

На правах рукописи



ГУСЕВ Дмитрий Евгеньевич

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРИНЦИПЫ УПРАВЛЕНИЯ СТРУКТУРОЙ
И СВОЙСТВАМИ СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ НИКЕЛИДА ТИТАНА ДЛЯ
ОБЕСПЕЧЕНИЯ РЕГЛАМЕНТИРОВАННЫХ ХАРАКТЕРИСТИК
РАБОТОСПОСОБНОСТИ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ КОНСТРУКЦИЙ**

Специальность

05.16.01 – Металловедение и термическая обработка металлов и сплавов

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание учёной степени
доктора технических наук

Москва – 2019

Работа выполнена на кафедре «Материаловедение и технология обработки материалов» федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московский авиационный институт (национальный исследовательский университет)»

Научный консультант: – доктор технических наук, профессор
Коллеров Михаил Юрьевич

Официальные оппоненты: **Прокошкин Сергей Дмитриевич**,
доктор физ.-мат. наук, профессор, ФГАОУ ВО
«Национальный исследовательский технологический
университет «МИСиС», главный научный сотрудник

Маркова Галина Викторовна,
доктор технических наук, профессор, ФГБОУ ВО
"Тульский государственный университет", заведующая
кафедрой

Овчинников Виктор Васильевич,
доктор технических наук, профессор, АО "Российская
самолетостроительная корпорация "МиГ", начальник
лаборатории

Ведущая организация: ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет
имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»

Защита диссертации состоится 24 октября 2019 г в 13⁰⁰ на заседании диссертационного совета Д 212.125.15 в ФГБОУ ВО «Московский авиационный институт (национальный исследовательский университет)» (МАИ) по адресу: 121552 г. Москва, ул. Оршанская, д. 3, ауд. 307Б. Отзывы на автореферат в двух экземплярах, заверенные печатью организации, просим направлять по адресу: 125993, г. Москва, Волоколамское шоссе, д. 4, А-80, ГСП-3, МАИ, ученому секретарю диссертационного совета Скворцовой С.В. и по электронной почте skvorcovasv@mai.ru

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Университета и на сайте https://mai.ru/upload/iblock/dcb/Dissertatsiya_Gusev.pdf

Автореферат разослан « ____ » _____ 2019 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета



Скворцова С.В.

Общая характеристика работы

Актуальность проблемы. Формирование опережающего научно-технического задела в области современного материаловедения может обеспечить технологический прогресс в таких отраслях промышленности, как авиастроение, судостроение, приборостроение, в автомобильной и медицинской промышленности и др. В этой связи материалы с эффектом запоминания формы (ЭЗФ), находящиеся в ряду наиболее перспективных функциональных материалов, определены в качестве одного из приоритетных стратегических направлений развития материалов и технологий в России¹.

Исследования функциональных металлических материалов с памятью формы начались с середины двадцатого столетия. Прорывом в этой области явилось открытие в 1962 году сплава на основе интерметаллидного соединения TiNi. В последующие десятилетия сплавы на основе никелида титана стали наиболее известным материалом с памятью формы и сверхупругостью (СУ) из-за их высокого комплекса термомеханических и коррозионных свойств. Анализ публикаций по материалам с памятью формы, в том числе сплавам на основе никелида титана, показывает, что и в России, и за рубежом исследования ведутся в трех основных направлениях: 1) термодинамика и кристаллография мартенситных превращений, а также связанных с ними термомеханических эффектов (в том числе математическое моделирование); 2) возможности практического применения сплавов с памятью в различных отраслях техники; 3) влияние методов получения и технологии обработки материала на его структуру и свойства. При этом количество публикаций, посвященных последней проблеме, значительно меньше, чем по первым двум, а результаты, изложенные в этих публикациях, зачастую носят противоречивый характер, не позволяющий сформировать целостный подход к методам управления структурой и свойствами материала. В результате к настоящему времени в мире имеется порядка нескольких сотен тысяч запатентованных разработок конструкций из материалов с памятью формы, несколько тысяч опытных единичных образцов изделий и всего лишь несколько сотен серийно производимых функциональных

¹ Каблов Е.Н. Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года // Авиационные материалы и технологии. 2012. - №5. - С. 7-17.

изделий. Причем подавляющее количество таких изделий связано с их применением в медицине в качестве инструмента и имплантируемых конструкций.

Главной причиной, сдерживающей широкое применение сплавов на основе никелида титана, является сложность обеспечения заданных характеристик работоспособности изделий при их серийном производстве. С одной стороны, пути решения этой проблемы очевидны: для обеспечения требуемого комплекса термомеханических свойств изделия необходимо разработать последовательность технологических рекомендаций по выбору нужного состава сплава, метода получения слитка, метода переработки слитка в полуфабрикат и, наконец, технологии изготовления конечного изделия. С другой стороны, практический опыт производства изделий из никелида титана показывает, что на сегодняшний день многие причины, приводящие к нежелательному изменению термомеханических характеристик заготовок изделий в процессе их обработки, до конца не изучены. Как правило, эти «скрытые» причины связаны с «предысторией» технологии получения и обработки материала. Поэтому некоторые отклонения в этой технологии могут приводить к снижению или даже полной потере эффективности уже отработанных методов получения заданных характеристик изделий. Это вынуждает рассматривать и постоянно корректировать всю технологическую цепочку производства изделий от получения слитка до проектирования и изготовления конечного изделия.

При решении этой задачи следует учитывать, что свойства эффекта памяти формы сплавов определяются особенностями реализации механизмов формоизменения материала при деформации и нагреве, которые в свою очередь зависят от химического и фазового состава сплава, его структурного состояния. Для сплавов на основе никелида титана фазово-структурное состояние формируется на всех этапах производства: от металлургической стадии получения полуфабриката до обработки готового изделия. Поэтому обеспечение требуемого уровня характеристик работоспособности изделия определяет необходимость целенаправленного выбора состава и качества шихты, технологии выплавки слитка и его переработки в полуфабрикат, методов придания формы изделия и его обработки.

Таким образом, исследование закономерностей влияния фазового состава и структуры на механизмы формоизменения и функциональные свойства ЭЗФ сплавов на основе никелида титана с целью разработки научно-обоснованных принципов и методов управления характеристиками работоспособности готовых изделий, в первую очередь медицинских имплантатов, является актуальной научной проблемой современного материаловедения, имеющей важное практическое значение.

Результаты диссертационной работы получены при выполнении проекта по теме «Влияние химического состава и структуры на механизмы формоизменения сплавов на основе никелида титана при деформации и термическом воздействии» (государственное задание № 11.7449.2017/БЧ от 13 марта 2017г.).

Цель работы: Установление закономерностей влияния химического состава и технологий обработки на фазовый состав, структуру, механизмы формоизменения, термомеханические и усталостные свойства сплавов на основе никелида титана и разработка на этой основе технологических методов обеспечения заданных характеристик работоспособности изделий с ЭЗФ.

Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие задачи:

1. Установить влияние качества шихтовых материалов, методов получения слитка и технологии его переработки в полуфабрикат на фазовый состав, структуру и температурные характеристики ЭЗФ двойных сплавов на основе никелида титана.

2. Установить закономерности изменения фазового состава, структуры и термомеханических свойств в результате термической обработки полуфабрикатов из сплавов на основе никелида титана.

3. Разработать методики определения деформационно-силовых и усталостных характеристик материала, связанных с особенностями механизмов формоизменения, и установить закономерности изменения этих характеристик в зависимости от структуры и условий испытаний сплавов на основе никелида титана.

4. Разработать методики измерений характеристик работоспособности и прогноза надежности имплантируемых медицинских изделий с ЭЗФ, а также установить связь деформационно-силовых характеристик работоспособности и

надежности изделий с термомеханическими свойствами сплавов на основе никелида титана.

5. Разработать научно-обоснованные принципы управления термомеханическими свойствами сплавов на основе никелида титана и характеристиками работоспособности готовых изделий, путем целенаправленного изменения их структуры технологическими методами на всех стадиях получения полуфабрикатов и изделий.

6. Разработать практические рекомендации по выбору химического состава сплава, методов получения и обработки полуфабрикатов, а также технологии изготовления и термической обработки имплантируемых медицинских изделий с ЭЗФ с регламентированными характеристиками работоспособности и надежности.

Научная новизна

1. Показано, что соотношение титана и никеля в В2-фазе двойных промышленных сплавов на основе никелида титана в закаленном состоянии, а, соответственно, и минимальный уровень температур восстановления формы при реализации ЭЗФ зависят не только от химического состава сплава, но и от объемной доли соединений типа $Ti_2Ni / Ti_4Ni_2(O, N)$, определяемой содержанием примесей в слитке, методом его выплавки и режимами термомеханической обработки при получении полуфабрикатов и изделий. Предложен метод оценки содержания никеля в В2-фазе закаленных промышленных двойных сплавов на основе никелида титана, учитывающий присутствие богатых титаном фаз типа $Ti_2Ni / Ti_4Ni_2(O, N)$. Получены уравнения регрессии с коэффициентом аппроксимации выше 0,95, связывающие температуры восстановления формы с содержанием никеля в В2-фазе в закаленном состоянии, зависящем от химического состава сплава и объемной доли соединений типа $Ti_2Ni / Ti_4Ni_2(O, N)$.

2. Введены понятия о первой ($x_{кр1}$) и второй ($x_{кр2}$) критических концентрациях никеля в В2-фазе, определяющих возможность и эффективность управления структурой и свойствами сплавов термической обработкой. Показано, что в сплавах с содержанием никеля в В2-фазе менее $x_{кр1}$ (56,8 масс. % / 51,7 ат. % Ni) выделения богатых никелем интерметаллидов при последующей термообработке и, соответственно, изменения температур восстановления формы не происходит. В сплавах с более высоким содержанием никеля в В2-фазе возможно

образование богатых никелем интерметаллидов, причем при его концентрации свыше $x_{кр2}$ (58,0 масс. % / 52,9 ат.% Ni) эти интерметаллиды могут иметь бимодальную структуру, образующуюся в результате ступенчатого старения в интервале температур 450 – 550 °С.

3. Введено понятие критического напряжения $\sigma_{кр}^{0,2}$ ($\tau_{кр}^{0,3}$), которое является характеристикой перехода от мартенситного механизма формоизменения к механизму скольжения дислокаций и определяет накопление необратимой деформации в материале с ЭЗФ. Критическое напряжение $\sigma_{кр}^{0,2}$ ($\tau_{кр}^{0,3}$) в совокупности с соответствующей критической деформацией $\varepsilon_{кр}^{0,2}$ ($\gamma_{кр}^{0,3}$) позволяет установить предельные деформационные и силовые характеристики материалов с ЭЗФ, реализующиеся в определенном сплаве в конкретном структурном состоянии. Установлены закономерности влияния схемы и температуры испытаний, состава и структуры сплавов на основе никелида титана на критические напряжения и деформации материала.

4. Установлено влияние зернограничного, твердорастворного, деформационного и дисперсионного механизмов упрочнения сплава на критические напряжения $\sigma_{кр}^{0,2}$ ($\tau_{кр}^{0,3}$) и деформации $\varepsilon_{кр}^{0,2}$ ($\gamma_{кр}^{0,3}$) материала при реализации ЭЗФ. Максимальное повышение величины $\tau_{кр}^{0,3}$ (на 140÷160 МПа) дает деформационное упрочнение. При совместном действии нескольких механизмов наблюдаемый эффект упрочнения меньше, чем простая сумма упрочняющих эффектов отдельных механизмов. Показано, что в сплавах с концентрацией никеля в закаленной В2-фазе больше второй критической ($x_{кр2}$) наиболее высокий уровень деформационно-силовых характеристик ЭЗФ и СУ достигается в сплавах с бимодальной структурой фазы Ti_3Ni_4 .

5. Показано, что величина критической деформации $\varepsilon_{кр}^{0,2}$ ($\gamma_{кр}^{0,3}$) увеличивается с разностью критического $\sigma_{кр}^{0,2}$ ($\tau_{кр}^{0,3}$) и фазового σ_m (τ_m) напряжений и снижается с увеличением коэффициента сопротивления деформации при развитии мартенситного превращения (D). При упрочнении материала по одному из механизмов (твердорастворному, дисперсионному, деформационному и зернограничному) наблюдается повышение как $\sigma_{кр}^{0,2}$ ($\tau_{кр}^{0,3}$) так и D .

6. Установлено, что уровень реактивных напряжений (σ_r), развиваемых материалом в условиях противодействия восстановлению формы при нагреве до заданной температуры $T > A_K$, связан с диаграммой деформации материала в сверхупругом состоянии, построенной при той же температуре испытаний T , и зависит от метода определения этой величины.

7. Установлено, что циклическая долговечность конструкций из сплавов на основе никелида титана зависит от преобладающих механизмов формоизменения материала, реализуемых при заданной амплитуде деформаций и зависящих от соотношения напряжений мартенситного превращения и критических напряжений, вызывающих скольжение. Предложена степенная функция, определяющая зависимость долговечности от амплитуды деформации при жестком циклическом нагружении; определены физическое содержание и численные значения ее параметров, и их зависимость от структуры и механизмов формоизменения.

8. Предложены научно-обоснованные принципы выбора состава и метода выплавки слитков из сплавов на основе никелида титана, технологии их переработки в полуфабрикаты и изделия для обеспечения требуемого уровня характеристик работоспособности и надежности различных типов конструкций, реализующих ЭЗФ и СУ. Разработана классификация характеристик работоспособности функциональных конструкций с памятью формы, основанная на закономерностях смены механизмов формоизменения материала в результате изменения температурно-силовых условий нагружения. Установлена взаимосвязь между этими характеристиками и функциональными свойствами (температурными, деформационными и силовыми) ЭЗФ сплавов на основе никелида титана.

Теоретическая и практическая значимость

1. Разработан научно-обоснованный алгоритм проектирования технологической схемы получения сплавов на основе никелида титана и переработки их в полуфабрикаты и изделия в зависимости от назначения функциональных конструкций, условий их эксплуатации и требований к комплексу свойств. Алгоритм включает выбор состава сплава с учетом используемых шихтовых материалов и метода выплавки, последовательности и условий переработки слитка в полуфабрикаты и изделия и их термической обработки, а также математические модели, позволяющие определять:

- концентрацию никеля в В2-матрице закаленного сплава и соответствующие этой концентрации температуры восстановления формы;

- объемную долю фазы Ti_3Ni_4 , выделяющейся при старении после высокотемпературной закалки, используя температуры восстановления формы после старения и концентрацию никеля в закаленной В2-матрице.

2. Определены требования к химическому составу, структуре и термомеханическим свойствам двойных промышленных сплавов на основе никелида титана для производства медицинских имплантатов в зависимости от их назначения. Разработаны и внедрены в АО «КИМПФ» технологии придания заданной формы и управления характеристиками работоспособности методами термической обработки при серийном производстве имплантируемых медицинских изделий из сплавов на основе никелида титана в зависимости от назначения и условий эксплуатации изделий.

3. Разработана методика определения критических деформаций и напряжений сплавов с ЭЗФ, при достижении которых в материале интенсивно развиваются процессы скольжения, а мартенситный механизм формоизменения материала сменяется смешанным механизмом (мартенситное превращение + скольжение). Методика основана на повторяемых последовательных нагружении, разгрузении и нагреве образцов выше температуры A_k с постепенно увеличивающейся максимальной деформацией до появления значимой величины невосстановленной деформации (0,2 % при растяжении, сжатии и изгибе и 0,3 % при кручении).

4. Разработаны классификация и методика определения характеристик работоспособности имплантатов из сплавов на основе никелида титана для остеосинтеза и протезирования связочно-хрящевых структур. Даны практические рекомендации по проведению технических и приемо-сдаточных испытаний имплантатов из сплавов на основе никелида титана для остеосинтеза и протезирования связочно-хрящевых структур, внедренные в виде нормативных технологических документов в производство АО «КИМПФ». Полученные в работе результаты были использованы при разработке новых конструкций и создании методик технических испытаний имплантатов, прошедших процедуры государственной регистрации.

5. Предложена методика прогнозирования надежности медицинских изделий по их деформационной долговечности, включающая анализ результатов клинических исследований по функциональным рентгеновским снимкам, математическое моделирование деформаций в изделии при функциональной подвижности и расчет деформационной циклической долговечности по модифицированному уравнению Коффина-Мэнсона. Разработана методика экспериментального определения деформационной циклической долговечности основных типов имплантируемых изделий из сплавов на основе никелида титана.

6. Полученные научные и практические результаты вошли в специальные курсы кафедры «Материаловедение и технологии обработки материалов» Московского авиационного института (национального исследовательского университета) по направлениям подготовки 12.03.04 «Биотехнические системы и технологии» и 22.04.01 «Материаловедение и технологии материалов».

Методология и методы испытания

При исследовании химического и фазового состава и структуры сплавов на основе никелида титана были использованы современные аналитические методы химического контроля: микрорентгеноспектральный анализ, спектральный атомно-эмиссионный с индуктивно связанной плазмой, дифференциальный фотометрический и атомно-абсорбционный методы, метод плавления в потоке газов-носителей и метод вакуум-нагрева; а также современные методы исследования материалов: дифференциальная сканирующая калориметрия, металлографические методы, методы рентгеноструктурного анализа, методы растровой и просвечивающей электронной микроскопии.

Методологической основой исследования термомеханических свойств функциональных материалов послужили работы ведущих российских и зарубежных ученых, работающих в данной области материаловедения, а также стандарты ASTM серии F. Для измерения функциональных свойств материалов с памятью формы и характеристик работоспособности функциональных конструкций было использовано оборудование для механических испытаний, соответствующее требованиям стандартов РФ, а также специальные испытательные устройства и приспособления, разработанные и изготовленные при непосредственном участии автора диссертации.

Степень достоверности результатов

Все экспериментальные результаты были получены с использованием поверенных средств измерения и оборудования, соответствующих требованиям ГОСТ. При проведении математической обработки результатов испытаний, теоретических расчетов и компьютерного моделирования было использовано лицензионное программное обеспечение. Достоверность полученных результатов подтверждается хорошим совпадением экспериментальных данных и теоретических расчетов, использованием методов математической статистики при обработке результатов.

Апробация результатов

Материалы работы доложены на 20 научно-технических конференциях и семинарах, в том числе на: 9-й Международной конференции «Титан-99» (Санкт-Петербург 1999), II-ой Евразийской научно-практической конференции «ПРОСТ 2004» (Москва 2004), всероссийских научно-технических конференциях "Новые материалы и технологии. НМТ" (2004, 2006, 2010), международных конференциях «Титан в СНГ» (Киев 2005, Киев 2007, Санкт-Петербург 2008, Одесса 2009, Екатеринбург 2010, Львов 2011, Казань 2012, Санкт-Петербург 2016, Минск 2018, Сочи 2019), 48-й Международной конференции «Актуальные проблемы прочности» (Тольятти, 2009), Седьмом международном аэрокосмическом конгрессе IAC'12 (Москва, 2012), Международной научной конференции «Сплавы с эффектом памяти формы: свойства, технологии, перспективы» (Витебск, 2014), Шестой международной конференции «Кристаллофизика и деформационное поведение перспективных материалов» (Москва, 2015) и др.

Основные положения диссертации, выносимые на защиту:

1. Влияние концентрации примесей кислорода и азота и связанной с ними объемной доли фаз типа Ti_2Ni / $Ti_4Ni_2(O, N)$, определяемой чистотой шихтовых материалов и методом выплавки слитка, на комплекс термомеханических свойств двойных промышленных сплавов на основе никелида титана. Понятия о первой и второй критических концентрациях никеля в В2-фазе после закалки от температур выше 700 °С, определяющих возможность управления структурой сплавов и составом В2-фазы за счет выделения богатых никелем фаз типа Ti_xNi_y при термической обработке (старении).

2. Понятия о критических напряжениях и деформациях ($\sigma_{кр}^{0,2}$ и $\varepsilon_{кр}^{0,2}$ при растяжении, сжатии и изгибе и $\tau_{кр}^{0,3}$ и $\gamma_{кр}^{0,3}$ при кручении, соответственно), при превышении которых в материале развивается скольжение дислокаций, которые позволяют оценивать термомеханические свойства материала на стадии получения и обработки полуфабрикатов, а также прогнозировать характеристики работоспособности функциональных конструкций. Новые экспериментальные методики измерения критических деформаций $\varepsilon_{кр}^{0,2}$ ($\gamma_{кр}^{0,3}$) и напряжений $\sigma_{кр}^{0,2}$ ($\tau_{кр}^{0,3}$), определяющие предельно-допустимые условия работы материалов с ЭЗФ и СУ.

3. Новая концепция оценки работоспособности материалов с ЭЗФ и СУ, основанная на определении температурных зависимостей критической деформации $\varepsilon_{кр}^{0,2}$ ($\gamma_{кр}^{0,3}$) и критических напряжений $\sigma_{кр}^{0,2}$ ($\tau_{кр}^{0,3}$). Связь максимально возможных величин реактивных напряжений и удельной работы восстановления формы материалов с ЭЗФ, а также их циклической деформационной долговечности с критическими напряжениями $\sigma_{кр}^{0,2}$ ($\tau_{кр}^{0,3}$) и деформациями $\varepsilon_{кр}^{0,2}$ ($\gamma_{кр}^{0,3}$).

4. Новая математическая модель, описывающая циклическую долговечность материала при малоцикловых испытаниях с жестким циклом нагружения и основанная на преобразовании уравнения Коффина – Мэнсона с использованием критической деформации $\varepsilon_{кр}^{0,2}$ и эмпирического коэффициента, определяемого структурой и преобладающими при нагружении механизмами формоизменения материала.

5. Алгоритм построения технологической схемы получения функциональных изделий из сплавов на основе никелида титана, в том числе медицинских имплантируемых изделий, обеспечивающий им регламентированную структуру и заданный уровень характеристик работоспособности и включающий в себя выбор химического состава сплава, метода выплавки слитков, технологии обработки полуфабрикатов и заготовок изделий.

Публикации и личное участие автора. Настоящая работа является итогом исследований автора по фундаментальным и технологическим проблемам управления структурой и термомеханическими характеристиками работоспособности функциональных изделий из сплавов на основе никелида титана. Основные результаты диссертации отражены в 72 работах, в том числе в 33 статьях,

опубликованных в рецензируемых научных журналах из перечня ВАК РФ. Список основных публикаций приведён в конце автореферата.

Представленные в диссертации результаты получены при непосредственном участии автора. Вклад автора в публикации, выполненные в соавторстве, состоял в проведении экспериментов, анализе экспериментального и теоретического материала, выполнении расчетов, изложении и обобщении полученных результатов и формулировке выводов.

Структура и объем работы. Диссертационная работа состоит из введения, пяти глав, выводов по работе, библиографического списка из 227 наименований и приложений. Работа изложена на 374 страницах машинописного текста, содержит 120 рисунков и 43 таблицы.

Основное содержание работы

Во **введении** обоснована актуальность работы.

Глава 1. Влияние методов получения слитков на структуру и свойства сплавов на основе никелида титана

Исследована структура слитков с содержанием от 54,5 до 57,0 масс. % Ni, полученных методом вакуумного-дугового переплава с нерасходуемым электродом (ВДПНЭ), массой 0,2 ÷ 5 кг. Использование в качестве шихты электролитического никеля Н-0 и йодидного титана ТИ-1 позволяет получить сплавы с относительно низким содержанием примесей (масс. %): 0,03÷0,07 % О, 0,01÷0,02 % N, 0,006÷0,008 % С и 0,002÷0,004 % Н. После шестикратного переплава и последующего гомогенизирующего отжига при 1000 °С (10 ч.) структура слитков (рис. 1) состоит из В2(В19')-матрицы, содержащей частицы фаз Ti₂Ni / Ti₄Ni₂O и Ti₃Ni₄, объемная доля которых зависит от химического состава сплавов.

Присутствие кислорода, содержание которого зависит как от метода выплавки слитка, так и от типа используемого шихтового материала, провоцирует образование соединения Ti₂Ni / Ti₄Ni₂O (рис. 2). В слитках, полученных методом ВДПНЭ, при использовании йодидного титана содержится 0,06÷0,07 масс. % О, а объемная доля частиц Ti₂Ni / Ti₄Ni₂O (α) составляет 4 ÷ 6 %. Переход на губчатый титан увеличивает концентрацию кислорода (x_О) до 0,09÷0,10 масс. %, а α = 9÷10%. В слитке, полученном из лома изделий из сплава ТН1, x_О = 0,49 масс. % и α = 18÷25 %.

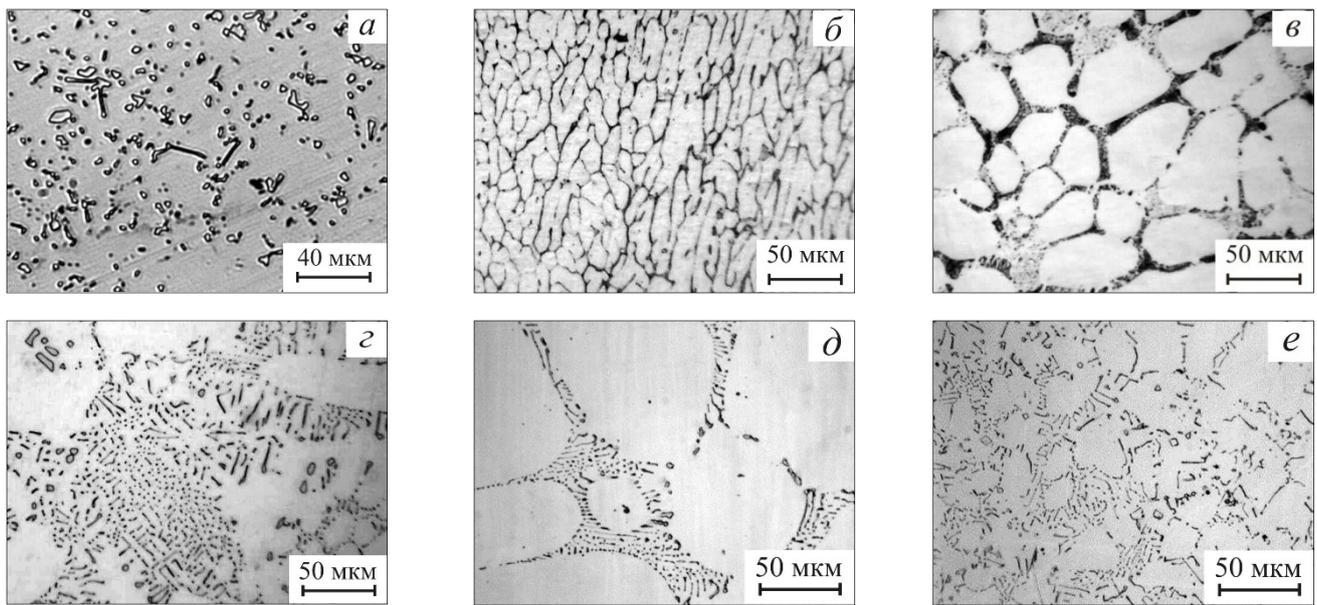


Рисунок 1 – Микроструктура слитков, полученных методом ВДПНЭ (а - в), ГРЭ+ВДП (з) и ВИП (д, е) из электролитического никеля Н-0 и йодидного титана ТИ-1 (а), электролитического никеля Н-0 и губчатого титана ТГ100 (б, д, е), электролитического никеля Н-0 и губчатого титана ТГ110 (з) и лома сплава ТН1 (в).

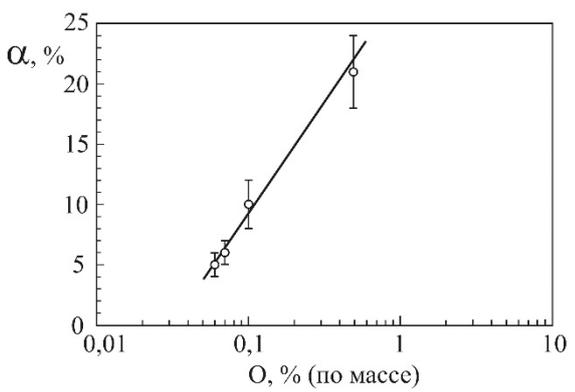


Рисунок 2 – Влияние содержания кислорода на объемную долю (α) соединения Ti_2Ni (Ti_4Ni_2O) в слитках, полученных методом ВДПНЭ, со средней концентрацией никеля от 55,5 до 55,8 масс. %.

Химический состав сплавов $Ti - (53,5 \div 56,4)$ масс. % Ni , полученных из прессованных брикетов губчатого титана ТГ110 и пластин никеля Н-0 комбинированным методом, сочетающим гарнисажную плавку (ГРЭ) и вакуумную дуговую плавку с расходующим электродом (ВДП), и имеющих массу слитка около 650 кг ($\varnothing 360$ мм), характеризуется более высоким содержанием примесей (масс. %): $0,14 \div 0,17$ % О, $0,001 \div 0,009$ % N, $0,010 \div 0,023$ % С и $0,001 \div 0,002$ % Н. В первую очередь это связано с натеканием кислорода в рабочую камеру печи и окислением гарнисажа в процессе плавки. На второй стадии получения слитка (при ВДП) изменения содержания кислорода практически не происходит. Объемная доля частиц Ti_2Ni / Ti_4Ni_2O в таких слитках, как правило, составляет от 10 до 17 %.

образом, фазовый состав и структура слитков, полученных методом ГРЭ+ВДП, принципиально не отличаются от слитков, полученных методом ВДПНЭ (см. рис. 1). Изменяется только морфология и объемная доля частиц Ti_2Ni / Ti_4Ni_2O .

Слитки, полученные методом вакуумной индукционной плавки (ВИП) и содержащие 55,2÷56,6 масс. % Ni (масса 20÷30 кг, Ø 90 мм), по количеству частиц Ti_2Ni / Ti_4Ni_2O и их морфологии занимают промежуточное положение между слитками, полученными методами ВДПНЭ (с использованием йодидного титана) и ГРЭ+ВДП. В них $x_O = 0,01 ÷ 0,03$ масс. %, а $\alpha = 6 ÷ 12$ %.

Разработаны принципы выбора режимов горячей деформации слитков с учетом особенностей их фазового состава и структуры, зависящих от метода получения сплавов. На первом этапе обработки давлением преобразуют литую структуру слитка с целью устранения дендритной ликвации и равномерного распределением частиц Ti_2Ni по объему В2-матрицы. В качестве температуры деформации следует выбирать интервал 950÷980 °С, ниже температуры перитектического превращения $L + TiNi \leftrightarrow Ti_2Ni$ (при 984 °С).

Успех преобразования литой структуры в деформированную зависит от выбора схемы напряженно-деформированного состояния при горячей обработке. Слитки, полученные методами ВИП и ВДПНЭ, характеризуются меньшими размерами и меньшей объемной долей Ti_2Ni . Поэтому для них допускается деформация осадкой или ковкой. Установлено, что слитки, содержащие менее 0,15 масс. % O, полученные из чистых шихтовых материалов, можно деформировать свободной ковкой при 950÷980 °С на 30÷40% за один-два этапа. Однако слитки, полученные из лома полуфабрикатов сплава ТН1 или отходов от предыдущих плавов, разрушаются уже при деформациях на 10÷20%.

Снижение температуры нагрева до 850÷880 °С приводит к разрушению слитков уже на начальных этапах деформации ковкой из-за недостаточной пластичности. Повышение температуры деформации до 1000÷1050 °С также вызывает разрушение слитков при ковке из-за образования жидкой фазы в результате протекания обратной перитектической реакции.

Наиболее сложными для деформации являются слитки, полученные методом ГРЭ+ВДП, из-за их достаточно больших размеров и большой объемной доли Ti_2Ni . Такие слитки на первом этапе горячей деформации целесообразно обрабатывать с

использованием мягких схем, например, методом прессования в условиях всестороннего сжатия (гидроэкструзией) или методом осадки в закрытых штампах. Так, методом осадки в закрытом штампе при температуре $950\div 980$ °С эти слитки были успешно осаждены со степенью деформации 40% без образования трещин. Этим же способом был успешно обработан ($\varepsilon = 30\div 40\%$) слиток, полученный методом ВИП из лома полуфабрикатов сплава ТН1 и отходов литейного производства и имеющий повышенное содержание кислорода (0,18 масс.%).

На втором этапе обработки давлением получают требуемую геометрию полуфабриката и структуру сплава, обеспечивающую необходимый уровень термомеханических свойств материала. На этом этапе сплавы подвергали прокатке для получения листов или прутков. При приближении к конечному размеру полуфабриката температуру деформации снижали от 980 °С до $600\div 700$ °С с одновременным уменьшением степени деформации за один проход с $20\div 30$ % до $10\div 15\%$. В результате такой обработки частицы Ti_2Ni , имеющие близкую к равноосной морфологию, равномерно располагаются по телу и границам рекристаллизованных зерен В2-фазы (рис. 3).

Размер частиц Ti_2Ni во многом определяется температурой деформации при прокатке. При деформации выше 850 °С средний размер частиц практически не меняется, а при деформации при более низких температурах – значительно уменьшается. Кроме того, по сравнению с литым состоянием объемная доля этих частиц снижается из-за их частичного растворения в процессе горячей деформации. После деформации при температурах выше 850 °С структура представлена рекристаллизованными зёрнами В2-фазы. В интервале температур $850\div 750$ °С

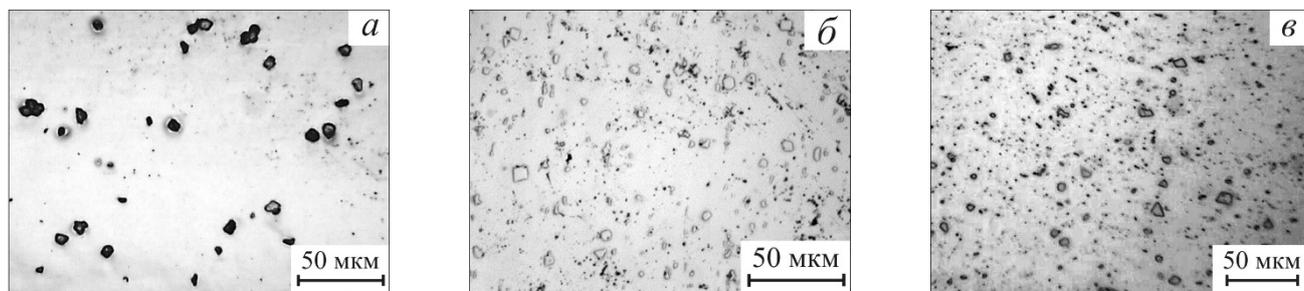


Рисунок 3 – Микроструктура сплавов, полученных методами ВДПНЭ (а), ВИП (б) и ГРЭ+ВДП (в), послековки и теплой прокатки до толщины листа $2\div 3$ мм.

формируется частично рекристаллизованная структура, а в интервале $700 \div 600$ °С – полигонизованная структура.

Показано, что в качестве основных температурных характеристик сплавов с ЭЗФ целесообразно использовать температуры начала ($A_{Н}^B$) и конца ($A_{К}^B$) восстановления формы (ВФ). Эти характеристики тесно связаны с температурами мартенситного превращения (МП) в сплаве и в первом приближении могут быть отождествлены с температурами начала и конца обратного МП. Полученные зависимости температур ВФ от содержания Ni в сплаве (рис. 4) показали, что приемлемая корреляция может быть получена только для сплавов, выплавленных по одной технологии (метод выплавки, шихтовой материал) и, следовательно, содержащих приблизительно одинаковую объемную долю интерметаллида Ti_2Ni .

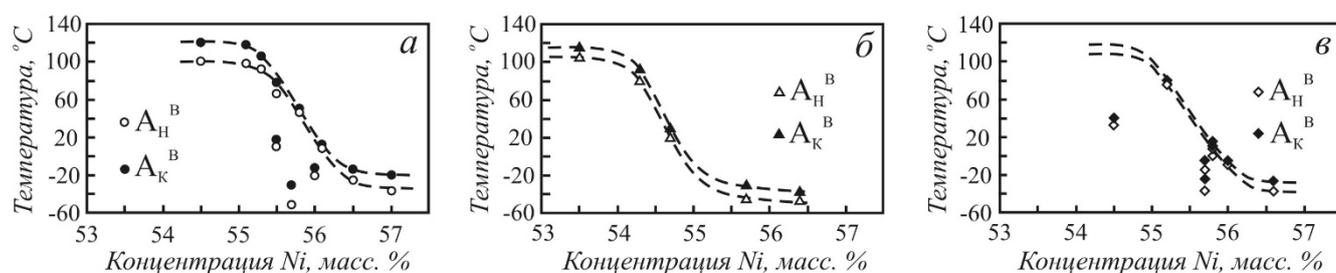


Рисунок 4 – Зависимость температур начала ($A_{Н}^B$) и конца ($A_{К}^B$) ВФ (после закалки от 800 °С) от концентрации Ni в сплавах, полученных методами ВДПНЭ (а), ГРЭ+ВДП (б), ВИП (в).

На рис. 4, а пунктирными линиями показаны зависимости температур $A_{Н}^B$ и $A_{К}^B$ для сплавов, полученных методом ВДПНЭ с использованием в качестве шихты йодидного титана. В случае сплавов, полученных с использованием губчатого титана и лома полуфабрикатов из сплава ТН1, эта закономерность нарушается. Сплавы с одинаковым содержанием никеля, но разным содержанием кислорода, имеют разные температуры МП: чем выше x_0 , тем больше α , что приводит к обогащению В2-матрицы никелем и снижению температур МП. Зависимости температур ВФ от концентрации никеля в сплавах, полученных методами ГРЭ+ВДП и ВИП, сдвигаются вдоль оси концентраций (см. рис. 4, б и в) из-за изменения содержания примесей. Сплавы, полученные методом ВИП, с высокой α также «выпадают» из общей зависимости температур ВФ (см. рис. 4, в).

Температуры ВФ зависят от концентрации Ni в B2-фазе (x_{Ni}^{B2}), которую после высокотемпературного отжига и последующей закалки можно рассчитать, по номинальному содержанию Ni в сплаве (x_{Ni}) и объемной доле Ti_2Ni (α) по формуле:

$$x_{Ni}^{B2} = \frac{\frac{x_{Ni}}{a_{B2}^3} - \frac{n_{Ni}}{2} \cdot \frac{\alpha}{a_{Ti_2Ni}^3}}{\frac{1}{a_{B2}^3} - \frac{n}{2} \cdot \frac{\alpha}{a_{Ti_2Ni}^3}} \cdot 100 \% , \quad (1)$$

где a_{B2} и a_{Ti_2Ni} – периоды решетки B2-фазы (0,301 нм) и Ti_2Ni (1,132 нм), $n_{Ni} = 32$ и $n = 96$ – число атомов Ni и общее число атомов Ti и Ni в элементарной ячейке Ti_2Ni .

Из формулы (1) можно получить выражение:

$$x_{Ni} = x_{Ni}^{B2} (1 - 0,902 \cdot \alpha) + 0,301 \cdot \alpha , \quad (2)$$

которое позволяет скорректировать выбор номинального состава сплава по требуемой концентрации x_{Ni}^{B2} при известной объемной доле фазы Ti_2Ni , определяемой шихтовым материалом, методом выплавки и используемым оборудованием.

На рис. 5 приведены зависимости температур ВФ от расчетной концентрации Ni в B2-фазе, построенные с учетом погрешностей измерения α методом количественной металлографии. Полученные зависимости показали хорошую корреляцию для всех рассмотренных сплавов вне зависимости от метода их получения и от качества шихтового материала.

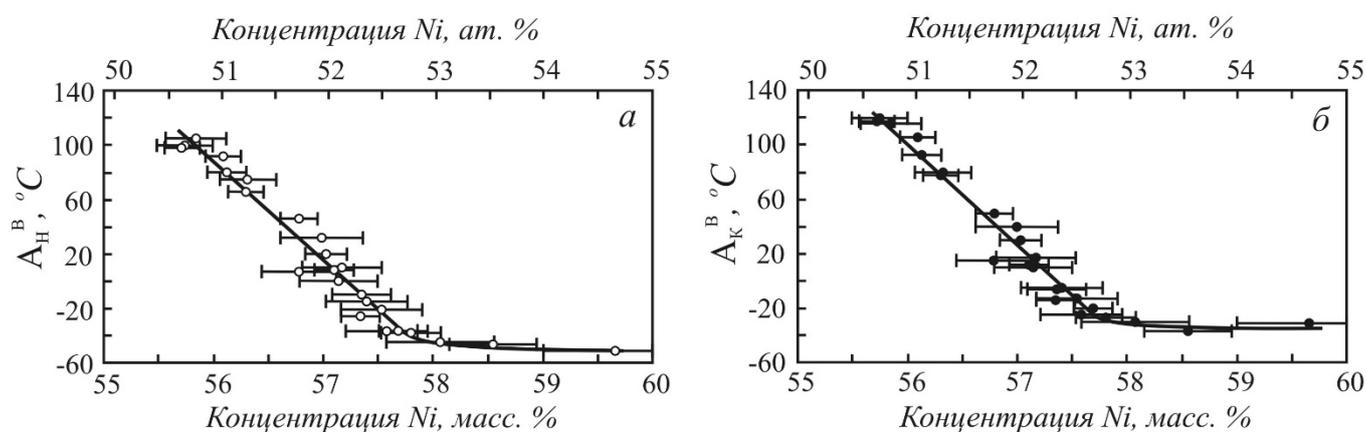


Рисунок 5 – Влияние расчетной концентрации Ni в B2-матрице на температуры начала (а) и конца (б) ВФ в исследуемых сплавах (расчет x_{Ni}^{B2} проводили по формуле 1).

Для интервала концентраций 50,5 ÷ 53,0 ат. % Ni (55,6 ÷ 58,1 масс. % Ni) зависимости температур ВФ от химического состава В2-фазы можно аппроксимировать уравнениями (достоверность аппроксимации $R^2 = 0,96$):

$$A_H^B = 3699,9 - 70,92 \cdot x_{Ni}^{B2}, \quad A_K^B = 3807,3 - 72,79 \cdot x_{Ni}^{B2}, \quad (3), (4)$$

$$x_{Ni}^{B2} = 52,153 - 0,0135 \cdot A_H^B, \quad x_{Ni}^{B2} = 52,287 - 0,0132 \cdot A_K^B, \quad (5), (6)$$

где x_{Ni}^{B2} – концентрация никеля в В2-фазе, ат. %; A_H^B и A_K^B – температуры ВФ, °С.

На температуры ВФ оказывает влияние и наличие соединений Ti_4Ni_2N , $Ti_4Ni_2(O, N)$ и TiC , которые могут образовываться из-за содержания примесей азота и углерода. Однако при металлографическом анализе различить фазы Ti_2Ni , Ti_4Ni_2O , Ti_4Ni_2N , $Ti_4Ni_2(O, N)$ и TiC очень трудно. Поэтому экспериментально определяемая величина α в уравнении (1) представляет собой суммарную объемную долю этих фаз. Теоретический расчет объемной доли фазы TiC по примеси углерода показывает, что она не превышает 0,2 % и, следовательно, не оказывает существенного влияния на содержание Ni в В2-фазе. Основное влияние оказывают фазы типа Ti_2Ni / $Ti_4Ni_2(O, N)$, что подтверждается результатами расчетов, приведенными на рис. 5.

Согласно рис. 5 максимальные температуры ВФ наблюдаются у сплавов с содержанием Ni в В2-фазе около 50,5 ат. % (55,6 масс. %). При увеличении концентрации Ni температуры ВФ снижаются. Следовательно, стехиометрический состав соединения $TiNi$ должен быть выше 50,5 ат. % Ni. В 2014 году Д. Холек с соавторами² теоретически доказали, что равновесный стехиометрический состав соединения $TiNi$ соответствует концентрации 51 ат. % Ni, что хорошо согласуется с нашими экспериментальными данными.

Глава 2. Влияние содержания никеля в В2-фазе на структуру и свойства сплавов на основе никелида титана

Исследовано влияние термической обработки на структуру и фазовый состав деформированных полуфабрикатов из сплавов, произведенных методами ВДПНЭ, ГРЭ + ВДП и ВИП. При высокотемпературном отжиге (выше 600 °С) в В2-фазе

² Holec D., Friak M., Dlouhy A., Neugebauer J. Ab initio study of point defects in NiTi-based alloys // Physical Review. - 2014. - В 89, 014110. - pp. 1-6. DOI:10.1103/PhysRevB.89.014110.

протекают процессы рекристаллизации, а также изменяется объемная доля интерметаллидных фаз (Ti_2Ni , Ti_3Ni_4 , Ti_2Ni_3 , и др.). После рекристаллизационного отжига в сплавах, полученных методом ГРЭ + ВДП, средний размер В2-зерен в 2÷2,5 раза меньше (10÷20 мкм), чем в сплавах, полученных методами ВИП и ВДПНЭ (20÷50 мкм), из-за большого количества частиц фаз типа Ti_2Ni , препятствующих движению границ зерен.

При нагреве до $700 \div 900$ °С (1 ч.) в В2-матрице растворяются частицы интерметаллидов, богатых никелем, а также уменьшаются размер и объемная доля частиц Ti_2Ni . Чем больше в сплаве исходное количество частиц Ti_2Ni , тем сильнее заметно это уменьшение. В результате В2-матрица немного обогащается Ti, но эффект такого обогащения значительно слабее по сравнению с эффектом обогащения матрицы Ni из-за растворения в ней фаз Ti_3Ni_4 , Ti_2Ni_3 и $TiNi_3$.

Чтобы минимизировать влияние предшествующих технологических процессов производства, сплавы после обработки давлением целесообразно подвергать отжигу при $700 \div 900$ °С (1 час) с закалкой в воде для получения рекристаллизованной структуры В2-фазы с максимально возможным содержанием в ней Ni. При последующем старении при температурах $450 \div 550$ °С происходит выделение частиц интерметаллида Ti_3Ni_4 (рис. 6). Показано, что объемная доля и морфология выделяющихся частиц зависят не только от температурно-временных режимов старения, но и от концентрации Ni в закаленной В2-фазе, которая, в свою очередь, определяется номинальным составом сплава и объемной долей фазы Ti_2Ni .

По чувствительности к термической обработке двойные сплавы на основе никелида титана можно разделить на две группы: 1) сплавы, в которых не происходят процессы старения, и 2) сплавы, в которых возможно растворение и выделение частиц интерметаллидов, богатых Ni. Концентрационную границу между этими группами сплавов предложено считать критической концентрацией ($x_{кр1}$).

На рис. 7 показано влияние содержания Ni в закаленной В2-фазе на температуры ВФ образцов, состаренных при 450 °С (1 ч.). Так, в сплавах с содержанием Ni в В2-фазе менее 51,7 ат.% процессы старения не протекают, и поэтому температуры ВФ, находящиеся в интервале от 45 до 120 °С, в них не могут существенно изменяться методами термической обработки. Таким образом установлено, что $x_{кр1} = 51,7$ ат.% Ni.

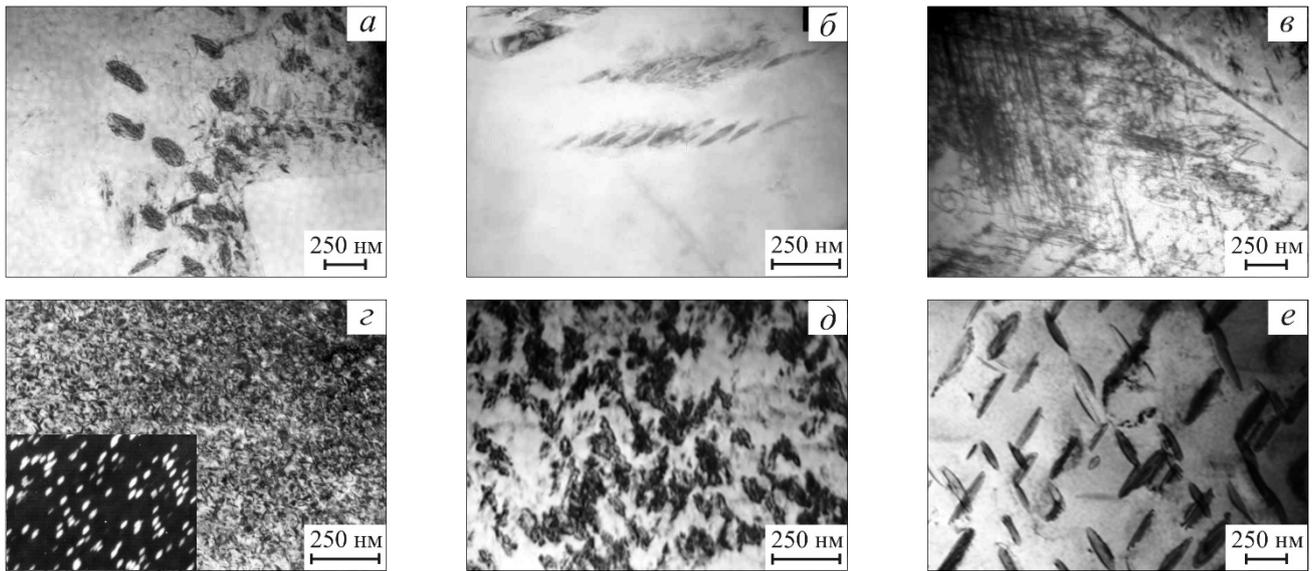


Рисунок 6 – Структура сплавов, полученных методом ВИП (а, б, в) и ГРЭ+ВДП (з, д, е), соответственно, и содержащих 55,7 масс. % Ni, после закалки от 800 °С и старения при 450 (а, з), 500 (б, д) и 550 (в, е) °С (1 час).

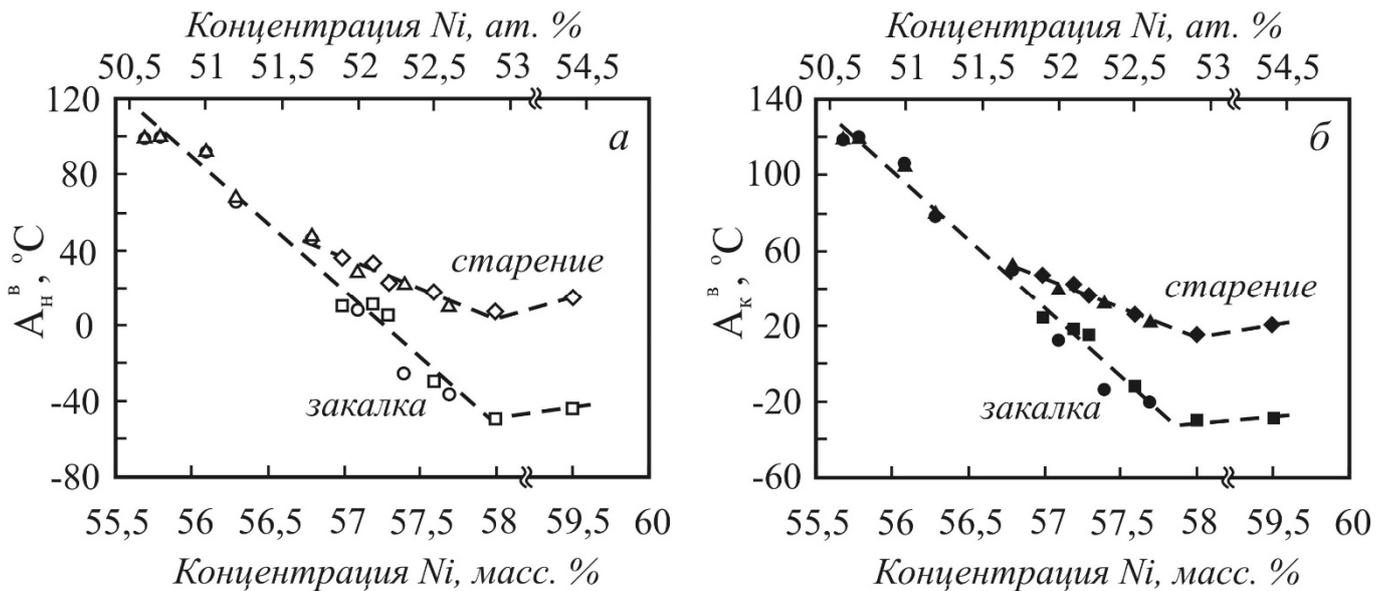


Рисунок 7 – Влияние содержания Ni в закаленной B2-матрице на температуры ВФ листов из сплавов, полученных методом ВДПНЭ (○, ● и Δ, ▲) и проволоки из сплавов, полученных методом ВИП и ГРЭ+ВДП (□, ■ и ◇, ◆) после закалки от 800÷900 °С и последующего старения при 450 °С (1 ч.): а – A_H^B; б – A_K^B.

При концентрации Ni в закаленной B2-фазе свыше $x_{кр1}$ температурами ВФ можно управлять, изменяя температурно-временные режимы термической обработки. Количество выделившихся при старении частиц фазы Ti_3Ni_4 можно приблизительно оценить по формуле:

$$\beta = \frac{(x_{Ni}^{B2})_{зак} - x_{Ni}^{B2}}{x_{Ni}^{Ti_3Ni_4} - x_{Ni}^{B2}}, \quad (7)$$

где β – объемная доля фазы Ti_3Ni_4 , x_{Ni}^{B2} – атомная доля Ni в B2-фазе, $(x_{Ni}^{B2})_{зак}$ – атомная доля Ni в B2-фазе в закаленном состоянии, $x_{Ni}^{Ti_3Ni_4}$ – атомная доля Ni в фазе Ti_3Ni_4 , равная 57,14 ат. %. Содержание Ni в B2-матрице после различных режимов термической обработки можно рассчитать по соответствующей температуре $A_{к^B}$, используя выражение (6).

Результаты, обобщенные на рис. 7, показывают, что существует вторая критическая концентрация ($x_{кр2} = 52,9 \div 53,0$ ат. % Ni), оказывающая влияние на процессы структурообразования в сплавах. При ее превышении снижение температур ВФ у закаленных сплавов останавливается. В результате последующего старения в сплавах с концентрацией Ni более $x_{кр2}$ резко увеличивается объемная доля фазы Ti_3Ni_4 (β), которая может достигать пятидесяти и более процентов.

Изменение x_{Ni}^{B2} и β при старении определяется по линии сольвуса, описывающей равновесие между фазами B2 и Ti_3Ni_4 (рис. 8): величина β уменьшается при повышении температуры старения и увеличивается при ее понижении. Двухступенчатое старение при $500 \div 550$ °C и $450 \div 470$ °C может приводить к формированию бимодальной структуры частиц Ti_3Ni_4 , если достаточно крупные частицы, образовавшиеся на первой ступени, не успевают полностью раствориться и/или изменить свою морфологию при старении на второй ступени, для которой характерно образование более дисперсных частиц.

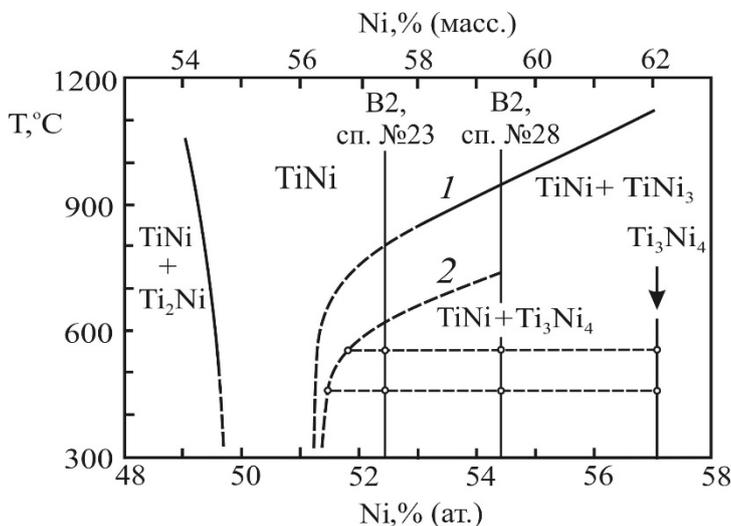


Рисунок 8 – Фрагмент диаграммы состояния Ti-Ni и схема, иллюстрирующая изменение содержания Ni в B2-матрице при старении (1 – линия сольвуса, описывающая равновесие $B2 \leftrightarrow TiNi_3$, 2 – линия сольвуса, описывающая равновесие $B2 \leftrightarrow Ti_3Ni_4$).

Как и при изотермическом старении, морфология выделяющихся при ступенчатом старении частиц зависит как от температурно-временных условий старения, так и от усредненного химического состава сплава и объемной доли фазы Ti_2Ni (α), которые оказывают влияние на концентрацию $(x_{Ni}^{B2})_{зак}$. В сплавах, с обедненной никелем матрицей, процессы выделения частиц Ti_3Ni_4 протекают с меньшей скоростью. Поэтому в них бимодальная структура при ступенчатом старении может не образовываться. Анализ структуры сплавов с разным содержанием Ni и различной α показал, что вторая критическая концентрация Ni в B2-фазе ($x_{кр2}$) разделяет сплавы по склонности к образованию однотипной или бимодальной структуры Ti_3Ni_4 . Так, структура сплавов Ti-55,7 масс. %Ni (№23³, ВИП) и Ti-54,7 масс. %Ni (№26, ГРЭ+ВДП) после ступенчатого старения 550°C (1 час) + 450°C (1 час) содержит только крупные линзовидные частицы Ti_3Ni_4 со средней длиной около 200÷250 нм (рис. 9), расположенные на относительно большом расстоянии друг от друга. Тогда как старение по тому же режиму сплава Ti-55,7 масс. %Ni (№28, ГРЭ+ВДП), B2-матрица которого после закалки сильно обогащена никелем, приводит к формированию бимодальной структуры, в которой между крупными частицами Ti_3Ni_4 , выделившимися на первой ступени, располагаются мелкие частицы, образовавшиеся при более низкой температуре.

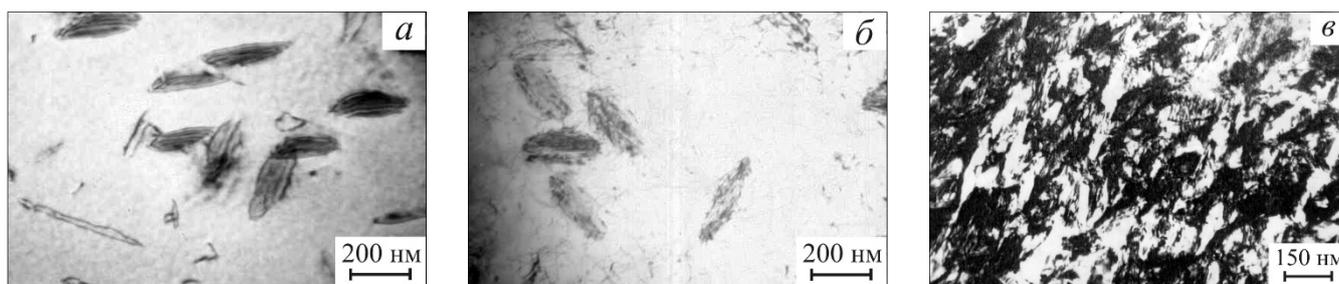


Рисунок 9 – Микроструктура сплавов Ti-55,7 масс. %Ni (№23, ВИП) (а), Ti-54,7 масс. %Ni (№26, ГРЭ+ВДП) (б), Ti-55,7 масс. %Ni (№28, ГРЭ+ВДП) (в) после закалки (800°C, 1 час) и старения 550°C, 1 час + 450°C, 1 час.

Согласно расчетам по формуле (1) в закаленном состоянии в B2-матрице сплава №23 содержится 52,4÷52,5 ат. % Ni, что меньше $x_{кр2}$, а в сплаве №28 – 54,4 ат. % Ni (см. рис. 8). Результаты расчетов объемной доли частиц Ti_3Ni_4 с

³ Здесь и далее номера сплавов соответствуют обозначениям, принятым в диссертационной работе.

использованием формул (6) и (7) показывают (табл. 1), что в сплаве №28 она в несколько раз больше, чем в сплаве №23, что хорошо согласуется с результатами электронной микроскопии.

Таблица 1 – Влияние термообработки на температуру конца ВФ (A_{κ^B}), расчетное содержание никеля в В2 (x_{Ni}^{B2}) и объемную долю фазы Ti_3Ni_4 (β) в сплавах №23 и №28.

№	Режим термической обработки	Сплав №23			Сплав №28		
		A_{κ^B} , °C	x_{Ni}^{B2} , ат.%	β , %	A_{κ^B} , °C	x_{Ni}^{B2} , ат.%	β , %
1	Закалка от 800 °C (1 ч.)	-12	52,45	0	-30	54,40	0
2	Закалка, старение 550 °C (1 ч.)	3	52,25	5,1	-8	52,39	42,2
3	Закалка, старение 550°C (1 ч.)+450°C (1 ч.)	48	51,65	14,7	37	51,80	48,7

Глава 3. Влияние структуры на механизмы формоизменения при реализации ЭЗФ и СУ сплавов на основе никелида титана

Исследовано влияние строения В2-фазы (деформированное, полигонизованное или рекристаллизованное состояние, размер зерен или субзерен, дислокационное строение) и морфологии частиц интерметаллидных соединений на механизмы накопления и восстановления деформации в сплавах на основе никелида титана. Показано, что для описания деформационно-силовых свойств сплавов удобно использовать понятие о критических напряжениях и деформациях, по достижении которых в материале происходит переход от мартенситного механизма формоизменения к смешанному, включающему интенсивное развитие скольжения дислокаций, которое приводит к накоплению механически и термически невосстанавливаемой деформации. Точность измерения этих критических величин зависит от допуска на невосстановленную деформацию, в качестве которого предложено использовать деформацию, равную 0,2 % (при растяжении, сжатии и изгибе) или 0,3 % (при кручении). Такие критические напряжения (деформации) предложено обозначить $\sigma_{\text{кр}}^{0,2}$ ($\epsilon_{\text{кр}}^{0,2}$) и $\tau_{\text{кр}}^{0,3}$ ($\gamma_{\text{кр}}^{0,3}$), соответственно.

Величина $\gamma_{\text{кр}}^{0,3}$ ($\epsilon_{\text{кр}}^{0,2}$) зависит от соотношения в сплаве напряжений МП и напряжений, вызывающих скольжение. Разработана методика определения $\gamma_{\text{кр}}^{0,3}$ ($\epsilon_{\text{кр}}^{0,2}$) при заданной температуре испытаний, заключающаяся в последовательном нагружении и разгрузении образца при этой температуре с

последующим его нагревом в свободном состоянии. Нагружение–разгружение–нагрев следует проводить «ступенями» с заданным приращением полной деформации $\gamma_{\text{п}}$ (рис. 10, а) до тех пор, пока невосстановленная деформация ($\gamma_{\text{нв}}$) в образце превысит заданный допуск (рис. 10, б). Критические напряжения $\tau_{\text{кр}}^{0,3}$ ($\sigma_{\text{кр}}^{0,2}$) следует определять по диаграмме деформации, как это показано на рис. 10, а.

Показано, что деформационно-силовые характеристики определяются двумя факторами: 1) напряжениями, при которых в материале развивается скольжение, определяющими величину $\tau_{\text{кр}}^{0,3}$ ($\sigma_{\text{кр}}^{0,2}$), и 2) напряжениями, необходимыми для развития МП или двойникования мартенсита, которые зависят от соотношения температуры испытания с температурами МП, что обуславливает температурную зависимость критической деформации $\varepsilon_{\text{кр}}^{0,2}$ ($\gamma_{\text{кр}}^{0,3}$). Напряжения скольжения и напряжения, вызывающие МП, являются структурно чувствительными (рис. 11) и возрастают при деформационном, твердорастворном, зернограничном и дисперсионном упрочнении.

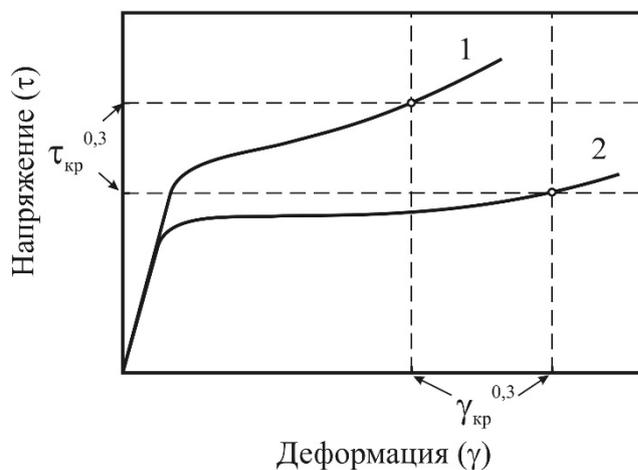
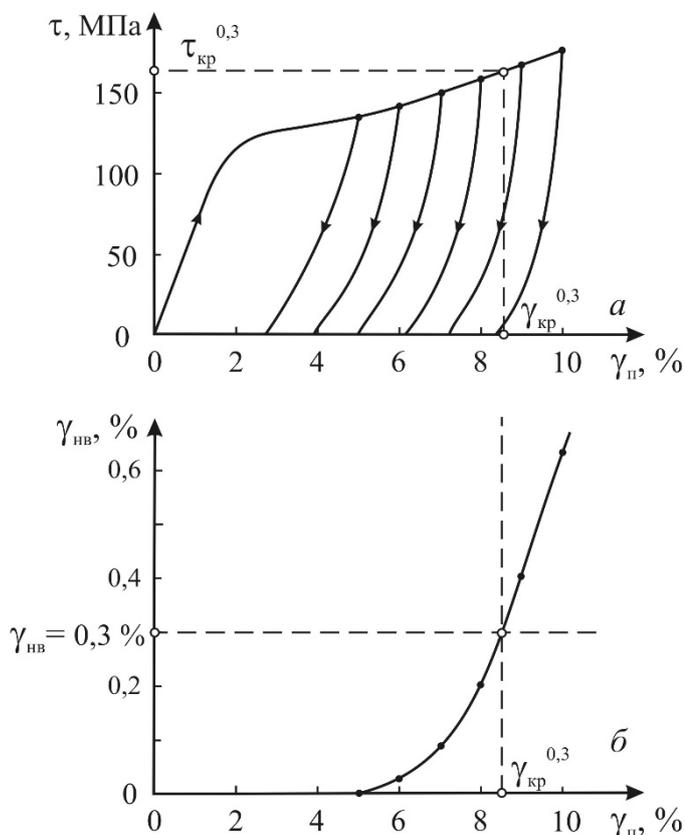


Рисунок 10 – Метод определения величин $\tau_{\text{кр}}^{0,3}$ и $\gamma_{\text{кр}}^{0,3}$.

Рисунок 11 – Влияние структурного состояния материала на $\tau_{\text{кр}}^{0,3}$ и наклона кривой деформации на $\gamma_{\text{кр}}^{0,3}$:
1 – полигонизованная структура,
2 – рекристаллизованная структура.

Чем более пологий вид имеет кривая деформации, тем при больших деформациях достигается уровень напряжений скольжения и выше $\varepsilon_{кр}^{0,2}$ ($\gamma_{кр}^{0,3}$). Наклон кривой деформации зависит от сопротивления движению межфазной или двойниковой границы при деформации и может быть задан коэффициентом сопротивления деформации при развитии МП (D). Он максимален, если в В2-фазе имеется высокая концентрация дефектов кристаллического строения или матрица дисперсионно упрочнена выделениями вторых фаз, и минимален в сплавах с рекристаллизованной структурой, не содержащей дисперсных частиц. Если в структуре действуют другие упрочняющие факторы (кроме деформационного), величина коэффициента D увеличивается не сильно по сравнению с отожженными образцами, что обеспечивает повышение $\varepsilon_{кр}^{0,2}$ ($\gamma_{кр}^{0,3}$), т.к. напряжения скольжения, находятся на достаточно высоком уровне.

В сплавах, у которых концентрация Ni в закаленной В2-фазе меньше $x_{кр1}$, основное влияние на деформационные ($\gamma_{кр}^{0,3}$) и силовые ($\tau_{кр}^{0,3}$) характеристики оказывает структурное состояние В2-фазы. Максимальные критические напряжения ($\tau_{кр}^{0,3} = 440 \div 460$ МПа) наблюдаются у образцов в деформированном состоянии. В сплавах с полигонизованной и рекристаллизованной структурой величина $\tau_{кр}^{0,3}$ уменьшается до $220 \div 300$ МПа. При этом для образцов, отожженных при $450 \div 550$ °С и имеющих полигонизованную или частично рекристаллизованную структуру, характерна наибольшая величина $\gamma_{кр}^{0,3}$ ($10 \div 11$ %).

На величину $\tau_{кр}^{0,3}$ влияет не только исходная структура сплава, но и соотношение между температурами МП и температурой испытаний. Например, в сплаве Ti – 54,7 масс. % Ni (№31, $(x_{Ni}^{B2})_{зак} = 51,6$ ат. % Ni, $A_{к^B} = 44 \div 46$ °С) с рекристаллизованной структурой при температуре испытаний 21 °С $\tau_{кр}^{0,3} = 225 \pm 10$ МПа, а при температуре $80 \div 100$ °С $\tau_{кр}^{0,3} = 300 \pm 10$ МПа. Поскольку напряжения скольжения в кристаллах не могут иметь такой сильной температурной зависимости, то можно утверждать, что увеличение $\tau_{кр}^{0,3}$ связано с превращением мартенсита в В2-фазу при нагреве от 21 до 80 °С, т.е. критические напряжения, измеренные при температурах ниже $A_{н}$, отвечают «мартенситному» состоянию матрицы сплава, а при температурах выше $A_{к}$ – «аустенитному».

В сплавах, у которых $(x_{Ni}^{B2})_{зак} > x_{кр1}$, на деформационно-силовые характеристики существенное влияние оказывают объемная доля частиц интерметаллидов, выделяющихся при старении (β), их размер, морфология и распределение. Так при низкотемпературном старении (например, при 450 °С), когда расстояние между мелкодисперсными частицами Ti_3Ni_4 минимально, напряжения МП повышаются. При более высоких температурах старения расстояние между образующимися частицами больше, что обуславливает более низкий уровень напряжений МП. При этом следует учитывать, что выделение дисперсных частиц вызывает также и повышение напряжений скольжения ($\tau_{кр}^{0,3} \approx 400$ МПа). При повышении температуры старения до 520 °С, из-за увеличения размера выделяющихся при старении частиц, происходит снижение критических напряжений ($\tau_{кр}^{0,3} \approx 330$ МПа). Содержание Ni и объемную долю частиц Ti_3Ni_4 в B2-матрице сплава можно рассчитать по формулам (1), (6) и (7).

В тоже время, высокотемпературный отжиг (700÷800 °С, 1 час), при котором почти все частицы Ti_3Ni_4 растворяются в B2-фазе, приводит к тому, что напряжения скольжения в стареющих сплавах ($\tau_{кр}^{0,3} = 370\div380$ МПа) из-за эффекта твердорастворного упрочнения матрицы становятся выше, чем в нестареющих сплавах ($\tau_{кр}^{0,3} = 220\div300$ МПа).

Сравнение величины $\tau_{кр}^{0,3}$ у стареющих и не стареющих сплавов, подвергнутых разной термической обработке и находящихся при температуре испытаний в аустенитном состоянии, позволяет выявить, что максимальное повышение величины $\tau_{кр}^{0,3}$ (на 140÷160 МПа) дает деформационное упрочнение. Механизмы дисперсионного и твердорастворного упрочнения несколько уступают деформационному и могут приводить к увеличению $\tau_{кр}^{0,3}$ на 100÷140 МПа и 80÷100 МПа, соответственно. При совместном действии нескольких механизмов наблюдаемый эффект упрочнения меньше, чем простая сумма упрочняющих эффектов отдельных механизмов. Так, в стареющих сплавах с полигонизованной структурой при одновременном действии твердорастворного, деформационного и дисперсионного упрочнения, величина $\tau_{кр}^{0,3}$ увеличивается приблизительно на 160 МПа, что значительно меньше, чем должна была бы обеспечивать сумма эффектов отдельных упрочняющих механизмов. По-видимому, в этих случаях

происходит частичная компенсация упрочняющих эффектов, когда искажения кристаллической решетки от действия одного механизма уменьшаются действием другого. Например, выделение дисперсных частиц Ti_3Ni_4 происходит на скоплениях дислокаций и снижает упругие искажения от дефектов кристаллической решетки.

В сплавах, у которых $(x_{Ni}^{B2})_{зак} \geq x_{кр2}$, в результате ступенчатого старения формируется бимодальная структура, которая способствует росту критических деформаций ($\gamma_{кр}^{0,3}$). Например, в сплаве $Ti - 56,0$ масс. % Ni (№29, ГРЭ+ВДП) $(x_{Ni}^{B2})_{зак} = 52,9$ ат. %, что соответствует $x_{кр2}$. После отжига сплава при 700 °С (1 ч.) и старения при 450 °С (1 ч.), которое приводит к выделению мелкодисперсных частиц Ti_3Ni_4 ($\beta = 19$ %), величина $\gamma_{кр}^{0,3} = 2,5 \pm 0,5$ %. После старения сплава №29 при 500 °С (1 ч.) величина $\gamma_{кр}^{0,3}$ возрастает до $5,5 \pm 0,5$ %, т.к. в этом случае в сплаве образуются частицы Ti_3Ni_4 более крупных размеров, а расстояние между ними значительно больше, что способствует снижению коэффициента D . В результате ступенчатого старения при 500 °С (0,5 ч.) + 450 °С (0,25 ч.) величина $\gamma_{кр}^{0,3}$ возрастает до $11,0 \pm 0,5$ %.

Поскольку сплавы с разным химическим составом В2-матрицы имеют разные температуры МП, то сравнение их деформационно-силовых характеристик при одинаковой температуре испытаний является не совсем корректным. В этой связи были изучены температурные зависимости критических напряжений и деформаций у сплавов с различной концентрацией $(x_{Ni}^{B2})_{зак}$ (рис. 12). Так, в аустенитном состоянии максимальные критические напряжения наблюдали у сплавов с $(x_{Ni}^{B2})_{зак} < x_{кр1}$, имеющих деформированную или полигонизованную структуру ($450 \div 460$ МПа). Максимальный уровень величины $\tau_{кр}^{0,3}$, соответствующей мартенситному состоянию матрицы, у сплавов с $(x_{Ni}^{B2})_{зак} < x_{кр1}$ наблюдается после отжига при 450 °С (335 ± 10 МПа), у сплавов с $x_{кр1} < (x_{Ni}^{B2})_{зак} < x_{кр2}$ – после рекристаллизационного отжига и старения при 450 °С (400 ± 5 МПа), а у сплавов с $(x_{Ni}^{B2})_{зак} > x_{кр2}$ – после рекристаллизационного отжига и ступенчатого старения при 500 и 450 °С (420 ± 15 МПа). Максимальный уровень критических деформаций ($\gamma_{кр}^{0,3} = 10,5 \div 12,0$ %) наблюдали в мартенситном состоянии у сплавов с $x_{кр1} < (x_{Ni}^{B2})_{зак} < x_{кр2}$.

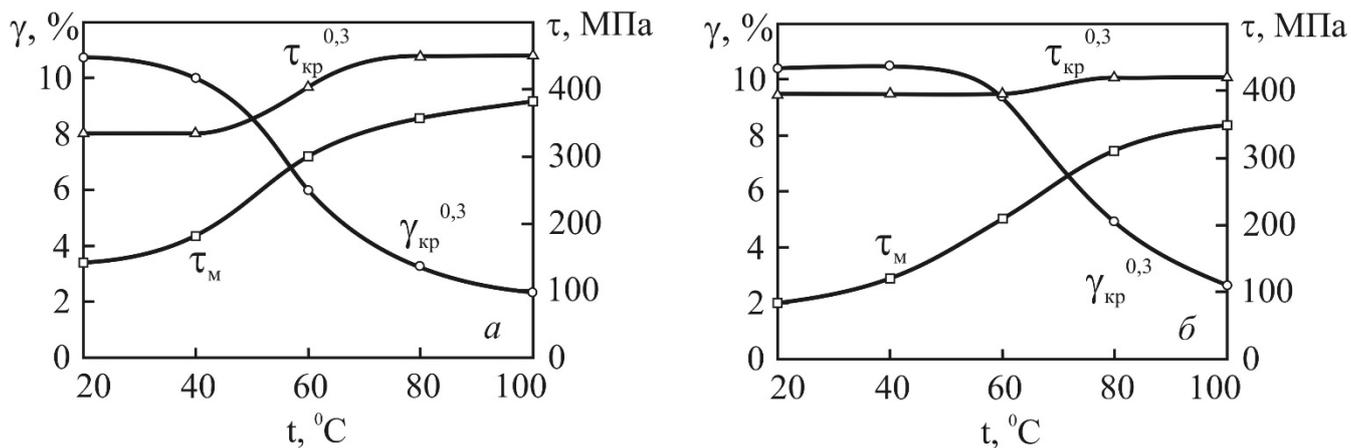


Рисунок 12 – Влияние температуры испытания на напряжения мартенситного сдвига (τ_M), критические напряжения ($\tau_{кр}^{0,3}$) и деформации ($\gamma_{кр}^{0,3}$) сплава Ti–54,7 масс. %Ni (№31) от после отжига при 450 °C (а) и сплава Ti–55,8 масс. %Ni (№32) после отжига при 700 °C и старения при 450 °C (б).

Глава 4. Влияние структуры на функциональные свойства сплавов на основе никелида титана

Исследовано влияние структуры и условий испытаний на реактивные напряжения (σ_r). Величину σ_r измеряли двумя методами (рис. 13):

1) образцы деформировали изгибом при температуре $T < A_N$ до заданной величины прогиба f_A , а затем нагревали их в этом состоянии (см. рис. 13, а);

2) образцы деформировали изгибом при $T < A_N$ до прогиба f_C , а затем их полностью разгружали (см. рис. 13, б). Величину f_C выбирали так, чтобы остаточный прогиб f_B был больше задаваемой величины f_A . При нагреве выше A_N образец восстанавливает исходную форму в свободном состоянии до тех пор, пока прогиб не достигнет величины f_A , а затем развивает реактивные напряжения.

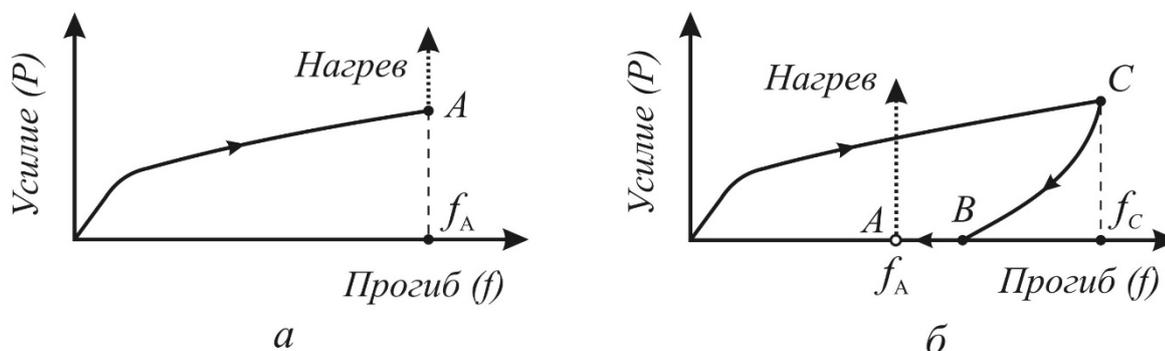


Рисунок 13 – Схемы предварительной деформации образцов для измерения σ_r : а – в нагруженном (метод 1) и б – в разгруженном (метод 2) состояниях.

Измерения реактивных напряжений на образцах различных сплавов двумя методами показали, что при нагреве образцов в нагруженном состоянии (метод 1), уровень σ_r выше, чем при использовании метода 2. Установлено, что реактивные напряжения σ_r , измеренные при фиксированной температуре испытаний взаимосвязаны с диаграммой деформации сплава при той же температуре. Как следует из рис. 14, величины измеренных реактивных напряжений ограничены кривыми нагрузки и разгрузки в сверхупругом состоянии. При этом реактивные напряжения, измеренные методом 1, расположены ближе к кривой нагрузки, а напряжения, измеренные методом 2, располагаются ближе к кривой разгрузки.

Показано, что максимальный уровень σ_r ограничен напряжениями, вызывающими скольжение, которые при испытании на изгиб образцов сплавов с $x_{кр1} < (x_{Ni}^{B2})_{зак} < x_{кр2}$, имеющих полигонизованную или рекристаллизованную структуру, составляют 500÷550 МПа.

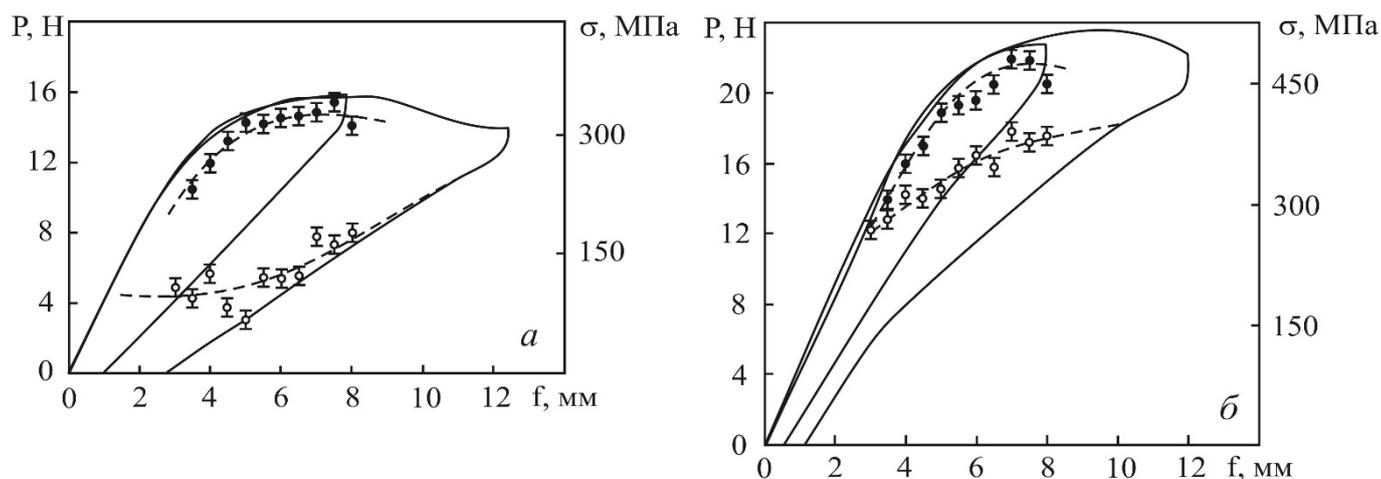


Рисунок 14 – Кривые деформации при изгибе в сверхупругом состоянии и уровень σ_r , развиваемых пластинами из сплава Ti – 55,8 масс. % Ni (№33, ГРЭ+ВДП) (темные значки – σ_r , измеренные методом 1, светлые значки – методом 2) при 40 (а) и 50 °С (б).

Исследовано влияние условий испытаний и структуры сплавов на величину удельной работы ВФ (a_B) при постоянном внешнем противодействии. Было использовано два метода измерения a_B при деформации проволочных образцов кручением:

1) при $T < A_n$ к образцам прикладывали постоянное напряжение (τ_{AM}), которому соответствовала деформация (γ_M), а затем нагревали их до $T > A_K$ в нагруженном состоянии. В результате образцы восстанавливали деформацию до величины (γ_A), совершая работу. Величину a_B рассчитывали по формуле:

$$a_B = 0,5 \cdot \tau_{AM} \cdot (\gamma_M - \gamma_A). \quad (8)$$

Максимальная величина a_B ограничена условиями, когда τ_{AM} близко, но не превышает, $\tau_{кр}^{0,3}$. Например, у образцов сплава Ti – 55,7 масс. % Ni (№35) при $\tau_{кр}^{0,3} = 350$ МПа разность $\gamma_M - \gamma_A$ равна 8,2 %, следовательно $a_B^{max} = 14,3$ МДж/м³.

2) образцы при $T < A_n$ предварительно деформировали до γ_n , а затем прикладывали напряжение (τ), которое противодействовало ВФ при последующем нагреве выше A_K . Максимально возможный уровень a_B при ограничении возможности развития процессов скольжения можно оценить по формуле:

$$a_B^{max} = 0,5 \cdot \tau_{кр}^{0,3} \left(\gamma_{кр}^{0,3} - \frac{\tau_{кр}^{0,3}}{G} \right), \quad (9)$$

где G – модуль сдвига.

Например, у образцов сплава Ti – 54,5 масс. % Ni (№30) после отжига при 570 °С (1 ч.) $\gamma_{кр}^{0,3} = 9$ % и $\tau_{кр}^{0,3} = 150$ МПа, поэтому расчетная величина a_B^{max} равна 4,5 МДж/м³, что достаточно близко к экспериментальным значениям 4,8÷5,3 МДж/м³.

Наиболее высокий уровень реактивных напряжений (σ_r) и удельной работы восстановления формы (a_B) достигается в сплавах с полигонизованной или рекристаллизованной структурой при твердорастворном и/или дисперсионном упрочнении матрицы. Выделившиеся при старении дисперсные частицы богатых никелем интерметаллидов, с одной стороны, упрочняют В2-матрицу и затрудняют скольжение, а с другой, препятствуют движению межфазных и двойниковых границ при МП. Чем больше объемная доля и меньше размер таких частиц, тем больше их влияние на термомеханическое поведение сплава.

Исследовано влияние структуры сплавов на усталостную долговечность проволочных образцов при испытании методом изгиба с вращением. Показано, что усталостные свойства сплавов определяются преобладающими механизмами формоизменения при заданной амплитуде деформаций, а также соотношением

напряжений мартенситного сдвига и напряжений скольжения. Чем ниже первые и выше вторые, тем лучше усталостные свойства сплава. Это соотношение определяется химическим составом сплава, его структурой, а так же разностью между температурами МП и температурой испытания. Наиболее высокими усталостными свойствами обладают сплавы, у которых переход от мартенситного механизма формоизменения к смешанному (МП + скольжение) происходит при больших степенях деформации. Проще всего этого достичь, если температуры МП лежат как можно ближе к температуре испытания. Твердорастворное, деформационное и дисперсионное упрочнение сплавов, препятствует скольжению и, следовательно, повышает циклическую долговечность.

Установлено, что усталостные свойства сплавов с повышенным и с пониженным содержанием кислорода очень близки. Количество, морфология и размер частиц фазы Ti_2Ni (Ti_4Ni_2O) влияет на разброс циклической долговечности, но не на ее средний уровень, который зависит от отношения $\sigma_m / \sigma_{кр}^{0,2}$.

Математическая обработка результатов усталостных испытаний сплавов с использованием степенной функции, подобной по своей структуре уравнению Коффина-Мэнсона, показала, что циклическая деформация образцов пропорциональна величине $\varepsilon_{кр}^{0,2}$ и описывается уравнением:

$$N = \varepsilon_{кр}^{0,2} \cdot (\varepsilon_a)^{-\beta}, \quad (10)$$

где ε_a – амплитуда деформации в цикле, $\varepsilon_{кр}^{0,2}$ – критическая деформация, β – коэффициент, зависящий от преобладающего в материале механизма деформации и от микроструктуры и субструктуры сплава. Для материалов, подвергающихся циклической деформации в мартенситном состоянии $\beta = 3,2$; для сплавов с высокими сверхупругими свойствами $\beta = 3,0$; для сплавов с низкими сверхупругими свойствами, когда преобладает смешанный механизм деформации, $\beta = 2,6 \div 2,8$ (чем больше вклад механизмов скольжения в общую деформацию, тем меньше коэффициент β).

Выражение (10) позволяет прогнозировать усталостные свойства материала по результатам статических испытаний образцов на изгиб. Например, на рис. 15 представлены результаты испытаний образцов из сплава $Ti - 55,0$ масс. % Ni (плавка № 36, ВИП), у которых $\varepsilon_{кр}^{0,2} = 5,5 \pm 0,5$ % и $\beta = 3,0$. Для сравнения на рис. 15

приведена кривая усталости, рассчитанная с помощью формулы (10) – результаты расчета дают хорошее совпадение с экспериментальными данными. Аналогичные результаты были получены и на образцах других сплавов.

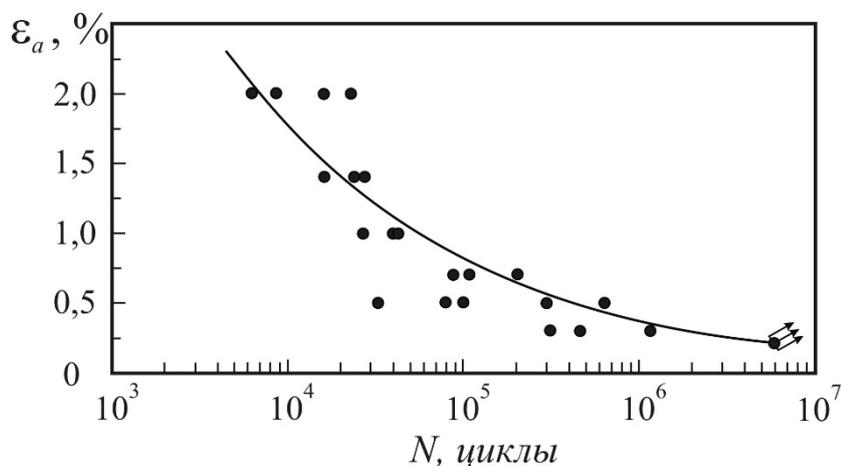


Рисунок 15 – Результаты усталостных испытаний образцов из сплава Ti – 55,0 масс. % Ni (№ 36, ВИП) после отжига при 700 °С (1 ч.) и теоретическая кривая усталости (сплошная линия), построенная с помощью уравнения (10).

Таким образом, определены основные факторы, влияющие на механизмы деформации, функциональные и усталостные свойства сплавов на основе никелида титана. Наиболее важными характеристиками, которые определяет максимальный уровень σ_r , a_B и циклической долговечности (N), являются критические напряжения и деформации ($\sigma_{кр}^{0,2}$, $\epsilon_{кр}^{0,2}$). В целом в деформированных полуфабрикатах можно выделить шесть основных структурных параметров, влияющих на $\sigma_{кр}^{0,2}$ и $\epsilon_{кр}^{0,2}$ (таблица 2).

Показатели параметров структуры «а» способствуют росту $\sigma_{кр}^{0,2}$, а показатели «с» – уменьшению. Влияние параметров структуры на $\epsilon_{кр}^{0,2}$ более сложное, т.к. общий характер влияния показателей параметров структуры на напряжения мартенситного сдвига (σ_M) и коэффициент сопротивления деформации (D) в целом такой же, как и на $\sigma_{кр}^{0,2}$. Поэтому вид температурной зависимости критических деформаций $\epsilon_{кр}^{0,2}$ в каждом конкретном случае будет определяться отношением $\sigma_M / \sigma_{кр}^{0,2}$. Если в качестве упрощения принять, что $\sigma_{кр}^{0,2} = \text{const}$ (т.е. не зависит от параметров структуры) и разность температур $A_K - T_{\text{деф}} = \text{const}$, то чем больше показатели «с» характеризуют данную структуру, тем выше должна быть величина $\epsilon_{кр}^{0,2}$.

Таблица 2 – Параметры структуры, влияющие на $\sigma_{кр}^{0,2}$ и $\varepsilon_{кр}^{0,2}$.

№	Параметр структуры	Показатель параметра		
		<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>
I	Количество Ni в B2-фазе	Большое, более 52,9 ат.% Ni (58,0 масс. % Ni)	Среднее	Малое, менее 51,7 ат. % Ni (56,8 масс. % Ni)
II	Структура B2-матрицы	Деформированная (наклепанная)	Полигонизованная	Рекристаллизованная
III	Размер B2-зерна	Мелкое (менее 5 мкм)	Среднее	Крупное (более 50 мкм)
IV	Объемная доля фаз Ti ₂ Ni, Ti ₄ Ni ₂ O _x , TiC	Высокая (15÷25 %)	Средняя (5÷15 %)	Низкая (менее 5 %)
V	Размер частиц интерметаллидных фаз, богатых никелем Ti _x Ni _y (например, Ti ₃ Ni ₄)	Мелкие частицы (менее 0,1 мкм) с когерентной межфазной границей	Смешанная (бимодальная) структура	Крупные частицы (более 0,1 мкм) с некогерентной межфазной границей
VI	Объемная доля фаз, богатых никелем Ti _x Ni _y	Высокая (более 20 %)	Средняя (5÷20 %)	Низкая (менее 5 %)

Наилучшее сочетание всех функциональных свойств ($\sigma_{кр}^{0,2}$, $\varepsilon_{кр}^{0,2}$, σ_T , a_B , ε_{-1}) следует ожидать в тех случаях, когда преобладающими показателями параметров структуры будут показатели «*b*». Однако в зависимости от конкретного назначения изделий из сплавов на основе никелида титана, требующего «специализации» функциональных характеристик, в качестве оптимальных могут быть выбраны и иные параметры структуры.

Можно утверждать, что с точки зрения эксплуатационных свойств, кислород и связанная с ним фаза Ti₂Ni (Ti₄Ni₂O_x) не всегда являются негативным фактором. Если частицы Ti₂Ni (Ti₄Ni₂O_x) имеют равноосную форму, небольшие размеры (не более 40 мкм) и равномерно распределены по объему, то они не ухудшают функциональные свойства сплава.

Глава 5. Методы управления характеристиками работоспособности медицинских изделий из сплавов на основе никелида титана

Показано, что характеристики работоспособности имплантатов с ЭЗФ можно описать с помощью диаграммы (рис. 16), построенной в координатах изменение размера L имплантата (ΔL) – усилие (P).

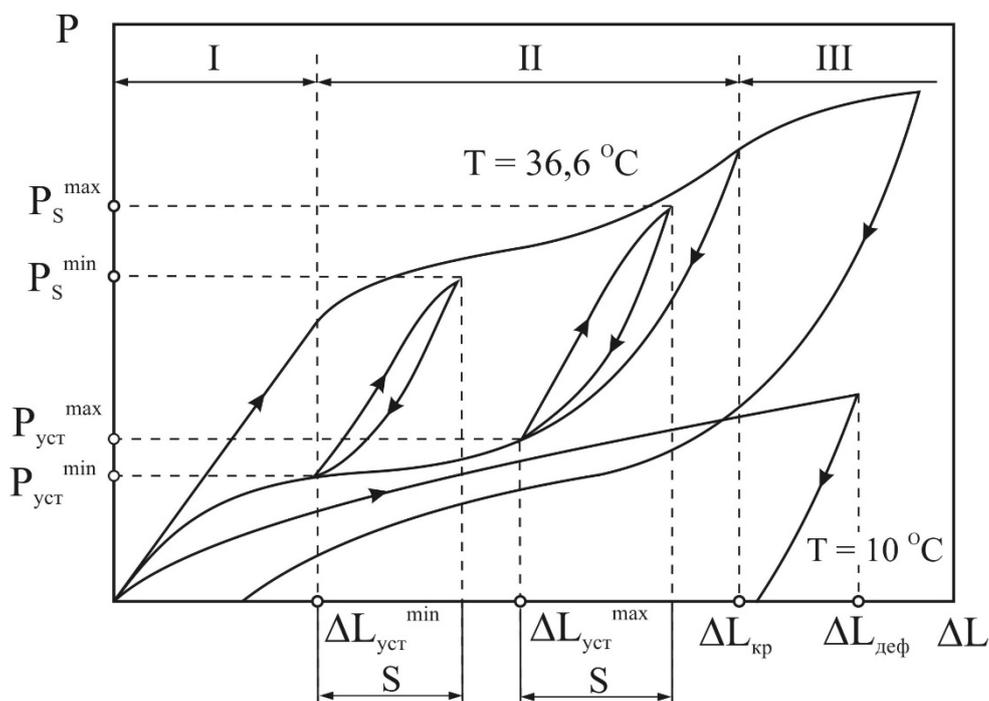


Рисунок 16 – Характеристики работоспособности имплантатов с ЭЗФ (I – упругая деформация, II – сверхупругая деформация, III – не допустимая деформация).

Разработана классификация характеристик работоспособности имплантатов, а также установлена их взаимосвязь с термомеханическими свойствами сплавов на основе никелида титана. *Температурные* характеристики включают: температуру изменения формы имплантата в охлажденном состоянии ($T_{\text{деф}}$), температуры начала и конца ВФ ($A_{\text{н}}^{\text{в}}$, $A_{\text{к}}^{\text{в}}$). *Деформационные* характеристики: 1) максимально-допустимая величина деформации $\Delta L_{\text{деф}}$ при $T_{\text{деф}}$, гарантирующая полное восстановление исходной формы при реализации ЭЗФ и рассчитываемая с использованием температурной зависимости $\epsilon_{\text{кр}}^{0,2}$; 2) минимальное и максимальное значения установочной величины $\Delta L_{\text{уст}}$, равной разности: $\Delta L_{\text{уст}} = L_{\text{уст}} - L$, где $L_{\text{уст}}$ – установочный размер (расстояние между точками закрепления имплантата), L – исходный рабочий размер имплантата; 3) величина допустимого растяжения

(или сжатия) S имплантата под действием внешних нагрузок в послеоперационный период (определяется на основе математического или клинического анализом биомеханического поведения поврежденных структур опорно-двигательной системы). Увеличение размера имплантата на величину $\Delta L_{уст} + S$ не должно приводить к превышению критической степени деформации $\varepsilon_{кр}^{0,2}$. *Силовые характеристики:* 1) минимальное и максимальное развиваемое усилие $P_{уст}$ после установки имплантата при соответствующей величине $\Delta L_{уст}$, которое определяется уровнем реактивных напряжений σ_r ; 2) усилие P_s , развиваемые имплантатом в период после операции при растяжении на величину S ; 3) жесткость $K = (P_s - P_{уст}) / S$.

Разработаны методики измерения характеристик работоспособности имплантатов из сплавов на основе никелида титана, используемые при проектировании новых конструкций и при проведении приемо-сдаточных и технических испытаний готовой продукции, выпускаемой АО «КИМПФ» серийно. Исходные данные о критических напряжениях и деформациях ($\varepsilon_{кр}^{0,2}$ и $\sigma_{кр}^{0,2}$), уровне реактивных напряжений (σ_r), свойственных материалу, из которого изготовлен имплантат, позволяет рассчитать для него допустимые рабочие ходы элементов конструкции ($\Delta L_{деф}$ и $\Delta L_{кр}$), их жесткость (K), установочный размер ($\Delta L_{уст}$) и развиваемые усилия ($P_{уст}$). Показано, что правильный выбор размеров и формы рабочих элементов позволяет разрабатывать конструкции имплантатов, отвечающие оптимальному механическому поведению биологических структур человека, которые имплантат должен укрепить или заменить.

Разработана методика прогнозирования и проведения ускоренных испытаний надежности имплантатов с ЭЗФ. Выбор условий испытаний основан на определении максимальной амплитуды деформации (ε_a^ϕ), возникающей в материале имплантата при функциональных движениях пациента (ΔL_ϕ), а также на результатах усталостных испытаний полуфабрикатов сплавов (подвергнутых термообработке, имитирующей технологию изготовления имплантатов) или результатах их прогноза с помощью уравнения (10). По заданной долговечности имплантата (N_ϕ), указанной в медико-технических требованиях на изделие, и величине ε_a^ϕ выбирают либо

амплитуду деформации для ускоренных испытаний $\varepsilon_a^И$ при заданной базе испытаний $N_И$ либо базу испытаний $N_И$ при заданной амплитуде $\varepsilon_a^И$ с использованием формул:

$$\varepsilon_a^И = \varepsilon_a^\Phi \cdot \left(\frac{N_\Phi}{N_И}\right)^{\frac{1}{\beta}}, \quad N_И = N_\Phi \left(\frac{\varepsilon_a^\Phi}{\varepsilon_a^И}\right)^\beta, \quad (11), (12)$$

где β - коэффициент в уравнении (10).

Если предел ограниченной выносливости (ε_R) или циклическая долговечность имплантатов (N), определенные по результатам ускоренных испытаний, удовлетворяют условиям $\varepsilon_R \geq \varepsilon_a^И$ и $N \geq N_И$, то имплантаты по уровню надежности отвечают медико-техническим требованиям. Данная методика была использована в АО «КИМПФ» при проведении технических испытаний разрабатываемой и готовой продукции, выпускаемой серийно.

Определены требования к химическому составу В2-матрицы и температурным характеристикам двойных сплавов на основе никелида титана после высокотемпературной закалки, позволяющие проводить отбор полуфабрикатов для изготовления медицинских изделий с ЭЗФ. С учетом требований к уровню деформационно-силовых и усталостных свойств имплантатов, показано, что для изготовления имплантатов для остеосинтеза (1-ая группа) следует выбирать сплавы, у которых концентрация Ni в закаленной В2-фазе близка к $x_{кр2}$ и находится в интервале $(x_{Ni}^{B2})_{зак} = 52,5 \div 53,5$ ат. % Ni. Для изготовления имплантатов для протезирования связочно-хрящевых структур (2-ая группа) эта концентрация должна находиться в интервале $(x_{Ni}^{B2})_{зак} = 52,1 \div 52,4$ ат. % Ni. Однако, на практике выбор сплава удобнее осуществлять не по его химическому составу, а по температурам ВФ. Так границей между сплавами, предназначенными для изготовления имплантатов различного назначения, может служить температура $A_{к^B} = -10$ °С, что согласно уравнению (6) соответствует концентрации $(x_{Ni}^{B2})_{зак} = 52,4$ ат. % Ni (для имплантатов 1-ой группы $A_{к^B} = -10 \div -40$ °С, а для 2-ой – $A_{к^B} = +15 \div -10$ °С). Этот критерий был использован для разработки стандарта АО «КИМПФ» по требованиям к исходному материалу, предназначенному для изготовления имплантатов из сплавов на основе никелида титана.

Разработаны общие рекомендации по выбору химического состава двойных промышленных сплавов на основе никелида титана для изготовления функциональных изделий с ЭЗФ на основе их разделения по требуемому уровню температур срабатывания (восстановления формы), таблица 3.

Таблица 3 – Рекомендации по выбору химического состава функциональных изделий из сплавов на основе никелида титана в зависимости от требуемого уровня температурных характеристик работоспособности.

Характеристики сплава		Диапазон температурных характеристик изделия			
		$A_{\kappa}^B > 45 \text{ }^{\circ}\text{C}$	$0 \text{ }^{\circ}\text{C} < A_{\kappa}^B < 45 \text{ }^{\circ}\text{C}$		$A_{\kappa}^B < 0 \text{ }^{\circ}\text{C}$
Температура A_{κ}^B , $^{\circ}\text{C}$ (в закаленном состоянии)		> 45	0 ÷ 45	< 0	< 0
Содержание Ni в B2 (в закаленном состоянии)		< 51,7 ат. % (< 56,8 мас.%)	от 51,7 до 52,3 ат. %	> 52,3 ат. % %	> 52,3 ат. % (> 57,3 мас. %)
Содержание Ni в сплаве при суммарной концентрации примесей O, N и C (метод плавки)	< 0,1 (ВДПНЭ, ВИП)	< 50,8 ат. % (< 55,9 мас. %)	от 50,8 до 51,4 ат. %	> 51,4 ат. % %	> 51,4 ат. % (> 56,5 мас. %)
	от 0,1 до 0,15 (ГРЭ + ВДП)	< 49,4 ат. % (< 54,5 мас. %)	от 49,4 до 49,9 ат. %	> 49,9 ат. % %	> 49,9 ат. % (> 55,0 мас. %)

Разработаны рекомендации по выбору методов термической обработки функциональных изделий из сплавов на основе никелида титана в зависимости от требуемого уровня деформационно-силовых характеристик работоспособности. Для изделий с высокими силовыми характеристиками, в том числе, для имплантатов для остеосинтеза, термообработка должна обеспечивать максимально возможное упрочнение B2-фазы, которое может быть достигнуто, например, формированием либо полигонизованной структуры (при $(x_{Ni}^{B2})_{\text{зак}} < 51,7 \text{ ат. \% Ni}$) либо рекристаллизованной структуры с дисперсными выделениями частиц Ti_3Ni_4 (после старения при $450 \text{ }^{\circ}\text{C}$ в случае $(x_{Ni}^{B2})_{\text{зак}} > 51,7 \text{ ат. \% Ni}$).

Для изделий с высокими деформационными характеристиками, в том числе, для имплантатов, протезирующих связочно-хрящевые структуры, термическая обработка должна включать рекристаллизационный отжиг и старение при

температурах 470 – 530°C. Для изделий с одновременным требованием достаточно высоких деформационно-силовых характеристик и деформационной усталостной долговечности необходимо использовать стареющие сплавы на основе никелида титана с повышенным содержанием никеля в закаленной В2-матрице, применяя при термической обработке рекристаллизационный отжиг и последующее двухступенчатое старение 520 °С (0,5 часа) – 450 ÷ 470 °С.

Разработан алгоритм технологической схемы производства функциональных изделий с ЭЗФ и СУ из сплавов на основе никелида титана в зависимости от их назначения и требований к комплексу термомеханических свойств. Этот алгоритм включает в себя: выбор метода плавки (с учетом объемов планируемого производства), выбор номинального химического состава сплава (с учетом метода плавки, чистоты шихтовых материалов и назначения изделий), выбор технологии обработки полуфабрикатов давлением (с учетом структуры и состава сплава, вида получаемого полуфабриката и назначения изделия), выбор технологии придания формы и окончательной термической обработки изделий (с учетом особенностей конструкции и назначения изделий).

Разработанные рекомендации были использованы АО «КИМПФ» при серийном производстве имплантатов для остеосинтеза и протезирования связочно-хрящевых структур, применяемых в травматологии, ортопедии, нейрохирургии и торакальной хирургии. На основе проведенных исследований были разработаны и внедрены в производство стандарты организации, методические указания и технологические инструкции, описывающие процессы входного контроля материалов, технологии придания формы и управления характеристиками работоспособности имплантатов, а также приемо-сдаточных и технических испытаний медицинских изделий из сплавов на основе никелида титана.

Основные выводы по работе

1. Показано, что в структуре сплавов на основе никелида титана, получаемых по промышленной технологии, всегда присутствуют богатые титаном фазы типа Ti_2Ni / $Ti_4Ni_2(O, N)$, даже если концентрация никеля в В2-фазе превышает стехиометрический состав (под стехиометрическим составом В2-фазы подразумевается состав 49,0 ат. % Ti и 51,0 ат. % Ni). Объемная доля этих фаз

зависит от методов выплавки слитков, чистоты используемой шихты и соотношения титана и никеля в сплаве, а также от температурно-деформационных режимов переработки слитка в полуфабрикат и изделие. Присутствие этих фаз оказывает существенное влияние на технологичность и температурные свойства сплавов на основе никелида титана.

2. Показано, что в качестве основного критерия, характеризующего свойства промышленных двойных сплавов на основе никелида титана, целесообразно использовать концентрацию никеля в закаленной В2-фазе. Предложен метод расчета этой концентрации, учитывающий номинальное содержание никеля в сплаве и объемную долю богатых титаном фаз типа $Ti_2Ni / Ti_4Ni_2(O, N)$. Получены уравнения регрессии с коэффициентом аппроксимации выше 0,95, связывающие температуры восстановления формы с содержанием никеля в В2-фазе в закаленном состоянии.

3. Предложено использовать для оценки склонности двойных сплавов на основе никелида титана к преобразованию структуры при старении понятия о первой ($x_{кр1}$) и второй ($x_{кр2}$) критических концентрациях никеля в В2-фазе после закалки от температур выше 700 °С. Показано, что увеличение содержания никеля выше $x_{кр1} = 56,8$ масс. % (51,7 ат. %) Ni способствует росту чувствительности структуры и свойств к режимам термической обработки (закалке и старению). Увеличение содержания никеля свыше $x_{кр2} = 58,0$ масс. % (52,9 ат. %) Ni не приводит к существенному изменению разницы между минимальными (после закалки) и максимальными (после старения) величинами температур мартенситного превращения и восстановления формы при реализации ЭЗФ.

4. Предложена методика расчета объемной доли частиц богатых никелем интерметаллидов типа Ti_3Ni_4 , выделяющихся в процессе старения, основанная на эмпирической зависимости температур восстановления формы от содержания никеля в В2-фазе, позволяющая оценить влияние дисперсионного упрочнения матрицы сплава на деформационно-силовые характеристики ЭЗФ сплавов на основе никелида титана.

5. Введены понятия о критических напряжениях и деформациях ($\sigma_{кр}^{0,2}$ и $\varepsilon_{кр}^{0,2}$ при растяжении, сжатии и изгибе и $\tau_{кр}^{0,3}$ и $\gamma_{кр}^{0,3}$ при кручении, соответственно), при превышении которых в материале развивается скольжение и

определяемых по допуску на величину не восстановленной деформации, равной 0,2 % при деформации растяжением, сжатием или изгибом и 0,3 % при деформации кручением. Данные характеристики определяют предельно-допустимые условия работы материалов с ЭЗФ и СУ, при превышении которых в материале происходит накопление не восстановленной деформации. Разработана экспериментальная методика измерения критических деформаций и напряжений.

6. Исследованы эффекты зернограничного, твердорастворного, деформационного и дисперсионного механизмов упрочнения В2/В19'-матрицы сплавов на основе никелида титана, оказывающие влияние на критические напряжения $\sigma_{кр}^{0,2}$ ($\tau_{кр}^{0,3}$). Показано, что максимальный эффект дает деформационное упрочнение, приводящее к увеличению величины $\tau_{кр}^{0,3}$, по сравнению с отожженным (рекристаллизованным) состоянием, не менее, чем на 140÷160 МПа. Механизмы дисперсионного и твердорастворного упрочнения несколько уступают деформационному и приводят к увеличению $\tau_{кр}^{0,3}$ на 100÷140 МПа и 80÷100 МПа, соответственно. При совместном действии нескольких механизмов наблюдаемый эффект упрочнения меньше, чем простая сумма упрочняющих эффектов отдельных механизмов.

7. Показано, что критическая деформация $\varepsilon_{кр}^{0,2}$ ($\gamma_{кр}^{0,3}$) зависит от двух факторов: 1) коэффициента сопротивления деформации при развитии мартенситного превращения (D) и 2) разности критического $\sigma_{кр}^{0,2}$ ($\tau_{кр}^{0,3}$) и фазового $\sigma_{м}$ ($\tau_{м}$) напряжений. Чем меньше коэффициент D и больше разность $\sigma_{кр}^{0,2} - \sigma_{м}$ ($\tau_{кр}^{0,3} - \tau_{м}$), тем больше величина $\varepsilon_{кр}^{0,2}$ ($\gamma_{кр}^{0,3}$). При упрочнении В2/В19'-матрицы сплава по одному из механизмов (твердорастворному, дисперсионному, деформационному и зернограничному) наблюдается повышение как $\sigma_{кр}^{0,2}$ ($\tau_{кр}^{0,3}$) так и D . Однако, при использовании нескольких механизмов упрочнения величина D изменяется меньше, чем $\sigma_{кр}^{0,2}$ ($\tau_{кр}^{0,3}$), что приводит к росту критической деформации $\varepsilon_{кр}^{0,2}$ ($\gamma_{кр}^{0,3}$).

8. Наиболее высокий уровень критических деформаций ($\gamma_{кр}^{0,3} = 9\div 12$ %) в нестареющих сплавах на основе никелида титана достигается в случае формирования в них полигонизованной или рекристаллизованной структуры. В стареющих сплавах с содержанием никеля в закаленной В2-фазе в интервале от

первой ($x_{кр1}$) до второй ($x_{кр2}$) критической концентрации максимальные критические деформации ($\gamma_{кр}^{0,3} = 10 \div 11$ %) достигаются после рекристаллизационного отжига и последующего старения при $450 \div 520$ °С.

9. Показано, что при оценке работоспособности материалов в качестве основной характеристики следует рассматривать температурную зависимость критической деформации $\varepsilon_{кр}^{0,2}$ ($\gamma_{кр}^{0,3}$), конкретный вид которой зависит от схемы деформации, структуры материала, критических напряжений, вызывающих скольжение, и характера изменения в процессе деформирования напряжений мартенситного превращения.

10. Установлены основные закономерности генерации реактивных напряжений (σ_r), развиваемых материалом с ЭЗФ и СУ в условиях противодействия восстановлению формы при его нагреве до температуры выше температуры конца обратного мартенситного превращения (A_K). Показано, что в случае нагрева материала в нагруженном состоянии до заданной температуры происходит генерация реактивных напряжений, соответствующих уровню напряжений, лежащих на кривой нагружения диаграммы деформации сверхупругого поведения материала, построенной при той же температуре испытаний. В случае нагрева материала в предварительно разгруженном состоянии возникающие реактивные напряжения, соответствуют уровню напряжений, лежащих на кривой разгрузки диаграммы деформации сверхупругого поведения материала.

11. Показано, что максимальные величины реактивных напряжений (σ_r), а также удельной работы восстановления формы (a_B) в условиях постоянного внешнего противодействия зависят не только от условий испытаний, но и от того, насколько упрочнена В2/В19'-матрица сплава (чем раньше в матрице сплава развивается скольжение, тем меньше максимальная величина σ_r и a_B) и, следовательно, определяется уровнем критических напряжений $\sigma_{кр}^{0,2}$ ($\tau_{кр}^{0,3}$) и деформаций $\varepsilon_{кр}^{0,2}$ ($\gamma_{кр}^{0,3}$).

12. Установлены закономерности влияния структуры и преобладающих механизмов формоизменения материала на усталостную долговечность сплавов на основе никелида титана. Показано, что разупрочнение В2/В19'-матрицы сплава приводит к развитию скольжения при меньших амплитудах деформаций (или

напряжений), что является причиной снижения усталостной долговечности. Получена новая математическая модель, описывающая усталостную долговечность сплавов на основе никелида титана в виде степенной функции от амплитуды деформации (ε_a).

13. Показано, что увеличение содержания примеси кислорода и азота, сопровождающееся ростом объемной доли фаз типа Ti_2Ni / $Ti_4Ni_2(O, N)$, не приводит к снижению критических напряжений $\sigma_{кр}^{0,2}$ ($\tau_{кр}^{0,3}$) и деформаций $\varepsilon_{кр}^{0,2}$ ($\gamma_{кр}^{0,3}$), не влияет на средний уровень усталостной долговечности сплавов на основе никелида титана, но может приводить к сильному разбросу упомянутых выше свойств материала.

14. Предложена классификация характеристик работоспособности имплантатов и установлена взаимосвязь между этими характеристиками и соответствующими термомеханическими свойствами материала. Полученные в работе научные результаты были использованы при разработке новых конструкций имплантатов из сплавов на основе никелида титана для остеосинтеза и протезирования связочно-хрящевых структур. Создана система практических рекомендаций по проведению технических и приемо-сдаточных испытаний этих имплантатов, реализованная в виде методических указаний и внедренная в производство АО «КИМПФ».

15. Разработан метод прогнозирования надежности имплантатов из сплавов на основе никелида титана по их усталостной долговечности, который включает в себя анализ результатов клинических исследований по рентгеновским снимкам с целью определения максимальных деформаций, возникающих в изделии при функциональной подвижности, а также выбор необходимых условий эксперимента (амплитуда деформации и база испытаний) для проведения ускоренных малоцикловых усталостных испытаний имплантатов.

16. Предложен метод оценки способности слитков и деформированных полуфабрикатов к последующей технологической управляемости температурными характеристиками ЭЗФ, включающий определение температур восстановления формы закаленных и состаренных образцов. Разработаны рекомендации по выбору схемы и режимов термической обработки функциональных изделий с ЭЗФ и СУ,

позволяющие обеспечить им требуемый уровень термомеханических характеристик работоспособности в зависимости от назначения и условий эксплуатации изделий.

ОСНОВНЫЕ ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ РАБОТЫ

Список публикаций в рецензируемых журналах, входящих в перечень ВАК и Scopus

1. *Ильин, А.А.* Медицинский инструмент и имплантаты из никелида титана: металловедение, технология, применение / *А.А. Ильин, М.Ю. Коллеров, В.И. Хачин, Д.Е. Гусев* // *Металлы*. – 2002. – №3. – с.105-110. ; *Il'in, A.A.* Medical instruments and implants of titanium nickelide: physical metallurgy, technology, and application / *A.A. Il'in, M.Y. Kollerov, V.I. Khachin, D.E. Gusev* // *Russian Metallurgy (Metally)*. – 2002. – No. 3. – pp. 296–300.

2. *Ильин, А.А.* Технологические способы управления структурой и термомеханическими свойствами сплавов на основе никелида титана / *А.А. Ильин, М.Ю. Коллеров, Д.Е. Гусев, С.И. Гуртовой, А.А. Шаронов, Д.А. Ламзин* // *Технология легких сплавов*. – 2005. – №1-4. – с. 18-23.

3. *Коллеров, М.Ю.* Выбор режимов термической обработки при производстве медицинского инструмента и имплантатов с памятью формы из сплава ТН1 / *М.Ю. Коллеров, Д.Е. Гусев, А.А. Шаронов, А.С. Файнброн, А.В. Евдокимов* // *Технология легких сплавов*. 2007. – №3. – с. 52-56.

4. *Коллеров, М.Ю.* Структурные аспекты технологии производства полуфабрикатов из сплавов на основе никелида титана / *М.Ю. Коллеров, А.А. Ильин, И.С. Польшкин, А.С. Файнброн, Д.Е. Гусев, С.В. Хачин* // *Металлы*. – 2007. – №5. – с.77-85. ; *Kollerov, M.Yu.* Structural Aspects of the Manufacture of Semiproducts Made from Titanium Nickelide-Based Alloys / *M.Yu. Kollerov, A.A. Ilyin, I.S. Pol'kin, A.S. Fainbron, D.E. Gusev, S.V. Khachin* // *Russian Metallurgy (Metally)*. – 2007. – No. 5. – pp. 408–414.

5. *Коллеров, М.Ю.* Влияние механизмов деформации на усталостные свойства металлических материалов / *М.Ю. Коллеров, А.А. Ильин, Д.Е. Гусев, Д.А. Ламзин* // *Металлы*. – 2008. – №5. – с.72-79. ; *Kollerov M.Yu.* Effect of Deformation Mechanisms on the Fatigue Properties of Metallic Materials / *M.Yu. Kollerov, A.A. Il'in, D.E. Gusev, D.A. Lamzin* // *Russian Metallurgy (Metally)*. – 2008. – No. 5. – pp. 419–424.

6. *Коллеров, М.Ю.* Циклическая долговечность имплантатов из сплавов на основе никелида титана / *М.Ю. Коллеров, Д.Е. Гусев, А.А. Шаронов, С.И. Гуртовой* // *Металлы*. – 2009. – №6. – с. 85-91. ; *Kollerov, M.Yu.* Fatigue Life of Implants Made of

Titanium Nickelide-Based Alloys / *M.Yu. Kollerov, D.E. Gusev, A.A. Sharonov, S.I. Gurtovoi* // Russian Metallurgy (Metally). – 2009. No. 6. – pp. 527–532.

7. *Коллеров, М.Ю.* Влияние шихтового материала и метода выплавки на структуру и эффект запоминания формы слитков сплавов на основе никелида титана / *М.Ю. Коллеров, А.В. Александров, Д.Е. Гусев, А.А. Шаронов* // Технология легких сплавов. – 2012. – №2. – с. 87-93.

8. *Гусев, Д.Е.* Влияние высокотемпературной обработки на структуру и свойства сплавов на основе TiNi / *Д.Е. Гусев, К.С. Сенкевич, М.И. Князев* // Металловедение и термическая обработка металлов. – 2012. – №4. – с. 33-37. ; *Gusev, D.E.* Effect of high-temperature treatment on the structure and properties of TiNi-base alloys / *D.E. Gusev, K.S. Senkevich, M.I. Knyazev* // Metal Science and Heat Treatment. – 2012. – Vol. 54, Nos. 3 – 4. – p. 184-188.

9. *Kollerov, M.* Influence of the Structure on the Strain-Controlled Fatigue of Nitinol / *M. Kollerov, E. Lukina, D.E. Gusev, P. Mason, P. Wagstaff* // Materials Science Forum. – 2013. – Vols. 738-739. – pp. 316-320.

10. *Kollerov, M.* Impact of material structure on the fatigue behaviour of NiTi leading to a modified Coffin–Manson equation / *M. Kollerov, E. Lukina, D.E. Gusev, P. Mason, P. Wagstaff* // Materials Science and Engineering: A. – 2013. – V. 585. – p. 356–362.

11. *Коллеров, М.Ю.* Повышение характеристик работоспособности медицинских имплантатов из сплавов титана и никелида титана методом термической обработки / *М.Ю. Коллеров, Д.Е. Гусев, Е.И. Орешко, А.В. Бурнаев* // Технология легких сплавов. – 2013. – №3. – с. 40-46.

12. *Гусев, Д.Е.* Реактивные напряжения в сплавах на основе никелида титана / *Д.Е. Гусев, М.Ю. Коллеров, А.А. Шаронов, С.И. Гуртовой, А.В. Бурнаев* // Металлы. – 2015. – №3. – с. 67-72. ; *Gusev, D.E.* Reactive stresses in titanium nickelide-based alloys / *D.E. Gusev, M.Yu. Kollerov, A.A. Sharonov, S.I. Gurtovoi, A.V. Burnaev* // Russian metallurgy (Metally). – 2015. – № 5. – p. 395-399.

13. *Коллеров, М.Ю.* Структурный механизм управления характеристиками запоминания формы сплавов на основе никелида титана / *М.Ю. Коллеров, Д.Е. Гусев, А.А. Шаронов, Е.В. Шинаева* // Деформация и разрушение материалов. – 2016. – № 2. – с. 20-25.

14. *Сенкевич, К.С.* Исследование микроструктуры сплавов на основе TiNi после высокотемпературной обработки / *К.С. Сенкевич, Д.Е. Гусев* // Металловедение и термическая обработка металлов. – 2016. – №5 (731). – с. 28 – 33. *Senkevich, K.S.* Study of alloy microstructure based on TiNi after high-temperature

treatment / *K.S. Senkevich, D.E. Gusev* // Metal Science and Heat Treatment. – 2016. – Vol. 58, Nos. 5 – 6. – p. 273-278.

15. *Коллеров, М.Ю.* Влияние химического состава и структуры на термомеханическое поведение сплавов на основе никелида титана / *М.Ю. Коллеров, Д.Е. Гусев, А.В. Бурнаев, А.А. Шаронов* // *Металловедение и термическая обработка металлов.* – 2017. – № 6 (744). – с. 38-44. ; *Kollerov, M.Yu.* Effect of the chemical composition and structure on the thermomechanical behavior of alloys based on titanium nickelide / *M.Yu. Kollerov, D.E. Gusev, A.V. Burnaev, A.A. Sharonov* // Metal Science and Heat Treatment. – 2017. – Vol. 59, Nos. 5 – 6. – p. 363 – 369.

16. *Коллеров, М.Ю.* Закономерности формоизменения сплавов на основе никелида титана при механическом и тепловом воздействии (Глава 8) / *М.Ю. Коллеров, Д.Е. Гусев, А.В. Бурнаев* // *Актуальные проблемы прочности : монография. В 2-х т. Т. 1.* / Алифанов А. В. [и др.]; под ред. В. В. Рубаника. – Витебск : УО «ВГТУ», 2018. (423 с.), с. 141 – 160.

17. *Коллеров, М.Ю.* Термомеханическое поведение сплавов на основе никелида титана при постоянном противодействии / *М.Ю. Коллеров, Д.Е. Гусев, С.И. Гуртовой, А.В. Бурнаев* // *Металлы.* – 2018. – №5. – с. 17-25. ; *Kollerov M.Yu.* Thermomechanical Behavior of Titanium Nickelide-Based Alloys at a Constant Counteraction / *M.Yu. Kollerov, D.E. Gusev, S.I. Gurtovoi, A.V. Burnaev* // *Russian Metallurgy (Metally).* – 2018. – No. 9. – pp. 808–814.

18. *Гусев, Д.Е.* Влияние структуры и условий испытаний на критические деформации и напряжения в сплавах на основе никелида титана / *Д.Е. Гусев, М.Ю. Коллеров, Р.Е. Виноградов* // *Деформация и разрушение материалов.* – 2018. – №7. – с. 17-23. ; *Gusev, D.E.* Effect of a Structure and Test Conditions on the Critical Strains and Stresses in Titanium Nickelide-Based Alloys / *D.E. Gusev, M.Yu. Kollerov, R.E. Vinogradov* // *Russian Metallurgy (Metally).* – 2019. – No. 4. – pp. 309–314.

