 448	454	451	27
26	438 / 447	456	452	33
28	447	454	449	35
30	443	449	445	34
32	440	447	443	31
34	436	445	440	34
36	415 / 451	431 / 460	423 / 456	29 / 78
38	419 / 440	432 / 447	426 / 443	28 / 90

Образцы с содержанием Cu 25 и 26 ат.% имеют размытое начало и растянутый фронт пика выделения тепла в начале процесса кристаллизации, обусловленные наложением пиков от нескольких процессов. Это объясняется существованием кристаллического слоя в этих образцах, который, во-первых, испытывает рекристаллизацию и, во-вторых, способствует более низкотемпера-

турному процессу кристаллизации на границе аморфной и кристаллической фаз. Затем при несколько более высоких температурах начинается основная объёмная кристаллизация аморфной матрицы.

В полностью аморфных быстрозакаленных лентах с содержанием меди 28, 30, 32 и 34 ат.% имеет место одностадийная кристаллизация.

В образцах с содержанием меди 36 и 38 ат.% наблюдаются два отдельных пика выделения тепла, ответственных за кристаллизацию из аморфного состояния, причём более низкотемпературный пик по величине выделяемой энергии близок к энтальпии кристаллизации в образцах с содержанием меди 25-34 ат.%, а более высокотемпературный пик приблизительно в 3 раза ее превышает. На основе этих сравнений можно заключить, что более высокотемпературный пик кристаллизации относится к формированию иных фаз, чем в образцах с содержанием меди 25-34 ат.%.

Следует отметить, что при увеличении содержания меди наблюдается уменьшение температуры начала кристаллизации.

На основе полученных данных ДСК для проведения стандартной изотермической термообработки быстрозакалённых сплавов TiNiCu была выбрана температура 500 °С, при которой образцы выдерживались в течение 300 секунд с последующей закалкой в воде [3]. Такая термообработка позволяет сформировать однородную кристаллическую структуру в аморфных сплавах TiNi-TiCu с содержанием меди 20-25 ат.% и получить оптимальные характеристики ЭПФ.

В результате изотермической термообработки во всех образцах была сформирована кристаллическая структура, о чём свидетельствуют рентгеноструктурные исследования, проведённые со “свободной” стороны лент при комнатной температуре (рис. 2.3). В ленте с содержанием меди 25 ат.%, как и в исходном образце, после закалки, наблюдается нестандартное расположение основных рефлексов структуры типа B19 и остаточной фазы B2. Высокая интенсивность пиков по сравнению с остальными образцами объясняется сохранением после кристаллизации текстурированности поверхностного кристаллического слоя. Рентгеноструктурный анализ, сплавов с содержанием меди 26, 28 и 30 ат.% показал, что в этих сплавах после термообработки наблюдается только мартенситная фаза B19, в то время как в сплавах с содержанием меди 32, 34, 36 и 38 ат.% дополнительно выявлены остаточная аустенитная фаза B2 и структура типа B11 (фаза на основе TiCu).

Рис. 2.3. Рентгенограммы “свободной” поверхности быстрозакалённых лент сплава $Ti_{50}Ni_{50-x}Cu_x$ после стандартной изотермической кристаллизации, полученные при комнатной температуре [5].

Исследование лент, кристаллизованных с помощью стандартной изотермической термообработки, методом ДСК позволило выявить наличие фазовых превращений, определить их энтальпию и характеристические температуры. ДСК измерения были выполнены в циклах нагрева и охлаждения в температурном интервале от -100 до $100^{\circ}C$ со скоростью $2,5^{\circ}C/мин$ (рис. 2.4).

Рис. 2.4. Кривые ДСК при нагреве и охлаждении лент сплавов $Ti_{50}Ni_{50-x}Cu_x$ после стандартной изотермической кристаллизации [5].

В образце с содержанием Cu 25 ат.% в температурном интервале от 53 до $68^{\circ}C$ наблюдаются два отдельных пика поглощения (при нагреве) и два пика выделения (при охлаждении) тепла, характеризующие полиморфные мартенситные превращения $B2 \leftrightarrow B19$. Появление двух пиков вызвано присутствием двух кристаллических структур, которые сформировались в процессе направ-

ленной кристаллизации: одна с неконтактной стороны ленты в поверхностном слое и в аморфной части, граничащей с этим кристаллическим слоем, а вторая – с контактной стороны в аморфной фазе (рис. 2.4). В сплаве с 26 ат.% меди после кристаллизации также формируются две кристаллические структуры, однако их пики выделения и поглощения тепла при мартенситных превращениях перекрываются. В образцах с содержанием Cu 28, 30 и 32 ат.% происходят одностадийные превращения, которые свидетельствуют о формировании в процессе изотермической кристаллизации однородной однофазной структуры (рис. 2.4). В сплаве с 34 ат.% меди вновь наблюдаются растянутые пики, связанные с нарушением однофазности структуры. Исследования кристаллизованных сплавов с содержанием меди 36 и 38 ат.% не выявили каких-либо фазовых превращений, сопровождающихся выделением или поглощением тепла, как это наблюдалось в [9].

Полученные значения температур начала и окончания МП и энтальпии превращения представлены в таблице 2. Обращает на себя внимание заметное уменьшение характеристических температур мартенситных превращений $B2 \leftrightarrow B19$ при увеличении содержания меди. Следует отметить, что энтальпия МП в сплаве с содержанием Cu 34 ат.% по крайней мере в два раза меньше, чем в образцах с меньшим содержанием Cu.

Таблица 2.2

Температуры начала и конца МП, значения энтальпии МП сплавов $Ti_{50}Ni_{50-x}Cu_x$ после изотермической кристаллизации

Cu, ат.%	$M_n, ^\circ C$	$M_k, ^\circ C$	$A_n, ^\circ C$	$A_k, ^\circ C$	$\Delta H_M, Дж \cdot г^{-1}$	$\Delta H_A, Дж \cdot г^{-1}$
25	63/52	59/47	56/64	62/68	3,0/9,8	7,1/2,5
26	61	52	60	66	11,5	10,8
28	55	51	57	61	10,8	9,8
30	54	45	52	60	12,0	9,0
32	30	23	28	42	9,2	9,7
34	17	-17	-13	3	4,5	4,9
36	превращение отсутствует					
38	превращение отсутствует					

Электронно-микроскопические исследования поперечных сечений лент с содержанием меди 28-38 ат.% показали, что проведённая изотермическая кристаллизация аморфного состояния приводит к формированию кристаллической структуры со средним размером зерна 0,8-1,0 мкм. Типичное изображение структуры (для сплава с 32 ат.% меди) представлено на рис. 2.5.

Рис. 2.5. СЭМ изображения типичного поперечного сечения ленты сплава $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{50-x}\text{Cu}_x$ ($x=32$) после стандартной изотермической кристаллизации.

Оценка термомеханических характеристик и величины проявления эффекта памяти формы (ЭПФ) в полученных кристаллизованных лентах сплавов $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{50-x}\text{Cu}_x$ проводились следующим образом. Образец в виде отрезка ленты изгибался вокруг цилиндрической оправки диаметром 3 мм при температуре 0°C , затем он освобождался из оправки и нагревался до 100°C (выше температуры A_k для всех исследуемых сплавов). Величина максимальной деформации на поверхности ленты в этом случае не превышала 1,8%, что меньше максимального значения псевдопластической деформации ($\approx 2,5\div 3\%$) в сплавах системы TiNi-TiCu . Таким образом, после изгиба вокруг оправки при температуре 0°C лента псевдопластически деформируется, а при нагреве выше A_k восстанавливает свою исходную форму полностью или частично, тем самым реализуя ЭПФ.

Термообработанные образцы с содержанием Cu 25, 26, 28 и 30 ат.% проявляют приблизительно одинаковый характер деформирования и последующее полное формовосстановление при нагреве до 100°C . Образец с содержанием Cu 32 ат.% при аналогичных условиях накапливает значительно меньшую псевдопластическую деформацию из-за большей величины упругой деформации, тем не менее при нагреве до 100°C полностью восстанавливает исходную форму. Образец с содержанием Cu 34 ат.%, находящийся при комнатной температуре в аустенитном состоянии (рис. 2.4, табл. 2), не проявляет эффект сверхупругости и является хрупким. Как установлено ДСК исследованиями, в сплавах с содержанием Cu 36 и 38 ат.% мартенситные превращения отсутствуют, поэтому эффекты памяти формы и сверхупругости в них не наблюдаются, сами образцы являются хрупкими и псевдопластически не деформируются.

§3. Аморфно-кристаллические быстрозакаленные сплавы системы TiNi-TiCu с обратимым ЭПФ

В последнее время метод ЗЖС эффективно используется для получения тонких материалов из сплавов с ЭПФ [1-4], которые нашли применение для создания микроустройств в различных областях техники, в частности, в приборостроении, медицине, космических технологиях, робототехнике [5-10]. При этом сплавы с ЭПФ используются, как правило, в устройствах циклического действия, т.е. требуется реализовать обратимое изменение формы элемента с ЭПФ в цикле нагрев-охлаждение. В таких применениях, особенно микромеханических, наиболее предпочтительно использовать так называемый обратимый эффект памяти формы (ОЭПФ). Поскольку ЭПФ принципиально однократный эффект, то для формирования ОЭПФ, как правило, требуется комбинации ЭПФ с упругой внешней силой, которая возвращает элемент с ЭПФ к его первоначальной форме при охлаждении. Другой хорошо известный способ получения многократной обратимой деформации базируется на создании в материале текстурированных полей внутренних напряжений, однако, для этого требуется специальная термомеханическая тренировка образцов [11-13], что существенно затрудняет процесс создания микроустройств. В последнее время особый интерес вызывают структурно-композитные (аморфно-кристаллические) материалы, которые способны проявлять самопроизвольный ОЭПФ без дополнительной термомеханической обработки [14-20]. Такой аморфно-кристаллический композит может быть получен при закалке методом спиннингования сплавов системы TiNi-TiCu с большим содержанием меди непосредственно при затвердевании расплава [21-23].

В качестве объекта исследований был выбран сплав квазибинарной системы TiNi-TiCu с 25 ат.% Cu, обладающий, как показано выше, высокой склонностью к аморфизации и высокими характеристиками ЭПФ после кристаллизации из аморфного состояния [24-30].

В работе различные структурные состояния в сплаве $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$ формировали за счет изменения скорости охлаждения расплава. Для определения структуры полученных быстрозакаленных лент были изготовлены их поперечные шлифы на оборудовании для металлографических исследований фирмы Buehler. Последняя ступень полировки проводилась с использованием кислотосодержащей смешанной суспензии с абразивом зернистостью 50 нм. Микроструктура поверхности и поперечного сечения образцов изучались с помощью растрового электронного микроскопа (РЭМ) FEI Quanta 600 FEG с приставкой энергодисперсионного рентгеновского микроанализатора EDAX.

При закалке со скоростью охлаждения 10^6 К/с и выше весь объем ленты находится в аморфном состоянии (рис. 3.1, *а*, *д*). После изотермической кристаллизации такой сплав проявляет ярко выраженный ЭПФ [31], однако для формирования ОЭПФ необходима дополнительная термомеханическая обработка.

При скоростях охлаждения расплава 10^5 К/с и ниже лента в исходном состоянии после закалки имеет кристаллическую структуру (рис. 3.1, *б*, *е*) и обладает только однократной памятью формы.

Рис.3.1. СЭМ-изображения типичного поперечного сечения быстрозакаленной ленты из сплава $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{25}\text{Cu}_{25}$: аморфной (*а*, *д*), кристаллической (*б*, *е*), аморфно-кристаллической (*в*, *жс*) и слоистой аморфно-кристаллической (*з*, *з*).

Закалка с промежуточными значениями скорости охлаждения расплава ($10^5 \div 10^6$ К/с) приводит к формированию аморфно-кристаллической ленты, причем в случае зарождения кристаллитов внутри аморфной матрицы кристаллическая фаза неравномерно распределена по объёму ленты (рис. 3.1, *в*, *жс*). При обеспечении равномерного отвода тепла за счет оптимизации параметров быстрой закалки на неконтактной поверхности ленты образуется тонкий кристаллический слой (рис. 3.1, *з*, *з*). Это обусловлено разной скоростью охлаждения расплава на контактной и неконтактной поверхностях ленты, когда ее величина на неконтактной поверхности недостаточна для аморфизации сплава. В этом случае формируется аморфно-кристаллическая лента с резкой границей, разделяющей аморфное и кристаллическое состояния

на слои, т.е. лента представляет собой слоистый структурный композит. Как будет показано ниже, такой композит проявляет ОЭПФ без дополнительной термомеханической обработки.

Таким образом, в зависимости от скорости охлаждения расплава, задаваемой технологическими параметрами процесса спиннингования, в лентах из сплава $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$ формируется аморфное, кристаллическое или аморфно-кристаллическое состояние.

Рис. 3.2. СЭМ-изображения поперечного сечения слоистых аморфно-кристаллических лент из сплава $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$, полученных при разных скоростях охлаждения расплава: $8,9 \cdot 10^5$ К/с (а), $7,7 \cdot 10^5$ К/с (б), $5,8 \cdot 10^5$ К/с (в), $4,5 \cdot 10^5$ К/с (г).

В слоистом композите соотношение толщин аморфного и кристаллического слоев может варьироваться за счет изменения скорости охлаждения расплава. В частности, снижение скорости охлаждения от $9 \cdot 10^5$ до $4 \cdot 10^5$ К/с приводит к увеличению толщины кристаллического слоя от 2 до 10 мкм. Была получена серия образцов слоистых быстрозакаленных композитных лент с различными соотношениями толщин аморфного и кристаллического слоёв. Изображения поперечных сечений некоторых из них представлены на рис. 3.2. Следует отметить, что во всех образцах слоистых композитов наблюдается чёткая граница между аморфным и кристаллическим слоями.

Все полученные образцы слоистых аморфно-кристаллических композитов проявляют ОЭПФ с деформацией изгибом без дополнительной термомеханической обработки. В исходном состоянии при комнатной температуре образец имеет прямолинейную форму (рис. 3.3). При нагреве выше температуры A_s он начинает изгибаться и при температуре выше A_f (A_s , A_f - температуры начала и конца обратного МП для сплава $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$) принимает форму близкую к кольцу (в частности, для образца с толщинами кристаллического и аморфного слоёв 10 мкм и 30 мкм, соответственно, диаметр кольца составляет 16 мм). Последующее охлаждение образца до комнатной температуры ниже M_s (температура конца прямого МП) приводит к его возврату в исходное прямолинейное состояние. В дальнейшем при варьировании температуры в интервале МП данный эффект циклично повторяется. Установлено, что обратимое формоизменение ленты может повторяться более 20000 раз.

Рис. 3.3. Обратимый эффект памяти формы в слоистом аморфно-кристаллическом композите.

В образцах, изготовленных при разных скоростях охлаждения расплава, были измерены средние значения толщин кристаллического и аморфного слоев ($d_{кр}$ и $d_{ам}$, соответственно) и измерен минимальный радиус изгиба R при проявлении ОЭПФ. Обратимая изгибная деформация образцов при реализации ОЭПФ оценивалась с помощью выражения: $\xi = (d_{кр} + d_{ам}) \cdot (2R)^{-1}$. Полученные данные для некоторых образцов представлены в таблице 3.1.

Таблица 3.1

Параметры образцов быстрозакаленного аморфно-кристаллического композита с различным соотношением толщин аморфного и кристаллического слоев

№ образца	$d_{кр}$, мкм	$d_{ам}$, мкм	$d_{кр}/d_{ам}$	R , мм	ξ , %
1	2,03	33,61	0,06	37,1	0,048
2	2,09	24,92	0,07	30,0	0,045
3	3,83	25,27	0,16	16,9	0,086
4	5,40	24,09	0,18	9,5	0,155
5	6,52	25,20	0,21	9,3	0,171
6	6,56	24,71	0,23	8,8	0,178
7	7,03	24,69	0,25	8,7	0,182
8	9,80	29,96	0,33	8,2	0,242
9	8,31	24,15	0,35	6,3	0,258

В работе [23] для объяснения природы ОЭПФ в слоистой аморфно-кристаллической ленте предложена структурная модель, в соответствии с которой после процесса закалки кристаллический слой оказывается растянутым (рис. 3.4, а) [32]. Если такой композит нагреть выше температуры A_s , то за счет реализации ЭПФ кристаллический слой будет стремиться к сжатию, что приве-

дет к изгибу композита подобно биметаллической пластине (рис. 3.4, б). При охлаждении за счет упругости аморфного слоя композит возвращается в исходное состояние. Такой подход хорошо объясняет экспериментально наблюдаемые в работе явления, в частности, уменьшение минимального радиуса изгиба R и возрастание степени изгибной деформации ξ при увеличении отношения $d_{кр}/d_{ам}$, а также исчезновение ЭОПФ при полном удалении аморфного слоя.

Рис. 3.4. Схематическое изображение процесса получения и формоизменения быстро-закаленного аморфно-кристаллического композита: закалка расплава на вращающемся медном диске (а) и реализация ЭОПФ в цикле нагрев-охлаждение в интервале температур МП (б) [32].

Для более детальных исследований быстрозакаленного аморфно-кристаллического композита был выбран типичный образец (№8, Таблица 1) с общей толщиной около 40 мкм и толщиной кристаллического слоя около 10 мкм.

Методом рентгеноструктурного анализа на дифрактометре PANalytical Empyrean в $\text{Cu-K}\alpha$ излучении были получены дифрактограммы контактной и неконтактной (свободной) поверхностей аморфно-кристаллической ленты, которые представлены на рис. 3.5. При комнатной температуре (ниже M_f) на дифрактограмме свободной поверхности ленты наблюдаются дифракционные пики как мартенситной фазы В19, так и аустенитной фазы В2. В то же время на дифрактограмме контактной стороны ленты характерные пики отсутствуют, что свидетельствует об аморфном состоянии этого слоя. Таким образом, это подтверждает тот факт, что исследуемая быстрозакаленная лента представляет собой слоистый аморфно-кристаллический композит.

При нагреве выше температуры A_f дифракционные пики мартенситной фазы В19 практически полностью исчезают, и наблюдаются только рефлексы высокотемпературной фазы В2. Последующее охлаждение до комнатной температуры возвращает структуру в исходное состояние. Таким образом, в кристаллическом слое на неконтактной поверхности ленты при нагреве и охлаждении

происходит фазовое превращение $B2 \leftrightarrow B19$. Следует отметить, что такие же структурные превращения обнаружены во всех аморфно-кристаллических композитах, полученных с различными скоростями охлаждения.

Рис. 3.5. Дифрактограммы слоистой аморфно-кристаллической ленты из сплава $Ti_{50}Ni_{50}Cu_{25}$ (I – контактная сторона при $T_{ком} < M_f$; II – неконтактная сторона при $T_{ком} < M_f$; III – неконтактная сторона при $T = 80^\circ C > A_f$).

Измерение микротвердости ленты проводилось на микротвердомере Micromet 5114 при нагрузке 0,049 Н и времени выдержки 5 секунд как на поверхности, так и в поперечном сечении ленты (рис. 3.6). При этом величина микротвердости в объеме ленты и на ее поверхности одинаковая для каждого из слоев ленты. Полученные средние значения микротвердости аморфного и кристаллического слоев составляют 5,7 и 3,8 ГПа, соответственно. Значительное отличие этих величин также является подтверждением того, что лента представляет собой композитный материал.

Рис. 3.6. Измерение микротвердости слоистой аморфно-кристаллической ленты в поперечном сечении (а), а также на неконтактной (б) и контактной (в) поверхностях.

Электронно-микроскопические исследования в растровом микроскопе свободной поверхности и поперечного сечения аморфно-кристаллического композита после полировки и последующего травления показали, что

кристаллический слой имеет столбчатую структуру с характерным поперечным размером кристаллитов 0,4–0,6 мкм, а также выявили резкую границу между аморфным и кристаллическим слоями (рис. 3.7).

Рис. 3.7. Неконтактная поверхность (а и б) и поперечное сечение (с) аморфно-кристаллического композита после травления.

Следует отметить, что одной из причин появления кристаллического поверхностного слоя (в дополнение к разной скорости затвердевания свободной и контактной поверхностей ленты) могло бы стать отличие химического состава сплава в объеме ленты и в поверхностном слое. Для выяснения этого обстоятельства было проведено исследование элементного состава в поперечном сечении ленты с помощью энергодисперсионного рентгеновского микроанализатора EDAX. Было установлено, что содержание каждого из компонентов сплава (Ti, Ni и Cu) вдоль белой линии А–А (рис. 3.8), проходящей через слои аморфной и кристаллической фаз, не претерпевает каких-либо заметных изменений. Отклонения элементного состава вблизи неконтактной поверхности композита объясняются тем, что на краях ленты область анализа захватывает компаунд, в котором запрессован образец аморфно-кристаллического композита.

Рис. 3.8. Элементный состав слоистой аморфно-кристаллической ленты по данным EDAX (Кр – кристаллический слой, Ам – аморфный слой).

Температурные интервалы МП в аморфно-кристаллическом композите были определены методом ДСК с помощью калориметра STA 449 F1 Jupiter. Для этого были выполнены циклы нагрева и охлаждения в интервале от 20 до 100 °С со скоростью 1 °С/мин. Как видно из кривых ДСК (рис. 3.9), в исходном образце при нагреве и охлаждении в области температур 29÷44 °С наблюдаются характерные пики поглощения и выделения тепла, сопровождающие МП. Температуры начала и конца прямого и обратного МП, определенные из кривых ДСК, имеют следующие значения: $M_H=41,6$; $M_K=29,4$; $A_H=33,5$; $A_K=43,1$ °С. Малая величина энтальпии превращений при прямом и обратном МП (2,3 и 2,1 Дж/г, соответственно) главным образом связана с тем, что МП протекает только в поверхностном кристаллическом слое, а не во всем объеме ленты.

Рис. 3.9. Кривые ДСК аморфно-кристаллического композита, где 1 – нагрев, 2 – охлаждение.

Детальное исследование характеристик формоизменения аморфно-кристаллического композита проводилось посредством термоциклирования образца в интервале МП в специальной лабораторной установке. Как описано выше, в исследуемой ленте реализуется ОЭПФ с деформацией изгибом без каких-либо дополнительных термообработок (рис. 3.3). Температурная зависимость изгибной деформации ξ аморфно-кристаллического композита приведена на рис. 3.10. Определенные из этих кривых значения критических температур формоизменения композита составляют: $M_H=41,3$; $M_K=29,5$; $A_H=33,2$; $A_K=43,5$ °С.

Сравнение значений температур формоизменения с критическими температурами МП, полученными методом ДСК (рис. 3.9), подтверждают, что формоизменение ленты происходит за счет реализации ЭПФ вследствие протекания МП в кристаллическом слое.

Рис. 3.10. Зависимость изгибной деформации быстрозакаленного аморфно-кристаллического композита от температуры (1 – нагрев, 2 – охлаждение).

§4. Применение быстрозакаленных сплавов системы TiNi-TiCu для создания микромеханических устройств

Свойство сплавов TiNiCu с ЭПФ сохранять свои уникальные характеристики на микроразмерном уровне позволяет создавать на их основе самые миниатюрные исполнительные устройства: микрозахваты, микровыключатели, микроклапаны, микронасосы, микродатчики [1-14]. В таких устройствах могут быть использованы как актюаторы (приводы), изготовленные полностью из сплавов с ЭПФ, так и композитные материалы на основе сплавов с ЭПФ, обладающие обратимым ЭПФ. Двухконтактные устройства, такие как микропинцеты, являются очень популярными инструментами для манипулирования и определения характеристик индивидуальных микроструктур [15-18]. Использование двух концевых эффекторов имеет заметные преимущества для достижения более стабильного и надежного захвата микрообъектов во время транспортировки, монтажа и во время измерений.

Способность аморфно-кристаллического композита из сплава $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$ к обратимой изгибной деформации была использована для создания микромеханического инструмента (микропинцета) [19]. С этой целью использовалась лента с толщиной кристаллического слоя 7 мкм, общей толщиной 32 мкм и минимальным радиусом изгиба 8,7 мм при проявлении ОЭПФ. Измеренные температуры начала и конца формовосстановления ленты за счет ЭПФ при нагреве составляли $T_H = (47,2 \pm 0,5)^\circ\text{C}$ и $T_K = (57,1 \pm 0,5)^\circ\text{C}$.

Для изготовления микропинцета необходимо было обеспечить соединение двух отдельных лент с зазором таким образом, чтобы при нагреве они изгиба-

лись навстречу друг другу и смыкались, полностью выбирая зазор. С этой целью использовался следующий способ: две ленты накладывались друг на друга, а между ними помещалась проставка из аморфной ленты TiNiCu, которая не проявляла ЭПФ при нагреве и охлаждении и тем самым не препятствовала срабатыванию исполнительных частей пинцета. Далее ленты соединялись с помощью микросварки с длительностью импульса 0,4 с при рабочем напряжении около 90 В, образуя трехслойный сэндвич (Рис. 4.1, *a*).

Рис. 4.1. Схематическое изображение микропинцета (*a*), СЭМ-изображение микропинцета в открытом(*b*) и закрытом(*c*) состоянии [19].

Для формирования геометрии микропинцета и его миниатюризации осуществлялась дополнительная механическая обработка с помощью гибочного станка SBR-8, работающего по принципу гильотины и позволяющего прецизионно резать тонкие материалы (фольгу) толщиной несколько десятков микрон. Полученный трехслойный микропинцет обрезался с двух сторон до требуемой ширины (400-500 мкм). При этом пинцет обладал строго параллельными гранями верхней и нижней части губок и позволял добиться оптимальных характеристик. Толщина аморфной проставки задавала исходную величину зазора между элементами (губками) микропинцета, которая в работе варьировалась в диапазоне от 5 до 120 мкм. Длина губок микрозахвата в зависимости от величины зазора составляла 650 – 1300 мкм (Рис. 4.1, *b, c*).

Функционирование микропинцета, а именно его смыкание и размыкание, обеспечивалось путем его нагрева и охлаждения с помощью модуля температурного контроля (МТК) на основе элемента Пельтье. Управление модулем осуществлялось с помощью контроллера, представляющего собой прецизионное программируемое устройство с двунаправленным (нагрев и охлаждение) ПИД (пропорционально-интегрально-дифференциальным) регулированием. Контроллер позволяет поддерживать заданную температуру модуля с высокой

точностью или отрабатывать заданную программу нагрева и охлаждения во времени.

Для наблюдения за формоизменением ленты и работой микропинцета использовался оптический микроскоп Digi Scope II v3, позволяющий производить фото- и видеосъемку.

Для определения временных и температурных характеристик микропинцет закреплялся в МТК между двумя серебряными пластинами (Рис. 4.1, *b, c*), установленными на элементе Пельтье. Температура контролировалась с помощью термистора. Конструкция устройства обеспечивала хороший тепловой контакт всех элементов, при этом в условиях эксперимента практически отсутствовал градиент температур между местом расположения термистора и микропинцета.

Измерение температурной зависимости времени срабатывания (смыкания и размыкания) устройства осуществлялось в сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) и на воздухе с использованием методики, описанной в [19]. Вначале на устройстве устанавливается начальная температура $T_1 < M_f$, затем температура повышается до температуры предварительного нагрева $T_2 < T_n$. Для смыкания микропинцета температура поднимается до температуры $T_3 > T_k$. Наконец, температура понижается до T_1 , при этом захват размыкается. Затем цикл работы устройства при необходимости повторяется.

Далее определялась взаимосвязь быстродействия пинцета с устанавливаемыми температурными режимами. При этом варьировались как температура T_2 при постоянной T_3 , так и температура T_3 при постоянной T_2 . Было установлено, что при увеличении температуры T_3 до 72°C происходит уменьшение времени срабатывания (смыкания) микропинцета до 1 с, а дальнейшее увеличение T_3 не приводит к заметному уменьшению времени срабатывания. Показано, что температурный подогрев образца целесообразен, так как с ростом T_2 время срабатывания имеет тенденцию к уменьшению. В то же время достижение минимального времени срабатывания не должно привести к опасности ложного срабатывания, которое могло бы наблюдаться при T_2 близких к T_n , а также к избыточному перегреву устройства, определяющемуся температурой T_3 . Исходя из полученных данных был подобран оптимальный режим работы микрозахвата: температура подогрева $T_2=44^\circ\text{C}$ и температура перегрева $T_3=72^\circ\text{C}$, при этом время смыкания составляет 1,1 с, а время размыкания 1,7 с. Важно отметить, что в условиях вакуума временные характеристики микрозахвата оказались такими же, как и на воздухе.

Рис. 4.2. Процесс манипулирования углеродным волокном с помощью микропинцета на основе ЭПФ.

Для демонстрации процесса манипулирования микрообъектами МТК с установленным в нем микропинцетом крепился на 3D-манипулятор, позволяющий перемещать микропинцет с точностью 5 мкм. В качестве объекта манипулирования было использовано углеродное волокно диаметром от 10 до 20 мкм. Видеосъемка процесса производилась с помощью оптического микроскопа Digi Scope II v3, раскадровка представлена на рис. 4.2. С помощью разработанного микропинцета продемонстрирован полный технологический процесс манипулирования микрообъектом: захват – удержание – перенос – освобождение.

ГЛАВА III. ПРОИЗВОДСТВО СПЛАВОВ С ПАМЯТЬЮ ФОРМЫ НА ОСНОВЕ НИКЕЛИДА ТИТАНА В РОССИИ

§1. Вакуумно-индукционная выплавка цилиндрических литых заготовок диаметром 90-120 мм из сплавов с памятью формы на основе никелида титана

В условиях действующего технологического цикла предприятия “Промышленный центр (ПЦ) МАТЭК-СПФ” исследован процесс получения цилиндрических литых заготовок из сплавов с памятью формы на основе никелида титана для последующей пластической деформации на станах поперечно-винтовой прокатки (ПВП). На основании проведённых исследований разработан и оптимизирован технологический режим выплавки. Приведены температурно-временные режимы выплавки заготовок в вакуумных печах УППФ-3М российского производства. Подробно рассмотрена технология однократного переплава никелида титана в вакуумно-индукционных печах ёмкостью 50 кг. Проанализированы особенности конструкции печи УППФ-3М и применяемой литейной оснастки. Работа содержит принципиальные схемы и геометрические параметры графитовых тиглей и изложниц, используемых в производстве.

Сплавы с памятью формы на основе никелида титана различных составов, обладающие целым рядом уникальных функциональных свойств, начали промышленно производиться и широко применяться в 70-80-х годах прошлого века [1]. Одним из распространённых этапов получения полуфабрикатов и изделий из таких материалов является ПВП. Исходной для такой прокатки является литая цилиндрическая заготовка (рис. 1.1).

Изготовление цилиндрических литых заготовок из сплавов на основе никелида титана является одной из наиболее ответственных операций в технологическом цикле производства полуфабрикатов, во многом определяющей функциональные и другие свойства готовых изделий.

Сложность процесса изготовления слитков определяется следующими факторами:

1. Необходимость получения слитка с допуском по химическому составу никеля не более $\pm 0,1\%$ (изменение содержания никеля на $0,1\%$ в интервале от 54,8 до 56,0 вес.% влияет на изменение температуры конца аустенитного превращения A_k в диапазоне 10°C).
2. Необходимость однородности химического состава по сечению слитка (наличие неоднородности может привести к колебанию функциональных

свойств в объёме различных партий полуфабрикатов, полученных из одной плавки).

3. Высокая химическая активность титана требует проведения плавки сплавов на основе никелида титана в вакууме или защитной атмосфере.
4. Необходимость изолировать расплав от взаимодействия с материалом тигля либо максимально снизить взаимодействие между ними из-за высоких требований к наличию примесей в химическом составе.
5. Обеспечение достаточно высокой скорости кристаллизации для снижения ликвационных процессов, чтобы обеспечить возможность формирования “здорового” тела однородного слитка [2].

Рис. 1.1. Технологическая схема производства полуфабрикатов из сплавов никелида титана Промышленного центра МАТЭК-СПФ [3].

Для выплавки слитков сплавов на основе никеля и титана в современном производстве применяются следующие технологии плавки:

1. Дуговая плавка.
 - 1.1. Вакуумно-дуговая плавка с медным кристаллизатором;

1.2. Вакуумно-дуговая плавка с гарнисажным тиглем (медным или графитовым) и расходуемым или не расходуемым электродом.

2. Индукционная плавка.

2.1. Вакуумно-индукционная плавка с графитовым тиглем.

2.2. Вакуумно-индукционная плавка с медным водо-охлаждаемым тиглем.

3. Электронно-лучевая плавка.

3.1. Вакуумная электронно-лучевая плавка с медным водо-охлаждаемым тиглем, с последующим переплавом в вакуумно-индукционной печи [2].

В конце 90-х годов, исходя из технико-экономических возможностей, коллективом ПЦ МАТЭК-СПФ была выбрана вакуумно-индукционная плавка. Стояла задача отработать технологию получения слитков никелида титана для производства качественных полуфабрикатов. В качестве литейного оборудования использовали установки вакуумно-плавильные УППФ-3М (производства ПАО “Электромеханика”, г. Ржев), в то время широко применявшиеся на заводах авиа-двигателестроения для литья изделий с поликристаллической структурой из жаропрочных сплавов в условиях серийного производства и для отработки сложных технологий в опытном производстве.

Используемая для опытных плавки установка УППФ-3М включает несколько функциональных блоков (рис. 1.2, 1.3):

- блок плавильной камеры с индуктором 10, закрепленным на вращающейся платформе, обеспечивающей поворот плавильного узла при сливе металла в форму 3;

- блок шлюзовой камеры с печью подогрева литейных форм 11, обеспечивающей технологическую температуру формы в момент заливки металлом 1. Для загрузки формы под заливку шлюзовая камера откатывается от плавильной камеры;

- между шлюзовой и плавильной камерой расположен затвор 2, обеспечивающий герметизацию плавильной камеры при загрузке и выгрузке залитых литейных форм;

- блок загрузки шихты 5, обеспечивающий вакуумирование шихты и загрузку ее в тигель без разгерметизации плавильной камеры;

- с противоположной стороны от шлюзовой камеры на плавильной камере имеется крышка с запорами, смотровым стеклом и натекателями. Крышка открывается при обслуживании и ремонте плавильной камеры 4;

- блок вакуумной системы включает два форвакуумных (7) и один бустерный насос и обеспечивает создание разрежения в плавильной камере до $1 \cdot 10^{-3}$ мм рт.ст.;

- блок силового электропитания 9, обеспечивающий плавку металла;

- блок электропитания 6, обеспечивающий управление параметрами технологического процесса и их регистрацию.

Рис. 1.2. Принципиальная схема УППФ-3М.

Регистрируемыми параметрами технологического процесса с записью на самописец или компьютер являются: глубина вакуума в плавильной камере, температура металла по ходу плавки, температура металла перед сливом в литейную форму, замеряемая термопарой погружения, температура печи подогрева. Проверка натекания проводится при холодном тигле не реже одного раза в неделю [4,5]. Глубина вакуума в плавильной камере по ТИ на отливаемые сплавы должна находиться в пределах $(8-9) \cdot 10^{-2}$ - $(1-5) \cdot 10^{-3}$ мм рт.ст.

На первом этапе очень важен выбор шихтовых материалов и подготовка шихты для плавки. В качестве шихты используются никель катодный марки Н1у и листы титановые марки ВТ1-0 толщиной 3-10 мм. Толщина листов обусловлена технологическими возможностями оборудования по нарубке шихты и удобствами укладки шихты в тигель. Уход от использования в качестве шихты титановой губки марки ТГ-100 диктуется отказом от операции по прессованию губки и ограниченной геометрией тиглей. При укладке шихты в тигель используется способ, когда титан укладывают внутрь своеобразной корзины из никеля - это снижает взаимодействие титана с материалом тигля и помогает снизить конечное содержание углерода в слитке [3].

Рис. 1.3. Рабочее место инженера-технолога УППФ-3М.

При проведении серии опытных плавки для отработки технологии в качестве шихтовых материалов применялись – никель катодный марки Н-1у, Н-0 по ГОСТ 849-2008 и титан листовой марки ВТ1-00, ВТ1-0 по ГОСТ 22178-76. Все исходные шихтовые материалы подвергались входному контролю. При подготовке шихтовых материалов не допускается загрязнение и наличие влаги. Листовой никель рубят на гильотинных ножницах на пластины длиной до 500 мм и шириной до 30 мм, часть пластин (примерно 10% от общего количества никеля) должна быть размером 50x50 мм. Листы сплавов ВТ1-00, ВТ1-0 рубят на пластины длиной до 500 мм и шириной до 30 мм. Размеры шихтовых материалов были определены опытным путём исходя из геометрических размеров тигля и объёма плавки.

Расчётное содержание компонентов и состав шихты для первых десяти опытных плавки составлял 55,3-55,8 вес.% никеля, титан - баланс (в основном слитки предназначались для изготовления полуфабрикатов медицинского применения). Вес шихты меняли в диапазоне 19-14 кг, в зависимости от конструктивной особенности оснастки и корректировки режимов плавки. Взвешивание загружаемых на плавку шихтовых материалов осуществлялось на весах с точностью взвешивания $\pm 0,2$ гр. Шихтовые материалы взвешивались отдельно по компонентам в следующем порядке:

- проверка нуля весов;
- взвешивание контрольного груза;
- взвешивание требуемого количества компонента шихты;
- проверка нуля весов.

При этом на весах допускалось взвешивать такое количество компонента, масса которого не превышает 90% от грузоподъемности весов.

По рекомендации консультанта-специалиста по сплавам с памятью формы на основе никелида титана (к.т.н. Лукьянычев С.Ю.) и опираясь на опыт вакуумно-индукционной плавки никелида титана ОАО “ВИЛС” в качестве изложниц первоначально были выбраны стальные бесшовные трубы по ГОСТ 8732-78 наружным диаметром 89 и толщиной стенки 5 мм. С учётом технических параметров плавильной установки была спроектирована литейная оснастка – тигель (рис. 1.4), сливной носок (рис. 1.5) и изложницы (изложница, заливная чаша и основание – дно) (рис. 1.6).

Рис. 1.4. Тигель графитовый.

Рис. 1.5. Носок сливной.

В качестве материала тигля и оснастки специалистами литейщиками был предложен графит марки ГМЗ, но после обсуждения технического задания с представителями Московского Электродного Завода выбор остановился на конструкционном графите марки ЗОПГ. Для сравнения приведена таблица физико-механических свойств конструкционных графитов завода [6].

Физико-механические свойства конструкционных графитов производства Московского электродного завода

Свойства	Марка графита				
	ГМЗ	ЗОПГ	ППГ	ППГ-О	СГМ
Плотность, г/см ³ , мин.	1,65	1,76	1,70	1,70	1,56
Пористость, %, макс.	26	24	24	24	30
Предел прочности при сжатии, МПа	27,4	36,2	35	35	22,5
Предел прочности при изгибе, МПа	9,8	16,7	16,7	16,7	10,8
Предел прочности при растяжении, МПа	5,5	10	8,9	8,9	5,6
Удельное электро сопротивление Ом хмм ² /м	11	11	13	9	11
Модуль упругости, н/мм ²	5300	8900	6800	6800	
КТР, 10 ⁻⁶ 1/°К	4,45	3,7	4,5	4,5	4,45
Коэффициент теплопроводности, Вт/м°К	120	190	140	140	
Способ изготовления	экструзия	экструзия	экструзия	экструзия	экструзия
Содержание золы, %	0,03	0,02	0,03	0,02	0,02
Размеры заготовок, мм, не более	∅ 450x1500 400x1500	∅ 450x1500 400x1500	∅ 450x1500 400x1500	∅ 60x2600	∅ 52x1900

Таблица 1.1 (продолжение)

Свойства	Марка графита		
	МГ	МГ-1	МПГ-6
Плотность, г/см ³ , мин.	1,50	1,65	1,65
Пористость, %, макс.	30	24	18
Предел прочности при сжатии, МПа	19,6	34,3	73,6
Предел прочности при изгибе, МПа	8,8	11,7	34,3
Предел прочности при растяжении, МПа	4,5	6,2	25,0
Удельное электро сопротивление Ом хмм ² /м	18	13	15
Модуль упругости, н/мм ²	5500	6800	10000
КТР, 10 ⁻⁶ 1/°К	4,5	4,5	5,3
Коэффициент теплопроводности, Вт/м°К	65	85	95
Способ изготовления	штамповка	штамповка	штамповка
Содержание золы, %	0,03	0,03	0,02
Размеры заготовок, мм, не более	260x380 ☐ 215x400	260x380 ☐ 215x400	170x140x80 85x85x160 ☐ 345x100

Рис. 1.6. Изложница (стальная труба) с чашей и дном из графита.

Как видно из таблицы 1.1 графит марки ЗОПГ существенно превосходит по техническим характеристикам остальные марки. Данная марка графита была разработана для применения в авиакосмической промышленности. В дальнейшем применение данной марки для изготовления тиглей и оснастки полностью себя оправдало по качеству и долговечности.

Загрузка шихтовых материалов в тигель осуществляли в ручном режиме при открытой крышке плавильной камеры 4 (рис. 1.7 и 1.8).

Рис. 1.7. Плавильная камера.

Чтобы избежать взаимодействия титана с материалом тигля, использовалась специальная закладка шихты.

Порядок укладки шихты в тигель следующий:

- на дно укладывают пластины никеля, затем обкладывают ими боковые стенки, обеспечивая равномерное и плотное прилегание;
- в образовавшуюся “корзину” из пластин никеля укладывают титан;
- сверху шихтовые материалы накрывают пластинами никеля.

Если общее количество шихтовых материалов не помещается в тигель, допускается использование порционного дозатора 5 (рис. 1.2) для введения дополнительного количества шихтовых материалов. Дополнительное количество шихтовых материалов вводят в расплав после расплавления основной массы шихты.

После закладки шихты плавильная камера закрывается. Изложница предварительно уже установлена в шлюзовую камеру 1 (рис. 1.2). После этого обе камеры вакуумируются. Норма вакууметрического давления в печи перед плавкой должна составлять не более $1,2 \text{ Па}$ ($0,9 \cdot 10^{-2} \text{ мм рт.ст.}$) Натекание, измеряемое за 3 мин, должно составлять не более 1 Па/мин ($0,8 \cdot 10^{-2} \text{ мм рт.ст.}$).

Рис. 1.8. Загрузка шихты вручную.

Ступенчатый режим плавки

Этап	Время, мин	Мощность, кВт	Описание	Визуальный результат
Сушка печи	10	40	Нагрев шихтовых материалов, сушка печи	-
Нагрев	10	50-40	Покачивание тигля, погружение всех пластин шихты в расплав	Появление зеркала расплава от тёмного до светло-красного цвета
Расплавление	15 - 20	40-50	Замер температуры погружной термопарой	Спокойное зеркало расплава светло-оранжевого цвета 1470 – 1520°C
Выдержка с постепенным снижением мощности	3 - 5	40–50–20- 0	-	До зеркала характерного светло-оранжевого цвета
Слив в изложницу		0	Поворот и наклон тигля	Заливка изложницы через чашу
Остывание в изложнице	15	0	В вакууме	-

Опыт проведения первых десяти плавов в изложницы из стальных труб (рис. 1.9) выявил ряд недостатков этой технологии:

- небольшой размер изложницы и недостаточно широкая заливная воронка по диаметру осложняли задачу точной и равномерной заливки, возникала вероятность попадания струи расплавленного металла на стенку изложницы, что приводило к размыванию изложницы и попаданию посторонних химических элементов (железа) в слиток;

- извлечение слитка из изложницы путём выбивания ещё в горячем состоянии приводило к возникновению трещин;

- недостаточная масса слитка для получения в дальнейшем требуемой заказчиками партии полуфабрикатов из одной плавки;

Несмотря на эти факторы при дальнейших переделах были получены качественные полуфабрикаты в виде прутков диаметром 10-20 мм и проволоки диаметром 0,1-1,5 мм из 90% слитков этой серии.

Ниже, на рис. 1.9 приведены фотографии слитков из первой опытной серии. Диаметр слитков до обточки 80 мм, длина 350 – 370 мм (после отрезки литника).

Рис. 1.9. Фотографии слитков из первой опытной серии.

В ходе опытных работ были выработаны технические рекомендации на основе которых была разработана ТИ по обточке и обрезке слитков:

1. Обрезка литниковой части производится по месту слияния конусной части слитка (литника) и цилиндрической части слитка (рабочее тело слитка, рис. 1.10).

Рис. 1.10. Обрезка литниковой части

2. При обнаружении раковины - слиток обрезается до удаления раковины. Возможно оставления небольшой раковины глубиной не более 15 мм и диаметром не более 10 мм.

3. Обточка слитка производится до чистой поверхности. Допускается пологая зачистка поверхностных дефектов глубиной не более 8 мм, при этом отношение ширины к глубине должно быть не менее 10:1. Общее количество пологих зачисток не должно превышать 5 шт. на одном слитке.

4. Отбор проб от слитка производят по схеме, приведенной на рис. 1.11.

Рис. 1.11. Отбор проб на химический анализ. Л - литниковая часть слитка; С - середина слитка; Д - донная часть слитка.

Пробы отбираются в виде витой, крупной стружки (без применения эмульсии и на медленной скорости, чтобы стружка не горела - не окислялась (не синего цвета)).

Пробы и сам слиток маркируются несмываемым маркером, номером плавки и индексом «Л», «С» или «Д», либо упаковываются в пакеты с соответствующей надписью и сдают вместе с заготовками [7].

На рис. 1.12 приведены фотографии слитков из первой опытной серии после механической обработки. Диаметр слитков после обточки 66-71 мм, длина 250 – 325 мм (после отрезки литника).

Рис. 1.12. Фотографии слитков из первой опытной серии после обточки.

С учётом опыта проведения первых десяти плавок было принято решение по усовершенствованию оснастки. Для двадцати плавок следующей серии были использованы разъёмные чугунные изложницы с разъёмным утеплителем и заливной чашей (рис. 1.13 и 1.14).

Рис. 1.13. Разъёмная чугунная изложница с разъёмным утеплителем и съёмной заливной чашей.

Рис. 1.14. Съёмная заливная чаша.

Результатом экспериментов с первой серией плавов режим плавки был скорректирован (таблица 1.3). Использование этой оснастки позволило увеличить объём плавки до 25,5-27 кг.

Режим плавки после корректировки

Этап	Время, мин	Мощность, кВт	Описание	Визуальный результат
Сушка печи	15	40	Нагрев шихтовых материалов, сушка печи	Темно-красный цвет
Нагрев	10	20	Равномерный прогрев шихты	Светло-соломенный
Расплавление	До начала экзотермической реакции 10 - 20	30-35	При начале расплавления мощность снизить до 20 кВт	Начало расплавления
Нагрев расплава		20– 40	По мере расплавления мощность увеличивают до 40 кВт	До зеркала характерного светло-оранжевого цвета
Замер температуры		0	Погружной термопарой	Температура 1420 – 1490°C
Подогрев перед сливом	2	20-40		Спокойное зеркало расплава светло-оранжевого цвета
Слив в изложницу		0	Поворот и наклон тигля	Заливка изложницы через чашу
Остывание в изложнице	30 – 60	0	В вакууме	-

По сравнению с режимом плавки первой серии были добавлены несколько этапов. В частности, этап прогрева шихты при средней мощности, чтобы избежать скачкообразных неуправляемых процессов при начале экзотермической реакции и расплавления. Также была снижена максимальная температура расплава и температура расплава перед сливом для меньшего взаимодействия расплава с материалом тигля и оснастки. Увеличили время выдержки слитка в изложнице при вакууме для оптимизации формирования тела слитка в более массивной чугунной изложнице. По этим режимам было проведено ещё две серии опытных плавов по 10 шт. каждая. На рис. 1.15 и 1.16 приведены изображения слитков, полученных в результате 2 и 3 серии плавов.

Использование толстостенной чугунной изложницы показало преимущество данной оснастки по сравнению с разливкой в стальные трубы и привело к дальнейшему усовершенствованию этого направления - было принято решение использовать разъёмные графитовые изложницы. Чертёж был

разработан с учётом увеличения объёма плавки до 30 кг и максимально позволяющих размеров шлюзовой камеры (рис. 1.17). Выбор материала был очевиден – графит марки ЗОПГ. На рис 1.18 приводится пример реального паспорта на изложницу из такого материала.

Рис. 1.15. Слитки из второй и третьей серии до обточки.

Рис. 1.16. Слитки из второй и третьей серии после обточки.

Рис. 1.17. Графитовая разъемная изложница объемом на 30 кг.

Московский электродный завод

ПАСПОРТ 698

1. Заказ _____ 2. Чертеж _____
 3. Материал марки ЗОПГ 4. ТУ 48-4802-86-97
 5. Наименование продукции Изложница
 6. Размеры $\Phi 320 \times 520$
 7. Количество штук 2 8. Партия № 37
 9. Физико-механическая характеристика материала

Мех. прочн. $\sigma_{\text{вкл}}$	Плотность ρ г/см ³	Зона %	Изгиб кг/см	Пористость %	Уд. эл. сопр. Ом/см	Водопоглощ. %	Сорт
<u>МПа</u>	<u>г/см³</u>		<u>МПа</u>		<u>Мф. Ом/см</u>		
<u>36.9</u>	<u>1.740</u>		<u>19.7</u>		<u>6.6</u>		

ОТК _____
 Дата 06.08.00 г. 2
 Сыктывкарская типография Смоленской области 151-90 г. т. 25-980

Рис. 1.18. Паспорт на изложницу графитовую марки ЗОПГ.

Для оптимизации процесса заливки были разработаны чаши-питатели с различным диаметром отверстия для того, чтобы жидкий металл заполнял изложницу через питатель, по типу сифонной разливки стали. Такой способ предотвращал размывку стенок графитовой изложницы и попадания углерода в расплав (рис. 1.19) [3]. Чаши оборудовали сливными вставками различных диаметров из графита или керамики. Использование предыдущих сливных чаш показало, что при заливке они часто выходят из строя в районе сливного отверстия из-за тонкой стенки, в результате большие расходы по дорогостоящим деталям оснастки и невозможность варьировать диаметр

сливного отверстия для оптимизации режима слива и заполнения изложницы.

Рис. 1.19. Чаша сливная с керамической вставкой.

Залитый в изложницу металл охлаждался в вакуумной камере в течение 0,5-1,0 ч. со скоростью $(20 \div 50)^\circ\text{C}$ в секунду. Затвердевание металла начиналось у стенок изложницы. Толщина закристаллизовавшейся корки составляла около 1,0 мм. Поверхность корки, как правило, очень твердая и хрупкая. В верхней части слитка образуется усадочная раковина, характеризующаяся неоднородностью по химическому составу. При кристаллизации данного металла возникает зональная ликвация, сосредоточенная преимущественно в верхней части слитка (литнике) и частично в донной части изложницы (дне). Затвердевший слиток извлекался из изложницы и направлялся на механическую обработку, для отрезания литниковой части. Далее следовала обточка донной и цилиндрической частей слитка до полного удаления макродефектов [3].

На основании следующей серии плавов в количестве 20 шт. были сформулированы технические рекомендации, которые легли в основу ТИ, по режиму плавки объемом 30 кг в графитовом тигле и сливе в разъемную графитовую изложницу (табл. 1.4) [8].

Таблица 1.4

Технические рекомендации по режиму плавки

Номер этапа	Время, мин.	Подаваемая на индуктор мощ- ность, кВт	Примечание
1	30		Откачка воздуха (вакуум 8,3 - 9,0 - 9,9 mV) (2 диапазон); (8-9)·10 ⁻² - (1-5)·10 ⁻³ мм рт.ст.
2	10	40	
3	15	20	
4	10-25 (ср. 15 мин.)	30	До начала экзотермической реакции
5	15-25	0-10-20-30-40	В зависимости от интенсивности реакции: до зеркала, характерного цвета - светло оранжевого; до замера температуры.
6	1-2	0	замер t^0 - 22,3 - 22,9 ~ +1420 °C + 1490 °C
7	1 -2	20-40	Подогрев
8			Слив
9	30 - 60		Остывание в изложнице в вакууме

Исследования химической неоднородности слитков, полученных по рекомендованному технологическому режиму, выполнялись на рентгеновском микроанализаторе JXA-860-2. Образцы вырезались из разных участков слитка. Поверхность этих проб очищалась на ультразвуковой установке УЗДН-2Т в ацетоне. Использование программы количественного анализа состава ZAF-FLS позволило установить содержание металлических компонентов сплава при пороге обнаружения 0,2% по массе, с точностью 5%. Результаты рентгеноспектрального анализа образцов, вырезанных из слитка ТН1 приведены в таблице 1.5 [3].

Таблица 1.5

Данные рентгеноспектрального анализа

№ плавки	Содержание элементов		
	Ni		Участок слитка
	вес. %	ат. %	
Плавка № 49			
ср. состав	55,62	50,56	литник
— // —	55,68	50,62	середина
— // —	55,72	50,66	дно

Плавка № 78			
ср. состав	56,05	51,00	литник
– // –	56,06	51,01	середина
– // –	56,06	51,01	дно

Из таблицы видно, что химический состав сплава в слитке достаточно однородный.

Содержание элементов газовой фазы и углерода в сплавах по результатам химико-аналитического анализа приведено в таблице 1.6.

Таблица 1.6

Содержание кислорода водорода азота и углерода по данным химического анализа

Сплав	№ плавки	Процентное содержание, вес. %			
		O ₂	H ₂	C	N ₂
Ti-50,62 ат.%Ni	49 (с.ч.)	0,038	0,0016	0,04	0,006
Ti-51,01 ат.%Ni	78 (с.ч.)	0,043	0,0015	0,02	0,007

Примечание: с.ч. – средняя часть слитка.

Проведенные исследования и анализ содержания отдельных примесей в сплавах никель-титан по отечественному, американскому стандарту и производства “Промышленный центр МАТЭК-СПФ” приведены в таблице 1.7 [9-15].

Таблица 1.7

Сравнительный анализ содержания отдельных примесей в сплавах никель-титан по отечественному, американскому стандарту и производства “Промышленный центр МАТЭК-СПФ”

	ASTM F2063	ТУ 1-809-394-84 “Сплавы на основе никелида титана марок ТН1, ТН1К, ТНМЗ”	“Промышленный центр МАТЭК-СПФ” (среднее по 100 плавкам после отработки технологии)
Углерод, Вес. %	≤ 0,050	≤ 0,1	≤ 0,040
Водород, Вес. %	≤ 0,005	≤ 0,013	≤ 0,002
Кислород + Азот, Вес. %	≤ 0,050	≤ 0,2 + 0,05	≤ 0,080

Внедрение в производство результатов проведённых исследований позволили

1. Увеличить массу литой заготовки на 30%.

2. Снизить количество переплавов до одного.
3. Обеспечить качество слитков получаемых предприятием “Промышленный центр МАТЭК-СПФ” соответствующее уровню мировых, в частности американских, стандартов [16].

§2. Горячая ротационная ковка прутков диаметром 2-20 мм из сплавов с памятью формы на основе никелида титана

Сплавы на основе никелида титана различных составов, обладающие целым рядом уникальных функциональных свойств, широко востребованы во многих областях человеческой деятельности, в том числе и инновационных [1]. Однако до сих пор существуют проблемы с производством таких материалов в промышленных масштабах, и прежде всего, в виде длинномерной продукции.

Технология получения полуфабрикатов никелида титана в СССР разрабатывалась в период 80-х годов на базе ВИЛСа (Всесоюзный институт лёгких сплавов). Слитки и прутки диаметром до 20 мм получали по технологиям и на оборудовании, используемом для производства полуфабрикатов из титановых сплавов [2, 3]. Попытки дальнейшего передела по “титановой” технологии – в катанку диаметром 8 мм и холодное волочение на цепных станах – к успеху не привели из-за более высокого сопротивления деформации никелида титана. В конце 80-х годов впервые было предложено (к.т.н. Лукьянычев С.Ю., нач. лаборатории ВИЛС) использование горячей ротационной ковки для получения прутков из никелида титана диаметром 19-3 мм.

В конце 90-х годов специалистами Промышленного центра МАТЭК-СПФ, при разработке технологического цикла получения проволоки и прутков из никелида титана, горячая ротационная ковка была внедрена для получения прутков диаметром 20-2 мм. При разработке технологии опытныековки проводились на РКМ (ротационно-ковочных машинах) старой конструкции моделей РКМ-201 и РКМ-202 (разработка Таганрогского завода “Прессмаш”) на базе Опытного завода тугоплавких металлов и твёрдых сплавов г. Москва. Данные машины использовались для ковки вольфрамовых и молибденовых заготовок. Недостатком РКМ-201 и РКМ-202 было использование ковочного инструмента с короткой зоной деформации, обусловленное небольшими по глубине размерами ковочного узла. Поверхность прутка получалась неровной, часто возникали дефекты на поверхности (заковы и плена). Использование газовых печей для нагрева заготовок затрудняло контроль

температуры, что не имело особого значения для вольфрама и молибдена, но, для никелида титана было очень важно.

В 1999 г. при проектировании цеха по производству прутков и проволоки из никелида титана была применена линия из 4-х РКМ нового поколения Таганрогского завода “Прессмаш” - РКМ-1(B2129.01), РКМ-2(B2129.02), РКМ-3(B2127.01), РКМ-4(B2123.01). Новые машины имели более объёмный ковочный узел и повышенное номинальное усилиековки. Это позволило разработать и использовать ковочный инструмент с увеличенной длиной зоны деформации. Для нагрева заготовок были разработаны и изготовлены электрические проходные трубчатые печи, обеспечившие точность и равномерность температуры нагрева заготовки в процессековки.

На рис. 2.1. приведена технологическая схема получения прутков и проволоки из сплавов никелида титана [4, 5 и 6]. Исходной заготовкой для ротационнойковки являлся горячекатаный пруткок диаметром 20 мм, полученный на станах ПВП (поперечно-винтовой прокатки) из литой заготовки диаметром 90-100 мм.

Особенностью ротационнойковки является осуществление деформации в условиях всестороннего сжатия, её высокой дробности и при небольших единичных усилиях, что позволяет подвергать формоизменению малопластичные и труднодеформируемые материалы [3]. Ротационнаяковка также обеспечивает получение прутка с хорошо проработанной структурой и равномерными свойствами, как по длине, так и в поперечном сечении при высоком качестве поверхности во всём диапазоне составов никелида титана. В данной технологической цепочке были применены двухбойковые ротационно-ковочные машины. Принципиальная схема ковочного узла общая для всех 4-х машин приведена ниже на рис. 2.2.

Длина заготовки в зависимости от диаметра должна быть не более, указанной в таблице 2.1, что обусловлено размерами рабочей части камерной нагревательной печи.

Рис. 2.1. Технологическая схема производства прутков и проволоки из сплавов никелида титана.

Рис. 2.2. Принципиальная схема ковочного механизма. 1-сепаратор; 2-ролик сепаратора; 3-ролик ползуна; 4-ползун; 5-регулирующие пластины; 6-боек; 7-бойковая плита; 8- вал.

Таблица 2.1

Максимальные длины заготовок в зависимости от их диаметра

Диаметр заготовки, мм	Длина, мм	Диаметр заготовки, мм	Длина, мм	Диаметр заготовки, мм	Длина, мм
20	500	16	781	12	1388
19	554	15	888	11	1653
18	617	14	1020	10	2000
17	692	13	1180		

Примечание: заготовки диаметром менее 10 мм имеют длину в зависимости от объема металла первоначальной заготовки.

Перед операциейковки, заготовки из сплавов никелида титана подвергают нагреву в электрических печах. Режимы нагрева заготовок указаны в таблице 2.2.

Таблица 2.2

Режимы нагрева заготовок

№ п/п	Печь	Температура установки прибора электропечи, С°	Температура на поверх- ности металла, С°
1	Печь № 1	890±5	850-900
2	Печь № 2	890±5	850-900
3	Печь № 3	870±5	850-880
4	Печь № 4	850±5	830-860

Нагрев заготовки производится в камерной печи ПК-3.20.2/11 (Печь № 1) и трубчатых проходных печах ПТС-2000-60-1200 или ПТ9.20/11(Печь № 2, Печь № 3, Печь № 4), разработанных по техническому заданию “Промышленный центр МАТЭК-СПФ” и предназначенных для нагрева длинномерных изделий типа прутков. Заготовки больших диаметров (20-10 мм) и малых длин должны быть прогреты на всю глубину. Для этого после контроля температуры поверхности заготовки оптическим пирометром и при условии достижения требуемого значения, делается выдержка из расчета не менее 1,5 мин. на один мм радиуса заготовки. Заготовки малых диаметров (10-1,6 мм) и большей длины успевают прогреваться в процессе перемещения в печи со скоростью подачи. Технические характеристики печей приведены в таблице 2.3.

Технические характеристики электрических печей

№ п/п	Наименование параметра	Номера и модели печей			
		Печь № 1 (ПК-3.20.2/11)	Печь № 2 (ПТ9.20/11)	Печь № 3 (ПТ9.20/11)	Печь № 4 (ПТ9.20/11)
1	Потребляемая мощность, кВт	25	40	40	40
2	Рабочая температура, °С	1100	1100	1100	1100
3	Размеры рабочего пространства, мм: длина	2000	2000	2000	2000
	ширина	300	Ø100	Ø100	Ø100
	высота	200			
4	Габаритные размеры, мм: длина	2450	2250	2250	2250
	ширина	740	600	600	600
	высота	1600	1200	1200	1200

Относительная степень деформация за проход составляет не более 15-20%. Между проходами осуществляется промежуточный нагрев заготовки. Существует проблема измерения температуры заготовки в ковочном узле и перед ним. В настоящее время приходится в основном ориентироваться на температуру в печи, что не всегда отражает фактические условия деформации. Для сплавов с памятью формы на основе никелида титана перепад в 30-50 °С может иметь серьёзное значение для формирования функциональных свойств в готовом изделии. На больших диаметрах 20-10 мм подача заготовки осуществляется вручную (рис. 2.3), что связано с длиной исходной заготовки. На дальнейших проходах с диаметра 10 мм используется валковая подача, что позволяет получить более прямолинейную заготовку и убрать неравномерность по длине.

Основные технические данные РКМ-1 (В2129.01)

№ п/п	Наименование параметров	Размерность	Значение
1	Номинальное усилие	кН	800
2	Величина хода бойков	мм	4
3	Частота вращения шпинделя	мин ⁻¹	220
4	Количество бойков	шт.	2
5	Частота хода бойков	мин ⁻¹	1760
6	Наибольший диаметр обрабатываемой заготовки	мм	20
7	Наименьший диаметр готового прутка	мм	7
8	Скорость подачи заготовки (регулировка бесступенчатая)	м/сек	0,1-0,14
9	Точность получаемой поковки	мм	+/- 0,2

Технологический маршрутковки прутков диаметром 20-10 мм на РКМ-1 приведён в таблице 2.5.

Таблица 2.5

Технологический маршрутковки на РКМ-1

№ п/п	Наименование операции	Оборудование	Исходный диаметр, мм	Размер после операции, мм
1	Нагрев	Печь № 1	Ø 20x500	Ø 20x500
2	Ковка (размер бойков Ø19 мм)	РКМ-1	Ø 20x500	Ø 19x554
3	Нагрев	Печь № 1	Ø 19x554	Ø 19x554
4	Ковка (размер бойков Ø18 мм)	РКМ-1	Ø 19x554	Ø 18x617
5	Нагрев	Печь № 1	Ø 18x617	Ø 18x617
6	Ковка (размер бойков Ø17 мм)	РКМ-1	Ø 18x617	Ø 17x692
7	Нагрев	Печь № 1	Ø 17x692	Ø 17x692
8	Ковка (размер бойков Ø16 мм)	РКМ-1	Ø 17x692	Ø 16x781
9	Нагрев	Печь № 1	Ø 16x781	Ø 16x781
10	Ковка (размер бойков Ø15 мм)	РКМ-1	Ø 16x781	Ø 15x888
11	Нагрев	Печь №1	Ø 15x888	Ø 15x888
12	Ковка (размер бойков Ø14 мм)	РКМ-1	Ø 15x888	Ø 14x1020
13	Нагрев	Печь №1	Ø 14x1020	Ø 14x1020
14	Ковка (размер бойков Ø13 мм)	РКМ1	Ø 14x1020	Ø 13x1180
15	Нагрев	Печь №1	Ø 13x1180	Ø 13x1180
16	Ковка (размер бойков Ø12 мм)	РКМ-1	Ø 13x1180	Ø 12x1388
17	Нагрев	Печь № 1	Ø 12x1388	Ø 12x1388
18	Ковка (размер бойков Ø11 мм)	РКМ-1	Ø 12x1388	Ø 11x1653
19	Нагрев	Печь № 1	Ø 11x1653	Ø 11x1653
20	Ковка (размер бойков Ø10 мм)	РКМ-1	Ø 11x1653	Ø 10x2000

Прутки промежуточных диаметров получают ковкой на ротационно-ковочных машинах путем подбора подкладных пластин под рабочие бойки. Для получения более точных размеров диаметра и продольной кривизны, прутки

подвергают дополнительной ковке на калибровочных бойках, имеющих увеличенную длину деформирующего участка.

Продольная подача заготовки при работе на РКМ-2 осуществляется валковым механизмом, расположенным на станине ротационно-ковочной машине. Механизм подачи включается одновременно с приводом главного шпинделя. Скорость механизма подачи заготовки регулируется вариатором в диапазоне, указанном в таблице 2.6. Скорость зависит от диаметра заготовки и подбирается таким образом, чтобы заготовка, проходящая через проходную электропечь, имела на выходе из печи постоянную температуру по всей длине. Контроль температуры осуществляют оптическим пирометром на первой заготовке по всей ее длине на выходе из печи. Механизм подачи заготовок имеет регулируемый прижим ведомого ролика. Прижим ролика регулируется в зависимости от диаметра прокованной заготовки. Прижим должен исключать “пробуксовку” заготовки между ведущим и ведомым роликами и исключать получение отпечатков на заготовке от насечек на роликах.

Рис. 2.3. Ковка прутка никелида титана диаметром 18 мм на РКМ-1.

Технологический маршрутковки прутков диаметром 10-6,5 мм на РКМ-2 приведён в таблице 2.7.

Следует отметить, что скорость продольной подачи увеличивается с уменьшением диаметра заготовки (таблицы 2.6, 2.8 и 2.10). Данный параметр имеет большое значение для получения качественной поверхности и режима течения металла в зоне деформации (рис. 2.4).

Таблица 2.6

Основные технические данные РКМ-2 (В2129.02)

№ п/п	Наименование параметров	Размерность	Значение
1	Номинальное усилие	кН	800
2	Величина хода бойков	мм	3
3	Частота вращения шпинделя	мин ⁻¹	240
4	Количество бойков	шт.	2
5	Частота хода бойков	мин ⁻¹	1920
6	Наибольший диаметр обрабатываемой заготовки	мм	8,5
7	Наименьший диаметр готового прутка	мм	6
8	Скорость подачи заготовки (регулировка бесступенчатая)	м/сек	0,036 - 0,048
9	Точность получаемой поковки	мм	+/- 0,2

Таблица 2.7

Технологический маршрутковки на РКМ-2

№ п/п	Наименование операции	Оборудование	Исходный размер, мм	Размер после операции, мм
1	Нагрев	Печь № 2	Ø 10x2000	Ø 10x2000
2	Ковка (размер бойков Ø 9мм)	РКМ-2	Ø 10x2000	Ø 9x2469
3	Нагрев	Печь № 1	Ø 9x2469	Ø 9x2469
4	Ковка (размер бойков Ø 8 мм)	РКМ-2	Ø 9x2469	Ø 8x3125
5	Нагрев	Печь №2	Ø 8x3125	Ø 8x312 1
6	Ковка (размер бойков Ø 7,2мм)	РКМ-2	Ø 8x3125	Ø 7,2x3858
7	Нагрев	Печь № 2	Ø 7,2x3858	Ø 7,2x3858
8	Ковка (размер бойков Ø6,5 мм)	РКМ-2	Ø 7,2x3858	Ø 6,5x4734

Таблица 2.8

Основные технические данные РКМ-3 (В2127.01)

№ п/п	Наименование параметров	Размерность	Значение
1	Номинальное усилие	кН	500
2	Величина хода бойков	мм	2,5-2,0
3	Частота вращения шпинделя	мин ⁻¹	530
4	Количество бойков	шт.	2
5	Частота хода бойков	мин ⁻¹	4240
6	Наибольший диаметр заготовки	мм	7,0
7	Наименьший диаметр готового прутка	мм	3,5
8	Скорость подачи заготовки (регулировка бесступенчатая)	м/сек	0,042- 0,067
9	Точность получаемой поковки	мм	+/- 0,1

Технологический маршрутковки прутков диаметром 6,5-3,4 мм на РКМ-3 приведён в таблице 2.9.

Таблица 2.9

Технологический маршрутковки на РКМ-3

№ п/п	Наименование операции	Оборудование	Исходный размер, мм	Размер после операции, мм
1	Нагрев	Печь № 3	Ø 6,5x4734	Ø 6,5x4734
2	Ковка (размер бойков Ø 5,8 мм)	РКМ-3	Ø 6,5x4734	Ø 5,8x5945
3	Нагрев	Печь № 3	Ø 5,8x5945	Ø 5,8x5945
4	Ковка (размер бойков Ø 5,2 мм)	РКМ-3	Ø 5,8x5945	Ø 5,2x7396
5	Нагрев	Печь № 3	Ø 5,2x7396	Ø 5,2x7396
6	Ковка (размер бойков Ø 4,7 мм)	РКМ-3	Ø 5,2x7396	Ø 4,7x9054
7	Нагрев	Печь № 3	Ø 4,7x9054	Ø 4,7x9054
8	Ковка (размер бойков Ø 4,25 мм)	РКМ-3	Ø 4,7x9054	Ø 4,7x11072
9	Нагрев	Печь № 3	Ø 4,25x11072	Ø 4,25x11072
10	Ковка (размер бойков Ø 3,8 мм)	РКМ-3	Ø 4,25x11072	Ø 3,8x13850
11	Нагрев	Печь № 3	Ø 3,8x13850	Ø 3,8x13850
12	Ковка (размер бойков Ø 3,4 мм)	РКМ-3	Ø 3,8x13850	Ø 3,4x17301

Рис. 2.4. Ковка прутка никелида титана диаметром 4,25 мм на РКМ-3.

Отметим также, что в процессе дальнейшейковки на РКМ-4(В2123.01) (таблица 2.10) при получении прутка диаметром 3,0 мм и менее возможно применение проводной установки вместо направляющих стеллажей, или смотканомаматывающего устройства.

Таблица 2.10

Основные технические данные РКМ-4 (B2123.01)

№ п/п	Наименование параметров	Размерность	Значение
1	Номинальное усилие	кН	200
2	Величина хода бойков	мм	1,5;1,2;1,0
3	Частота вращения шпинделя	мин ⁻¹	900
4	Количество бойков	шт.	2
5	Частота хода бойков	мин ⁻¹	7200
6	Наибольший диаметр обрабатываемой заготовки	мм	5,0
7	Наименьший диаметр готового прутка	мм	1,68
8	Скорость подачи заготовки (регулировка бесступенчатая)	м/сек	0,051-0,115
9	Точность получаемой поковки	мм	±0,05

Технологический маршрутковки прутков диаметром 3,4-1,6 мм на РКМ-4 приведён в таблице 2.11.

Таблица 2.11

Технологический маршрутковки на РКМ-4

№ п/п	Наименование операции	Оборудование	Исходный размер, мм	Размер после операции, мм
1	Нагрев	Печь № 4	Ø 3,4x17301	Ø 3,4x17301
2	Ковка (размер бойков Ø3,0 мм)	РКМ-4	Ø 3,4x17301	Ø 3,0x22222
3	Нагрев	Печь №4	Ø 3,0x22222	Ø 3,0x22222
4	Ковка (размер бойков Ø2,7 мм)	РКМ-4	Ø 3,0x22222	Ø 2,7x27435
5	Нагрев	Печь № 4	Ø 2,7x27435	Ø 2,7x27435
6	Ковка (размер бойков Ø2,45 мм)	РКМ-4	Ø 2,7x27435	Ø 2,45x33320
7	Нагрев	Печь №4	Ø 2,45x33320	Ø 2,45x33320
8	Ковка (размер бойков Ø2,2 мм)	РКМ-4	Ø 2,45x33320	Ø 2,2x41322
9	Нагрев	Печь № 4	Ø 2,2x41322	Ø 2,2x41322
10	Ковка (размер бойков Ø2,0 мм)	РКМ-4	Ø 2,2x41322	Ø 2,0x50000
11	Нагрев	Печь № 4	Ø 2,0x50000	Ø 2,0x50000
12	Ковка (размер бойков Ø1,8 мм)	РКМ-4	Ø 2,0x50000	Ø 1,8x61728
13	Нагрев	Печь № 4	Ø 1,8x50000	Ø 1,8x61728
14	Ковка (размер бойков Ø1,6 мм)	РКМ-4	Ø 1,8x61728	Ø 1,6x78125

Проведенные исследования и накопленный производственный опыт получения полуфабрикатов с применением РКМ создали предпосылки для разработки и внедрения в их конструкцию новых технических решений, расширяющих спектр доступных технологических цепочек, для производства полуфабрикатов из никелида титана с другими функциональными свойствами. К таким решениям относятся и изменение некоторых технических данных машин (частота вращения шпинделя, механизация подачи больших диаметров заготовок, скорость продольной подачи), а также изменение геометрии рабочего инструмента. Несколько более подробно остановимся на последнем.

В рабочем инструменте – бойках, образующих рабочий канал, – выделяют несколько зон (рис. 2.5-2.7): входная распушка или заходный конус, деформирующая зона, калибровочная зона, выходная распушка (возможна), иногда переходные поверхности. Возможны и другие зоны.

Рис. 2.5. Ковочные рабочие стальные бойки диаметром 10 мм на РКМ-1.

Геометрия бойка, материал и качество его изготовления существенно влияют, как на долговечность самого инструмента, так и на качество поверхности и свойства получаемого прутка.

Изменяя геометрию этих зон можно получить различные режимы деформации заготовки. Так, укоротив деформирующую зону можно при том же усилии, развиваемом машиной, получить большие давления при деформации. Это имеет значение для получения специальных служебных свойств материалов при теплой или даже холодной ковке. Увеличение длины зоны калибровки улучшает качество поверхности и снижает овальность сечения.

Рис. 2.6. Ковочные рабочие стальные бойки диаметром. 4,25 мм на РКМ-3.

Рис. 2.7. Ковочные калибровочные стальные бойки диаметром. 7, 5 мм на РКМ-2.

На начальном этапе производства в описанной здесь технологии применялись бойки из сталей марок – Р18, ШХ15, Х12М, 9ХС и др. Однако вскоре выяснилось, что при горячей ковке никелида титана и других сплавов на никелевой основе используемый рабочий инструмент не обладает требуемой стойкостью. Замена бойков из указанных сплавов на, пусть и более дорогие, стальные с твёрдосплавными вставками из сплавов семейства ВК8-ВК20 (рис. 2.8) на больших машинах (РКМ-1 и РКМ-2), а на малых машинах (РКМ-3 и РКМ-4) – на твердосплавные, полностью себя оправдала, в том числе и экономически.

К сожалению, вынуждены констатировать, что на момент написания настоящего материала в России технология изготовления такого инструмента

оказалось практически утеряна, что вынуждает нас обращаться к зарубежному производителю.

Рис. 2.8. Ковочные рабочие стальные бойки с твёрдосплавными вставками 2-х исполнений.

Эти и ряд других технических решений позволяют без разработки новых машин и без замены основных деталей и узлов, существенно расширить технологические возможности и эффективность использования РКМ.

Заключение. Приведённая здесь технология позволяет в промышленных масштабах получать полуфабрикаты из сплавов с памятью формы на основе никелида титана диаметром 2-20 мм. Продукция, удовлетворяющая современным требованиям заказчиков, и в соответствии с данной технологией производится на базе действующего технологического цикла Промышленного центра МАТЭК-СПФ, с использованием процесса ротационнойковки металла.

Проведенные исследования и накопленный производственный опыт позволяют утверждать, что включение в технологический цикл комплекса ротационно-ковочных машин с проходными нагревательными электропечами обеспечивает получение полуфабрикатов из сплавов на основе никелида титана требуемого высокого качества.

Предложенная технология отличается эффективностью, гибкостью и позволяет управлять термдеформационными параметрами процесса, а, следовательно, механическими и служебными свойствами производимых полуфабрикатов.

§3. Технологические особенности получения проволоки диаметром 0,5 – 2,8 мм из сплавов с памятью формы на основе никелида титана методом горячего и тёплого волочения

В данном разделе рассматривается технологическая схема производства проволоки диаметром 0,5-2,8 мм методом горячего волочения, разработанная и реализованная на предприятии “Промышленный центр МАТЭК-СПФ”.

При разработке данной технологии учитывалось несколько факторов. Проволока диаметром 1,5-2,2 мм часто может использоваться, как конечный продукт для изготовления рабочих элементов, особенно в медицинской области. Исходная заготовка может содержать 54,6-57,0 вес.% Ni (на практике чаще 54,8-56,0 вес.% Ni), в зависимости от назначения и дальнейшего использования продукции. Известно, что в этом диапазоне технологические, механические и функциональные свойства этого материала меняются в значительной степени, причём некоторые из составов можно отнести к труднодеформируемым [1].

Исходной заготовкой в представляемой технологии является горячекованный пруток или горячекованная проволока диаметром 2,5-3,0 мм, полученные на ротационно-ковочной машине РКМ-4 (В2123.01).

Основная разработка технологии получения полуфабрикатов никелида титана в период 80-х годов осуществлялась на базе ВИЛСа (Всесоюзный институт лёгких сплавов.) и предполагала использование “титановой” технологии. Для получения слитков и прутков это было возможно, но для получения проволоки этот процесс – холодное волочение и промежуточные отжиги – оказался слишком трудоёмким и не стабильным. Специалистами Промышленного центра МАТЭК-СПФ был учтён опыт ИМЕТ РАН, где для волочения проволоки никелида титана использовалось оборудование для волочения вольфрама и молибдена.

Первоначально для получения проволоки диаметром 1,0-2,8 мм использовался стандартный одноходовой стан с газовым нагревом производства АО “Алматинский завод тяжелого машиностроения” МВ-3000 ВМ (рис. 3.1) предназначенный для волочения вольфрама и молибдена. Основные технические характеристики волочильного стана МВ-3000 ВМ приведены в табл. 3.1.

Технические характеристики волочильного стана МВ-3000

№ п/п	Характеристики	Значения
1	Диаметр тягового барабана, мм	600
2	Количество тяговых барабанов, шт	2
3	Диаметр исходной проволоки, мм	3,0
4	Диаметр готовой проволоки, мм	1,0
5	Количество скоростей, ед.	2
6	Скорость волочения, м/мин	10; 12
7	Максимальное тяговое усилие на барабане, кГс	600,0
8	Расход газа, куб.м/час	5,0
9	Расход воздуха, куб.м/час	50,0
10	Масса, кг	1900
11	Габаритные размеры, мм	
	Длина	3150
	Ширина	1325
	Высота	1200

Рис. 3.1. Волочильный стан МВ-3000 ВМ.

Волочение проволоки на стане осуществляется с обеих сторон стана одновременно. Перед волочением проволоку необходимо заострить на острильной машине (острильно-затяжной станок ОЗК-2-150 производства АО «АЗТМ» Рис.

3.2) . Конец проволоки прокатываю в валках острильной машины на длину 100-150 мм, затем на ту же длину повернув конец проволоки на 90 градусов.

Рис. 3.2. Острильно-затяжной станок ОЗК-2-150.

Нагрев проволоки происходит в газовой печи, температура проволоки не должна быть более 600°C (темно- вишневое свечение). Требуемый нагрев регулируют подачей газа и воздуха в печь. Волочение производят со смазкой. В качестве смазки применяют водный коллоидно-графитовый препарат (аквадаг) марки ПСВ (ТУ 113-08-501584-76-91) или АСВ-К (ТУ 113-08-501584-89-93). Допускается волочение без нагрева, при этом в качестве смазки применяются консистентные смазки, в частности “Литол-24” (ГОСТ 21150-87).

В нагретую до 200°C волоку при помощи ручных клещей задают заостренный конец заготовки, затем этот конец закрепляют в заправочные клещи, которые закреплены на ведущем барабане машины. После этого опускают заготовку в печь, волоку вставляют в волокодержатель и одновременно рычагом включают кулачковую муфту. С ведомого барабана заготовка проходит через смазочный ящик, куда насосом подается смазка, где она смачивает заготовку. Далее заготовка проходит через печь, где просушивается и подогревается, затем через волоку и наматывается на ведущий барабан.

После окончания волочения ведущий барабан рычагом отключают от приводного вала, снимают колеса и меняют их местами. Затем проволоку опять заостряют в острильной машине в меньшем ручье, чем предыдущее острение. Далее проводится волочение в меньшую по размеру волоку, как указано в технологическом маршруте для определённого сплава.

Количество ходов не ограничено и зависит от начального диаметра заготовки, до требуемого размера готовой проволоки. За один проход диаметр проволоки уменьшается на 0,1 мм.

Основными параметрами волочения являются:

- скорость волочения;
- температура проволоки;
- диаметр проволоки перед входом в волоку;
- диаметр проволоки после выхода из волоки.

Скорость волочения является технической характеристикой волочильного стана и для никелида титана выбирается меньшая – 10 м/мин..

Температура на проволоке определяется визуально по слабому темно-вишневому свечению или с помощью пирометра.

Диаметр проволоки измеряют микрометром с ценой деления 0,01 мм и осуществляют контроль после каждого хода волочения.

Контроль температуры осуществляют постоянно в ходе волочения.

Дальнейшее волочение проволоки диаметром 0,5-1,0 мм производилось на аналогичном волочильном стане МВ-1000 ВМ (рис. 3.3.).

Рис. 3.3. Волочильный стан МВ-1000 ВМ.

Основные технические характеристики волочильного стана МВ-1000 ВМ приведены в табл. 3.2.

Технические характеристики волочильного стана MB-1000 BM

№ п/п	Характеристики	Значения
1	Диаметр тягового барабана, мм	400
2	Количество тяговых барабанов, шт	1
3	Диаметр исходной проволоки, мм	1,0
4	Диаметр готовой проволоки, мм	0,5
5	Количество скоростей, ед.	2
6	Скорость волочения, м/мин	18; 25
7	Максимальное тяговое усилие на барабане, кГс	400,0
8	Расход газа, куб.м/час	2,0
9	Расход воздуха, куб.м/час	25,0
10	Масса, кг	900
11	Габаритные размеры, мм	
	Длина	2150
	Ширина	1225
	Высота	1150

Основными недостатками этого способа получения проволоки никелида титана в заданных диапазонах размеров являлись:

- невозможность точного контроля нагрева заготовки (газовый нагрев);
- фиксированные неоптимальные скорости волочения (обусловленные характеристиками оборудования предназначенного конструктивно для работы с другими сплавами).

С учётом этих недостатков специалистами ПЦ МАТЭК-СПФ были разработаны технические задания на изготовление волочильного оборудования предназначенного конкретно для волочения СПФ на основе никелида титана. По этим техническим заданиям были изготовлены волочильные станы 194СС и 195СС. Принципиальная схема станов представлены на рис. 3.4.

1. Пульт управления
2. Тяговый барабан
3. Узел крепления проволоки
4. Печь электрическая
5. Смазочная ванна
6. Барабан смотки
7. Устройство подогрева проволоки
8. Механизм смотки для первоначальной задачи проволоки в волочильный стан
9. Линия волочения

Рис. 3.4. Стан волочильный. Предназначен для одностороннего волочения проволоки из NiTi сплавов. Схематическое расположение узлов.

Основные технические характеристики волочильных станков приведены в табл. 3.3.

Таблица 3.3

Технические характеристики волочильных станков 195СС и 194СС

№ п/п	Характеристики	Значения	
		195СС	194СС
1	Диаметр тягового барабана, мм	600	400
2	Количество тяговых барабанов, шт	1	1
3	Диаметр исходной проволоки, мм	3,0	1,0
4	Диаметр готовой проволоки, мм	1,00	0,5
5	Способ нагрева	Электродпечь	Электродпечь
6	Длина печи нагрева, мм	1600	1200
6	Скорость волочения, м/мин	0-10	0-24
7	Максимальное тяговое усилие на барабане, кГс	600,0	300,0
10	Масса, кг	3000	2000
11	Габаритные размеры, мм		
	Длина	6270	3080
	Ширина	1100	900
	Высота	1200	1215

Для стана 195СС: на барабан смотки установлена тормозная система для осуществления натяжения на проволоке во время волочения. Печь выполнена с двумя зонами нагрева и двумя крышками верхнего исполнения.

Первая термопара расположена на расстоянии 300 мм от входа в печь, вторая термопара – на расстоянии 200 мм от выхода из печи.

От узла установки волокна до тягового барабана расстояние, достаточное для последующей (дополнительной) установки водяной ванны охлаждения длиной $L = 350$ мм.

Навойки тягового барабана, барабана смотки и сами барабаны выполнены быстросъемными и взаимозаменяемыми.

Предусмотрен автоматический останов стана в случае обрыва на барабане и выходе заднего конца проволоки из волокодержателя.

Для стана 194СС: На барабан смотки установлена тормозная система для осуществления натяжения на проволоке во время волочения. Печь выполнена с двумя зонами нагрева и одной крышкой верхнего исполнения.

Первая термопара расположена на расстоянии 300 мм от входа в печь, вторая термопара - на расстоянии 150 мм от выхода из печи.

От узла установки волокна до тягового барабана расстояние, достаточное для последующей (дополнительной) установки водяной ванны охлаждения длиной $L = 350$ мм.

Навойки тягового барабана, барабана смотки и сами барабаны выполнены быстросъемными и взаимозаменяемыми.

Финишная технология волочения проволоки диаметрами 0,5-2,8 мм из СПФ на основе никелида титана отработывалась уже на станах 195СС и 194СС рис. 3.5 и рис. 3.6.

Рис. 3.5. Стан волочильный 195СС.

Рис. 3.6. Стан волочильный 194СС.

В общем процесс получения проволоки на данном оборудовании можно описать в следующей последовательности:

1. Волочение проволоки на стане 195СС:

1.1. Перед волочением проволоку необходимо заострить на острильной машине. Конец проволоки прокатываю в валках машины на длину 100-150 мм, затем на туже длину повернув конец проволоки на 90 градусов.

1.2. Нагрев проволоки происходит в электрической печи сопротивления, температура проволоки не должна быть более 600 °С (темновишнее свечение) или требуемое по техническому заданию. Требуемый нагрев регулируют установкой температуры в печи и скоростью волочения. Скорость волочения меняется бесступенчато и подбирается исходя из температуры на проволоке.

1.3. Волочение производят со смазкой. В качестве смазки применяют водный коллоидно-графитовый препарат (аквадаг) марки ПСВ (ТУ 113-08-501584-76-91) или АСВ-К (ТУ 113-08-501584-89-93). Допускается волочение без нагрева, при этом в качестве смазки применяются консистентные смазки, в частности “Литол-24” (ГОСТ 21150-87).

1.4. В нагретую до 200 °С волоку при помощи ручных клещей задают заостренный конец заготовки, затем этот конец закрепляют в заправочные клещи, которые закреплены на ведущем барабане машины. После этого опускают заготовку в печь, волоку вставляют в волокодержатель и одновременно рычагом включают храповую муфту. С ведомого барабана заготовка проходит через смазочный ящик, куда насосом подается смазка, где она смачивает заготовку. Далее заготовка проходит через печь, где просушивается и подогревается, затем через волоку и наматывается на ведущий барабан.

После окончания волочения, автоматически отключается привод стана, ведущий барабан рычагом отключают от приводного вала, снимают колеса и

меняют их местами. Затем проволоку опять заостряют в острильной машине в меньшем ручье, чем предыдущее острение. Далее проводится волочение в меньшую по размеру волоку, как указано в технологическом маршруте.

Количество ходов не ограничено и зависит от начального диаметра заготовки, до требуемого размера готовой проволоки. За один проход диаметр проволоки уменьшается на 0,1 мм.

Температуру и скорость устанавливается исходя из условий пункта 1.2.

2. Волочение проволоки на стане 194СС:

2.1. Перед волочением проволоку необходимо заострить способом травления в кислоте на специальном приборе. Конец проволоки зажимаю в плоскогубцах и, касаясь электрода, опускают конец проволоки длиной 40-50 мм в чашку с кислотой. При проходящей химической реакции проволока утоняется и ее можно заправит в волоку.

2.2. Нагрев проволоки происходит в электрической печи сопротивления, температура проволоки не должна быть более 600⁰С (темновишнее свечение) или требуемое по техническому заданию. Требуемый нагрев регулируют установкой температуры в печи и скоростью волочения. Скорость волочения меняется бесступенчато и подбирается исходя из температуры на проволоке.

2.3. Волочение производят со смазкой. В качестве смазки применяют водный коллоидно-графитовый препарат (аквадаг) марки ПСВ (ТУ 113-08-501584-76-91) или АСВ-К (ТУ 113-08-501584-89-93). Допускается волочение без нагрева, при этом в качестве смазки применяются консистентные смазки, в частности “Литол-24” (ГОСТ 21150-87).

2.4. В нагретую до 200⁰С волоку, при помощи ручных клещей, задают заостренный конец заготовки, затем этот конец протаскивают через волоку на длину 400-600 мм и закрепляют в зажим на ведущем барабане машины. После этого опускают заготовку в печь, волоку вставляют в волокодержатель и одновременно кнопкой пускают привод. С ведомого барабана заготовка проходит через смазочный ящик, куда насосом подается смазка, где она смачивает заготовку. Далее заготовка проходит через печь, где просушивается и подогревается, затем через волоку и наматывается на ведущий барабан.

После окончания волочения, автоматически отключается привод стана, ведущий барабан рычагом отключают от приводного вала, снимают колеса и меняют их местами. Затем проволоку опять заостряют химическим способом. Далее проводится волочение в меньшую по размеру волоку, как указано в технологическом маршруте.

Количество ходов не ограничено и зависит от начального диаметра заготовки, до требуемого размера готовой проволоки. За один проход диаметр проволоки уменьшается на 0,05 мм.

Температуру и скорость устанавливается исходя из условий пункта 2.2.

Основными параметрами волочения являются:

- скорость волочения;
- температура проволоки;
- диаметр проволоки перед входом в волоку;
- диаметр проволоки после выхода из волоки.

Скорость волочения бесступенчато изменяется, и устанавливается исходя из условий на получение проволоки и максимальной производительности стана.

Таблица 3.4

Фактический маршрут производства проволоки диам. 0,66 мм из заготовки 5.5 мм

Оборудование	Начальный размер, Ø мм.	Операция	Температура, °С			Скорость, м/мин.	Фактический размер, Ø мм.
РКМ3	5,5	Ковка	870			1,7	4,70+0,1
-«-	4,70	-«-	-«-			-«-	4,30+0,1
	4,30	-«-	-«-			-«-	3,80+0,1
РКМ4	3,80	Ковка	850			3,0	3,10+0,1
-«-	3,10	-«-	-«-			-«-	2,60+0,1
-«-	2,60	-«-	-«-			-«-	2,30-0,05
Станок волочильный 600	2,30-	Волочение	710	620	500	2,8	2,27
-«-	0,05/2,30						
-«-	2,27/2,20	-«-	-«-	-«-	-«-	3,0	2,22
-«-	2,22/2,10	-«-	-«-	-«-	-«-	-«-	2,11
-«-	2,11/ 2,00	-«-	690	-«-	-«-	-«-	2,01
-«-	2,01/ 1,90	-«-	-«-	-«-	-«-	-«-	1,90
-«-	1,90/ 1,80	-«-	650	-«-	-«-	4,0	1,81
-«-	1,81/ 1,70	-«-	-«-	-«-	-«-	-«-	1,71
-«-	1,71/ 1,60	-«-	-«-	-«-	-«-	-«-	1,63
-«-	1,63/ 1,50	-«-	-«-	-«-	-«-	-«-	1,53
-«-	1,53/ 1,40	-«-	-«-	-«-	-«-	-«-	1,44
Печь №1	1,44/1,44	Отжиг	650	-	-	30 минут+ воздух	-
Станок волочильный 600	1,44/1,30	Волочение	650	620	500	4,0	1,33
-«-	1,33/1,20	-«-	-«-	-«-	-«-	-«-	1,21
-«-	1,21/1,10	-«-	580	570	500	8,0	1,12
-«-	1,12/1,00	-«-				9,0	1,02
-«-	1,02/0,90	-«-	550	520	400	10,0	0,91
-«-	0,91/0,80	-«-	-«-	-«-	-«-	-«-	0,82
-«-	0,82/0,75	-«-	-«-	-«-	-«-	-«-	0,76
Станок волочильный 400	0,76/0,70	-«-	520	520	400	14,0	0,70
-«-	0,70/0,65	-«-	-«-	-«-	-«-	16,0	0,66
-«-	0,66/0,60	-«-	-«-	-«-	-«-	17,0	0,63

Температура на проволоке определяется визуально по слабому темно-вишневому свечению или согласно техническому заданию, при этом цвет проволоки в печи должен слиться с цветом стенок печи, тем саамы на проволоке будет достигнута установленная температура.

Диаметр проволоки измеряют микрометром с ценой деления 0,01 мм и осуществляют контроль после каждого хода волочения.

Контроль температуры осуществляют постоянно в ходе волочения.

Ниже в табл. 3.4. приведён фактический маршрут получения проволоки никелида титана “медицинского” состава (55,83 вес.% Ni) диаметром 0,63 мм .

Полученная проволока диам. 0,63 мм была сдана заказчику согласно техническому заданию и ТУ. Данные по свойствам этой партии проволоки приведены в табл. 3.5.

Таблица 3.5

Температуры мартенситных превращений и механические свойства полученной проволоки диам. 0,63 мм

№ плавки	вес. %, Ni, ср	Исход. сост		Т/о:			Т/о:			σ _{сг} , МПа в исх. сост.	σ _в , МПа в исх. сост.	δ, % в исх. сост.
				480°С+20 мин.			850°С+20 мин. + вода					
				Ан	Ак	Ак	Рк	Рн	Мн			
145	55,83	-21	-16	8	33	33	-19	-9	-6	550	1170	11

Описанная выше технологическая схема и набор оборудования позволяет применить принципы технологии “тёплойковки” [4] и для “тёплого волочения” с целью получения проволоки из СПФ на основе никелида титана с повышенными функциональными и механическими свойствами.

Были проведены опытные работы с целью освоения технологии ТВ (тёплого волочения) и разработки новых ТУ 18.4270-002 – 16980791 – 2013 для полуфабрикатов с повышенными функциональными и механическими свойствами. Исходной заготовкой был горячекованный пруток никелида титана марки ТН-1 (Ni - 54,93 вес.%). диаметром 2,9 мм, полученный на ротационно-ковочной машине РКМ-4 (В2123.01).

Результаты исследования свойств полученных в ходе работ полуфабрикатов (проволоки диам. 0,7 мм) приведены в таблицах 3.6. и 3.7.1-3.7.3.

Методика проведения испытаний на растяжение:

Испытание на растяжение проводили на универсальной установке “Instron 3382” (Рис. 3.8) при комнатной температуре и скорости растяжения 4 мм/мин с использованием клиновидных и цилиндрических захватов. Из полученных диаграмм растяжения были определены основные механические свой-

ства, такие как: фазовый предел текучести (σ_{cr}), дислокационный предел текучести ($\sigma_{0,2}$), предел прочности (σ_B), относительное удлинение (δ) (рис. 3.7). Также были определены такие функциональные характеристики как: деформация на площадке текучести (ϵ_r), величина напряжения при относительном удлинении 6 % (σ_{mps}), разница между фазовым и дислокационным пределами текучести ($\Delta\sigma$).

Рис. 3.7. Основные параметры диаграммы растяжения

Рис. 3.8. Общий вид универсальной установки Instron 3382.

Методика определения полностью обратимой деформации и температурного интервала восстановления формы [5]:

Схема проведения эксперимента по методу шаблонных дуг представлена на рисунке 3.9.

Рис. 3.9. Схема проведения эксперимента по определению обратимой деформации методом шаблонных дуг.

Для определения максимальной полностью обратимой деформации $\epsilon_r^{\max}$ деформацию наводили изгибом прямолинейных образцов (“соломки”) вокруг оправок диаметром D , который варьировался для изменения величины наведенной деформации ϵ_i от 31 до 2,85 мм для проволоки диаметром 0,7 мм и от 58,5 до 15,0 мм для проволоки диаметром 2,5 мм, что соответствовало величине полной наведенной деформации $\epsilon_t = 2,2-16,7\%$ и $4,2-14,3\%$, наведенной деформации $\epsilon_i = 1,5-8,3\%$, и $\epsilon_i = 2,1-8,5\%$, соответственно. Параметры ЭПФ определяли исходя из соотношения: $\epsilon = d/(D+d)$. Для определения диаметра дуги были изготовлены шаблоны с набором дуг разного диаметра. Полную наводимую деформацию определяли как $\epsilon_t = d/(D+d)$. Затем, после снятия нагрузки и возврата упругой деформации определяли наведенную деформацию $\epsilon_i = \epsilon_t - \epsilon_e$. Далее образцы нагревали для реализации ЭПФ и затем сравнением с эталонными дугами определяли остаточную деформацию ϵ_f . Максимальную величину обратимой деформации определяли как $\epsilon_r^{\max} = \epsilon_i - \epsilon_f$. Степень восстановления формы рассчитывали исходя из соотношения СВФ $= \epsilon_r^{\max} / \epsilon_i \cdot 100\%$. Так же для части образцов была определена остаточная деформация после 5 циклов нагружения до степени деформации 6%.

Определение температурного интервала восстановления формы (ТИВФ) с помощью термомеханического метода (ТММ) заключалось в том, каждый раз после наведения деформации образец помещали в воду и затем при постепенном нагревании воды регистрировали температуры начала и окончания восстановления формы, что соответствовало температурам начала и окончания обратного мартенситного превращения.

Таблица 3.6

Результаты испытаний на растяжение

ТМО	№ образца	ε_r , ($\varepsilon_{пл.}$), %	σ_{cr} , МПа	σ_{mps} , ($\delta =$ 6 %) МПа	$\sigma_{0,2}$, МПа	$\Delta\sigma$, МПа	σ_b , МПа	δ , %
Ø 0,7 мм ТВ	1	-	-	-	880	-	1358	7 (15)*
	2	-	306	-	882	576	1345	7 (15,5)*
Ø 0,7 мм ТВ + 450 °С, 1 ч	1	7,0	330	330	819	489	1211	18 (35)*
	2	8,0	240	240	860	620	1219	15,5(35)*
Ø 0,7 мм ТВ + 450 °С, 2 ч	1	9,0	121	121	684	563	972	28 (45)*

*Без скобок указано относительное удлинение, полученное из диаграмм. В скобках указано относительное удлинение, рассчитанное исходя из отношения разницы конечной и начальной длины рабочей области к начальной длине рабочей области ($(l_k - l_n) / l_n$).

Таблица 3.7.1

Полностью обратимая деформация и температурный интервал восстановления формы после Ø 0,7 мм ТВ

№ обр.	$d_{опр}$, мм	ε_t , %	ε_i , %	ε_e , %	ε_r , %	ε_f , %	СВФ, %	A_s , °С	A_f , °С
1	31	2,2	0,6	1,6	0,6	0	100	-	-
	12	5,5	1,7	3,8	0,7	1,0	42	-	-
$h = 0,7$ мм $b = 0,7$ мм $l = 21,2$ мм	Образец слишком наклепан после исходной обработки, температуры превращений сильно занижены, вероятно, деформация происходит выше или около температуры M_d , поэтому столь малая деформация полностью не восстанавливается т.к. происходит пластическая деформация аустенита.								

Таблица 3.7.2

Полностью обратимая деформация и температурный интервал восстановления формы после Ø 0,7 мм ТВ + 450 °С, 1 ч

№ обр.	d _{опр} , мм	ε _t , %	ε _i , %	ε _e , %	ε _r , %	ε _f , %	ε _{tw} , %	СВФ, %	A _s , °С	A _f , °С
1	31	2,2	1,5	0,7	1,5	0	0	100	50	65
h = 0,7 мм	12	5,5	3,6	1,9	3,6	0	0,2	100	52	71
b = 0,7 мм	9,5	6,7	4,5	2,2	4,5	0	0,3	100	-	-
l = 22,9 мм	8,0	8,0	6,0	2,0	6,0	0	0,4	100	-	-
	6,9	9,2	6,7	2,5	6,5	0,2	0,4	97	50	65
	5,0	12,3	7,6	4,7	6,9	0,7	0,4	90	-	-
2	8,0	8,0	6,0	2,0	6,0	0	0,5	100	50	67
h = 0,7 мм	8,0	8,0	5,8	2,2	5,8	0	0,5	100	-	-
b = 0,7 мм	7,5	8,5	6,1	2,4	6,0	0,1	0,5	99	-	-
l = 20,1 мм	7,5	8,5	6,0	2,5	5,8	0,2	0,7	98	-	-
	7,5	8,5	6,0	2,5	5,6	0,4	1,0	93	54	66
3	7,7	8,3	6,0	2,3	5,9	0,1	0,5	99	55	65
h = 0,7 мм	7,7	8,3	6,0	2,3	5,8	0,2	0,5	98	-	-
b = 0,7 мм	7,7	8,3	6,0	2,3	5,8	0,2	0,5	98	-	-
l = 20,7 мм	7,7	8,3	6,0	2,3	5,6	0,4	0,7	93	-	-
	7,7	8,3	6,0	2,3	5,5	0,5	0,8	92	52	65

Таблица 3.7.3

Полностью обратимая деформация и температурный интервал восстановления формы после Ø 0,7 мм ТВ + 450 °С, 2 ч

№ обр.	d _{опр} , мм	ε _t , %	ε _i , %	ε _e , %	ε _r , %	ε _f , %	ε _{tw} , %	СВФ, %	A _s , °С	A _f , °С
1	31	2,2	1,6	0,6	1,6	0	0	100	67	79
h = 0,7 мм	9,5	6,7	5,5	1,2	5,5	0	0,3	100	69	82
b = 0,7 мм	8,0	8,0	6,7	1,3	6,4	0,3	0,8	96	-	-
l = 21,7 мм	6,9	9,2	7,9	1,3	6,5	1,4	1,2	82	74	87
2	8,0	7,2	6,0	1,2	6,0	0	0,9	100	70	85
h = 0,7 мм	8,0	7,2	6,0	1,2	6,0	0	1,0	100	-	-
b = 0,7 мм	8,0	7,2	6,0	1,2	5,7	0	1,3	95	-	-
l = 17,5 мм	8,0	7,2	6,0	1,2	5,5	0,2	1,3	92	-	-
Начальная дуга 0,9 %	8,0	7,2	6,0	1,2	5,2	0,5	1,5	87	71	86
3	8,9	7,3	6,0	1,3	6,0	0	0,2	100	68	80
h = 0,7 мм	8,9	7,3	6,0	1,3	5,8	0,2	1,5	97	-	-
b = 0,7 мм	8,9	7,3	6,0	1,3	5,7	0,3	2,0	95	-	-
l = 13,8 мм	8,9	7,3	6,0	1,3	5,3	0,7	2,0	88	-	-
	8,9	7,3	6,0	1,3	5,0	1,0	2,0	83	70	82

Заключение

1. Горячее волочение позволяет получать проволоку из никелида титана диаметром 0,5-2,8 мм с высокими механическими и функциональными свойствами.
2. Приведены технологические режимы горячего волочения никелида титана, обеспечивающие выполнение ТУ 18.4270 – 001 – 16980791 – 2013 [6].
3. Описано оборудование с техническими характеристиками и моделями, используемое в технологической схеме производства проволоки никелида титана.
4. Рассмотрены возможности данного оборудования для применения современных технологических маршрутов с целью получения продукции с повышенными функциональными и механическими свойствами. Исследованы полуфабрикаты, полученные по технологии тёплого волочения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Литература к Предисловию

1. Кащенко М.П., Чашчина В.Г. Динамическая модель сверхзвукового роста мартенситных кристаллов // УФН. 2011. Т. 181. № 4. С. 345-364.
2. Kashchenko M. P., Chashchina V. G. Fundamental achievements of the dynamic theory of reconstructive martensitic transformations // Materials Science Forum. Editors: Prokoshkin S; Resnina N; European symposium on martensitic transformations (ESOMAT 2012). 2013.–V. 738-739.–P. 3-9.
3. Kashchenko, M.P., Kashchenko N.M., Chashchina, V. G. Dynamic options for forming transformation twins //Materials Today: Proceedings. -2017. – V. 4. –P. 4605-4610.
4. Kashchenko M. P., Chashchina V. G. Possible Wave Process Controlling the Growth of Martensite Crystals at $B2 \rightarrow B19$, $B2 \rightarrow B19'$ and $B2 \rightarrow R$ // Materials Science Foundations Vols. 81-82 (2015). pp. 3-19.
5. Dmitriev S.V., Kashchenko, M.P., Baimova J. A., Babicheva R.I., GunderovD.V. Molecular dynamics simulation of the dislocation influence on the martensitic transformations in a two-dimensional model // Letters on materials. – 2017. – № 7(4). – P.442-446.

Глава I

Литература к разделу Введение

1. Robertson W.D. Martensite transformation in terms of elastic moduli // Spec. Rept. Iron and Steel Inst. – 1965. – N 93. –P. 26-29. Discuss., P. 43-47.
2. Wasilewski R.G. Elastic-modulus anomaly in TiNi // Trans. Metallurg. Soc. AIME. – 1965. – V. 233, N 9. – P. 1691-1693.
3. Fedotov S.G. Peculiarities of changes in elastic properties of titanium martensite // Titanium Sci. and Technol. Vol. 2, New York, 1973. – P. 871-881. Discuss., P. 959-966.
4. Khachin V.N. , Gjunter V.E., Sivokha V.P., Savvinov A.S. Lattice instability, martensitic transformations, plasticity and anelasticity of TiNi // Proc. of the international martensitic transformation "ICOMAT-79", Cambridge, Massachusetts, USA. – Cambridge, 1979. – P. 474-480.
5. Щербаков А.С., Булатов Е.Н., Волкенштейн Н.В. Аномалии упругих свойств сплавов Ti-Cr в области структурной неустойчивости относительно образования фазы электронного типа // ФТТ. – 1985. – Т. 27, № 1. – С. 250-253.
6. Sugiyama M., Haradu S., Oshima R. Change in Young's modulus of thermoelastic martensite Fe-Pd alloys // Scr. met. - 1985.-V. 19, N 3.- P. 315-317.
7. Haush G. Elastic constants of Fe-Pt alloys. II. Young's modulus of Fe-Pt (25-29 at.% Pt) // J.Phys.Soc. Jap.- 1974.-V. 37, N 3.- P. 824-827.
8. Welch D.O., Bussière J. F., Suenaga M. Softening of Young's modulus of polycrystalline Nb3Sn // Proc. Int. Conf. Martensitic Transform., ICOMAT 1979, Cambridge, Massachusetts, USA.- Cambridge, 1979.- P. 456-462.
9. Эстрин Э.И. Устойчивость решёток и мартенситные превращения // Мартенситные превращения: Докл. междунар. Конф. "ICOMAT – 77" Киев, май 1977.- Киев: Наукова Думка, 1978.- С. 29-33.
10. Nakanishi N. Elastic constants as they relate to lattice properties and martensite formation // Progr.Mater.Sci.-1979,- V. 24, N 3-4.- P. 143-265.
11. Guénin G. Contribution a l'etude de la nucleation transformations martensitiques thermoelastiques cas de l'alliage ternaire Cu-Zn-Al / These... docteur-ingenieur.- Lyon, 1979.- 167 p.
12. Nakanishi N., Nagasawa A., Murakami Y. Lattice stability and soft modes // J.Phys. (Fr.).- 1982.- V. 43, N 12, suppl.,p. 35-55.
13. Delaey L. et al. Premartensitic phenomena / Proc.Int.Conf. Martensitic Transform.- ICOMAT 1979, Cambridge, Mass., USA.-Cambridge, 1979.- P. 400-414.
14. Estrin E. I., Serebryakov V. N. The study of the stability of the γ - phase at the martensitic

- transformation // Proc. Int Conf. Martensitic Transform.- ICOMAT 1979, Cambridge, Mass., USA.- Cambridge, 1979.- P. 508-515.
15. Fisher E. S., Dever D. Temperature dependence of elastic moduli of Ru, Re, Co, Dy and Er; study of the elastic anisotropy-phase transformation relationship // Trans. TMS-AIME.- 1967.- V, 239, N 1.- P. 48-57.
 16. Зиновьев В.Е. Кинетические свойства металлов при высоких температурах: Справочник.- М.: Металлургия, 1984.- С. 31.
 17. Martinson R. H. Variation of the elastic constants of sodium with temperature and pressure // Phys.Rev.- 1969.- V. 178, N 3.- P. 902-913.
 18. Nagasawa A. et al. Elastic soft modes and mechanism of martensitic phase transformation in β – phase alloys // Proc. Int Conf. Martensitic Transform.- ICOMAT 1979, Cambridge, Mass., USA.- Cambridge, 1979.- P. 423-428.
 19. Yasunaga M. et al. Measurement of elastic constants // Scr. met.- 1983.- V. 17, N 9.- P. 1091-1094.
 20. Murakami F., Kachi S. Lattice softening and phase stability of CuZn, AgZn and AuZn β phase alloys // Jap.J.Appl Phys.-1974.- V. 13, N 11.- P. 1728-1732.
 21. Prasetyo A. Untersuchungen des vormartensitischen Zustands von β Hume-Rothery-Phasen an $\text{Cu}_{3-x}\text{Mn}_x\text{Al}$ und CuZn / Diss. ... Dokt.Naturwiss.- Univ.Stuttgart, 1976.- 131 S.
 22. Nakanishi N. et al. Temperature dependence of the elastic constants above the martensitic transition temperature in Cu-15,0 at.% Sn alloy // Scr.met.- 1978.- V. 12, N 3.- P. 271-275.
 23. Gefen Y., Rosen M. Behaviour of the elastic and anelastic properties of Au-47,5 at.% Cd in the vicinity of the cubic-orthorhombic phase transformation // Phil.Mag.- 1972.- V. 26,N 3.- P. 727-736.
 24. Nagasawa A. et al. Elastic anomalies and special mode softening preceding martensitic phase transition in Au-Ag-Cd alloys // J.Phys.Soc.Jap.- 1979.- V. 47, N 2.- P. 535-538.
 25. Kashida S., Kaga H. Elastic properties of AuCuZn₂ in the martensitic phase transition // J. Phys. Soc. Jap. 1977.- V. 42,N 2.- P. 499-503.
 26. Matsuo Y., Suzuki T., Nagasawa A. Elastic behavior and phase stability of the β_1 AgZn alloy // J.Phys.Soc.Jap.- 1980.-V. 49, N 4.- P. 1344-1349.
 27. Matsuo Y., Makita T., Nagasawa A. Elastic behavior and phase stability of β_1 AgCd alloy // Scr.met.- 1983.- V. 17,N 3.- P. 285-289.
 28. Verlinden B., Delaey L. Elastic constants and lattice stability of β -Cu-Zn-Al alloys // J.Phys.F.: Metal.Phys.-1986.- V. 16, N 10.- P. 1391-1397.
 29. Fisher E. S., Renken C.J. Single-crystal elastic moduli and the hcp $\rightarrow$ bcc transformation in Ti, Zr and Hf // Phys.Rev.A.-1964.- V. 135, N 2.- P. 482-494.
 30. Goasdoue C., Ho P.S., Sass S.L. Ultrasonic study of the beta-omega phase transformation in Zr-Nb alloys // Acta met.-1972.- V. 20, N 5.- P. 725-733.
 31. Haush G., Warlimont H. The monocrystal elastic constants of the ferromagnetic invar fcc Fe-Ni alloys // Acta met.- 1973.-V. 21, N 4.- P. 401-410.
 32. Haush G. Elastic constants of Fe-Pt alloys. I. Single crystalline elastic constants of Fe₇₂Pt₂₈ // J.Phys.Soc.Jap.-1974.- V. 37, N 3.- P. 819-823.
 33. Fisher E.S., McSkimin H.J Low-temperature phase transition in alpha uranium // Phys. Rev.- 1961.-V. 124, N 1.- P. 67-70.
 34. Testardi L.R., Bateman T.B. Lattice instability of high-transition-temperature superconductors // Phys. Rev.- 1967.- V. 154,N 2. –P. 402-410.
 35. Тестарди Л., Вегер М., Гольдберг И. Сверхпроводящие соединения со структурой β – вольфрама. – М.: Мир, 1977.- 435 с.
 36. Keller K.R., Hanak J.J. Ultrasonic measurements in single crystal Nb₃Sn // Phys. Rev.- 1967.- V. 154, N 3. –P. 628-632.
 37. Gunton D.J., Saunders G.A. The elastic behavior of In-Tl alloys in the vicinity of the martensitic transformation // Solid State Communs. – 1974. –V. 14, N 9. 865-868.
 38. Madhava M.R., Saunders G.A., An ultrasonic study of the elastic phase transformation in In-Cd

alloys // *Phil.Mag.*- 1977.- V. 36. N 4. – P. 777-796.

39. Винтайкин Е. З. и др. Константы упругости сплавов марганец-медь // *ФММ.*- 1980. – Т. 49, № 4. – С.883-885.
40. Hausch G., Torok E., Warlimont H. Martensitic transformation in an equiatomic NiMn alloy // *J. Phys. (Fr.)*. – 1982. – V. 43, N 12, suppl.- P. 341-343.
41. Murakami Y. et al. Martensitic transformation and elastic property of the antiferromagnetic AuMn- AuZn quasi binary alloys // *J. Phys. (Fr.)*. – 1982. – V. 43, N 12, suppl.- P 335-340.
42. Вонсовский С.В., Изюмов Ю. А., Курмаев Э. З. Сверхпроводимость переходных металлов, их сплавов и соединений. – М. : Наука, 1977.
43. Mercier O., Melton K. N., Gremaud G., Hagi J. Single-crystal elastic constants of the equiatomic NiTi alloy near the martensitic transformation // *J. Appl. Phys.* – 1980.-V. 51, N 3, - P. 1833-1834.
44. X. Ren, K.Taniwaki, K. Otsuka, T. Suzuki, K.Tanaka, Yu. I. Chumlyakov and T. Ueki. Elastic constants of Ti₅₀Ni₃₀Cu₂₀ alloy prior to martensitic transformation // *Philosophical magazine A*, 1999, VOL. 79, NO. 1, 31-41.
45. Xiaobing Ren and Kazuhiro Otsuka. The role of softening in elastic constant c_{44} in martensitic transformation. *Scripta Materialia*, Vol. 38, No. 11, pp. 1669–1675, 1998.
46. Nakanishi N. Elastic constants as they relate to lattice properties and martensite formation // *Progr.Mater.Sci.*-1979,- V. 24, N 3-4.- P. 143-265.
47. Guénin G. Contribution a l'etude de la nucleation transformations martensitiques thermoelastiques cas de l'alliage ternaire Cu-Zn-Al / These... docteur-ingenieur.- Lyon, 1979.- 167 p.
48. Nakanishi N., Nagasawa A., Murakami Y. Lattice stability and soft modes // *J.Phys. (Fr.)*.- 1982.- V. 43, N 12, suppl.,p. 35-55.
49. Saunders G.A., Yogurten Y.K. Elastic constant pressure derivatives and stability of the BCC phase of In-Tl alloys // *Phys. Lett.* – 1981.- V. A84, N 6. – P. 327-331.
50. Nagasawa A., Makita T., Takagi Y. Anharmonicity and martensitic phase transition in β - phase alloys // *J. Phys. Soc. Jap.* – 1982.- V. 51, b 12. – P 3876- 3881.
51. Упругие постоянные и модули упругости металлов и неметаллов: Справочник / Под ред. И.Н. Фрацевича.- Киев: Наукова Думка, 1982. - 286 с.
52. Лихущина Е.В. Нустойчивость решетки и структура поверхностного мартенсита в упорядоченных сплавах β -CuZnAl: Автореф. дис. к.физ.-мат. наук.-Москва, 1985. – 16 с.
53. Бокштейн Б.С., Бокштейн С.З., Клиnger Л.М., Разумовский И.М. Исследование неустойчивости решётки металлических сплавов предмартенситном состоянии / Диффузия, фазовые превращения, механические свойства металлов и сплавов. М.: Наука, 1978.-С. 52-60.
54. Юрчиков Е.Е., Меньшиков А.З. Исследование состояния аустенита перед мартенситным превращением методом ЯГР // *ФММ.*- 1971.- Т. 32, вып. 1.- С. 168-170.
55. Кондратьев В.В., Пушин В.Г., Романова Р.Р., Тяпкин Ю.Д., Юрчиков Е.Е. О динамическом и квазистатическом характере смещений атомов вблизи температуры мартенситного превращения // *ФММ.*- 1978.- Т. 45, № 5.- С. 1009-1014.
56. Everson J.H., Chen J.H., Clapp Ph.C. Mössbauer scattering evidence of soft modes near the martensitic transformation in Fe-28 Ni // *Phys. Status solidi.*- 1980.- V. A59, N 2.- P. 795-803.
57. De Cristofaro N., Karlow R. Loss of lattice rigidity in austenite // *Proc. Int. Conf. Martensitic transform.*- ICOMAT 1979, Cambridge, Mass.- Cambridge, 1979.- P. 502-507.
58. De Cristofaro N., Karlow R. Loss of lattice rigidity in ironnitrogen austenite // *Scr. met.*- 1975.- V. 9, N 7.- P. 781-785.
59. G. Guenin, M. Morin, P. F. Gobin, W. Dijonghe, and L. Delaey, *Scripta Metall.* 11, 1071 (1977).
60. Robin M. Etude de la transformation martensitique en avalanche d'un alliage de fer a 32% de nickel et de l'emission electrique associee/Thèse ... doct. d'état es-siencs.-Lyon, 1981.-249 p.
61. Zeng et al. First-principles determination of the structure, elastic constant, phase diagram and thermodynamics of NiTi alloy. *Physica B* 405 (2010) 3665-3672.

62. Petr Sestak et al. The elastic constants of austenitic and martensitic phases of NITI shape memory alloy. – p. 120-124.
63. T.M. Brill et al. Elastic properties of NiTi. J. Phys. Condens. Matter. 3 1991 9621-7.
64. Борн М., Хуан Кунь. Динамическая теория кристаллических решеток / Пер. с англ.: Под ред. И.М.Лифшица.- М.: ИИЛ, 1958. - 488 с.
65. Cochran W. Crystal stability and the theory of ferroelectricity // Phys. Rev. Letters.- 1959.- V. 3, N 9. - P. 412-414.
66. Динамические свойства твердых тел и жидкостей. Исследования методом рассеяния нейтронов // Пер. С англ.; Под ред. Н.М. Плакиды.- М.: Мир, 1980. - 487 с.
67. Зырянов П.С. Структурные фазовые переходы и мягкие моды // Фазовые превращения и структура металлов и сплавов.- Свердловск: УНЦ АН СССР, 1982. - С. 7-15.
68. Лайнс М., Гласс А. Сегнетоэлектрики и родственные им материалы / Пер. с англ.: Под ред. В.В. Леманова и Г.А. Смоленского.- М.: Мир, 1981. - 736 с.
69. Изюмов Ю.А., Найш В.Е., Сыромятников В.Н. Структурная неустойчивость и фазовые переходы в сверхпроводящих соединениях типа A15, C15, B2 // Фазовые превращения и структура металлов и сплавов.- Свердловск: УНЦ АН СССР, 1982.- С. 131-155.
70. Coldmell-Horsfall R.A. Relation between elastic constants and second third-order force constants for fcc and bcc lattices // Phys.Rev.- 1963.- V. 129, N 1.- P. 127-130.
71. Guenin G. et al. Lattice dynamical study of the premartensitic state in Cu-Zn-Al Alloy // Scripta met.- N6. – P. 429-430.
72. Guenin G. et al. New neutron scattering measurements of premartensitic state of Cu-Zn-Al// J. Phys. (Fr.).- 1982. –V. 43, N suppl. –P. 597-601.
73. Axe J. D., Shirane G. Inelastic-neutron-scattering study of acoustic phonons in Nb₃Sn // Phys. Rev.- 1973.- V. B8, N5. – P. 1965-1977.
74. Mori M., Yamada Y., Shirane G. Soft phonon mode at the martensitic phase transition of AuCuZn₂// Sol. state com. – 1975.- V. 17, N2.-P. 127-130.
75. Tagima K. et al. Acoustic phonon softening in the invar alloys Fe₃Pt // Phys. Rev. Letters. – 1976. –V. 37, N9. – P. 519-523.
76. Hallmen E. D., Brockhouse B. N. Crystal dynamics of nickel-iron and copper–zinc alloys// Canadian G. of Phys.- 1969.- V. 47. –P. 1117-1131.
77. Hoshino S. et al. Phonon dispersion relationship of transverse acoustic mode in the β_1 and γ_1 phases of Cu-Al-Ni alloy // Scr. Met.- 1985. – V. 19, N12.- P. 1441-1444.
78. Литвин Д.Ф. и др. О некоторых особенностях динамики решетки сплава Cu-Al-Ni // мартенситные превращения; докл. Междунар. Конф. «ICOMAT-77» Киев: Наукова Думка. 1978. С. 35-38.
79. Stassis C., Zaretsky J., Wakabayashi. Lattice dynamics of hcp Ti // Phys.Rev.Letters.- 1978.- V. 41, N.- P. 1726.
80. Tietze H., Müllner M., Renker B. Dynamical properties of premartensitic NiTi // J.Phys.C: Solid State Phys.- 1984.- V. 17.- P. L529-L532.
81. Moine B., Allain J., Renker B. Observation of a soft-phonon mode and a pre-martensitic phase in the intermetallic compound Ti₅₀Ni₄₇Fe₃ studied by inelastic neutron scattering // J.Phys.F.: Metal Phys.- 1984.- V. 14, N11.- P. 2517-2523.
82. K. Otsuka, X. Ren. Physical metallurgy of Ti–Ni-based shape memory alloys // Progress in Materials Science 50 (2005) 511-678.
83. Zener C. Phys Rev 1947; 71:846.
84. Ren X, Taniwaki K, Otsuka K, Suzuki T, Tanaki K, Chumlyakov YI, Ueiki T. Philos Mag A 1999;75:31.
85. Ren X, Miura N, Otsuka K, Suzuki T, Tanaki K, Chumlyakov YI et al.. Mater Sci Eng A 1999;273–275:190.
86. Zhang J, Ren X, Otsuka K, Tanaki K, Chumlyakov YI, Asai M. Mater Trans JIM 1999;40:385.
87. Ren X, Miura N, Zhang J, Otsuka K, Tanaka K, Koiwa M, et al. Mater Sci Eng A 2001;312:196.

Литература к разделу §1

1. Саввинов А.С., Сивоха В.П., Хачин В.Н. Мартенситные превращения в В2 соединениях на основе титана. *Металлофизика*, 5(4), 30 (1983).
2. Пушин В.Г., Кондратьев В.В., Хачин В.Н. Изв. ВУЗов. Предпереходные явления и мартенситные превращения в сплавах на основе никелида титана. *Физика* 5 5-20 (1985).
3. Кондратьев В.В. Модули упругости и структурные превращения в ОЦК решетках. *ФММ*, 41(6), 1169 (1976).
4. Хачин В.Н., Мусллов С.А., Пушин В.Г., Чумляков Ю.И. Аномалии упругих свойств монокристаллов TiNi-TiFe. *ДАН СССР* 295(3), 606-609 (1987).
5. Мусллов С.А., Хачин В.Н. Особенности измерения упругих постоянных и внутреннего трения методом составного вибратора. *Изв. ВУЗов. Физика*. 2 105 (1987).
6. Пушин В.Г., Хачин В.Н., Саввинов А.С. Структурные фазовые превращения и свойства сплавов NiTi и NiTiFe. *ДАН СССР* 277(6) 1388-1391 (1984).
7. Пушин В.Г., Хачин В.Н., Кондратьев В.В., Мусллов С.А., Павлова С.П., Юрченко Л.И. структура и свойства В2 соединений титана. I. Предмартенситные явления. *ФММ*, 66(2), 350-358 (1988).
8. Мусллов С.А. Предмартенситные состояния в монокристаллах сплавов TiNi-TiFe и TiNi-TiCu: (01.04.07): Дис. на соиск. учен. степ. канд. физ.-мат. наук / Том. гос. ун-т им. В. В. Куйбышева, 1987. – 166 с.
9. Мусллов С.А. Применение материалов с эффектом памяти формы в науке, технике и медицине. – М.: Издательский Дом “Фолиум”, 2007. – 328 с.
10. Sakamoto H., Shimizu K. Trans. Deformation and Fatigue Behavior of Polycrystalline Cu-Al-Ni Shape Memory Alloys above Ms // *Jpn. Inst. Metals*, **27**, 8, 601 (1986).
11. Алерс Д. Использование измерения скорости звука или определения температуры Дебая в твердых телах. – В кн.: *Физическая акустика* / Под ред. У.Мэзона. Т. III. Динамика решетки. Пер. с англ. – М.: Мир, 1968. – С. 13 – 61.
12. Willis B.T.M., Pryor A.W. Thermal vibrations in crystallography. – Cambridge: Univ.Press, 1975. – 280 p.
13. Kurdjumov G.V., Sacks G. Uber den Mechanismus der Stahlhartung // *Z.Phys.* – 1930. – Bd. 64. – S. 325-343.
14. Greninger A.B., Trojano A.R. The mechanism of martensite formation // *Trans. AIME.* – 1949. – V. 185. – N 9. – P. 590-598.
15. De Fontaine D. Mechanical instabilities in the b.c.c. lattice and the beta to omega phase transformation // *Acta met.* –1970. – V. 18. – N 2. – P. 275-279.
16. Cook H.E. On the nature of the omega transformation // *Acta met.* – 1973. – V. 21, – N 10. – P. 1445-1449.
17. Sikka S., Vohra Y.K., Chidambaram R. Omega phase in materials // *Progr.Mater.Sci.* – 1982. – V. 27. – P. 245-310.
18. Сивоха В.П., Саввинов А.С., Воронин В.П., Хачин В.Н. Мартенситные превращения и эффект памяти формы в сплавах системы $Ti_{0.5}Ni_{0.5-x}Pd_x$ // *ФММ*. – 1983. – Т. 56, в. 3. – С. 542 – 546.
19. Сивоха В.П., Хачин В.Н. Мартенситные превращения и эффект памяти формы в сплавах системы TiNi – TiAu // *ФММ*. – 1986. – Т. 62, В. 3. – С. 534 – 540.
20. Сивоха В.П. Мартенситные превращения и эффект памяти формы в Ti(Ni,Pd) , Ti(Ni,Pt) , Ti(Ni,Au): Автореф. дис. ... канд. физ. – мат. наук. – Томск, 1986. – 17 с.
21. Саввинов А.С., Хачин В.Н., Сивоха В.П. Мартенситные превращения в $Ti_{0.5}Ni_{0.5-x}Fe_x$ // *Известия вузов, сер. Физика*. – 1983. – № 7. – С. 34 – 38.
22. Токарев В.Н., Саввинов А.С., Хачин В.Н. Эффект памяти формы при мартенситных превращениях в TiNi – TiCu // *ФММ*. – 1983. – Т. 56, в. 2. – С. 340 – 343.
23. Ерофеев В.Я. Структурно – кинетические, морфологические и деформационные характеристики мартенситных фаз в сплавах Ti(Ni,Cu) : Автореф, дис. ... канд физ. – мат. наук, – Томск, 1986, – 18 с.

24. Ермолаев В.А., Захарова Н.Н., Лихачев В.А., Мастерова М.В. Диссипативные свойства и структура системы Ti – Ni – Cu // Металлофизика. – 1982, – Т. 4, № 6. – С. 68 – 74.
25. Воронин В.П., Хачин В.Н., Матвеева Л.М. Закономерности развития мартенситного превращения в TiCo – TiPd и TiFe – TiPd// Сверхупругость, эффект памяти формы и их применение в новой технике: Тез.докл. Всесоюзной научн. конф. – Томск, 1985. – С. 118 – 119.
26. Хачин В.Н. Мартенситная неупругость сплавов // Известия вузов, сер. Физика. – 1985. – № 5. – С. 88-103.
27. Zener C. Phys Rev 1947; 71:846.
28. Tietze H., Müllner M., Selgert P., Abmus W. The intermediate phase of the memory alloy NiTi // Ber.Hahn-Meitner-Inst. Kerforsch.Berlin.- 1984.- 411.- P. 166-167.
29. V. M. Gundyrev and V. I. Zel'dovich. X-ray Diffraction Determination of Root-Mean-Square Displacements of Atoms in B2 and R Phases of Titanium Nickelide // Physics of Metals and Metallography, 2007, Vol. 103, No. 5, pp. 489-498.
30. Пушин В.Г., Кондратьев В.В., Хачин В.Н. Предпереходные явления и мартенситные превращения. Екатеринбург: УрО РАН, 1998. – 368 с.
31. Хачин В.Н., Пушин В.Г., Кондратьев В.В. Никелид титана. Структура и свойства. М.: Наука, 1992. – 160 с.

Литература к разделу §2

1. Беломестных В.Н., Теслева Е.П. Коэффициент Пуассона и параметр Грюнайзена твердых тел // Известия Томского политехнического университета. – 2003. – Т. 306. – № 5. – С. 8-12.
2. Иванов Г.П., Лебедев Т.А. О физическом смысле коэффициента Пуассона // Труды Ленингр. политехн. ин-та им. М.И. Калинина. – 1964. – № 236. – С. 38-46.
3. Епишин А.И., Лисовенко Д.С. Экстремальные значения коэффициента Пуассона кубических кристаллов // Журнал технической физики. – 2016. – Т. 86. – № 10. – С. 74-82.
4. Микитишин С.И. К вопросу взаимосвязи коэффициента Пуассона с другими характеристиками чистых металлов // Физико-химическая механика материалов. 1982. Т. 18. № 3. С. 84-88.
5. Упругие постоянные и модули упругости металлов и неметаллов: Справочник / Под ред. Францевича И.Н. – Киев: Наукова думка, 1982. – 286 с.
6. Duering T.W., Pelton A.R. Materials properties handbook: titanium alloys. Materials Park, OH: ASM International, The Materials Information Society; 1994.
7. Wang X.F. et al. Extreme Poisson's ratios and their electronic origin in B2 CsCl-type AB intermetallic compounds // Physical Review B 85, 134108 (2012).
8. Krzysztow W. Wojciechowski. Poisson's ratio of anisotropic systems // Computational methods in science and technology 11(1), 73-79 (2005).
9. R. Gaillac, P. Pullumbi, F.-X. Coudert. ELATE: An open-source online application for analysis and visualization of elastic tensors. J. Phys. Condens. Matter 2016, 28, 275201.

Литература к разделу §3

1. Францевич И.Н. и др. Упругие постоянные и модули упругости металлов и неметаллов. Справочник. – Киев: Наукова Думка, 1982. – 286 с.
2. Хантингтон Г. Упругие постоянные кристаллов // УФН. – 1961. – Т. LXXIV, вып. 2. – С. 303-352.
3. Кондратьев В.В., Муслов С.А., Пушин В.Г., Хачин В.Н. Структура и свойства B2 соединений титана. II. Предмартенситная неустойчивость ОЦК (B2) решётки // Физ. метал. и металловедение. – 1988. – Т. 66, Вып. 2. – С. 359-369.
4. Лотков А.И., Лапшин В.П., Гришков В.Н., Гончарова В.А. Влияние гидростатического давления на упругие свойства сплавов с памятью формы Ti-Ni-Fe // Перспективные материалы. – 1999. – № 2. – С. 49-53.

5. Муслов С.А., Андреев В.А., Бондарев А.Б., Сухочев П.Ю. Сверхэластичные сплавы с эффектом памяти формы в науке, технике и медицине: справочно-библиографическое издание. – М.: Издательский дом “Фолиум”, 2010 – 448 с.
6. Кузнецов А.В., Муслов С.А., Лотков А.И., Хачин В.Н., Гришков В.Н., Пушин В. Г. Упругие постоянные TiNi вблизи мартенситных превращений // Известия вузов, сер. Физика. – 1987, № 7. – С. 98-99.
7. Муслов С.А., Кузнецов А.В., Хачин В.Н., Лотков А.И., Пушин В. Г., Гришков В.Н. Аномалии упругих постоянных монокристаллов $Ti_{50}Ni_{48}Fe_2$ // Известия вузов, сер. Физика. – 1987, № 8. – С. 104-105.
8. Пушин В.Г., Хачин В.Н., Юрченко Л.И., Муслов С.А., Иванова Л.Ю., Соколова А.Ю. Микроструктура и физические свойства сплавов системы $Ti_{50}Ni_{50-x}Fe_x$ с эффектами памяти формы. Сообщение II. Упругие свойства // Физ. метал. и металловедение. – 1995. – Т. 79, Вып. 4. – С. 70-76.
9. Thurston R.N. and Brugger K. Third-Order Elastic Constants and the Velocity of Small Amplitude Elastic Waves in Homogeneously Stressed Media. Phys. Rev., 133, A1604 (1964).
10. Zung-Ping Chang. Third-Order Elastic Constants of NaCl and KCl Single Crystals. Physical Review, 1965 vol. 140, Issue 5A, pp. 1788-1799.
11. Xiangdong Ding et al. Experimental study of elastic constant softening prior to stress-induced martensitic transformation. Phys. Rev. B 77, 174103 (2008).
12. Секоян С.С. Формулы Тэрстона–Браггера для кубических кристаллов // Акустический журнал, 21, 2, с. 264-267 (1975).
13. Alfons Gonzalez-Comas et al. Third-order elastic constants of bcc Cu-Al-Ni. Phys. Rev. B 54, 6007 (1996).
14. Муслов С.А., Лотков А.И. Упругие постоянные третьего порядка сплавов на основе TiNi с памятью формы // 60-я Международная научная конференция “Актуальные проблемы прочности”, 14-18 мая 2018 года. Витебск, Беларусь. Материалы конференции. – С. 25-27.

Литература к разделу §4

1. Кондратьев В.В., Пушин В.Г. Предмартенситные состояния в металлах, их сплавах и соединениях: экспериментальные результаты, модели структуры, классификация. - ФММ, 1985, 60, вып. 4, с. 629-650.
2. Тяпкин Ю.Д., Лясоцкий И.В. Внутрифазовые превращения. -В кн.: Итоги науки и техники, сер. Металловедение и терм. обработка, т. 15. -М.: ВИНТИ, 1981, с. 47-110
3. Olson G.B., Cohen M. Classical and nonclassical mechanisms of martensitic transformation.- In: “ICOMAT-82”. -Leuven, Belgium, 1982. -J. Phys., 1982, 43, C4, N 12, p. 75-88.
4. Борн М., Хуан Кунь. Динамическая теория кристаллических решеток. - М.: ИИЛ, 1958. - 488 с.
5. Milstein F. Theoretical strength of a perfect crystal. -Phys. Rev., 1971, B3, N 4, p. 1130-1141.
6. Clapp P.C. A localised soft mode theory for martensitic transformation. -Phys. stat. sol. (b), 1973, 57, N 2, p. 561-569.
7. Зинер К. Упругость и неупругость металлов. -М.: ИИЛ, 1954. -41 с.
8. Wilson J.A., de Podesta M. The presense and effect of martensitic embryos in potassium. -J. Phys. F: Met. Phys., 1986, 16, N 7, p. L121-L130.
9. Mori M., Jamada J., Shirane G. Soft phonon mode at the martensitic phase transition of $AuCuZn_2$. -Sol. State Comm., 1975, 17, N 2, p. 127-130.
10. Nakanishi N. Elastic constants as they relate to lattice properties and martensite formation. - Prog. Mat. Sci., 1980, 24, N 7, p. 143-265.
11. Muslov S.A., Khachin V.N., Pushin V.G., Chumlyakov Yu.I. Elastic properties and structure of alloys TiNi-TiFe prior martensitic transformations // Письма о материалах. 2015. Т. 5. № 4 (20). С. 420-423.

12. Moine P., Allain J., Renker B. Observation of a soft-phonon mode and a pre-martensitic phase in the intermetallic compound $Ti_{50}Ni_{47}Fe_3$ studied by inelastic neutron scattering. - J. Phys. F: Met. Phys., 1984, 14, N 11, p. 2517-2523.
13. Пушин В.Г., Хачин В.Н., Кондратьев В.В., Муслов С.А., Павлова С.П., Юрченко Л.И. Структура и свойства В2 соединений титана. I. Предмартенситные явления // Физ. метал. и металловедение. – 1988. – Т.66, Вып. 2. – С. 350-358.
14. Хачин В.Н., Пушин В.Г., Сивоха В.П., Кондратьев В.В., Муслов С.А., Воронин В.П., Золотухин Ю.С., Юрченко Л.И. Структура и свойства В2-соединений титана. III. Мартенситные превращения и структура мартенсита. - ФММ, 1989, 67, вып. 4. С. 756-766.
15. Пушин В.Г., Кондратьев В.В., Хачин В.Н. Предпереходные явления и мартенситные превращения в сплавах на основе никелида титана. -Изв. вузов, сер. Физика 1985, № 5, с. 5-20.
16. Goo E. Sinclair R. The B2 to R transformation in $Ti_{50}Ni_{47}Fe_3$ and $Ti_{49,5}Ni_{50,5}$ alloys. -Acta Met., 1985, 33, N 9, p. 1717-1723.
17. Кондратьев В.В., Пушин В.Г., Романова Р.Р., Тяпкин Ю.Д. Упругие свойства и устойчивость ГЦК решеток вблизи температуры мартенситного превращения. -ФММ, 1977. 44, вып. 3, с. 468-479.
18. Наумов И.И., Панин В.Е., Жоровков М.Ф. Псевдопотенциальный расчет фононного спектра в β -латуни в зависимости от степени дальнего порядка и состава. -ФММ 1979, 46, вып. 2, с. 231-239.
19. Coldwell-Horsfall R. A. Relation between elastic constants and second- and third-order force constants for fcc and bcc lattices. -Phys. Rev., 1963, 129, N 1, p. 127-130.
20. Khachin V.N., Muslov S.A. Elastic Properties of Single Crystals of $Ti_{50}Ni_{50-x}Fe_x$ Alloys. Abstracts of International Conference of Martensitic Transformations, ICOMAT 92, July 20-24, Monterey, California, USA. – P. 95.
21. Францевич И.Н., Воронов Ф.Ф., Бакута С. А. Упругие постоянные и модули упругости металлов и неметаллов. -Киев: Наукова думка, 1982.-195 с.
22. Кондратьев В.В., Муслов С.А., Пушин В.Г., Хачин В.Н. Структура и свойства В2 соединений титана. II. Предмартенситная неустойчивость ОЦК (В2) решётки // Физ. метал. и металловедение. – 1988. – Т.66, Вып. 2. – С. 359-369.
23. Wayman C.M. Introduction to the transformation in metals and alloys. – New York: Makmillan, 1964. – 193 p.
24. Кащенко М.П., Чашина В.Г. Описание морфологических признаков при В2→В19 мартенситном превращении в рамках концепции управляющего волнового процесса // Физическая мезомеханика. 2014. Т. 17. № 4. С. 69-76.

Литература к разделу §5

1. Гоголинский К.В., Решетов В.Н. Применение сканирующих зондовых микроскопов для анализа с субмикронным и нанометровым разрешением структуры и механических свойств материалов (обзор) // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 1998. – Том 64, № 6. – С. 30-43.
2. Григорович В.К. Твердость и микротвердость материалов. М.: Наука, 1976. – 230 с.
3. Муслов С.А., Хачин В.Н., Пушин В.Г., Чумляков Ю.И. Упругие свойства и структура сплавов $TiNi$ - $TiFe$ накануне мартенситных превращений // Письма о материалах. – 2015. – Том 5, Выпуск 4. – С. 420-423.
4. Усеинов А.С. Измерение модуля Юнга сверхтвердых материалов с помощью сканирующего зондового микроскопа Наноскан // Приборы и техника эксперимента. – 2003. – № 6. – С. 1-5.
5. Хачин В.Н., Муслов С.А., Пушин В.Г., Кондратьев В.В. Особые упругие свойства В2-соединений титана с нестабильной решеткой // Металлофизика и новейшие технологии. – 1988. – Т. 10. – № 1. – С. 102-104.
6. Шермергор Т.Д. Теория упругости микронеоднородных сред. М.: Наука, 1977. – 400 с.

7. Brill T.M., Mittelbach S., Assmus W., Mullner M. and Luthi B. Elastic properties of NiTi // Journal of Physics: Condensed Matter, Volume 3, Number 48, 9621-7.
8. Cheng, Y.T., Cheng, C. M. Scaling, dimensional analysis, and indentation measurements // Mater. Sci. Eng., R Rep. 44, 91–149 (2004).
9. Li P. et al. Spherical indentation of NiTi-based shape memory alloys // Journal of Alloys and Compounds 651 (2015) 724-730.
10. Oliver W.C., Pharr G.M. An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments // J. Mater. Res. – 1992. – V. 6, N. 7. – P. 1564-1583.
11. Yang-Tse Cheng and David S. Grummon. Indentation in Shape Memory Alloys // Micro and Nano Mechanical Testing of Materials and Devices, doi: 10.1007/978-0-387-78701-5, p. 71-86.
12. С. А. Фирстов, Т. Г. Рогуль. Теоретическая (предельная) твердость // Reports of the National Academy of Sciences of Ukraine, 2007, № 4, стр. 110-114.
13. Корнилов И.И., Белоусов О.К., Качур В.В. Никелид титана и другие сплавы с эффектом “памяти”. – М.: Наука, 1975. – 180 с.
14. Григорович, В. К. Периодический закон Менделеева и электронное строение атома. М. Наука, 1966 . – 288 с.
15. Муслов С.А., Пушин В.Г. Нанотвердость и модуль упругости монокристаллов системы сплавов TiNi-TiFe // 60-я Международная научная конференция “Актуальные проблемы прочности”, 14-18 мая 2018 года. Витебск, Беларусь. Материалы конференции. – С. 22-24.
16. S.A. Muslov, V.G. Pushin. Elastic moduli and nanohardness of single crystals Ti(Ni, Fe) with and without martensitic transformations. В книге: Сплавы с эффектом памяти формы. Третья международная научная конференция. Сборник материалов конференции. Челябинск, 16-20 августа 2018 г. – С. 21.

Литература к разделу §6

1. Кардашев Б.К., Орлова Т.С., Смирнов Б.И., Wilkes T.E. , Faber K.T. Упругость и неупругость биоморфной металлокерамики SiC/Al-13Si-9Mg // Физика твердого тела, 2008, том 50, вып. 10. С. 1807-1812.
2. Нацик В.Д., Пал-Валь П.П., Смирнов С.Н. К теории составного пьезоэлектрического вибратора // Акустический журнал. – 1998. – Т. 44. – № 5. – С. 640-647.
3. Муслов С.А., Корнеев А.А., Зайцева Н.В. Определение сдвиговых постоянных кубических кристаллов / Письма о материалах. – 2016. – Том 6, Выпуск 2. – Стр. 113-115.
4. Муслов С.А., Хачин В.Н. Особенности измерения упругих постоянных и внутреннего трения методом составного вибратора // Известия вузов, сер. Физика. – 1987, №2. – С. 105-108.
5. Никаноров С.П., Кардашев Б.К. Упругость и дислокационная неупругость кристаллов. – М.: Наука, 1985. – 250 с.
6. Степанов А.В., Эйдуз И.М. О зависимости упругих постоянных монокристаллов хлористого натрия и хлористого серебра от температуры // ЖЭТФ. – 1955. – Т. 29. – № 5. – С. 669-675.
7. Михайлов И.Г., Соловьев В.А. Применение составного пьезоэлектрического вибратора для исследования механических свойств полимеров // Акустический журнал. – 1955. – Т. 1. – № 4. – С. 343-347.
8. Меркулова В.М. Расчет составного пьезовибратора для измерения внутреннего трения в сильнопоглощающих материалах. Акустический журнал. – 1968. – Т. 14. – № 2. – С. 250-256.
9. Работнов Ю.Н. Механика деформируемого твердого тела. – М.: Наука, 1988. – 713 с.
10. Шаскольская М.П. Кристаллография. – М.: Высшая школа, 1984. – 386 с.

11. Хачин В.Н., Муслов С.А., Пушин В.Г., Кондратьев В.В. Особые упругие свойства В2 соединений титана с нестабильной решёткой // Металлофизика. – 1988. – Т. 10, № 1. – С. 102-104.

Литература к разделу §7

1. Бегун П.И., Афонин П.Н. Моделирование в биомеханике. - М., 2004.
2. Муслов С.А., Шумилина О.А. Медицинский нитинол: друг или враг? Ещё раз о биосовместимости никелида титана // Фундаментальные исследования. – 2007. – № 10. – С. 87-89.
3. Дадвани С.А., Ветшев П.С., Шулутко А.М., Прудков М.И. Желчнокаменная болезнь. - М., 2000.
4. Каплун А.Б., Морозов Е.М., Олферьева М.А. ANSYS в руках инженера. - М., 2004.
5. Корнилов И.И., Белоусов О.К., Качур Е.В.. Никелид титана и другие сплавы с эффектом “памяти”. - М., 1977.
6. Норри Д., Фриз Ж. Введение в метод конечных элементов. - М., 1981.
7. Пурина Б.А., Касьянов В.А. Биомеханика крупных кровеносных сосудов человека. - Рига, 1980.
8. Соляник-Красса К.В. Введение в механику деформируемого твердого тела. - Л., 1976.
9. Хачин В.Н., Муслов С.А., Пушин В.Г., Чумляков Ю.И. // Доклады АН СССР. - 1987. - Т. 295, № 3. - С. 606-608.
10. Ярема И.В., Муслов С.А., Хачин В.Н. // Эндоскопическая хирургия. - 2006.- № 2. - С. 161.
11. Fung Y.C. Biomechanics, mechanical properties of living tissues. - New York, 1993.

Литература к разделу §8

1. Владимиров Ю. А., Рошупкин Д. И., Потапенко А. Я. и др. Биофизика. М.: Медицина, 1983. – 273 с.
2. Муслов С.А., Ярема И.В., Данилевская О.В. Нитинол – медицинский материал нового поколения // Современные наукоемкие технологии. – 2007. – № 11. – С. 55-56. – Научная конференция “Приоритетные направления развития науки”. США, Нью-Йорк, 20-27 октября 2007 г.
3. Муслов С.А., И.В. Ярема, Савченко А.А. Коррозионное поведение нитинола в желчи // Фундаментальные исследования. – 2007. – № 10. – С. 85-86.
4. Муслов С.А. Металлы медицинского назначения и их упругие свойства // Современные наукоемкие технологии. – 2007. – № 8. – С. 64-66.
5. S. Shabalovskaya. On the nature of the biocompatibility and medical applications of NiTi shape memory and superelastic alloys // BioMed. Mater. Eng. –1996. – Vol. 6. – P. 267-289.

Литература к разделу §9

1. Гафаров А.Р., Кузьменко Т.Г., Васильев Ю.В. и др. Электрохимическое поведение сплавов на основе никелида титана. Ред. журн. “Изв. вузов. Физика”. – Томск, 1985. – 19 с. – Деп. в ВИНТИ, 16.08.85, № 6088.
2. Гюнтер В.Э., Дамбаев Г.Ц., Сысолятин П.Г. и др. Медицинские материалы и имплантаты с памятью формы. Томск: Изд-во Том. ун-та, 1998. – 488 с.
3. Итин В.И., Гюнтер В.Э., Налесник О.И. и др. Электрохимическое поведение сплавов на основе никелида титана / Эффекты памяти формы и сверхэластичности и их применение в медицине: Матер. I Всесоюзной конф. Томск, 1989. – С. 181.
4. Капранов С.А., Болдина Т.Б., Кузнецова В.Ф. Внутриорганный применение стентов. В кн.: Сосудистое и внутриорганный шунтирование. Руководство / Под ред. Кокова Л.С. – М.: Издательский дом “ГРААЛЬ”, 2003. – С. 297-320.
5. Корнилов И.И. Титан. М.: Наука, 1975. – 308 с.

6. Куликова Л.А. Сверхэластичные имплантаты с памятью формы в хирургическом лечении больных с рубцовыми стриктурами внепеченочных желчных протоков: Автореферат дис. ... канд. мед. наук. – Новосибирск: Нов. гос. мед. академия МЗ РФ, 2003. – 19 с.
7. Лотков А.И., Гришков В.Н. Никелид титана. Кристаллическая структура и фазовые превращения // Известия вузов, сер. Физика.- 1985.- № 5.- С. 68-87.
8. Максимовский Ю.М., Гринин В.М., Горбов С.И., Карагодин Ю.А. Биосовместимость сплавов, используемых в стоматологии // Стоматология. – 2000. – № 4. – С. 50-53.
9. Миргазизов М.З., Гюнтер В.Э., Сысолятин П.Г. и др. Сверхэластичные имплантаты и конструкции с памятью формы в стоматологии. Quintessentia, Verlags-GmbH, 1993. - 321 с.
10. Миргазизов М.З. Сплавы с памятью формы в имплантологии // Маэстро. – 2002. – № 6. – С. 6-10.
11. Пушин В.Г., Кондратьев В.В., Хачин В.Н. Предпереходные явления и мартенситные превращения. Екатеринбург: УрО РАН, 1998. – 368 с.
12. Сосудистое и внутриорганное шунтирование. Руководство / Под ред. Кокова Л.С. – М.: Издательский дом “ГРААЛЬ”, 2003. – 384 с.
13. Структурные превращения, физические свойства и эффекты памяти формы в никелиде титана и сплавах на его основе / Хачин В.Н., Паскаль Ю.И., Гюнтер В.Э., Монасевич Л.А., Сивоха В.П. // ФММ.- 1978.- Т. 46, № 3.- С. 511-520.
14. Armitage D., Parker K., Parker T., Grant D. Platelet response to nickel titanium / in: Int. Conf. Shape Memory and Superelastic Technologies, Antwerpen, Belgium, September, 1999. – P. 226–239.
15. Barrett R., Bishara S., Ortho D., Quinn S. Biodegradation of orthodontic applications. Part I. Biodegradation of Ni and chromium in vitro // Am. J. Orthod. Dentofac. Orthop. – 1993. – Vol. 103. – P. 8-14.
16. Bondy K., Vogelbaum M., Desai V. The influence of static stress on the corrosion behavior of 316L stainless steel in Ringer’s solution // J. Biomed. Mater. Res. – 1986. – Vol. 20 – P. 493-505.
17. Bondy K., Williams C., Luedemann R. Stress-enhanced ion release – the effect of static loading // Biomaterials. – 1991. – Vol. 12. – P. 627-639.
18. Brown S., Merritt K. Fretting corrosion in saline and serum // J. Biomed. Mater. Res. – 1981. – No. 15. – P. 479.
19. Brown S., Merritt K. The effect of serum proteins on corrosion rate in vitro / in: Clinical Applications of Biomaterials / Ed. A. Lee and T. Alberktsson. New York: John Wiley & Sons, 1982. – P. 195.
20. Buehler J., Wang F. A summary research in the nitinol alloys and their potential applications in ocean engineering // Ocean Eng. – 1968. – No. 1. – P. 105.
21. Carroll W., Kelly M., Brien B. Corrosion behavior of Nitinol wires in body fluid environment / in: Int. Conf. on Shape Memory and Superelastic Technologies, Antwerpen. – 1999. – P. 240-249.
22. Castleman L., Motzkin S., Alicandry E., Bonavit V. Biocompatibility of Nitinol alloy as an implant material // J. Biomed. Mater. Res. – 1976. – Vol. 10. – P. 695-731.
23. Chan C., Trigwell C., Duerig T. Oxidation of an NiTi alloy // Surface and Interface Analysis. – 1990. – Vol. 15. – P. 349-354.
24. Chuprina V. Examination of the process of oxidation of titanium nickelide // Poroshkovaya Metallurgiya. – 1989. – Vol. 316, No. 4. – P. 310-313.
25. Costa M. Metal Carcinogenesis Testing. Principles and in Vitro Methods. Clifton, NJ: Humana Press, 1980. – 149 p.
26. Dambaev G., Khlusov I., Gyunter V. et al. Hemopoietic function of mouse bone marrow cells cultivated in a porous NiTi carrier // Shape Memorizing Implants. – 2000. – No. 1-2. – P. 27-30.
27. Fontana M., Greene N. Corrosion Engineering. New York: McGraw-Hill Book Company, 1978. – P. 463.

28. Gertner M., Schlesinger M. Electrochemistry and medical devices. Friend or foe? // *Electrochem. Soc. Interface*. – 2003. – P. 20-24.
29. Hanson S., Ratner B. Testing of blood–materials interactions / in: *Biomaterials Science*, ed. B. Ratner, A. Hoffman, F. Schoen, J. Lemons. New York: Academic Press, 1996. – P. 228-242.
30. Hausinger R. Biochemistry of Nickel. New York: Plenum Press, 1993. – 271 p.
31. Hofman A. Classes of materials used in medicine / in: *Biomaterial Science*, Academic Press, 1996. – P. 37-50.
32. Itin V., Gyunter V., Shabalovskaya S., Sachdeva R. // Mechanical properties and shape memory effect of porous Nitinol // *Mater. Character.* – 1994. – Vol. 32. – P. 179-189.
33. Itin V., Nalesnik O., Magel O. et al. Corrosion behavior of TiNi based alloys in the HCl water solutions // *Metal Protection*. – 1999. – Vol. 35. – P. 373-375.
34. Kapanen A. Biocompatibility orthopaedic implants on bone forming cells. – Oulu. – 2002. – 63 p.
35. Kruger J. Fundamental aspects of the corrosion of metallic implants. В кн.: *Biomaterials in reconstructive surgery* / Ed. Rubin L.R. – St Luis: Mosby. – 1983. – P. 145-157.
36. Kruger J. Fundamental aspects of the corrosion of metallic implants / in: *ASTM STP 684*. – ASTM, 1979. – P. 107-127.
37. Kujala S. Biocompatibility and biomechanical aspects of nitinol shape memory metal implants. – Oulu. – 2003. – 88 p.
38. Matsumoto K., Tajima N., Kuwahara S. Correction of scoliosis with shape memory alloy // *Nippon Seik Gak Zasshi*. – 1993. – Vol. 67. – P. 267-274.
39. Meding B. Epidemiology of nickel allergy // *J. Environ. Monit.* – 2003. – No. 5. – P. 188-189.
40. Montero-Ocampo C. et al. Effect of compressive straining on corrosion resistance of a shape memory Ni-Ti alloy in Ringer's solution // *J. Biomed. Mater. Res.* – 1996. – Vol. 32. – P. 583-591.
41. Morais S., Sousa J., Fernandes M. et al. Effect of AISI 316 corrosion products in in vitro bone formation // *Biomaterials*. – 1998. – Vol. 19. – P. 999-1007.
42. Nan H., Ping Y., Xuan C. et al. Blood compatibility of amorphous titanium oxide films synthesized by ion beam enhanced deposition // *Biomaterials*. – 1998. – Vol. 19. – P. 771-776.
43. O'Neal S. The Alabama J. Of Med. Sci. 1981. – Vol. 18, No. 4. – P. 409-412.
44. Putters J., Sukul D., Zeeuw G. et al. Comparative cell culture effect of shape memory metal (Nitinol), nickel and titanium: A biocompatibility estimation // *Eur. Surg. Res.* – 1992. – Vol. 24. – P. 378-382.
45. Ricciardi L. et al. Nickel allergy, a model of food cellular hypersensitivity? // *Allergy*. – 2001. – № 56, (suppl. 67). – P. 109-112.
46. Riepe G., Heintz C., Chakfe N. et al. Degradation of Stentor device after implantation in human beings / in: *Third Int. Conf. Shape Memory and Superelastic Technologies*, Pacific Grove, CA, May 2000. – P. 279-283.
47. Rondelli G. Corrosion resistance tests on NiTi shape memory alloy // *Biomaterials*. – 1996. – Vol. 17. – P. 2003-2006.
48. Rondelli G., Vicentini B. Evaluation by electrochemical tests of the passive film stability of equiatomic Ni-Ti alloy also in presence of stress-induced martensite // *J. Biomed. Mater. Res.* – 2000. – No. 51. – P. 47-54.
49. Rondelli G., Vicentini B. Localized corrosion behavior in human body fluids of commercial NiTi orthodontic wires // *Biomaterials*. – 1999. – Vol. 20. – P. 785-792.
50. Rondelli G., Vicentini B., Cigada A. The corrosion behavior of nickel titanium shape memory alloys // *Corr. Sci.* – 1990. – No. 30. – P. 805-812.
51. Ryabkin I. in: Thesis "Experimentalnoe obosnovanie rentgenoendovaskularnogo protesirovaniya", All Union Scientific Centrum of Surgery, AMN USSR, Moscow, 1987. – P. 300.
52. Ryhanen J. Biocompatibility evaluation of nickel-titanium shape memory metal alloy Oulu. – 1999. – 118 p.

53. Ryhänen J., Kallioinen M., Serlo S. et al. Bone healing and mineralization, implant corrosion and trace metals after nickel-titanium shape memory metal intramedullary fixation // *J. Biomed. Mater. Res.* – 1999. – No. 47. – P. 472-480.
54. Ryhänen J., Niemi E., Serlo S. et al. Biocompatibility of nickel-titanium metal and its corrosion behavior in human cell cultures, // *J. Biomed. Mater. Res.* – 1997. – No. 6. – P. 451-457.
55. Sandric J., Kaminsky E., Greener E. // *Biomat. Med. Dev. Act. Org.* – 1974. – Vol. 2, No. 1. – P. 31-39.
56. Schmerling M. et al. A proposed medical application of the shape memory effect: A NiTi Harrington rod the treatment of scoliosis. New York: J. Perking Plenum Press, 1975. – P. 563-565.
57. Shabalovskaya S. On the nature of the biocompatibility and medical applications of NiTi shape memory and superelastic alloys // *BioMed. Mater. Eng.* – 1996. – Vol. 6. – P. 267-289.
58. Shabalovskaya S. Surface, corrosion and biocompatibility aspects of Nitinol as an implant material // *Bio-Medical Materials and Engineering* – 2002. – No. 12. – P. 69-109.
59. Shabalovskaya S., Anrderegg J., Cunnick J. X-ray spectroscopic in vitro study of porous NiTi / in: *Second Int. Conf. Shape Memory and Superelastic Technologies*: Ed. A. Pelton, D. Hodgson, S. Russel, T. Duerig. Pacific Grove: CA, March, 1997. – P. 401-406.
60. Shabalovskaya S., Rondelli G., Itin V. and Anderegg J. Surface and corrosion aspects of NiTi alloys / in: *Third Int. Conf. Shape Memory and Superelastic Technologies*, Pacific Grove, CA, May 2000. – P. 299-308.
61. Sheth S., Litvack F., Visha D. et al. // *Circulation.* – 1996. – Vol. 94. – P. 1733-1740.
62. Sunderman F. Carcinogenicity of nickel compounds in animals / in: *Nickel in Human Environment*, Int. Agency for Res. on Cancer. Leon. – 1984. – P. 127-143.
63. Thierry B., Merphi Y., Trepanier T. et al. Blood compatibility of Nitinol compared to stainless steel / in: *Proceedings of Third Int. Conf. Shape Memory and Superelastic technologies*, Pacific Grove, CA, May 2000. – P. 285-290.
64. Trepanier C., Tabrizian M., L'H. Yahia et al. Effect of modification of oxide layer on NiTi stent corrosion resistance // *J. Biomed. Mater. Res.* – 1998. – Vol. 43. – P. 433-440.
65. Vandenkerckhove R., Temmerman E. Electrochemical research on the corrosion of shape memory NiTi / in: *Proc. Int. Conf. on Shape Memory and Superelastic Technologies*, Antwerpen, Belgium, 1999. – P. 129-141.
66. Venugopal B., Luckey T. Metal toxicity in mammals. Vol. 2. Chemical toxicity of metals and metalloids. New York: Plenum Press, 1978.
67. Wataha J., Lockwood P., Marek M. Ability of Ni-containing biomedical alloys to activate monocytes and endothelial cells in vitro // *J. Biomed. Mater. Res.* – 1999. – Vol. 45. – P. 252-257.
68. Wataha J., Lockwood P., Schedle A. Effect of silver, copper, mercury, and nickel ions on cellular proliferation during extended, low-dose exposure // *J. Biomed. Mater. Res.* – 2000. – Vol. 52. – P. 360-364.
69. Wever D. et al. Cytotoxic, allergic and genotoxic activity of a nickel-titanium alloy // *Biomaterials.* – 1997. – Vol. 18. – P. 1115-1120.
70. Wever D., Velderhuizen A., J. de Vries et al. Electrochemical and surface characterization of a nickel-titanium alloy // *Biomaterials.* – 1998. – Vol. 19. – P. 761-769.
71. Муслов С.А., Ярема И.В., Данилевская О.В. Коррозионные испытания in vitro никелида титана в консервированной желчи // *Хирург.* – 2007. – № 8. – С. 18-19.
72. [Электронный ресурс] / ИМЦ “МАТИ-Медтех”. – Режим доступа: <http://www.implants.ru/about.shtml>. – Загл. с экрана. – Яз. рус.
73. Хачин В.Н., Пушин В.Г., Кондратьев В.В. Никелид титана. Структура и свойства. М.: Наука, 1992. – 160 с.
74. Purdy G.R., Parr J.G. // *Trans. AIME.* 1961. Vol. 221, N. 3, P. 636.
75. Wasilewski R.J., Buttler S.R., Hanlon J.E., Warden D. // *Met. Trans.* 1971. Vol. 2, N. 2, P.229-237.
76. Nishida M., Wayman C.M., Honma T. // *Met. Trans. A.* 1986. Vol. 17, N. 9. P. 1505-1527.

77. Чуракова А.А. Трансформация микроструктуры и физико-механические свойства ультрамелкозернистых сплавов TiNi при многократных мартенситных превращениях. Дисс. ... к.ф.-м.н., Уфа, 2016. 165 стр.

Литература к разделу §10

1. Воройский Ф.С. Основы проектирования автоматизированных библиотечно-информационных систем. М.: Физматлит, 2002. – 384 с.
2. Муслев С.А., Андреев В.А., Бондарев А.Б., Сухочев П.Ю. Патенты на СЭ сплавы с ПФ // Фазовые превращения и прочность кристаллов. VI Международная конференция, посвященная памяти академика Г.В. Курдюмова, Черноголовка, 2010. – 106 с.
3. Муслев С.А., Ярема И.В. Электронная библиотека “Применение сверхэластичных материалов с памятью формы в науке, технике и медицине (гепатологии)” // Фундаментальные исследования. – 2008. – № 6. – С. 65-66.
4. Труды XII-ой Международной конференции “Крым – 2005” “Библиотеки и ассоциации в меняющемся мире: новые технологии и новые формы сотрудничества. Электронные информационные ресурсы и значимость библиотек будущего”. – М.: ГПНТБ России, 2005. – Т. 1. – 520 с.
5. Биосовместимые материалы с памятью формы и новые технологии в медицине / Под ред. Гюнтера В.Э. Томск: ИПФ, 2004. – 440 с.
6. Khmelevskaya I.Yu. Medical applications of TiNi-based shape memory alloys in Russia. В сборнике: Machines, technologies, materials, 2012. Scientific Proceedings Scientific Proceedings. Сер. “Proceedings”, 2012. С. 68-71.
7. Маринский Г.С., Чернец А.В., Чвертко Н.А., Дубко А.Г. Применение сплавов с памятью формы в медицине // Современная электрометаллургия. 2012. № 3. С. 54-59.
8. Журавлев В.Н., Пушин В.Г. Сплавы с термомеханической памятью и их применение в медицине. Ответственный редактор В.В. Сагарадзе. Екатеринбург, 2000.
9. Муслев С.А., Олесова В.Н. Применение сверхэластичных материалов с памятью формы в стоматологии // Медицинский алфавит. – 2003. – № 4. – С. 22-24.
10. Муслев С.А. Обоснование и применение сверхэластичных литоэкстракторов в комплексном лечении холангиолитиаза. Автореферат диссертации на соискание ученой степени доктора биологических наук / Научно-исследовательский институт общей реаниматологии РАМН. Москва, 2008. – 49 с.
11. Yarema I.V., Muslov S.A. Mathematical model of little invasive interventions on the hollow organs using traditional and shape memory Ni-Ti-based biocompatible superelastic materials // Bulletin of Experimental Biology and Medicine, Springer US. – 2006. – Vol. 142, No. 6. – P. 739-741.

Литература к разделу §11

1. А.с. № 1433997 на заявку N 4233956/31-02 от 23.04.87 Хачин В.Н., Сивоха В.П., Воронин В.П., Муслев С.А. Элинварный сплав.
2. А.с. № 1475957 на заявку N 4259653/31-02 от 23.04.87 Бюл. N40. Оpubл. 30.10.88 Хачин В.Н., Муслев С.А., Сивоха В.П., Воронин В.П. Элинварный сплав.
3. Прецизионные сплавы. Справочник. М.: Металлургия, 1974. – 448 с.
4. Электронный ресурс. Словари и энциклопедии на Академике. URL: <https://dic.academic.ru/dic.nsf/ruwiki/1412858> (дата обращения: 03.06.2018).

Литература к разделу §12

1. Кривоглаз М.А. Дифракция рентгеновских лучей и нейтронов в неидеальных кристаллах. Киев, Наукова думка, 1983, 408 с.
2. Кузнецов А.В., Муслев С.А., Лотков А.И., Хачин В.Н., Гришков В.Н., Пушин В. Г. Упругие постоянные TiNi вблизи мартенситных превращений // Известия вузов, сер. Физика. - 1987, № 7. - с. 98-99.
3. Муслев С.А., Кузнецов А.В., Хачин В.Н., Лотков А.И., Пушин В. Г., Гришков В.Н. Ано-

малии упругих постоянных монокристаллов $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{48}\text{Fe}_2$ // Известия вузов, сер. Физика. – 1987, № 8. – С. 104-105.

4. Сачков В.А. Исследование динамики решетки низкоразмерных реальных структур на основе GaAs/AlAs методом численного эксперимента. Дисс. ... к.ф.-м.н. Омск, 2011. 150 с.
5. Энхтор Л., Силонов В.М. Силовые и упругие постоянные металлов и сплавов // РЭН-СИТ. - 2015, Т. 7, № 1.- с. 68-86.
6. Born M. and Huang K. Dynamical Theory of Crystal Lattice. Oxford University Press, New York, 1954, 488 p.
7. B.C. Clark, D.C. Gazis and R.F. Wallis, Phys. Rev. A, 134(1964) 1486.
8. Khanna RN, Rathore RP.S. Phonon dispersion in Alkali Metals. Nuovo cimento, 1979, 54B, (1):171-184.
9. Moine B., Allain J., Renker B. Observation of a soft-phonon mode and a pre-martensitic phase in the intermetallic compound $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{47}\text{Fe}_3$ studied by inelastic neutron scattering // J. Phys. F.: Metal Phys.- 1984.- V. 14, N11.- p. 2517-23.
10. H. Tietz, M. Mullner, and B. Renker, J. Phys. C 17, L529 (1984).
11. С.А. Муслов. Оценка численных значений силовых постоянных межатомного взаимодействия в TiNi и TiNiFe / X Международная конференция “Фазовые превращения и прочность кристаллов” (ФППК-2018), Черноголовка, 29 октября-2 ноября 2018. В печати.

Глава II

Литература к разделу Введение

1. Van Humbeeck J. Non-medical applications of shape memory alloys // Mater. Sci. Eng. A. – 1999. – V.273-275. - P. 134–148.
2. Duerig T., Pelton A. and Stöckel D. An overview of nitinol medical applications // Mater. Sci. Eng. A. – 1999. – V.273–275. – P.149-160.
3. Stoeckel D. Shape memory actuators for automotive applications // Mater. Des. – 1990. – V.11. - P.302-307.
4. Hartl D.J. and Lagoudas D.C. Aerospace applications of shape memory alloys. Proc. Inst. Mech. Eng. Part G // J. Aerospace Eng. – 2007. – V.221. – P.535-552.
5. Petrini L. and Migliaiavacca F. Biomedical applications of shape memory alloys // J. Metall. - 2011. - V. 2011 - P. 501483.
6. Otsuka K. and Ren X. Physical metallurgy of Ti–Ni-based shape memory alloys // Prog. Mater. Sci. – 2005. - V.50. - P.511-678.
7. Sun L., Huang W.M., Ding Z., Zhao Y., Wang C.C., Purnawali H. and Tang C. Stimulus responsive shape memory materials: a review // Mater. Des. – 2012. - V.33. - P.577-640.
8. Razov A.I. Application of Titanium Nickelide–Based Alloys in Engineering // The Physics of Metals and Metallography. – 2004. - V.97. - S.1. - P.97-126.
9. Songa G., Maa N. and Lib H.-N. Applications of shape memory alloys in civil structures // Eng. Struct. – 2006. – V.28. - P.1266-1274.
10. Jani J.M., Leary M., Subic A., Gibson M.A. A review of shape memory alloy research, applications and opportunities // Materials and Design. – 2014. – V.56. – P.1078-1113.
11. Kohl M. Shape memory microactuators (microtechnology and MEMS), first ed. (Heidelberg: Springer-Verlag Berlin), 2010.
12. Bellouard Y. Shape memory alloys for microsystems: A review from a material research perspective // Mater. Sci. Eng. A. – 2008. – V.481-482. – P.582-589.
13. Kahny H., Huffz M.A. and Heuer A.H. The TiNi shape-memory alloy and its applications for MEMS // Micromech. Microeng. – 1998. – V.8. - P.213-221.
14. Nespoli A., Besseghini S., Pittaccio S., Villa E. and Viscuso S. The high potential of shape memory alloys in developing miniature mechanical devices: A review on shape memory alloy mini-actuators // Sens. Actuator A. – 2010. - V.158. - P.149-160.

15. Zhang H.J. and Qiu C.J. Characterization and MEMS application of low temperature Ti-Ni(Cu) shape memory thin films // Mater. Sci. Eng. A. – 2006. – V.438–440. – P.1106-1109.
16. Morgiel J., Cesari E., Pons J., et al. // J. Mater. Sci. - 2002. - V.37. - P. 5319-5327.
17. Wilson S.A. et al. New materials for micro-scale sensors and actuators: An engineering review // Mater. Sci. Eng. A R. – 2007. – V.56. – P.1-129.
18. Otsuka K., Ren X. Recent developments in the research of shape memory alloys. // Intermetallics. – 1999. – N.7. – P.511-528.
19. Potapov P.L., Gulyaev A.A., Svistunova E.L. et al. Effect of Hf on the structure of Ni-Ti martensitic alloys // Mater. Lett. – 1997. – V.32. - N4. – P.247-250.
20. Кунцевич Т.Э., Пушин В.Г. Структура металлов и физико-механические свойства сплавов на основе TiNi, полученных методом закалки спиннингованием // Деформация и разрушение материалов. – 2009. - № 2. – С.30-36.
21. Матвеева Н.М., Ковнеристый Ю.К., Матлахова Л.А. и др. // Изв. АН СССР. Металлы. - 1987. - №4. - С.97-105.
22. Ковнеристый Ю.К., Матвеева Н.М., Матлахова Л.А., Костяная О.В. // Физико-химия аморфных (стеклообразных) металлических материалов. М.: Наука. - 1987. - С.154-159.
23. Матвеева Н.М., Костяная О.В. // Физико-химия аморфных (стеклообразных) металлических материалов. М.: Наука. - 1987. - С.117-121.
24. Ковнеристый Ю.К., Матлахова Л.А., Матвеева Н.М., Костяная О.В. // Изв. АН СССР. Металлы. - 1988. - №5. - С.138-145.
25. Ковнеристый Ю.К., Матвеева Н.М., Матлахова Л.А. // МиТОМ. - 1988. - №11. - С.38-43.
26. Kovneristy Yu.K., Matveeva N.M., Kostyanaya O.V., Matlakhova L.A. // Proc. 6th world conf. on titanium. France. - 1988. - P.883-887.
27. В.А.Антонов, Ю.А.Быковский, А.И.Ларкин, А.В.Шеляков, Ю.К.Ковнеристый, Н.М.Матвеева, О.В.Костяная. Разработка элементов оптических процессоров на основе тонкомерных материалов с эффектом памяти формы // М.: Препринт/МИФИ, 063-87, 1987. 28 с.
28. Матвеева Н.М., Ковнеристый Ю.К., Быковский Ю.А., Шеляков А.В., Костяная О.В. Исследование температурных интервалов и характера мартенситного превращения в сплавах TiNi-TiCu, полученных сверхбыстрым охлаждением расплава // Известия АН СССР. Металлы. – 1989. - №4. - С.171-175.
29. V.A.Antonov, Yu.A.Bykovsky, A.I.Larkin, A.V.Shelyakov. Elements of optical processors based on shape memory effect // SPIE Proceedings. – 1989. – V.1183. - P.20-27.
30. Матвеева Н.М., Лободюк В.А., Коломыцев В.И., Ловцова Н.Д. // Изв. АН СССР. Металлы. - 1991. - №3. - С.164-168.
31. В.А.Антонов, Ю.А.Быковский, А.В.Шеляков, Н.М.Матвеева, Ю.К.Ковнеристый. Метод оптического рассеяния для исследования температурных интервалов мартенситного превращения // Известия АН СССР.Металлы. – 1990. - №3. - С.123-126.
32. В.А.Антонов, Ю.А.Быковский, И.И.Клымив, Н.М.Матвеева, А.В.Шеляков, Термоупругие сплавы и модуляция света // М.: Препринт/МИФИ, 035-90, 1990. 20 с.
33. V.A.Antonov and A.V.Shelyakov, Spatial light modulator on the base of shape memory effect // SPIE Proceedings. – 1991. – V.1474. P.116-123.
34. В.А.Антонов, Ю.А.Быковский, А.И.Ларкин, Н.М.Матвеева, А.В.Шеляков, Исследование материалов с эффектом памяти формы для управления оптическим излучением // Журнал технической физики. – 1991. - Т.61. - В.9. - С.87-93.
35. A.V.Shelyakov and V.A.Antonov, Application of light scattering properties of shape memory alloys for developing spatial light modulators // SPIE Proceedings. – 1993. - V.2051. -P.152-154.
36. Бабанлы М.Б., Лободюк В.А., Матвеева Н.М. // Изв. АН СССР. Металлы. - 1993. - №5. - С.171-177.
37. A.V.Shelyakov, V.A.Antonov, Yu.A.Bykovsky, and N.M.Matveeva. Optical devices based on shape memory effect for signal processing // Proc. of Int. Conf. on Shape Memory and Su-

- perelastic Technologies (SMST-94), Pacific Grove, CA (USA), 7-10 March 1994, (A.R.Pelton, D.Hodgson and T.Duerig, Eds.), MIAS, Monterey, CA, 1995, pp. 335-340.
38. A.V.Shelyakov and Yu.A.Terekhov. Fiber-optic thermosensor based on shape memory effect // J. de Phys.IV. – 1995. - Coll.C8. - V.5. - P.1183-1186.
 39. A.V.Shelyakov, Yu.A.Bykovsky, N.M.Matveeva and Yu.K.Kovneristy. Formation of two-way shape memory effect in rapid-quenched TiNiCu alloys // J. de Phys.IV. 1995. - Coll.C8. – V.5. - P. 713-716.
 40. Shi Y.D., Ma Y.L., Gao Y., Pu Z.Y., Wu K.H. // Mater. Res. Soc. Symp. Proc. - 1996. - V.400. - P.221-226.
 41. Н.М.Матвеева, В.Г.Пушин, А.В.Шеляков, Ю.А.Быковский, С.Б.Волкова, В.С.Крапошин. Влияние условий кристаллизации аморфных сплавов системы TiNi-TiCu на структуру и эффект памяти формы // ФММ. – 1997. - Т.83, - №6. - С.82-91.
 42. Пушин В.Г., Волкова С.Б., Матвеева Н.М.// ФММ. – 1997. - Т.83, - №3. - С.68-77.
 43. Пушин В.Г., Волкова С.Б., Матвеева Н.М.// ФММ. – 1997. - Т.83, - №3. - С.78-85.
 44. Пушин В.Г., Волкова С.Б., Матвеева Н.М.// ФММ. – 1997. - Т.83, - №4. - С.155-166.
 45. Пушин В.Г., Волкова С.Б., Матвеева Н.М. и др. // ФММ. – 1997. - Т.83, - №6. - С.150-157.
 46. Пушин В.Г., Волкова С.Б., Матвеева Н.М. и др. // ФММ. – 1997. - Т.83, - №6. - С.158-163.
 47. Пушин В.Г., Волкова С.Б., Матвеева Н.М. и др. // ФММ. – 1997. - Т.84, - №4. - С.172-181.
 48. Матвеева Н.М., Пушин В.Г., Шеляков А.В. и др. // ФММ. – 1997. - Т.83, - №6. - С.82-92.
 49. H.Rösner, A.V.Shelyakov, A.M.Glezer, K.Feit, and P.Schlossmacher, A study of an amorphous-crystalline structured Ti-25Ni-25Cu (at.%) shape memory alloy // Materials Science and Engineering A. – 1999. – V.273-275. - P.733-737.
 50. S.G.Larin, A.V.Shelyakov, V.P.Ivanov, and V.V.Sokolovski, Application of shape memory alloys thin ribbons for fire/heat sensing // Shape Memory Alloys: Fundamentals, Modeling and Industrial Applications. Eds. F.Trochu and V.Brailovski, Canadian Inst. of Mining, Metallurgy and Petroleum, 1999, pp.461-469.
 51. Пушин В.Г., Королева Т.Г., Юрченко Л.И. // Структура и свойства нанокристаллических материалов. Екатеринбург: УрО РАН. - 1999. - С.373-376.
 52. P.Schlossmacher, H.Rösner, A.V.Shelyakov, and A.M.Glezer, Amorphous-crystalline microstructures of heat-treated, melt-spun Ti50Ni25Cu25 ribbons // Materials Science Forum. – 2000. - V.327-328. - P.131-134.
 53. H.Rösner, P.Schlossmacher, A.V.Shelyakov, and A.M.Glezer, Formation of TiCu plate-like precipitates in Ti50Ni25Cu25 shape memory alloys // Scripta materialia. – 2000. - V.43. -P.871-876.
 54. Pushin V.G. // Phys. Met. Metallogr. - 2000. - V.90. - P.S68-S69.
 55. Пушин В.Г. // Наука в России. - 2000. - №6. - С.42-47.
 56. D.Schryvers, P.L.Potapov, A.Ledda and A.V.Shelyakov, Structural characterisation of melt-spun Ti50Ni25Cu25 ribbons // J. Phys. IV France. – 2001. - V.11. - Pr8.363-368.
 57. G.Gomasasca, G.Airoidi, and A.Shelyakov, Reliability of resistance/deformation during electrically-driven thermal cycles under stress on Ti50Ni25Cu25 melt spun ribbons // J. Phys. IV France. – 2001. - V.11. - Pr8.339-344.
 58. P.Schlossmacher, H.Rösner, A.V.Shelyakov, G.Gomasasca, and G.Airoidi, Microstructure and properties of crystallized melt-spun Ti50Ni25Cu25 ribbons after current-driven thermal cycling // J. Phys. IV France 11. – 2001. - V.11. - Pr8.333-338.
 59. A.V.Shelyakov, S.G.Larin, V.P.Ivanov, V.V.Sokolovski, and A.Yu.Nikiforov. Thermosensitive devices based on rapidly quenched shape memory alloys // J. Phys. IV France. – 2001. - V.11. – p. Pr8.547-552.

60. H.Rösner, A.V.Shelyakov, A.M.Glezer, and P.Schlossmacher, On the origin of the two-stage behavior of the martensitic transformation of $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{25}\text{Cu}_{25}$ melt-spun ribbons // *Materials Science and Engineering A*. – 2001. – V.307. – P.188-189.
61. P.L.Potapov, A.V.Shelyakov and D.Schryvers, On the crystal structure of TiNi-Cu martensite // *Scripta Materialia*. – 2001. – V.44. – No.1. – P.1-7.
62. H.Rösner, P.Schlossmacher, A.V.Shelyakov, and A.M.Glezer, The influence of coherent TiCu plate-like precipitates on the thermoelastic martensitic transformation in melt-spun $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{25}\text{Cu}_{25}$ shape memory alloys // *Acta Materialia*. – 2001. – V.49. – P.1541-1548.
63. H.Rösner, P.Schlossmacher, A.V.Shelyakov, and A.M.Glezer, The influence of coherent and semi-coherent TiCu precipitates on the martensitic transformation of melt-spun $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{25}\text{Cu}_{25}$ shape memory ribbons // *Material Transactions*. – 2001. – V.42. – No.8. – P.1758-1762.
64. Бродова И.Г., Добромыслов А.В., Носкова Н.И., Попов В.В., Пушин В.Г. и др. Новые перспективные материалы и новые технологии. Екатеринбург: УрО РАН, 2001. – 212с.
65. Morgiel J., Cesari E., Pons J., et al. // *J. Mater. Sci.* – 2002. – V.37. – P. 5319.
66. P. Schlossmacher, N. Boucharat, G. Wilde, H. Roesner, and A.V. Shelyakov, Crystallization studies of amorphous melt-spun $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{25}\text{Cu}_{25}$ // *J. Phys. IV France*. – 2003. – V.112. – P.731-734.
67. A.M.Glezer, E.N.Blinova, V.A.Pozdnyakov, and A.V.Shelyakov, Martensite transformation in nanoparticles and nanomaterials // *Journal of Nanoparticle Research*. – 2003. – No.5. – P.551-560.
68. A.V.Shelyakov, S.G.Larin, V.P.Ivanov, and V.V.Sokolovski, Recent progress in the application of SMA thin ribbons for fire/heat sensing // *J. Phys. IV France*. – 2003. – V.112. – P.1169-1172.
69. N.E.Skryabina, L.V.Spivak, D.Fruchart, and A.V.Shelyakov, Effect of Hydrogen on the Properties of Rapidly Quenched TiNi-TiCu Alloys with Shape Memory // *Materials Science*. – 2004. – V.40. – No.6. – P.741-748.
70. Park S., Oh J., Kim Y., Nam T. // *Mater. Sci. Eng. A*. – 2006. – V.438–440. – P. 695.
71. Chang S.H., Wu S.K., Kimura H. // *Intermetallics*. – 2007. – V.15. – P.233.
72. С.И.Кареев, А.М.Глезер, А.В.Шеляков, Термодеформационные параметры быстрозакаленного сплава $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{25}\text{Cu}_{25}$ при циклировании в интервале мартенситного превращения // *ДАН*. – 2007. – Т.413. – №6. – С.758-761.
73. N.E.Skryabina, D.Fruchart, A.V.Shelyakov, Effect of hydrogenation on the martensite transformation in nano-crystalline $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{25}\text{Cu}_{25}$ // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2007. – V.434–435. – P.751–752.
74. N.Resnina, S.Belyaev, A.Shelyakov, Martensitic transformation in amorphous-crystalline Ti-Ni-Cu and Ti-Hf-Ni-Cu thin ribbons // *The European Physical Journal - Special Topics*. – 2008. – V.158. – No.1. – P.21-26.
75. N.E. Skryabina, D. Fruchart, L. Cagnon, V.I. Ladyanov, A.V. Shelyakov, Interaction of hydrogen with amorphous, nanostructured and fine crystalline functional materials // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2009. – V.483. – Is.1-2. – P.507-509.
76. Г.И.Носова, А.В.Шалимова, Р.В.Сундеев, А.М.Глезер, М.Н.Панкова, А.В.Шеляков, Наблюдение аморфно-кристаллических фазовых переходов при мегапластической деформации сплава $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{25}\text{Cu}_{25}$ // *Кристаллография*. – 2009. – Т.54. – №6. С.1111-1118.
77. S.P.Belyaev, V.V.Istomin-Kastrovskiy, V.V.Koledov, D.S.Kuchin, N.N.Resnina, V.G.Shavrov, A.V.Shelyakov and S.E.Ivanov, The structure and functional properties of Ti_{2}NiCu alloy rapidly quenched ribbons with different fractions of crystalline phase // *Physics Procedia*. – 2010. – V.10. – P.39-43.
78. Шеляков А.В., Ситников Н.Н., Глезер А.М., Менушенков А.П. Наноструктурированные сплавы системы TiNi-TiCu с эффектом памяти формы // *Известия РАН. Сер. физич.* – 2010. – Т.74. – №11. – С.1606-1608.

79. A.V. Shelyakov, N.N. Sitnikov, V.V. Koledov, D.S. Kuchin, A.I. Irzhak, and N.Yu. Tabachkova, Melt-spun thin ribbons of shape memory TiNiCu alloy for micromechanical applications // *International Journal of Smart and Nano Materials*. – 2011. – V.2. – Is.2. – P.68-77.
80. A.V. Shelyakov, N.N. Sitnikov, A.P. Menushenkov, V.V. Koledov, and A.I. Irjak, Nanostructured thin ribbons of shape memory TiNiCu alloy // *Thin Solid Films*. – 2011. – V.519. – P.5314-5317.
81. D. Zakharov, G. Lebedev, A. Irzhak, V. Afonina, A. Mashirov, V. Kalashnikov, V. Koledov, A. Shelyakov, D. Podgorny, N. Tabachkova, V. Shavrov, Submicron-sized actuators based on enhanced shape memory composite material fabricated by FIB-CVD // *Smart Mater. Struct.* – 2012. – V.21(5). – P.052001 (8pp.).
82. A.V. Shelyakov, N.N. Sitnikov, A.P. Menushenkov, A.A. Korneev, R.N. Rizakhanov, N.A. Sokolova, Fabrication and characterization of amorphous-crystalline TiNiCu melt-spun ribbons // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2013. – V.577. – P.S251–S254.
83. A. Menushenkov, O. Grishina, A. Shelyakov, A. Yaroslavtsev, Y. Zubavichus, A. Veligzhanin, J. Bednarcik, R. Chernikov, N. Sitnikov. Local atomic and crystal structure rearrangement during the martensitic transformation in Ti₅₀Ni₂₅Cu₂₅ shape memory alloy // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2014. – V.585. – P.428–433.
84. Gunderov, D., Slesarenko, V., Lukyanov, A., Churakova, A., Boltynjuk, E., Pushin, V., Ubyivovk, E., Shelyakov, A., and Valiev, R., Stability of an Amorphous TiCuNi Alloy Subjected to High-Pressure Torsion at Different Temperatures // *Advanced Engineering Materials*. – 2015. – V.17(12) - P.1728-1732.
85. Shelyakov A.V., Sitnikov N.N., Sheyfer D.V., Borodako K.A., Menushenkov A.P., Fominski V.Yu., The formation of the two-way shape memory effect in TiNiCu alloy under laser radiation // *Smart Mater. Struct.* – 2015. – V.24. – P.115031 (7pp).
86. Resnina N., Belyaev S., Shelyakov A., Isothermal B2 - B19' martensitic transformation in Ti₄₀.7Hf_{9.5}Ni_{44.8}Cu₅ shape memory alloy // *Scripta Materialia*. – 2016. – V.112. – P.106–108.
87. S. Belyaev, N. Resnina, V. Rubanik, V. Rubanik jr., A. Shelyakov, V. Niapomniashchaya, E. Ubyivovk, I. Kasatkin, Influence of low-frequency vibrations on the structure of amorphous Ti₄₀.7Hf_{9.5}Ni_{44.8}Cu₅ alloy // *Materials Letters*. – 2017. – V.209. – P.231–234.
88. Ситников Н.Н., Шеляков А.В., Хабибуллина И.А., Сундеев Р.В. Особенности проявления эффекта памяти формы в сплаве Ti₅₀Ni₂₅Cu₂₅, полученном методом быстрой закалки из расплава // *Деформация и разрушение материалов*. - 2017. - №4. - С. 15-21.
89. N. Sitnikov, A. Shelyakov, R. Rizakhanov, N. Mitina, I. Khabibullina, The effect of copper on structure of TiNiCu melt-spun ribbons // *Materials Today: Proceedings*. – 2017. – V.4. – P.4680–4684.

Литература к разделу §1

1. Shelyakov A.V., Matveeva N.M., Larin S.G. Rapidly quenched TiNi-based shape memory alloys // in *Shape Memory Alloys: Fundamentals, Modeling and Industrial Applications*. Eds. F. Trochu and V. Brailovski, Canadian Inst. of Mining, Metallurgy and Petroleum. – 1999. – P.295-303.
2. *Shape Memory Materials* // Edited by K.Otsuka and C.M.Wayman, Cambridge University Press, Cambridge. – 1998. - ISBN 0-521-44487-X. - P.75.
3. W.A. Johnson, R.F. Mehl // *Trans. AIME*. – 1939. - V.135. - P.416.
4. M. Avrami // *Chem. Phys.* – 1939. - V.7. - P.1103-1112.
5. A.N. Kolmogorov // *Izvestiya Akad. Nauk SSSR. Ser. Fiz.* – 1937. - V.3. - P.355.
6. A.D. Rollet, D.J. Srolovitz, R.D. Doherty, M.P. Anderson // *Acta Metall.* – 1989. - V.37. - P.627-639.
7. P. Schlossmacher, N. Boucharat, G. Wilde, H. Roesner, and A.V. Shelyakov // *J. Phys. IV France*. – 2012. – V.112. - P.731-734.
8. H.E. Kissinger // *J. Res. Nat. Bur. Stand.* – 1956. - V.57. - P.217-221.

9. D.V. Louzguine, A. Inoue // J. Mater. Sci. – 2000. - V.35. - P.4159-4164.
10. M. Buchwitz, R. Adlwarth-Dieball, P.L. Ryder // Acta Metall. – 1993. - V.41. - P.1885-1892.
11. J.W. Christian, The Theory of Transformations in Metals and alloys // 2nd edition, Pergamon Press, Oxford, 1975.

Литература к разделу §2

1. P.Schlossmacher, H.Rösner, A.V.Shelyakov, and A.M.Glezer, Amorphous-crystalline microstructures of heat-treated, melt-spun Ti₅₀Ni₂₅Cu₂₅ ribbons // Materials Science Forum. – 2000. – V.327-328. - P.131-134
2. Schlossmacher P., Rösner H., Shelyakov A.V., Gomarasca G., Airoidi G. Microstructure and properties of crystallized melt-spun Ti₅₀Ni₂₅Cu₂₅ ribbons after current-driven thermal cycling // J. Phys. IV France. – 2001. – No.11. - P.333-338.
3. Shelyakov A.V., Sitnikov N.N., Menushenkov A.P., Koledov V.V., Irjak A.I. Nanostructured thin ribbons of shape memory TiNiCu alloy. Thin Solid Films. – 2011. – V.519. - P.5314-5317.
4. Pushin V.G., Kuranova N.N., Pushin A.V. Structure and mechanical properties of shape-memory alloys of the Ti-Ni-Cu system // Metal Science and Heat Treatment. – 2016. - V.57(11). - P.739-745.
5. Н.Н. Ситников, А.В. Шеляков, И.А. Хабибуллина, Н.А. Митина, Н.Н. Реснина, Влияние содержания меди на структуру и фазовые превращения в быстрозакалённых сплавах системы TiNi-TiCu // Перспективные материалы. - 2017. - №10. - С.52-61.
6. Ситников Н.Н., Шеляков А.В., Хабибуллина И.А., Сундеев Р.В. Особенности проявления эффекта памяти формы в сплаве Ti₅₀Ni₂₅Cu₂₅, полученном методом быстрой закалки из расплава // Деформация и разрушение материалов. – 2017. - №4. - С.15-21.
7. Shelyakov A.V., Sitnikov N.N., Menushenkov A.P., Rizakhanov R.N. Forming the two-way shape memory effect in TiNiCu alloy via melt spinning // Bul. of the Russian Acad. of Sci.: Physics. – 2015. - V.79. – No.9. - P.1134-1140.
8. Sitnikov N., Shelyakov A., Rizakhanov R., Mitina N., Khabibullina I. The effect of copper on structure of TiNiCu melt-spun ribbons // Materials Today: Proceedings. – 2017. - V.4. – P.4680–4684.
9. Pushin V.G., Volkova S.B., Matveeva N.M. Structural and phase transformations in quasi-binary TiNi–TiCu alloys rapidly quenched from the melt: III. Mechanisms of crystallization // The Physics of Metals and Metallography. – 1997. - V.83. – No.4. - P.435-443.

Литература к разделу §3

1. Pan G., Balagna C., Martino L., Spriano S. // Journal of Alloys and Compounds. - 2014. - V.589. - P.628–632.
2. Mehrabi K., Bruncko M., Kneissl A.C. // Journal of Alloys and Compounds. - 2012. - V.526. – P.45-53.
3. Kang S., Lim Y., Lee Y. et al. // Scripta Materialia. - 2010. - V.62. - P.71-76.
4. Chang S.H., Wu S.K., Wu L.M. // Intermetallics. - 2010. - V.18. - P.965-969.
5. Kahny H., Huffz M.A., Heuer A.H. // Micromech. Microeng. - 1998. - V.8. - P.213-221.
6. Bellouard Y. // Mater. Sci. Eng. A. - 2008. - V.481-482. - P.582-589.
7. Wilson S.A., Jourdain R.P.J., Zhang Q., et al. // Mater. Sci. Eng. A R. - 2007. - V.56. - P.1-129.
8. Zhang H.J., Qiu C.J. // Mater. Sci. Eng. 2006. V. A 438–440. P. 1106-1109.
9. Kohl M., Shape memory microactuators (microtechnology and MEMS), first ed., Heidelberg: Springer-Verlag Berlin. - 2010.
10. Nespoli A., Besseghini S., Pittaccio S., et al. // Sens. Actuator. - 2010. - V. A158. - P.149-160.
11. Lexcellent C., Leclercq S., Gabry B. and Bourbon G. // Int. J. Plast. - 2000. - V.16. - P.1155-1168.

12. A.V.Shelyakov, Yu.A.Bykovsky, N.M.Matveeva and Yu.K.Kovneristy. // J. de Phys.IV. Coll.C8. – 1995. - V.5. - P.713-716.
13. Otsuka K. and Ren X. Physical // Prog. Mater. Sci. – 2005. – V.50. P.511-678.
14. Fu Q., Luo J.K., Flewitt A.J., et al. // Smart Mater. Struct. - 2007. - V.16. - P.2651-2657.
15. Lagrange T.B., Gotthardt R. // J. Optoelectr. Adv. Mater. - 2003. - V. 5. - No.1. - P.313-318.
16. Freed Y., Aboudi J. // Int. J. Solids Struct. - 2009. - V.46. - P.1634-1647.
17. Irzhak A.V., Kalashnikov V.S., Koledov V.V., et al. // Tech. Phys. Lett. - 2010. - V.36. - P.329-332.
18. Gill J.J., Ho K., Carman G.P. // J. MEMS. - 2002. - V.11. - P.68-77.
19. Shelyakov A.V., Sitnikov N.N., Koledov V.V., et al. // Int. J. of Smart and Nano Materials. - 2011. - V.2(2). - P.68-77.
20. Makino E., Mitsuya T., Shibata T. // Sens. Actuators. - 2001. - V. A88. - P.256-262.
21. Rösner H., Shelyakov A.V., Glezer A.M., et al. // Mater. Sci. Eng. A. - 1999. - V.273-275. - P.733-737.
22. Schlossmacher P., Rösner H., Shelyakov A.V., Glezer A.M. // Materials Science Forum. - 2000. - V.327-328. - P.131-134.
23. Shelyakov A., Sitnikov N., Saakyan S., et al. // Materials Science Forum. - 2013. - V.738-739. - P.352-356.
24. Matveeva N.M., Pushin V.G., Shelyakov A.V., et al. // Fizika Metallov i Metallovedenie. - 1997. - V.83. - No.6. - P.626-632.
25. Shelyakov A.V., Bykovsky Yu.A., Matveeva N.M., Kovneristy Yu.K. // J. de Phys.IV. - 1995. - Coll.C8. - V.5. - P.713-716.
26. Morgiel J., Cesari E., Pons J., et al. // J. Mater. Sci. - 2002. - V.37. - P.5319-5327.
27. Potapov P.L., Kulkova S.E., Shelyakov A.V., et al. // J. Phys. IV France. - 2003. - V.112. - P.727-730.
28. Shelyakov A.V., Sitnikov N.N., Menushenkov A.P., et al. // Thin Solid Films. - 2011. - V.519. - P.5314-5317.
29. Chang S.H., Wu S.K., Kimura H. // Intermetallics. - 2007. - V.15. - P.233.
30. Park S., Oh J., Kim Y., Nam T. // Mater. Sci. Eng. A. - 2006. - V.438-440. - P.695.
31. Shelyakov A.V., Matveeva N.M., Larin S.G., in: F.Trochu, V. Brailovski (Eds.), Shape Memory Alloys: Fundamentals, Modeling and Industrial Applications, Canadian Inst. of Mining, Metallurgy and Petroleum. - 1999. - P.295-303.
32. Ситников Н.Н., Шеляков А.В., Хабибуллина И.А. // Вектор науки ТГУ. - 2017. - №4(42). - С.125-134.

Литература к разделу §4

1. Kahny H., Huffz M.A., Heuer A.H. // Micromech. Microeng. - 1998. - V.8. - P.213-221.
2. Tomozawa M., Miyazaki S. // Journal of Intelligent Material Systems and Structures. – 2006. – V.17. – P.1049.
3. Y. Fu, W. Huang, H. Du // Surface Coatings and Technology. – 2001. – V.145. – P.107.
4. I. Chakraborty, W.C. Tang, D.P. Bame, T.K. Tang, Sens. Actuators A. – 2000. – V.83. – P.188.
5. B. Kim, M.G. Lee, Y.P. Lee, Y. Kim, G. Lee, // Sens. Actuators A. 2006. – V.125. – P.429.
6. J.J. Gill, D.T. Chang, L.A. Momoda, G.P. Carman, // Sens. Actuators A. – 2001. – V.93. – P.148.
7. A. Nespoli, S. Besseghini, S. Pittaccio, E. Villa, S. Viscuso, // Sens. Actuators A. – 2010. – V.56. – P.149.
8. M. Kohl, Shape memory microactuators (microtechnology and MEMS), Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg. - 2010.
9. Y.Q. Fu, J.K. Luo, A.J. Flewitt, W.M. Huangetal. // Int. J. Computational Materials Science and Surface Engineering. – 2009. – V.2. – P.208-226.
10. Q. Pan, C. Cho // Sensors. – 2007. – V.7. – P.1887.

11. P.M. Chan, C.Y. Chung, K.C. Ng // Journal of Alloy and Compounds. – 2008. – V.449. – P.148.
12. Y. Bellouard // Mater. Sci. Eng. A. – 2008. – V.481-482. – P.582.
13. T. Mineta, K. Kasai, Y. Sasaki, E. Makino, T. Kawashima, T. Shibata // Microelectronic Engineering. – 2009. – V.86. – P.1274.
14. H.J. Zhang, C.J. Qiu // Mater. Sci. Eng. A. – 2006. – V.438–440. – P.1106.
15. H. Zhao, M. Chang, X. Liu, J.L. Gabayno, H.T. Chen, // J. Micromech. Microeng. – 2014. – V.24. – P.095012.
16. K.J. Briston, A.G. Cullis, B.J. Inkson, // J. Micromech. Microeng. – 2010. – V.20. – P.015028.
17. J. Chang, B.-K. Min, J. Kim, S.-J. Lee, L. Lin, // Smart Mater. Struct. – 2009. – V.18. – P.065017.
18. W.M. Huang, J.P. Tan, X.Y. Gao, J.H. Yeo, // J. Microlithogr. Microfabr. Microsyst. – 2003. – V.2. – P.185.
19. Shelyakov A., Rozhkov D., Sitnikov N., Menushenkov A. et al. // Materials Today: Proceedings. – 2017. – V.4. – P.4870–4874.

Глава III

Литература к §1

1. Ооцука, К. Сплавы с эффектом памяти формы / К.Ооцука, К.Симидзу, Ю. Судзуки - Пер. с японск. М.: Металлургия, 1990.- 260 с.
2. Андреев В.А., Бондарев А.Б. // Науч. тр. XXXVIII Междунар. семинара “Актуальные проблемы прочности” им. В.А. Лихачева. Санкт-Петербург, 24-27 сентября 2001 г. С. 21-22. “Производственно-технологический цикл по изготовлению полуфабрикатов из никелида титана и некоторые аспекты их применения в медицине”
3. Андреев В.А., Хусаинов М.А., Бондарев А.Б. Технологические особенности получения проволоки из сплавов TiNi с эффектом памяти формы // Производство проката. 2008. №9. С.37-42.
4. Методическое пособие к лабораторной работе “Вакуумная техника”.
5. Е. Н. Каблов. “Литые лопатки газотурбинных двигателей”, М.: “МИСиС”, 2001 - 632 с..
6. [Электронный ресурс]. Графит для изготовления фасонных изделий и заготовок. URL: <http://www.graphitel.ru/index.php?id=363>. ПАО “Московский Электродный завод”.
7. Техническая рекомендация по обточке слитка и отбору образцов. Андреев В.А. 2003 г.
8. Техническая рекомендация по режиму плавки NiTi (вес шихты 30 кг). Андреев В.А. 2003 г.
9. Бондарев А.Б., Андреев В.А. // Сб. научных трудов “Современные проблемы литейного производства”. Москва 2002 г. С. 123-126. “Влияние отдельных примесей на свойства сверхупругой проволоки из сплава с памятью формы на основе никелида титана”.
10. ТУ 1-809-394-84 “Сплавы на основе никелида титана марок ТН1, ТН1К, ТНМЗ”.
11. ASTM F2063-00 Standart Specifikation for Wrought Nickel-Titanium Shape Memory Alloys for Medical Devices and Surgical Implants.
12. Патент на изобретение № 2162900 от 20.07.2000г. “Способ получения прутков и способ получения проволоки из сплавов системы никель-титан с эффектом памяти формы и способ получения этих сплавов” Андреев В.А., Бондарев А.Б., Писарева Е.А., Шупик А.В.
13. Сверхэластичные сплавы с эффектом памяти формы в науке, технике и медицине: справочно-библиографическое издание / С.А. Муслев, В.А. Андреев, А.Б. Бондарев, П.Ю. Сухочев – М.: Издательский дом “Фолиум”, 2010 – 448 с.
14. Yu. Khmelevskaya, R. D. Karelin, S. D. Prokoshkin, V. A. Andreev, V. S. Yusupov, M. M. Perkas, V. V. Prosvirnin, A. N. Shelest, and V. S. Komarov / Effect of the Quasi-Continuous Equal-Channel Angular Pressing on the Structure and Functional Properties of Ti–Ni-Based

Shape-Memory Alloys // Physics of Metals and Metallography, 2017, Vol. 118, No. 3, pp. 279–287.

15. Инновационные металлические материалы. Монография под ред. В.М. Колокольцева. Магнитогорск: Изд. Магнитогорского техн. ун-та им. Г.И. Носова, 2016, 371 с.
16. Андреев В.А., Юсупов В.С., Перкас М.М.// Актуальные проблемы прочности: Монография в 2-х т. Т.1/А.В. Алифанов [и др]; под ред. В.В. Рубаника. – Витебск: УО “ВГТУ”, 2018 – 409 с. Глава 11, с. 192-209 / Вакуумно-индукционная выплавка цилиндрических заготовок диаметром 90-120 мм из сплавов с памятью формы на основе никелида титана для последующей поперечновинтовой прокатки.

Литература к §2

1. Ооцука, К. Сплавы с эффектом памяти формы / К.Ооцука, К.Симидзу, Ю. Судзуки - Пер. с японск. М.: Металлургия, 1990.- 260 с.
2. Андреев В.А. Актуальные вопросы производства полуфабрикатов (прутков, проволоки) из литого никелида титана для медицины / В.А.Андреев // Актуальные вопросы имплантологии и остеосинтеза: Сб. науч. трудов. Новокузнецк–Санкт-Петербург 2001.- С.27-28.
3. Радюченко Ю.С. Ротационное обжатие / Ю.С. Радюченко Москва, 1972. – С. 5-15.
4. Способ получения прутков и способ получения проволоки из сплавов системы никель-титан с эффектом памяти формы и способ получения этих сплавов. Патент № 2162900 от 20.07.2000 / Андреев В.А. и др. Оpubл. 10.02.2001. Бюл. №4.
5. Способ получения прутков и способ получения тонкой проволоки из сплава системы никель-титан с эффектом памяти формы Патент на изобретение № 2536614 от 09.04.2013 / Андреев В.А.. Оpubл. 27.12.2014. Бюл. №36.
6. Андреев В.А. Технологические особенности получения проволоки из сплавов TiNi с эффектом памяти формы / В.А.Андреев, М.А.Хусаинов, А.Б.Бондарев // - Производство проката.- 2008. №9.-С.37-42.
7. Андреев В.А., Юсупов В.С., Перкас М.М., Якушевич Н.В. // Перспективные материалы и технологии: МОНОГРАФИЯ. в 2-х т. Т.1/В.А. Андреев [и др]; под ред. В.В. Клубовича. – Витебск: УО “ВГТУ”, 2017 - 467 с., Глава 4, с. 61-69 / Горячая ротационная ковка прутков диаметром 2-20 мм из сплавов с памятью формы на основе никелида титана.

Литература к §3

1. Андреев В.А., Юсупов В.С., Перкас М.М., Якушевич Н.В. // Перспективные материалы и технологии: МОНОГРАФИЯ. в 2-х т. Т.1/В.А. Андреев [и др]; под ред. В.В. Клубовича. – Витебск: УО “ВГТУ”, 2017 - 467 с. Глава 4, с. 61-69 // Горячая ротационная ковка прутков диаметром 2-20 мм из сплавов с памятью формы на основе никелида титана.
2. Андреев В.А. Актуальные вопросы производства полуфабрикатов (прутков, проволоки) из литого никелида титана для медицины // Актуальные вопросы имплантологии и остеосинтеза: Сб. науч. трудов. Новокузнецк – Санкт-Петербург 2001 г. С.27-28.
3. Патент на изобретение № 2536614 от 09.04.2013 / Андреев В.А. Способ получения прутков и способ получения тонкой проволоки из сплава системы никель-титан с эффектом памяти формы. Оpubл. 27.12.2014. Бюл. № 36.
4. S. Prokoshkin, I. Khmelevskaya, V. Andreev, R. Karelin, V. Komarov and A. Kazakbiev // Manufacturing of Long-Length Rods of Ultrafine-Grained Ti-Ni Shape Memory Alloys //ISSN: 1662-9752, Materials Science Forum// doi:10.4028/www.scientific.net/MSF.918.71/ Vol. 918, pp 71-76/ © 2018 Trans Tech Publications, Switzerland/Online: 2018-03-20.
5. Коротичский А.В. Экспресс-оценка параметров формовосстановления сплавов с памятью формы после наведённой деформации изгибом. Сборник трудов V Евразийской научно-технической конференции “Прочность неоднородных структур”. ПРОСТ 2010. М: МИ-СиС. 2010. – С. 182.
6. ТУ 18.4270 – 001 – 16980791 – 2013 “Проволока и прутки из сплавов с памятью формы марки ТН-1”.

ОГЛАВЛЕНИЕ

ПРЕДИСЛОВИЕ.....	4
ПРЕДИСЛОВИЕ АВТОРА.....	6
ГЛАВА I. ПРЕДМАРТЕНСИТНЫЕ СОСТОЯНИЯ, УПРУГИЕ СВОЙСТВА, ПРИМЕНЕНИЕ СВЕРХЭЛАСТИЧНЫХ СПЛАВОВ С ПАМЯТЬЮ ФОРМЫ.	14
Введение	14
§1. Мартенситные превращения в B2 соединениях на основе титана, упругие свойства монокристаллов TiNi-TiFe накануне мартенситных превращений и предпереходные изменения структуры	31
§2. Упругая анизотропия сплавов $Ti_{50}Ni_{50-x}Fe_x$ (упругие модули и коэффициент Пуассона)	55
§3. Упругие постоянные третьего порядка TiNi-2%Fe	73
§4. Упругие постоянные и предмартенситная неустойчивость ОЦК (B2)-решетки ..	79
§5. Модуль Юнга и нанотвердость монокристаллов $Ti_{0,5}Ni_{0,5-x}Fe_x$	92
§6. Особенности измерения внутреннего трения, упругих модулей и постоянных монокристаллов накануне фазовых переходов.....	101
§7. Математическая модель малоинвазивных внутрипросветных вмешательств на полых органах с применением биосовместимых сверхэластичных материалов с памятью формы на основе TiNi с особыми упругими свойствами	108
§8. Биомеханическая совместимость сверхэластичных материалов с памятью формы и биологических тканей	116
§9. Биохимические свойства никелида титана (нитинола), токсичность, канцерогенность и аллергенность	121
§10. Научная электронная библиотека eSM@ “Применение сверхэластичных сплавов с памятью формы в науке, технике и медицине”	137
§11. Элинварные сплавы на основе тройных B2 соединений титана – прецизионные сплавы с заданными упругими свойствами	147
§12. Силовые постоянные межатомного взаимодействия в TiNi и TiNiFe.....	150
ГЛАВА II. ОСОБЕННОСТИ МАРТЕНСИТНЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ И ЭФФЕКТОВ ПАМЯТИ ФОРМЫ В БЫСТРОЗАКАЛЕННЫХ СПЛАВАХ КВАЗИБИНАРНОЙ СИСТЕМЫ TiNi-TiCu.....	152
Введение	152
§1. Структура, характер мартенситных превращений и свойства эффекта памяти формы в быстро закаленных сплавах системы TiNi-TiCu.....	152
§2. Быстро закаленные сплавы системы TiNi-TiCu с высоким содержанием меди ..	161

§3. Аморфно-кристаллические быстрозакаленные сплавы системы TiNi-TiCu с обратимым ЭПФ	169
§4. Применение быстрозакаленных сплавов системы TiNi-TiCu для создания микромеханических устройств.....	177
ГЛАВА III. ПРОИЗВОДСТВО СПЛАВОВ С ПАМЯТЬЮ ФОРМЫ НА ОСНОВЕ НИКЕЛИДА ТИТАНА В РОССИИ	181
§1. Вакуумно-индукционная выплавка цилиндрических литых заготовок диаметром 90-120 мм из сплавов с памятью формы на основе никелида титана	181
§2. Горячая ротационная ковка прутков диаметром 2-20 мм из сплавов с памятью формы на основе никелида титана.....	201
§3. Технологические особенности получения проволоки диаметром 0,5 – 2,8 мм из сплавов с памятью формы на основе никелида титана методом горячего и тёплого волочения.....	214
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	230
ОГЛАВЛЕНИЕ	253