

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский технологический университет МИСИС»

Рыклина Елена Прокопьевна

Новый подход к управлению структурно-фазовым состоянием и характеристиками формовосстановления никелида титана

Специальность 05.16.01 – «Металловедение и термическая обработка металлов и сплавов»

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
доктора технических наук

Научный консультант
доктор физ.-мат. наук, профессор
Прокошкин Сергей Дмитриевич

Москва – 2019

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Сплавы с памятью формы (СПФ) на основе никелида титана околоэкваторных составов широко используются в качестве функциональных материалов, обладающих уникальным комплексом свойств. Сфера их применения чрезвычайно широка – от медицинских имплантатов до интеллектуальных конструкций космической техники. При фундаментальных исследованиях и разработке разного рода устройств внимание исследователей и разработчиков направлено на обеспечение высокого уровня наиболее важных фундаментальных характеристик: температурного интервала восстановления формы, реализации эффектов памяти формы (ЭПФ) – обратимой и полностью обратимой деформации, степени восстановления формы обратимого ЭПФ (ОЭПФ), реактивного напряжения [1].

Перечисленные функциональные свойства являются структурно-чувствительными, что определяет возможность использования различных структурных факторов для целенаправленного их регулирования [2]. Традиционно для этой цели применяют термическую и термомеханическую обработки с заключительным последеформационным отжигом, в том числе включая старение.

После того как определено структурное состояние материала, и на этапе задания рабочей («вспоминаемой») формы проведена термообработка по выбранному режиму, при наведении ЭПФ и ОЭПФ материал снова подвергают деформации, поскольку обратимое формоизменение возникает и реализуется после как минимум однократного деформирования. Температурно-деформационные воздействия вносят в исходную структуру (субструктуру) определенные изменения. Поля внутренних напряжений, которые управляют эффектами памяти формы, аккумулируются в структуре; характер и «мощность» этих полей во многом определяется исходным типом структуры. Для наведения ЭПФ применяют различные схемы деформации – изгиб, растяжение, сжатие, кручение, прокатку.

Можно констатировать, что фундаментальные основы управления функциональными свойствами СПФ в основном заложены: они основаны на «линейной» последовательности *«термомеханическая обработка → исследование структуры → исследование мартенситных превращений → наведение ЭПФ → реализация функциональных свойств»*. Очевидно, такой подход имеет право на существование, при условии, что все возможные ресурсы управления функциональными свойствами систематически исследованы и задействованы. Однако, как позволяет заключить анализ имеющихся публикаций, в данной области знаний отсутствует ряд основополагающих звеньев, что

ограничивает возможности маневрирования при решении новых задач, направленных на прецизионное управление комплексом функциональных свойств, их повышения в соответствии с поставленной задачей и обеспечением запаса надежности функциональных конструкций. Именно в этом заключается причина неоднозначности толкования и рассогласованность, а подчас и противоречивость данных, полученных при исследовании отдельных связей и закономерностей.

Перечень нерешенных задач, оставшихся к началу настоящей работы за рамками интересов исследователей, позволяет оценить важность и глубину назревшей проблемы.

1. Систематически не исследованы закономерности влияния зеренной/субзеренной структуры (полученной в результате горячей и холодной деформации, включая интенсивную пластическую деформацию, и последеформационного отжига), а также рекристаллизационного отжига с последующим старением на микроструктуру, формирующуюся в процессе старения.

2. Как следствие, отсутствуют данные о совокупном влиянии исходной структуры и микроструктуры старения (сформировавшейся в условиях разной исходной структуры) на стадийность мартенситных превращений и функциональные свойства. Не исследовано, в частности, влияние продолжительной выдержки при старении (более 1 ч) на эффекты памяти формы.

3. Не учитывается важность исходного фазового состояния и возможность реализации разных механизмов (последовательностей) превращений при наведении ЭПФ и ОЭПФ. Традиционно наведение ЭПФ и ОЭПФ осуществляют при комнатной температуре либо в жидком азоте без привязки к фазовому состоянию сплава, которое определяется его химическим составом сплава и структурой (микроструктурой).

4. Не используются возможности многофакторного подхода, заключающегося в одновременном варьировании нескольких факторов: структурного состояния, исходного фазового состояния, параметров термомеханических воздействий при наведении ЭПФ (наведение эффектов памяти формы традиционно проводят в диапазоне относительно невысоких степеней наводимой деформации – не более 8%). При этом реализуемые предельные величины ЭПФ и ОЭПФ не превышают 7.5% и 4% соответственно.

5. Отсутствует информация о влиянии поверхностного оксидного слоя на функциональные свойства СПФ. Между тем его присутствие, особенно в тонких образцах, может влиять на характеристики формовосстановления.

Полученные разными авторами закономерности часто не согласуются между собой как по характеру изменения функциональных свойств в зависимости от

величины полной наводимой деформации, так и по величине реализуемых параметров ЭПФ и ОЭПФ.

Отсутствие достаточного внимания к перечисленным аспектам обуславливает хаотичность полученных результатов, неоднозначность их толкования представителями разных научных школ и не способствуют возможности обобщения и систематизации имеющихся данных. Дополнительный негативный вклад вносят прочие факторы:

- использование разных температур в широком диапазоне старения (250–500°С) внутри которого интенсивность и глубина протекания процессов старения различается при варьировании времени выдержки от 0.5 до 100 ч;

- расхождение во мнениях о возможности выделения частиц фазы Ti_3Ni_4 в нанокристаллическом сплаве;

- отсутствие достаточной информации об исходной (перед наведением ЭПФ) структуре исследуемого сплава; между тем, именно исходное структурное состояние сплава во многом определяет получаемый комплекс функциональных свойств СПФ;

- использование объектов исследований разной геометрии (проволока, прутки, трубка, стандартные массивные образцы для испытаний на растяжение, лента), разных схем напряженно-деформированного состояния и диапазонов величины деформации при наведении ЭПФ;

- использование разных подходов, формул и методик при определении ЭПФ (расчет деформации по углу изгиба, по дуге окружности, с учетом или без учета при этом геометрического соотношения размеров образца и кривизны дуги при деформации), использование формул, характеризующих растяжение/сжатие массивных образцов применительно к спиральной пружине.

Для создания полноценных научных основ управления функциональными свойствами и выявления дополнительных ресурсов их повышения, неиспользованных до настоящего времени, назрела очевидная необходимость проведения систематических исследований, направленных на выявление отсутствующих перечисленных закономерностей. Для этого необходим принципиально новый подход к управлению функциональными свойствами СПФ и поиску новых решений, который заключается в переходе от традиционного линейного алгоритма (схемы) к объемному многокомпонентному, когда при поиске искомого решения одновременно задействованы все факторы, влияющие на формирование микроструктуры и стадийность мартенситных превращений: параметры температурно-деформационных условий наведения, в частности, все варианты исходного фазового состояния и их возможные комбинации, присущие выбранным сплавам; микроструктура, формирующаяся при старении, выход за пределы традиционных диапазонов режимов старения и наводимой деформации.

Схема, учитывающая комбинацию варьируемых факторов при проведении настоящего исследования, приведена на рисунке 1.

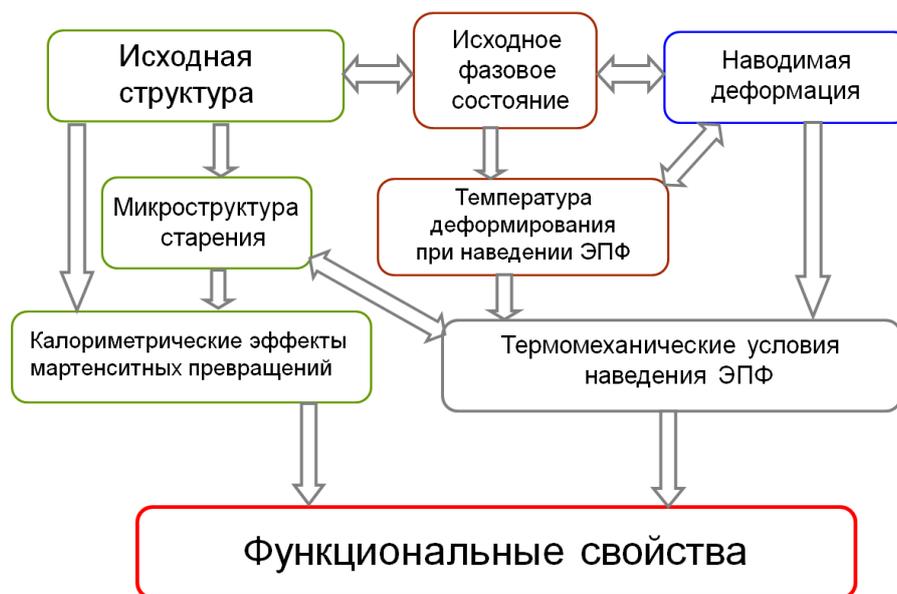


Рисунок 1 – Варьируемые факторы при исследовании характеристик формовосстановления

Логично ожидать, что использование новых возможностей повышения функциональных свойств позволит решить остающуюся актуальной проблему оптимизации технологии производства медицинских имплантатов и термочувствительных элементов для обеспечения требуемого уровня характеристик, отвечающих за работоспособность готовых изделий и их воспроизводимости при серийном производстве.

В связи с этим своевременность и важность проведения исследований, позволяющих установить перечисленные выше связи и закономерности, становится очевидной.

Изложенные предпосылки позволяют сформулировать **цель настоящей работы: выявить новые возможности прецизионного управления функциональными свойствами никелида титана при учете закономерностей влияния структурно-фазового состояния и термомеханических условий наведения эффектов памяти формы.**

Для реализации поставленной цели необходимо было решить следующие основные задачи:

1. Исследовать закономерности влияния исходной зеренной/субзеренной структуры В2–аустенита в широком диапазоне, полученной в результате горячей и холодной деформации, (в том числе интенсивной пластической деформации) и последеформационного отжига, включая продолжительные выдержки (до 50 ч), а также рекристаллизационный отжиг с последующим старением на

микроструктуру, формирующуюся при изотермическом старении. Определить оптимальные режимы, обеспечивающие максимальную интенсивность и глубину старения.

2. Установить закономерности влияния особенностей зеренной/субзеренной структуры В2–аустенита и микроструктуры старения, сформировавшейся в условиях изотермического отжига в разной исходной структуре на стадийность мартенситных превращений.

3. Выявить закономерности влияния структурно-фазовых аспектов на функциональные свойства при варьировании различных факторов: структурного состояния (размера зерна/субзерна и особенностей микроструктуры старения), исходного фазового состояния и параметров температурно-деформационных воздействий при наведении ЭПФ.

4. Предложить схемы наведения ЭПФ, охватывающих все фазовые состояния и их комбинации, присущие выбранным сплавам, провести их опробование и выявить наилучшие из них для дальнейшего использования.

5. Изучить структуру оксидного слоя и его влияние на характеристические температуры мартенситных превращений и функциональные свойства.

6. Использовать полученные результаты при разработке оригинальных конструкций медицинского и технического назначения.

7. Проанализировать влияние различных факторов на воспроизводимость функциональных свойств.

8. На основании полученных закономерностей сформулировать рекомендации по выбору структурного состояния никелида титана, условий его получения и термомеханической тренировки для достижения максимально возможного уровня функциональных свойств.

Для проведения исследований выбраны сплавы, наиболее востребованные для применения в разных практических областях:

1) заэквиатомный стареющий медицинский сплав Ti–50.7 ат.%Ni с температурным интервалом обратного мартенситного превращения в диапазоне $-20\dots+60^{\circ}\text{C}$, широко используемый при разработке имплантатов и инструментов для хирургии;

2) заэквиатомный слабостареющий сплав Ti–50.2 ат.%Ni общетехнического назначения (применяемого для актуаторов) с температурным интервалом обратного мартенситного превращения в диапазоне $20\dots50^{\circ}\text{C}$;

3) эквиатомный нестареющий сплав Ti–50.0 ат.%Ni общетехнического назначения с температурным интервалом обратного мартенситного превращения в диапазоне $100\dots200^{\circ}\text{C}$, применяемый для термоактиваторов, термодатчиков, трансформирующихся антенн и т.п.

Для реализации поставленных задач были проведены систематические структурные исследования стареющего сплава Ti–50.7 ат.%Ni, а также систематические исследования стадийности мартенситных превращений в сплавах Ti–50.7 ат.%Ni и Ti–50.2 ат.%Ni с разной структурой. Исследованы функциональные свойства сплавов с содержанием никеля 50.7 ат.%; 50.2 ат.%; 50.0 ат.% при варьировании широкого спектра факторов, определяющих эти свойства.

Для наведения ЭПФ выбрана схема изгиба. Этот выбор обусловлен широкой распространенностью данной схемы в реальных условиях практического применения элементов и конструкций из СПФ, ее большей мягкостью по сравнению с растяжением, а также требованиям ГОСТ 13813–68, в соответствии с которыми проволоку подвергают испытаниям на перегиб [3].

Проведено исследование толщины, структуры и элементного состава оксидного слоя, образующегося при различных режимах последеформационного отжига, в том числе изотермического, в сплавах Ti–50.0 ат.%Ni и Ti–50.7 ат.%Ni, и его влияние на характеристические температуры мартенситных превращений и функциональные свойства.

Новый подход позволяет выявить дополнительные резервы повышения функциональных свойств и определить термомеханические условия формирования микроструктуры и наведения ЭПФ, обеспечивающие реализацию аномально высоких эффектов памяти формы превышающих ранее достигнутый уровень в 2–2.5 раза и кристаллографический ресурс обратимой деформации решетки при мартенситных превращениях в 1.3–1.6 раза.

На основании результатов, полученных в работе, а также с использованием опубликованных данных проанализировано влияние различных факторов на воспроизводимость функциональных свойств.

Полученные экспериментальные результаты были практически реализованы при разработке оригинальных конструкций медицинского и технического назначения, действующих на основе ЭПФ и сверхупругости.

Научная новизна:

1. Впервые установлено влияние исходной структуры и размера рекристаллизованного зерна B2–аустенита на морфологию, размер и характер распределения частиц фазы Ti_3Ni_4 , выделяющейся в стареющем сплаве Ti–Ni с памятью формы. Впервые рентгенографически обнаружено выделение фазы Ti_3Ni_4 в сплаве Ti–Ni с нанокристаллической структурой B2–аустенита.
2. Впервые определены структурные условия (критические размеры рекристаллизованного зерна и параметры микроструктуры, формирующейся при старении), обеспечивающие переход от одностадийного B2→R–превращения к

двухстадийному превращению $B2 \rightarrow R$ и $R \rightarrow B19'$. Выявлены структурные предпосылки поэтапного размножения мартенситных превращений. Предложена схема, поясняющая привязку разных типов мартенситных превращений к определенным зонам зерна аустенита.

3. Впервые установлено влияние изотермического отжига сплава $Ti-50.7at.\%Ni$ с рекристаллизованной структурой на калориметрические эффекты мартенситных превращений и функциональные свойства.

4. Впервые предложены и опробованы оригинальные схемы температурно-деформационного наведения эффектов памяти формы, охватывающие весь спектр исходных фазовых состояний и последовательности их переходов, использование которых позволяет осуществлять прецизионное управление комплексом функциональных свойств в широком диапазоне.

5. Впервые экспериментально выявлена совокупность факторов, определяющих реализацию аномально высоких характеристик формовосстановления, превышающих кристаллографический ресурс деформации решетки при мартенситном превращении в 1.3–1.6 раза и ранее достигнутый уровень в 2–2.5 раза в заэквипотенциальных по содержанию никеля сплавах. Показана ведущая роль мартенситного превращения через промежуточную R -фазу при наведении эффектов памяти формы.

6. Установлено, что аномально высокая обратимая деформация реализуется не только за счет эффекта памяти формы, но и в условиях эффекта сверхупругости.

7. Впервые систематически исследована структура оксидного слоя, образующегося в процессе отжига на поверхности сплавов $Ti-Ni$, в зависимости от режимов термообработки. Установлено влияние оксидного слоя на характеристические температуры мартенситных превращений и функциональные свойства.

Теоретическая и практическая значимость:

1. Установленные закономерности влияния исходной структуры на микроструктуру, формирующуюся при старении, калориметрические эффекты мартенситных превращений и эффекты памяти формы положены в основу нового подхода к прецизионному управлению комплексом основных функциональных свойств никелида титана и открывают дополнительные возможности их более чем двукратного повышения по сравнению с ранее достигнутым уровнем.

2. Определены оптимальные режимы старения заэквипотенциальных по содержанию никеля сплавов с памятью формы, обеспечивающие его максимальную интенсивность и глубину.

3. Установлено, что в случае образования рекристаллизованной структуры с мелким зерном, обеспечивающей наилучший комплекс функциональных свойств,

дополнительное старение приводит к их деградации вследствие мелкодисперсных выделений фазы Ti_3Ni_4 , подавляющих образование $B19'$ -мартенсита. В случае крупнозернистой структуры с наилучшим комплексом свойств дополнительное старение улучшает функциональные свойства.

4. Обоснована необходимость удаления оксидного слоя: толщиной более 10 мкм, формирующегося в диапазоне температур отжига 500–700°C, присутствие которого оказывает выраженное влияние на характеристики формовосстановления. При производстве устройств медицинского назначения оксидный слой необходимо удалять независимо от его толщины и режима отжига для предотвращения миграции никеля, а также предотвращения попадания отслоившихся фрагментов в ткани организма, с последующим покрытием или модифицированием поверхности.

5. Проанализированы и выявлены факторы, влияющие на воспроизводимость характеристик формовосстановления: использование разных плавок; структурное состояние сплава; температурно-деформационные условия наведения ЭПФ; схема напряженно-деформированного состояния при наведении эффектов памяти формы; масштабный фактор и геометрия образца; наличие оксидного слоя; используемые формулы при расчете характеристик формовосстановления. Перечисленные факторы должны быть учтены при проведении исследований и решении практических и прикладных задач.

6. Результаты исследований будут использованы в дальнейших исследованиях и разработках, проводимых в НИТУ «МИСиС»; разработке конструкций разного назначения и широкого спектра использования, при издании учебно-методических пособий, разработке и усовершенствовании учебных программ, научно-образовательных курсов на электронных носителях по новейшим направлениям науки и технологий, а также научно-популярных материалов для школьников и школьных учителей для размещения в свободном доступе в сети Интернет.

7. Конструкции медицинского назначения нового поколения для сердечно-сосудистой, эндоскопической и абдоминальной хирургии, разработанные с использованием результатов исследований, обладают уникальными характеристиками, позволяющими реализовать принципиально новые технологии хирургических вмешательств, обеспечивающих недостижимый ранее социальный эффект при лечении населения. Устройства не имеют аналогов и опережают мировой уровень. Внедрение новых разработок будет способствовать снижению смертности, процента инвалидизации населения и принесет весомый социальный эффект. Оригинальность и уровень разработок подтверждены авторскими свидетельствами и патентами РФ (34), из них 7 международных, а также дипломами международных выставок и салонов инноваций и инвестиций (18).

8. Разработанные по заданию Министерства обороны РФ датчики для аварийной защиты специального агрегата, «запрограммированные» на срабатывание в трех различных температурных интервалах, применяются в МОУ «Институт инженерной физики» (г. Серпухов).

9. Результаты работы использованы в Промышленном центре «МАТЭК-СПФ» при совершенствовании технологического процесса получения проволоки никелида титана с повышенными функциональными характеристиками.

10. Рекомендации, составленные по результатам экспериментальных исследований и опыта их применения при разработке устройств медицинского и технического назначения, могут быть использованы в качестве руководства при выборе совокупности факторов, обеспечивающих получение заданного уровня функциональных характеристик, включая аномально высокую обратимую деформацию, в зависимости от поставленной цели для реализации требуемого комплекса свойств в готовом изделии.

Диссертационная работа выполнена в соответствии с тематическими планами НИОКР университета по ряду проектов, в том числе:

по ГОСЗАДАНИЮ Минобрнауки РФ №11.1495.2017/ПЧ (2017–2019 гг.); ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014–2020 годы» № 14.575.21.0094 (2014–2016 гг.); № 11.519.11.2008 (2011–2013 гг.); ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009–2013 годы; Соглашению № 14.A18.21.1099 от 13.09.2012 г.; ЕЗН «Исследование стабильности структуры и функциональных свойств сплавов Ti–Ni с нанокристаллической и наносубзеренной структурой, полученной методами интенсивной пластической деформации», шифр 3017059. (2006–2008 гг.); ЕЗН «Исследование термомеханических условий формирования нанокристаллической структуры и повышение комплекса функциональных свойств сплавов с памятью формы методами интенсивной пластической деформации», шифр 3017051 (2005–2007 гг.); Договора о научном сотрудничестве между НИТУ «МИСИС» и Высшей технологической школой (г. Монреаль, Канада): (2000–2005 гг.); (2006–2010 гг.); (2011–2014 гг.); (2015–2020 гг.); НИР по договору № 12/33/01 от 26.04.2012 г. «Выполнение комплекса работ по изготовлению образцов из материала с памятью формы титан–никель», шифр темы 1017197; Проекту «Разработка и испытания "мастер-сплавов" на основе никеля и технологий их изготовления в виде продукции с высокой степенью готовности для внедрения в производство»; договора № 01/05 –НН/624-2005 от 24.03.2005 г.; Договору о разработке и коммерциализации технологий между НИТУ «МИСиС» компанией «GLOBETEK 2000 Pty. Ltd» (г. Мельбурн, Австралия) и другими.

Положения, выносимые на защиту:

1. Закономерности влияния исходного структурного состояния В2–аустенита сплава Ti–50,7 ат.%Ni, сформированного в результате варьирования температурно-деформационных режимов обработки давлением, а также последеформационного отжига, на микроструктуру, формирующуюся при выделении фазы Ti₃Ni₄.

2. Особенности влияния исходной структуры и микроструктуры, формирующейся при изотермическом отжиге (старении), на стадийность мартенситных превращений.

3. Результаты экспериментальных сравнительных исследований функциональных свойств никелида титана с содержанием никеля 50.7 ат.%Ni; 50.2 ат.%Ni и 50.0 ат.%Ni при варьировании структурного и исходного фазового состояния.

4. Результаты исследования оксидного слоя, образующегося в процессе отжига на поверхности никелида титана, в зависимости от предыстории деформационно-термической обработки, и его влияния на характеристические температуры мартенситных превращений и функциональные свойства.

5. Опыт применения результатов работы при разработке и создании устройств медицинского назначения нового поколения для сердечно-сосудистой, эндоскопической и абдоминальной хирургии, а также устройств технического назначения.

6. Анализ факторов, влияющих на воспроизводимость функциональных свойств: использование разных плавок; структурное состояние сплава; температурно-деформационные условия наведения ЭПФ; схема напряженно-деформированного состояния при наведении эффектов памяти формы; масштабный фактор и геометрия образца; наличие оксидного слоя; используемые формулы при расчете характеристик формовосстановления.

7. Рекомендации, составленные на основании полученных данных, для использования в качестве руководства при выборе режимов термомеханической и термической обработок, обеспечивающих получение нужного структурного состояния, а также термомеханических условий наведения ЭПФ, для реализации функциональных свойств, превышающих ранее достигнутый уровень в 2–2.5 раза.

8. Рекомендации по выбору факторов, определяющих реализацию требуемого комплекса функциональных характеристик в зависимости от поставленной цели для достижения требуемого сочетания свойств в готовом изделии.

Достоверность результатов обеспечена комплексным подходом к решению поставленных задач, основанным на применении современных взаимодополняющих методов исследований, использовании современного

оборудования, воспроизводимостью результатов и статистической обработкой экспериментальных данных.

Личный вклад автора

В основу работы положены собственные идеи автора. Постановка задачи, цель, научная новизна, положения, выносимые на защиту, теоретическая и практическая значимость работы и выводы сформулированы автором и согласованы с проф., д.ф.-м.н. С.Д. Прокошкиным.

Разработка оригинальных температурно-деформационных схем наведения ЭПФ, методология основных экспериментов, в частности функциональных термомеханических испытаний, определения функциональных характеристик, а также идеи графической интерпретации результатов принадлежат автору. Рентгеноструктурные исследования проведены в соответствии с рекомендациями проф., д.ф.-м.н. С.Д. Прокошкина.

Все результаты получены лично автором или при его непосредственном участии; интерпретация и анализ результатов выполнены автором самостоятельно; полученные закономерности обсуждены с проф., д.ф.-м.н. С.Д. Прокошкиным. Все публикации и патентные заявки написаны самим автором или при его непосредственном участии.

Автор выражает благодарность:

проф. д.ф.-м.н. Л.М. Капуткиной за участие в анализе результатов электронномикроскопических исследований;

проф., д.ф.-м.н. Н.Н. Ресниной (Санкт-Петербургский государственный университет) и к.т.н. К.Э. Инаекян (Высшая Технологическая школа г. Монреаль, Канада) за помощь в проведении калориметрических исследований;

генеральному директору ООО «Промышленный центр МАТЭК-СПФ», члену-корреспонденту Академии Медико-Технических наук В.А. Андрееву за своевременное обеспечение материалом для исследований и использование результатов работы в производственном процессе при производстве проволоки никелида титана;

к.т.н. К.А. Поляковой за непосредственное участие в проведении экспериментов и помощь в графическом оформлении диссертации.

Разработка медицинских устройств выполнялась при участии коллег – сотрудников группы «Сплавы с памятью формы» и медицинских соисполнителей в рамках совместных работ с ГКБ №1 им. Н.А. Пирогова, ГКБ № 4, Главным военным клиническим госпиталем им. Н.Н. Бурденко (г. Купавна), ЦКБ № 2 им. Н.А. Семашко, Московским НИИ глазных болезней им. Гельмгольца, компанией «GLOBETEK Pty. LTD» (г. Мельбурн, Австралия). Их соавторство отражено в совместных патентах и публикациях.

Разработка датчиков для аварийной защиты специального агрегата осуществлялась в соавторстве со специалистами МОУ «Институт инженерной физики» (г. Серпухов).

Методология и методы исследования

При проведении исследований применяли комплекс современных методов анализа структуры и фазовых превращений, включающих просвечивающую электронную микроскопию, растровую электронную микроскопию, энергодисперсионный анализ, рентгеноструктурный анализа, дифференциальную сканирующую калориметрию; метод измерения электросопротивления. Функциональные и механические свойства исследовали с использованием схемы изгиба и растяжения. При обработке экспериментальных данных применяли статистические методы.

Апробация работы

Основные результаты работы были представлены и обсуждены на следующих научных форумах: «Перспективные материалы и технологии 2019» (Брест, Беларусь, 2019); «Functional Materials and Nanotechnologies 2018 FM&NT», (Riga, Latvia, 2018); Международная научная конференция «Сплавы с памятью формы» (Челябинск, 2018); (Витебск, Беларусь, 2014); «European Congress and Exhibition on Advanced Materials and Processes – EUROMAT 2017» (Thessaloniki, Greece, 2017); «European Symposium on Martensitic Transformations – ESOMAT 2015» (Anterp, Belgium, 2015); «ESOMAT 2012» (Saint-Petersburg, Russia, 2012); «ESOMAT 2009» (Prague, Czech Republic, 2009), ESOMAT 2006 (Bohum, Germany, 2006); (Cirencester, England, 2003); ESOMAT 2000 (Como, Italy, 2000); «International Ceramics Congress – CIMTEC 2016» (Perudjia, Italy, 2016); Международная конференция «Фазовые превращения и прочность кристаллов» (Черноголовка, 2016, 2014, 2012, 2010, 2008, 2006); Научно–технический семинар «Бернштейновские чтения по термомеханической обработке металлических материалов» (Москва, 2016, 2014, 2012, 2010, 2008, 2006); Вторая международная конференция «Сплавы с эффектом памяти формы» к 85–летию со дня рождения В.А. Лихачева (Санкт–Петербург, 2016); XXII Петербургские чтения по проблемам прочности к 110–летию со дня рождения академика С.Н. Журкова и 85–летию со дня рождения профессора В.А. Лихачева (Санкт–Петербург, 2016); Евразийская научно–практическая конференция «Прочность неоднородных структур» (Москва, 2016, 2014, 2012, 2010, 2008, 2006); «International Conference on Martensitic Transformations – ICOMAT 2011» (Osaka, Japan, 2011), «ICOMAT 2014» (Bilbao, Spain, 2014); «ICOMAT 2005» (Shanghai, China, 2005); «ICOMAT 2002» (Espoo, Finland, 2002); «ICOMAT 1995» (Lausanne, Switzerland, 1995);

«International Conference on Nanomaterials by Severe Plastic Deformation NanoSPD6» (Metz, France, 2014); International Congress «Machines, Technologies, Materials 2013» (Varna, Bulgaria, 2013); (Varna, Bulgaria, 2012); Exhibition–Seminar “Constructional Materials and Functional Coverings” (Bratislava, Slovakia, 2012); International Conference «Advanced Metal Materials and Technologies (AMMT’13), Saint-Petersburg, 2013; V Всероссийская конференция по наноматериалам «Нано 2013» (Звенигород, 2013); Международная научно-техническая конференция «Инновационные технологии обработки металлов давлением» (посвященная 100-летию со дня рождения П.И. Полухина Москва, 2011; «НАНО 2011» (Москва, 2011); Международная конференция «Актуальные проблемы прочности» (Витебск, Беларусь, 2012); (Витебск, Беларусь, 2010); (Витебск, Беларусь, 2007); (Вологда, 2005); (Псков, 1999); (Новгород 1997); (Санкт-Петербург 1996); II-я Всероссийская молодежная школа конференция «Современные проблемы металловедения», Респ. Абхазия, Пицунда, 2011; Международный симпозиум «Перспективные материалы и технологии» (Витебск, Беларусь, 2009); (Брест, Беларусь, 2019); 2nd International Symposium “Physics and Mechanics of Large Plastic Strains” (St-Petersburg, 2007); III Международная школа – конференция «Физическое материаловедение» «Наноматериалы технического и медицинского назначения» (Тольятти, 2007); International Symposium “Bulk nanostructured Materials: from fundamentals to innovations”. (Ufa, Bashkortostan, 2007); Smart Materials Structures and Systems (Acireale, Sicily, Italy, 2008); Международная междисциплинарная научная Конференция «Курдюмовские чтения» (Одесса–Стамбул, 2005); «International Symposium of Croatian Metallurgical Society» (Šibenik, Croatia, 2008); (Šibenik, Croatia, 2006); «Shape Memory and Superelastic Technologies SMST 2007» (Tsukuba, Japan, 2007); «SMST 2004» (Baden-Baden, Germany, 2004); «SMST 1997» (Pacific Grove, USA, 1997).

В сборниках материалов конференций, конгрессов, симпозиумов опубликованы тезисы и статьи.

Публикации

Основное содержание работы отражено в 94 печатных работах, из них 33 статьи в изданиях, рекомендованных ВАК и входящих в международные индексируемые базы данных “Web of Science” и “Scopus”; 7 глав в коллективных монографиях, из них 6 зарубежных; соавторство в 4 коллективных монографиях; 34 Авторских свидетельства и патента, включая 7 международных.

Структура и объем работы. Диссертационная работа состоит из введения, пяти глав, заключения, основных выводов, изложенных на 370 страницах машинописного текста, включающего 146 рисунков, 71 таблицу, список

использованных источников из 230 наименований отечественных и зарубежных авторов, 6 приложений.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **Введении** обоснована актуальность темы диссертации, сформулированы цель и задачи исследования, научная, теоретическая и практическая значимость работы, представлены основные положения, выносимые на защиту, отражены структура, содержание и объем диссертационной работы

В первой главе «**Влияние зеренной структуры и субструктуры на микроструктуру частиц фазы Ti_3Ni_4 , формирующуюся в процессе старения, и калориметрические эффекты мартенситных превращений**» представлены результаты комплексных экспериментальных исследований структуры и стадийности мартенситных превращений (МП) никелида титана с содержанием никеля 50.7 ат.% и 50.2 ат.% (ПЦ МАТЭК–СПФ, ОАО ВИЛС).

Электронномикроскопические исследования проводили в Центре коллективного пользования (ЦКП) НИТУ «МИСиС» «Металловедение и металлургия» на просвечивающем электронном микроскопе (ПЭМ) JEM-2100 при ускоряющем напряжении 200 кВ.

Сформированная в результате горячей поперечно-винтовой прокатки структура в целом микроскопически неоднородна и состоит из рекристаллизованных зерен и субзерен полигонизованной субструктуры размером 1.3 ± 0.09 мкм, границы которых декорированы наноразмерными выделениями фазы Ti_3Ni_4 , образовавшимися в процессе охлаждения на воздухе после завершения деформации (рис. 2 а). В результате отжига при температурах 430–450°C, 10 ч средний размер структурных элементов увеличивается до 2.0–2.5 мкм за счет роста полигонизованных субзерен. Исходная гетерогенность микроструктуры усиливается в результате старения: размеры частиц фазы Ti_3Ni_4 и расстояние между ними увеличивается при переходе от границ зерен к субграницам и к телу зерна (рис. 2 б, в). Результаты статистического анализа позволяют заключить, что отжиг при температуре 430°C (10 ч) обеспечивает наибольшую интенсивность и глубину процессов старения.

Стадийность МП исследовали методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) на калориметре марки «*Perkin Elmer*» при скоростях нагрева и охлаждения 10°C/мин и режиме съемки, включающем нагрев до 100°C → охлаждение до температуры жидкого азота минус 150°C → нагрев до 100°C. Установлено, что температура старения 430°C обеспечивает наиболее эффективное регулирование температурных интервалов МП (рис. 3) и может быть определена как оптимальная.

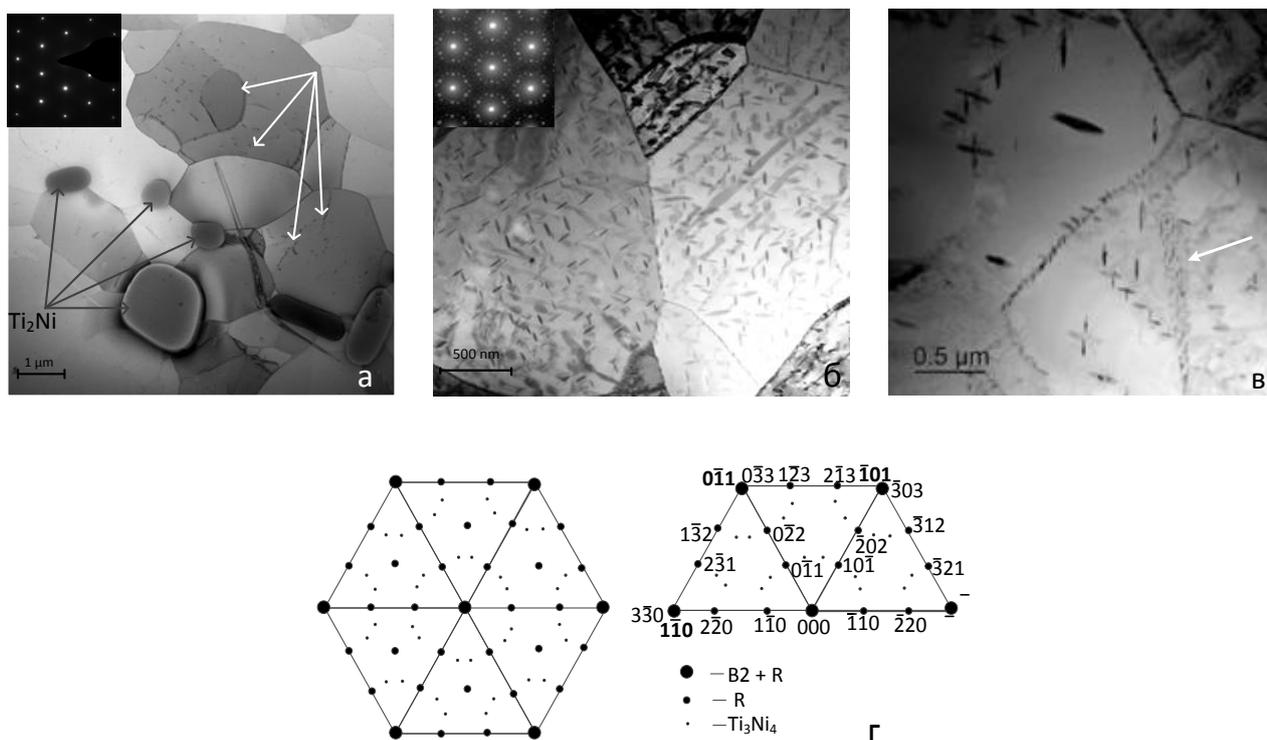


Рисунок 2 – Микроструктура сплава Ti–50.7 ат.% Ni в поперечном сечении прутка: а) исходное состояние после горячей деформации, светлопольное изображение с электрограммой от крупного зерна в верхней части снимка, ось зоны $\langle 111 \rangle_{B2}$; б) после отжига 430°C, 10 ч; в) после отжига 450°C, 10 ч. ПЭМ. Белые стрелки указывают на субграницы; г) схема расшифровки электрограмм по данным [4].

Результаты рентгенографического анализа показывают, что обратное МП в исследуемом сплаве после всех обработок протекает непрерывно по схеме $B19' \rightarrow R \rightarrow B2$, в отличие от прямого превращения, четко разделенного на две стадии: $B2 \rightarrow R$ и $R \rightarrow B19'$ (рис. 4).

В результате умеренной холодной деформации ($\epsilon=0.6$) сплавов с содержанием никеля 50.7 ат.% и 50.2 ат.%Ni формируется дислокационная и частично аморфизированная структура; в результате ИПД ($\epsilon=1.55$) – аморфно-нанокристаллическая структура B2–аустенита (70:30).

В процессе последеформационного отжига при 430°C процессы старения протекают одновременно с процессами полигонизации и рекристаллизации с выделением высокодисперсных частиц фазы Ti_3Ni_4 , присутствие которой в сплаве Ti–50.7 ат.%Ni определяется только электрографически и рентгенографически (рис. 5, 6), причем рентгенографически она обнаружена впервые. Этот результат принципиально важен, поскольку он опровергает данные работы Г. Эггелера с сотр. [3], в которой утверждается, что при размере зерна аустенита менее 200 нм процесс старения не развивается, и фаза Ti_3Ni_4 при отжиге не выделяется.

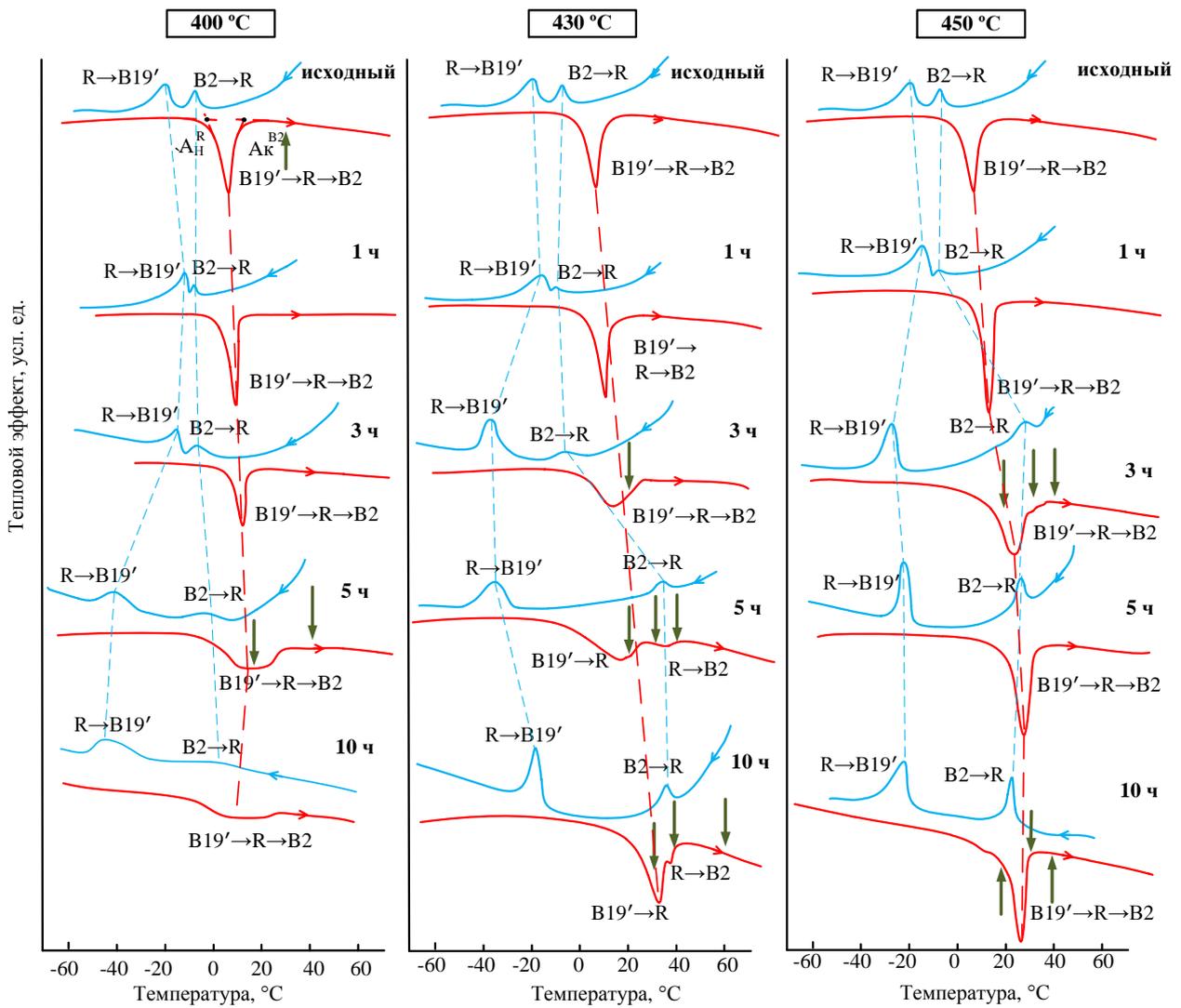


Рисунок 3 – Калориметрические кривые охлаждения (верхние) и нагрева (нижние) сплава Ti–50.7 ат.%Ni в исходном состоянии и после изотермического отжига при 400°C (а), 430°C (б), 450°C (в) в течение 1, 3, 5 и 10 ч. Стрелками помечены температуры рентгеновской съемки

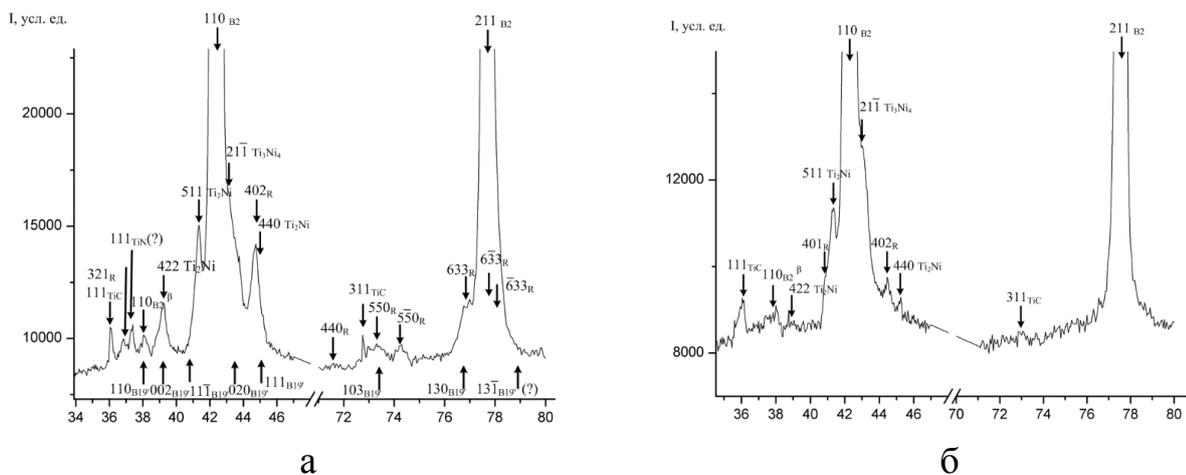


Рисунок 4 – Рентгенограммы, снятые при 19°C (а) и 40°C (б) после старения при 430°C в течение 3 ч (а) и при 450°C (б)

В сплаве Ti–50.2 ат.%Ni после отжига при 430°C в течение 1–10 ч частицы фазы Ti₃Ni₄ не выделяются, и их наличие электронографически не определяется как после холодной деформации, так и в рекристаллизованной структуре с размером зерна ~10 мкм. При этом отжиг при данной температуре в течение 1 ч и 10 ч оказывает влияние на характеристические температуры мартенситных превращений за счет накопления искажений в структуре твердого раствора на зонной стадии [6].

При одинаковой температуре и времени старения в сплаве Ti–50.7 ат.%Ni с исходной дислокационной и частично аморфизированной структурой, сформированной в результате холодной деформации ($\epsilon = 0.6$), наблюдается заметное запаздывание реализации мартенситного превращения R→B19' по сравнению со сплавом, имеющим исходную аморфно–нанокристаллическую структуру ($\epsilon = 1.55$). Причина этого заключается в торможении роста субзерен полигонизованной субструктуры из-за декорирования их выделениями фазы Ti₃Ni₄ (см. рис. 5, 6).

Характер эволюции температур формовосстановления после отжига в диапазоне 375–500°C в течение 0.5–10 ч подтверждает обоснованность выбора температуры 430°C как оптимальной с точки зрения наибольшей интенсивности развития процессов старения: повышение температуры формовосстановления после старения при 430°C выражено в наибольшей степени (рис. 7).

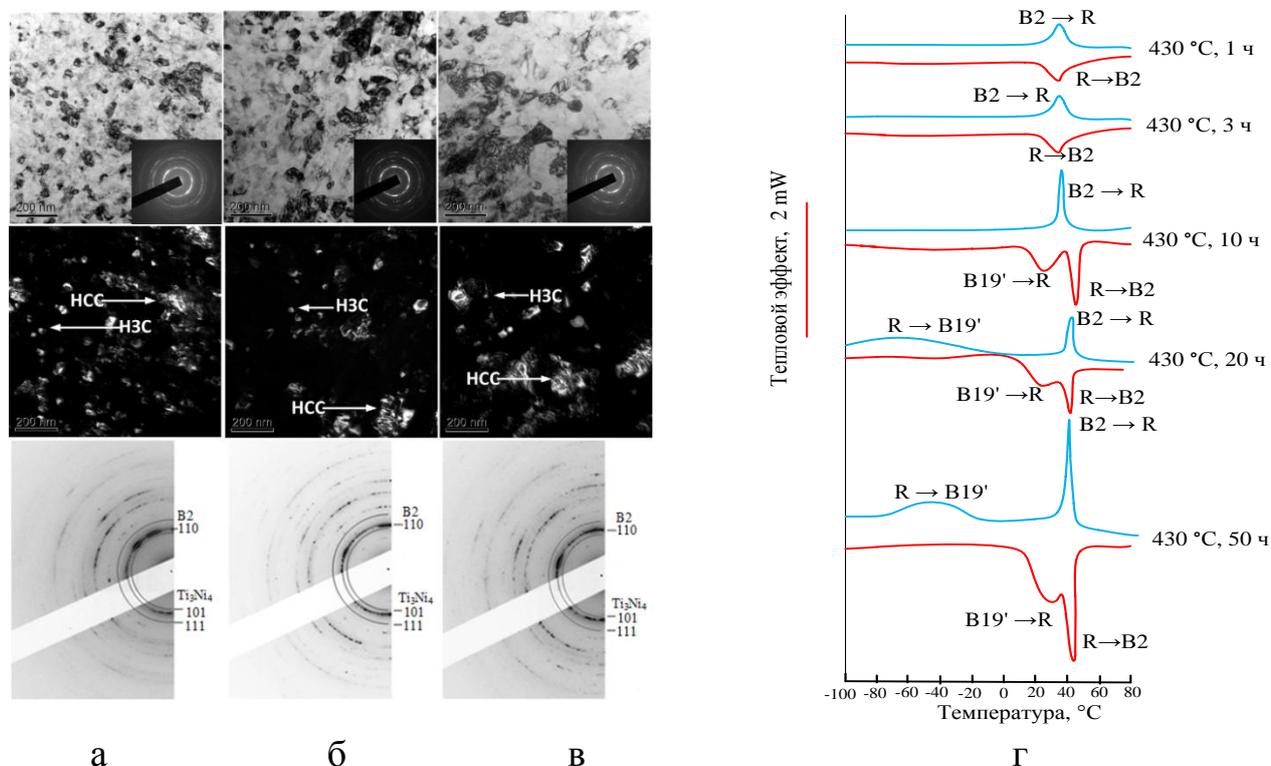


Рисунок 5 – Микроструктура (а–в) и калориметрические кривые (г) сплава Ti–50.7 ат.% Ni после холодной прокатки ($\epsilon = 0.6$) и старения при 430°C: а) 1 ч; б) 3 ч; в) 10 ч. Идентифицирование фазы Ti₃Ni₄ выполнено по данным [5] Стрелками указаны элементы наносубзеренной структуры (НСС) и нанозеренной структуры (НЗС)

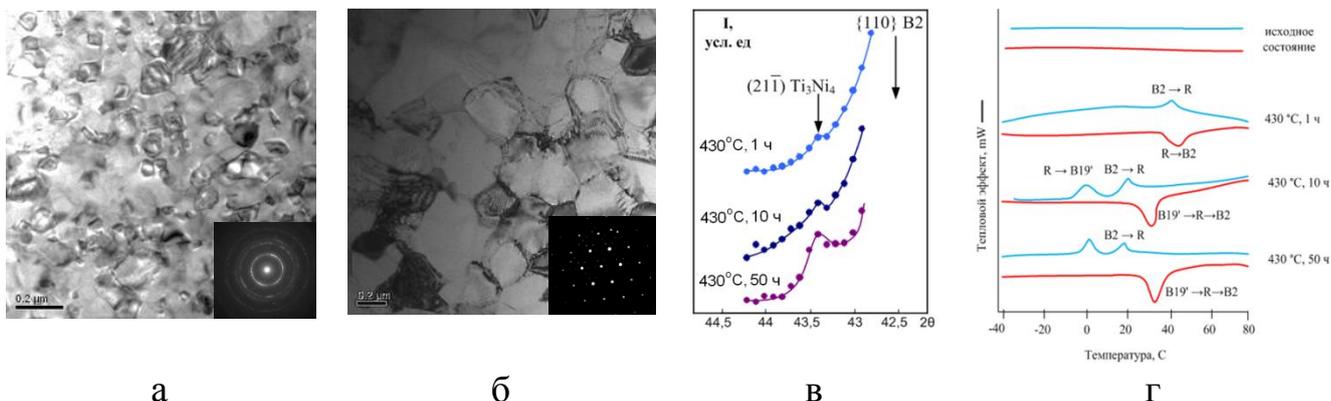


Рисунок 6 – Структура (ПЭМ) сплава Ti–50.7% ат.%Ni после ИПД ($\epsilon = 1.55$) и отжига при 450°C : а) 1 ч; б) 50 ч (ось зоны $\langle 111 \rangle$); в) рентгенограммы при 100°C ; Cu–излучение (дифрактометр ДРОН–3); г) калориметрические кривые

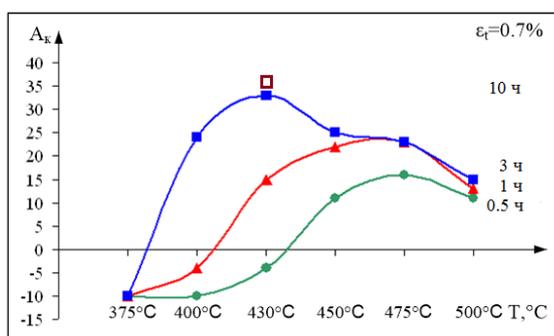


Рисунок 7 – Температура окончания формовосстановления после холодного волочения ($\epsilon=0.6$) в зависимости от режимов старения; величина полной наводимой деформации 0.7%

Размер рекристаллизованного зерна сплава Ti–50.7 ат.%Ni оказывает выраженное влияние на морфологию, размеры и характер распределения частиц фазы Ti_3Ni_4 . Рост зерна сопровождается увеличением диаметра частиц во всех зонах зерна но в разных пропорциях, при увеличении размера зерна форма частиц изменяется, переходя от эллиптической к линзовидной (рис. 8 а–в). Наблюдаемые закономерности являются следствием различного характера распределения Ni и Ti: в структуре с размером зерна 3 мкм (600°C , 1 ч) распределение элементов по сечению зерна равномерное; в более крупном зерне 9 мкм (800°C , 1 ч) сегрегация Ni в приграничной зоне становится выраженной и достигает 54 ат.% (рис. 8 г).

По результатам статистических исследований (см. рис. 9) определены структурные предпосылки (критические размеры рекристаллизованного зерна и параметры микроструктуры), определяющие переход от одностадийного $\text{B2} \rightarrow \text{R}$ –превращения к двухстадийному превращению $\text{B2} \rightarrow \text{R}$ и $\text{R} \rightarrow \text{B19}'$ и дальнейшее поэтапное размножение МП, связанное с увеличением степени гетерогенности микроструктуры фазы Ti_3Ni_4 . При охлаждении и нагреве они развиваются через промежуточную R–фазу. Прямое $\text{B2} \rightarrow \text{B19}'$ –превращение реализуется в наиболее крупнозернистой рекристаллизованной структуре и максимальной гетерогенностью в результате старения при 430°C , 10 ч и связано с нарушением когерентной связи при образовании большого количества крупных частиц (~ 350 нм) [7] и обеднением матрицы B2–аустенита никелем (рис. 10).

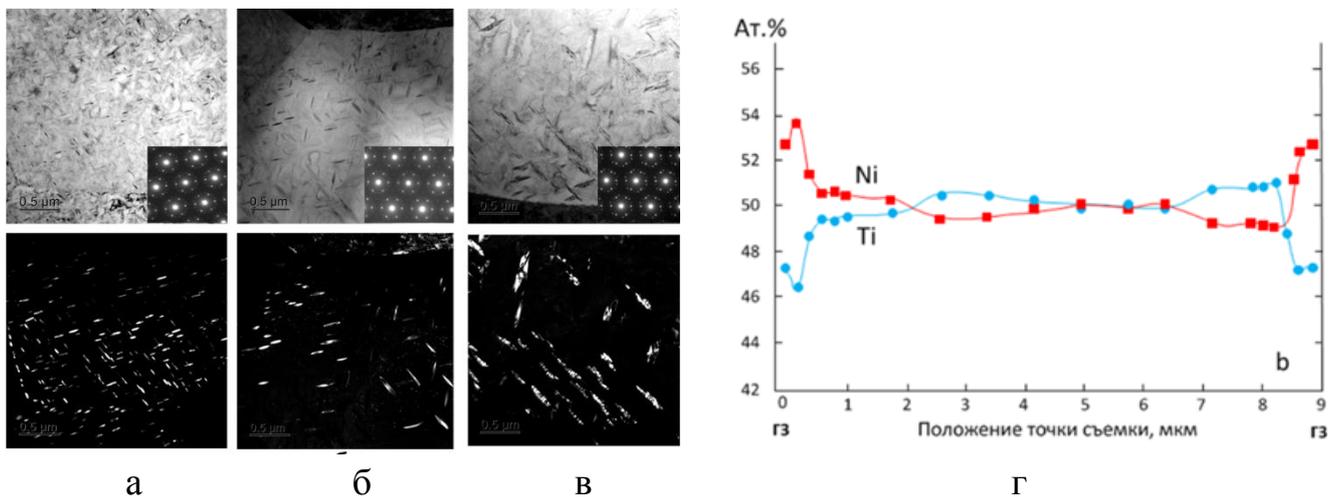


Рисунок 8 – Светлопольные и темнопольные изображения структуры после старения при 430°C в приграничных зонах зерна сплава Ti–50.7 ат.% Ni: а) 3–5 мкм, старение 1 ч; б) то же, старение 10 ч; в) 13–15 мкм, старение 10 ч; г) содержание Ni и Ti в гомогенизированном рекристаллизованном зерне В2–аустенита 9 мкм (энергодисперсионный анализ)

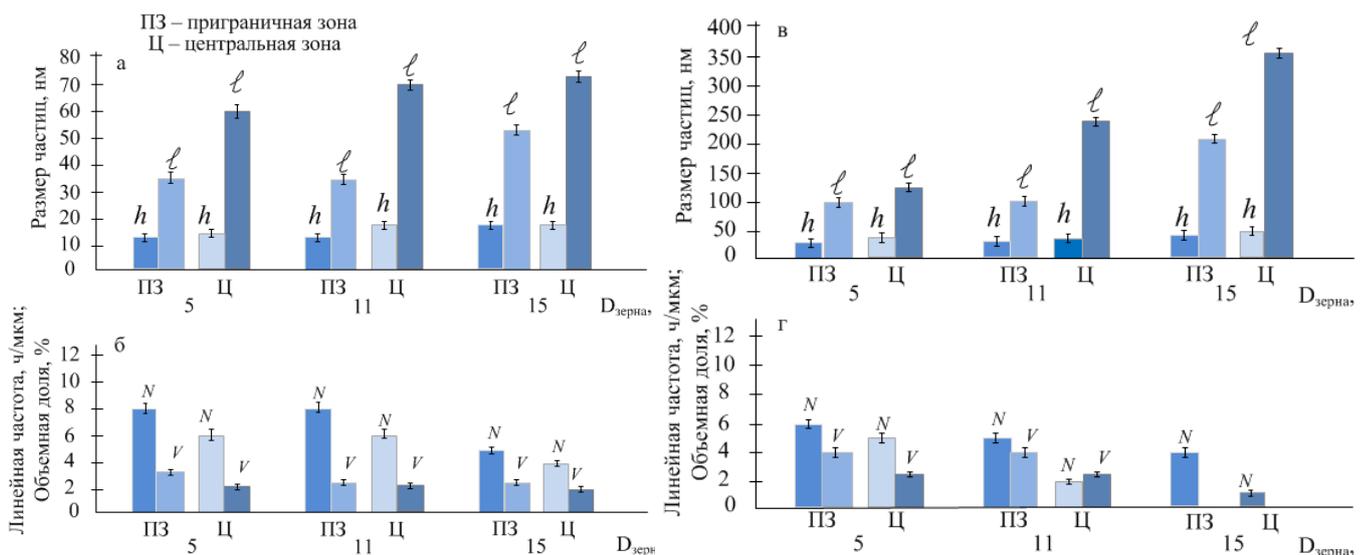


Рисунок 9 – Результаты количественного фазового анализа частиц фазы Ti_3Ni_4 , выделившихся в процессе изотермического старения при 430°C: (а, б) 1 ч ; (в, г) 10 ч

На основании полученных закономерностей и с привлечением данных [8] предложена схема, поясняющая привязку разных типов мартенситных превращений к определенным зонам зерна (рис. 11).

Поскольку очередность МП определяется размером частиц фазы Ti_3Ni_4 [8], в случае наблюдаемых многостадийных мартенситных превращений их интерпретация в каждом случае остается «авторской»; для наиболее надежной трактовки необходимо проводить исследования «*in situ*».

Таким образом, проведенные структурные исследования позволяют заключить, что исходная зеренная/субзеренная структура оказывает выраженное

влияние на микроструктуру фазы Ti_3Ni_4 , формирующуюся при старении, и стадийность МП. Особенности эволюции превращений различны и определяются размером зерна/субзерна, характером распределения и степенью гетерогенности распределения частиц Ti_3Ni_4 .

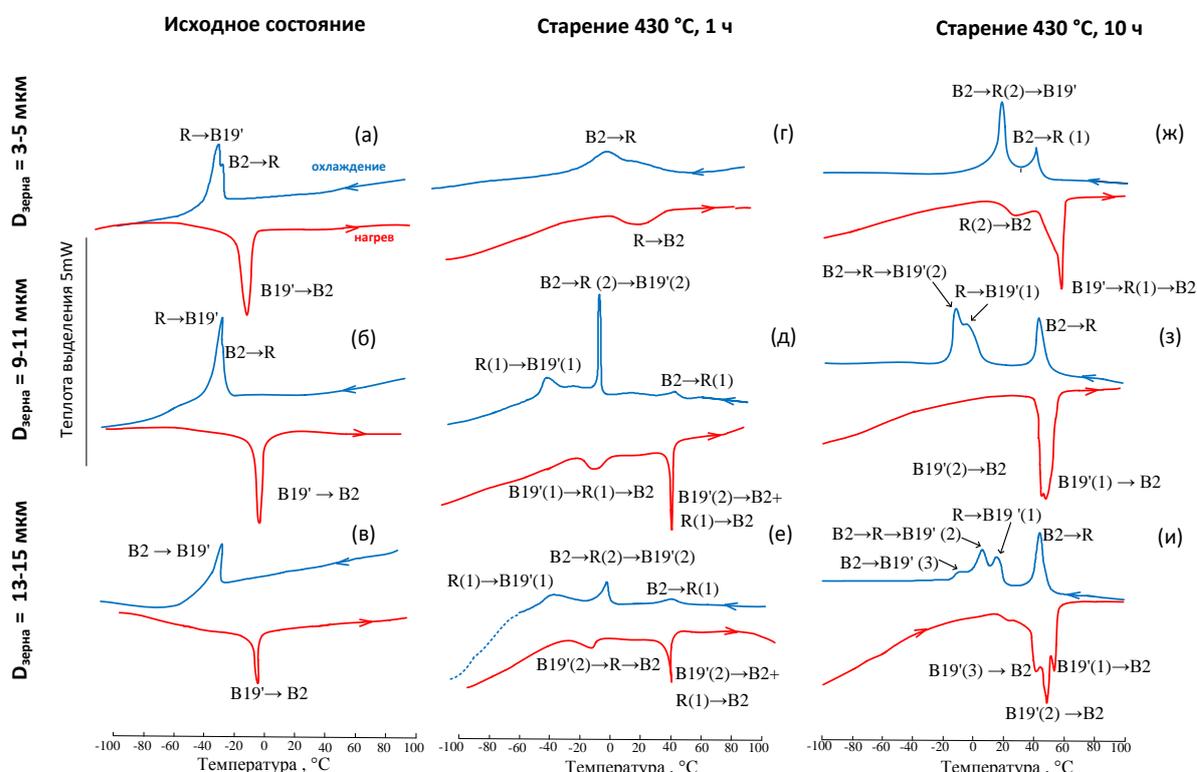


Рисунок 10 – Калориметрические кривые сплава $Ti-50.7at.\%Ni$ с разным размером рекристаллизованного зерна: (а–в) в исходном состоянии и после изотермического отжига; (г–е) $430^{\circ}C$, 1 ч; (ж–и) 10 ч; «Mettler Toledo 822^e»

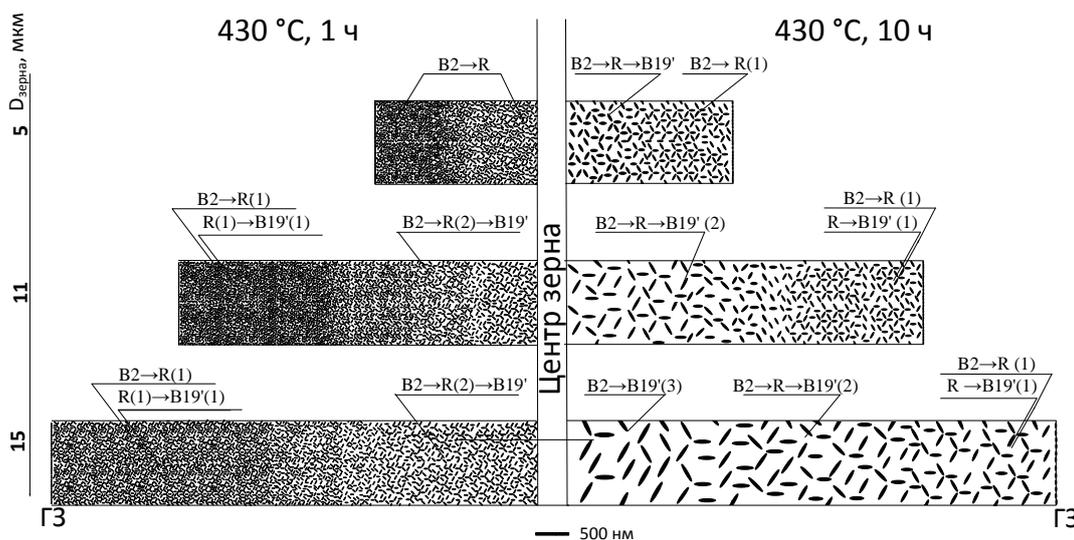


Рисунок 11 – Схематическое изображение микроструктуры, формирующейся в результате старения в структуре с разным размером зерна с указанием прямых МП в соответствующих зонах зерна¹; (ГЗ– граница зерна)

Во второй главе «Новые возможности управления функциональными

¹ соблюдено реальное соотношение размеров зерна, частиц фазы Ti_3Ni_4 и параметров ее распределения

свойствами сплавов Ti–Ni для достижения предельно высокого уровня формовосстановления» представлены результаты комплексных сравнительных исследований функциональных свойств никелида титана с содержанием никеля 50.7 ат.%; 50.2 ат.% и 50.0 ат.%.

Исследования проводили на проволоке, полученной холодным волочением с накопленной деформацией $\epsilon = 0.6$ (ПЦ МАТЭК–СПФ). При наведении ЭПФ по схеме изгиба (рис. 12) величину полной наводимой деформации ϵ_t варьировали в диапазоне 11–20 %. Длительность выдержки при температуре деформации и перед разгрузением (если эти температуры различались) составляла 30 сек. Характеристические температуры мартенситных превращений для наведения ЭПФ и ОЭПФ определяли по результатам ДСК.

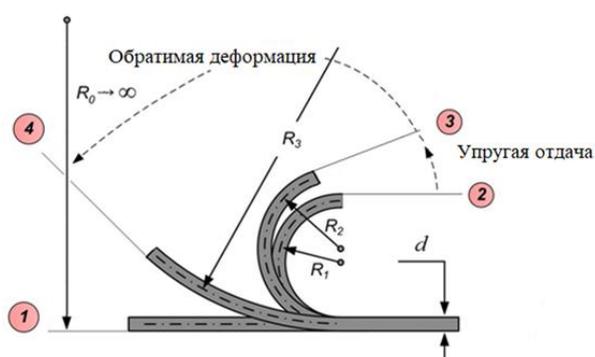


Рисунок 12 – К определению деформации при восстановлении формы: а – схема деформации изгибом (R_1 – диаметр оправки при наводимой деформации; R_2 – изменяющаяся кривизна дуги при формовосстановлении)

Предложены и опробованы на сплаве Ti–50.7ат.% Ni (с разным структурным состоянием) оригинальные температурно-деформационные схемы наведения эффектов памяти формы, охватывающие весь спектр исходных фазовых состояний и последовательности их переходов (рис. 13). Полученные закономерности классифицированы по преимущественному вкладу упругой (сверхупругой) отдачи и обратимой деформации в различных исходных фазовых состояниях.

Установлено, что схемы наведения ЭПФ с вовлечением $B2 \rightarrow R \rightarrow B19'$ и в большей степени $R \rightarrow B19'$ –превращения в процессе нагружения (рис. 13) обеспечивают максимальный вклад обратимой деформации в формовосстановление (до 14.7%) в сплаве со смешанной наноструктурой, (рис. 14 б). Схема 8 была выбрана для проведения дальнейших исследований и применена при наведении ЭПФ в сплавах с содержанием никеля 50.0–50.7 ат.%. Проведенные исследования позволили получить большой объем данных эволюции характеристик формо-восстановления на разных стадиях разупрочнения в диапазоне температур 250–700°C.

Варьирование величины наводимой деформации в диапазоне 11–20% позволяет регулировать температуру окончания формовосстановления в широком диапазоне, который определяется составом сплава.

На рисунке 15 приведены обобщенные данные, иллюстрирующие

зависимость функциональных свойств от размера зерна/субзерна В2–аустенита (в логарифмических координатах по оси абсцисс), сформированного в условиях отжига в интервале 250–700°C.

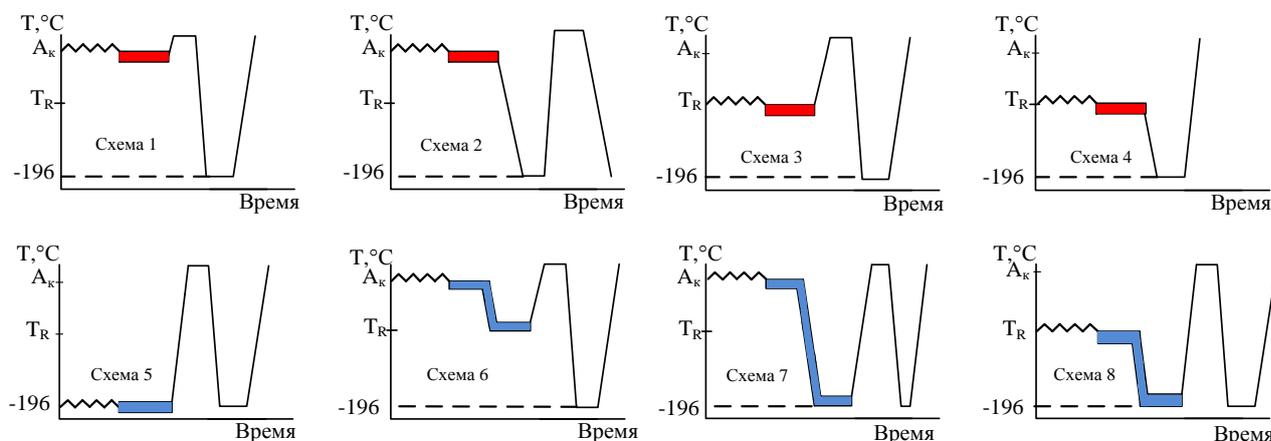


Рисунок 13 – Схемы наведения ЭПФ и ОЭПФ: зубчатая линия – процесс деформирования; жирная линия – выдержка под нагрузкой; тонкая линия – нагрев/охлаждение после разгрузки

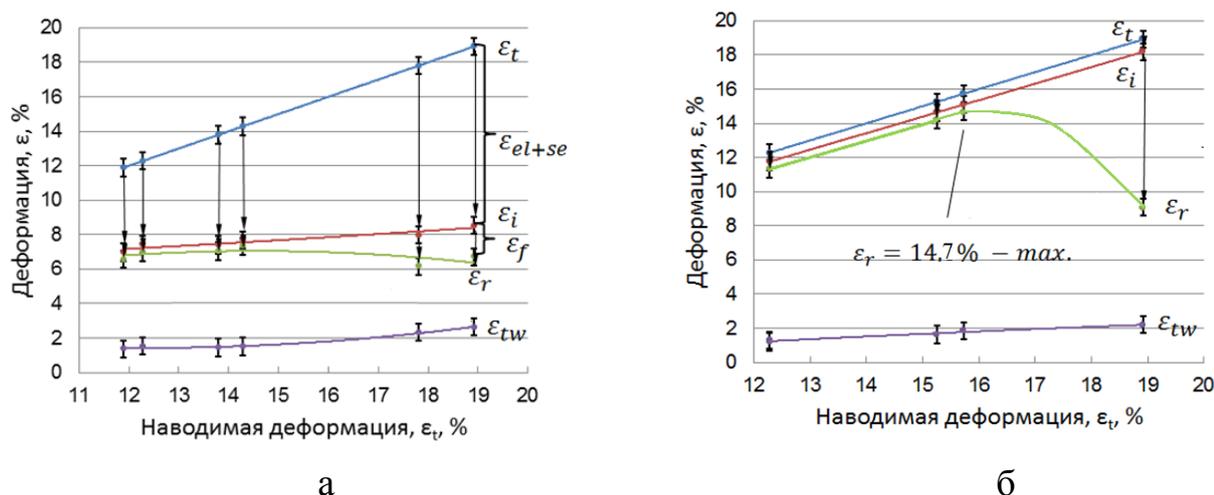


Рисунок 14 – Эволюция функциональных свойств сплава Ti–50,7 ат.%Ni со смешанной наноструктурой в зависимости от степени полной наводимой деформации: а) при наведении по традиционно применяемой схеме 5 (в области существования В19'–мартенсита); б) при наведении по схеме 8 (с вовлечением R→В19'–превращения)

На ранних стадиях разупрочнения, когда процесс рекристаллизации еще не завершен, вклад упругой/сверхупругой составляющей в формовосстановление максимален; завершение рекристаллизации сопровождается резким снижением вклада упругой отдачи и увеличением вклада ЭПФ, достигающего максимального значения в сплаве с мелкозернистой структурой. Рост размера рекристаллизованного зерна приводит к вовлечению пластической деформации и уменьшению вклада ЭПФ в формовосстановление.

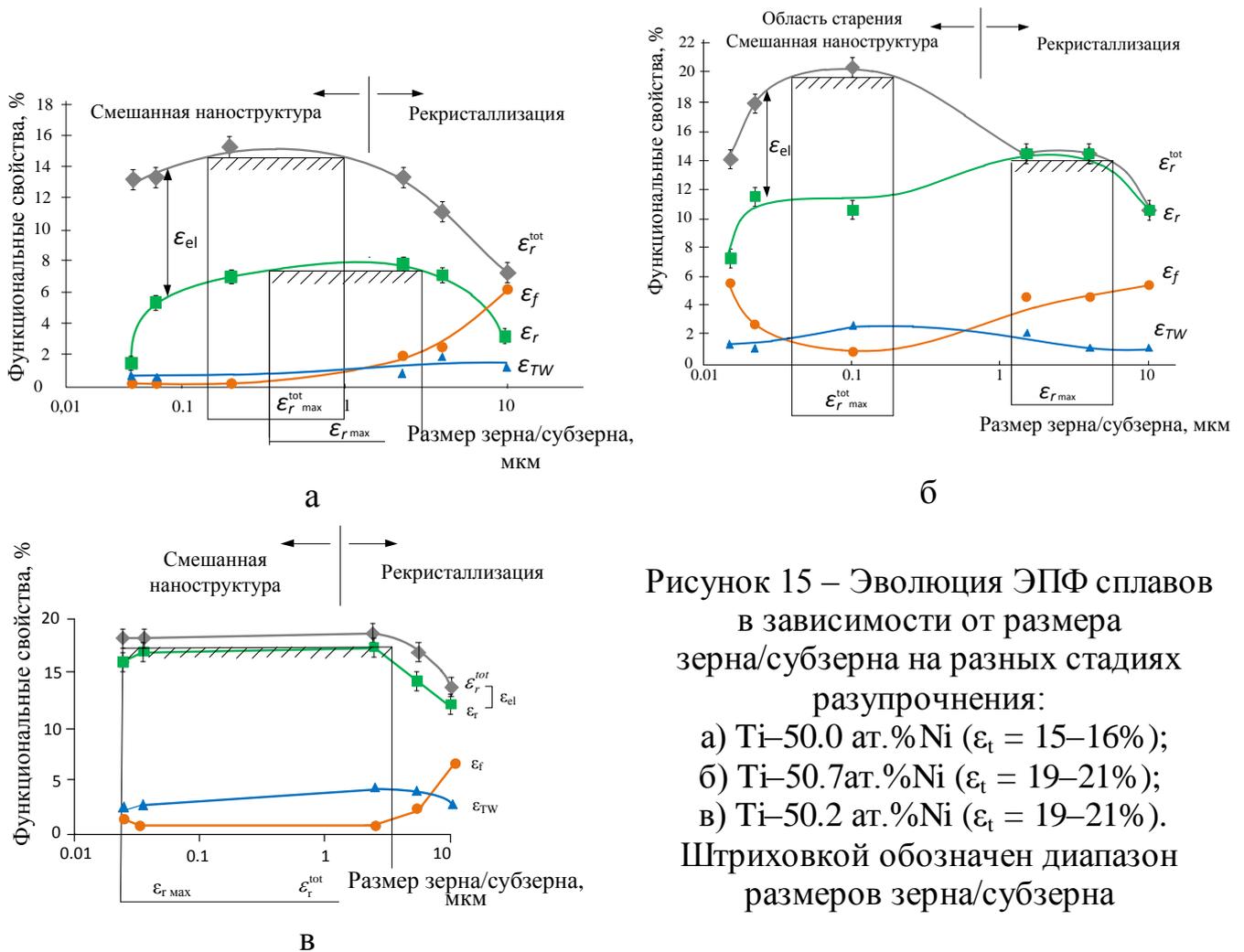


Рисунок 15 – Эволюция ЭПФ сплавов в зависимости от размера зерна/субзерна на разных стадиях разупрочнения:
 а) Ti–50.0 ат.% Ni ($\epsilon_t = 15\text{--}16\%$);
 б) Ti–50.7 ат.% Ni ($\epsilon_t = 19\text{--}21\%$);
 в) Ti–50.2 ат.% Ni ($\epsilon_t = 19\text{--}21\%$).
 Штриховкой обозначен диапазон размеров зерна/субзерна

Максимальные значения обратимой деформации ϵ_r и полной обратимой деформации ϵ_r^{tot} в зависимости от наводимой деформации ϵ_t определяются составом сплава: для эквиатомного сплава Ti–50.0 ат.% Ni диапазон ϵ_t составляет 12–15%; для сплавов Ti–50.7 ат.% Ni и Ti–50.2 ат.% Ni диапазон $\epsilon_t = 16\text{--}20\%$:

- в эквиатомном сплаве Ti–50.0 ат.% Ni уровень значений обратимой деформации ϵ_r не превышает 9%; при этом уровень значений полной обратимой деформации ϵ_r^{tot} достигает 18%;
- в сплаве Ti–50.7 ат.% Ni максимальный уровень значений обратимой деформации $\epsilon_r = 15.5 \pm 0.7\%$, полной обратимой деформации $\epsilon_r^{tot} = 18.7 \pm 1\%$ и величины ОЭПФ $\epsilon_{TW} = 5.0\%$ реализуется при наводимой деформации $\epsilon_t = 19.0 \pm 1\%$
- в сплаве Ti–50.2 ат.% Ni максимальный уровень значений обратимой деформации $\epsilon_r = 17.0 \pm 0.8\%$, полной обратимой деформации $\epsilon_r^{tot} = 19.0 \pm 1\%$ и величины ОЭПФ $\epsilon_{TW} = 4.0\%$ реализуется при наводимой деформации $\epsilon_t = 19.5 \pm 1\%$. Дополнительный отжиг при 430°C (10 ч) сплава рекристаллизованной структурой (700°C, 30 мин) приводит к увеличению ОЭПФ до 5%.

Влияние старения на эволюцию функциональные свойства сплава Ti–50.7 ат.% Ni неоднозначно и зависит от исходной структуры: оно слабо выражено в сплаве с холоднодеформированной структурой и ярко выражено в материале с исходной рекристаллизованной структурой и зависит от размера зерна аустенита.

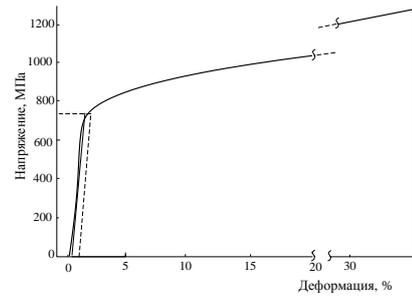
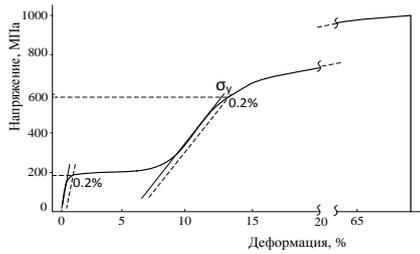
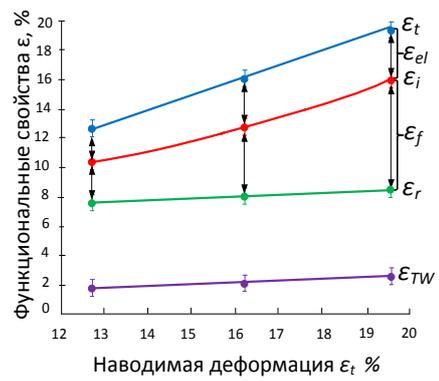
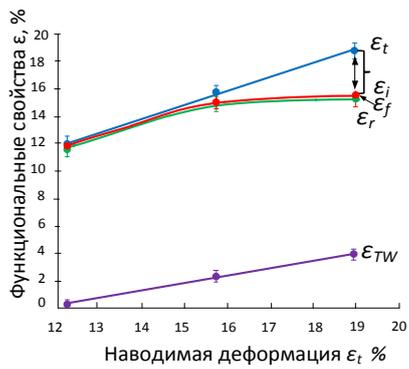
Наилучший комплекс свойств, реализуется в сплаве Ti–50.7 ат.%Ni с мелкозернистой рекристаллизованной структурой B2–аустенита со средним размером зерна 3–5 мкм в исходном состоянии (рис. 16 а); последующее старение приводит к их деградации (рис. 16 б). Материал с более крупным зерном 13–15 мкм, обладающий наихудшим сочетанием функциональных свойств в исходном состоянии (рис. 16 в), напротив, целесообразно подвергать старению для повышения комплекса свойств (см. рис. 16 г).

При анализе полученных закономерностей следует учитывать одновременное влияние ряда конкурирующих факторов на характеристики формовосстановления:

1. Подавление мартенситного превращения вследствие выделения мелкодисперсных частиц фазы Ti_3Ni_4 в результате старения сопровождается снижением характеристик формовосстановления.
2. Старение приводит к повышению дислокационного предела текучести для всех исследуемых режимов обработки, вследствие дисперсионного упрочнения.
3. Величина обратимой деформации определяется разностью между дислокационным (обычным) и фазовым пределами текучести [1]: чем ее значение больше, тем позже в процесс деформации при наведении ЭПФ включается необратимая пластическая деформация по дислокационному механизму.
4. Разница между температурой деформации при наведении ЭПФ и температурой M_n (которая является температурой легкой деформации).

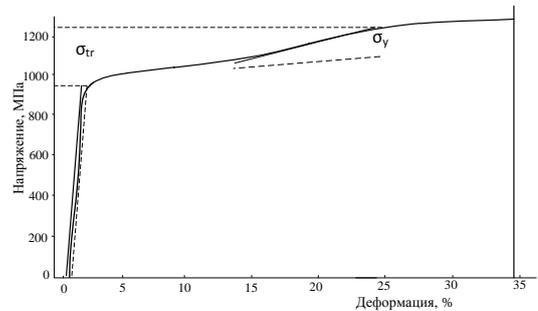
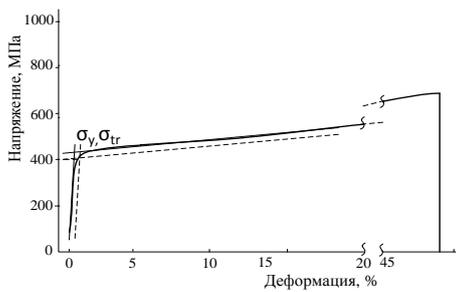
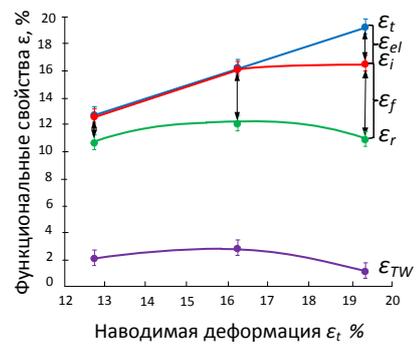
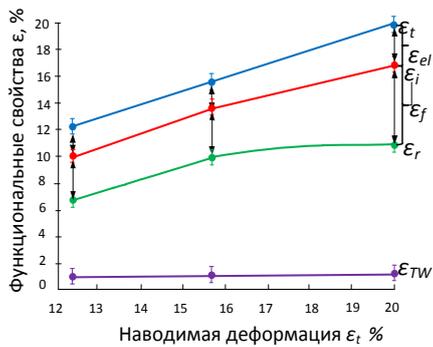
Полученные при испытании на изгиб результаты коррелируют с результатами испытаний на растяжение до разрушения. На рисунке 16 приведены диаграммы деформации, полученные при растяжении проволоочных образцов диаметром 0.3 мм на разрывной машине *Zwick/Roell* со скоростью 2 мм/мин. Во всех случаях разница между температурой испытания и температурой пика B2→R–превращения составляла 57°C.

Старение мелкозернистого сплава сопровождается сближением фазового и дислокационного пределов текучести вплоть до их слияния, что обуславливает раннее включение пластической деформации при наведении ЭПФ при одновременном протекании мартенситного превращения (см. рис. 16 а, б) и приводит к деградации функциональных свойств.



а

б



в

г

Рисунок 16 – Функциональные свойства сплава Ti–50.7 ат.% Ni в зависимости от степени полной наводимой деформации после рекристаллизационного отжига соответствующие им диаграммы деформации растяжением при комнатной температуре (а, в) и при 100°C (б, г):

а) 600°C, 1 ч; б) 600°C, 1 ч + 430°C, 10 ч;

в) 800°C, 1 ч; г) 800°C, 1 ч + 430°C, 10 ч

Старение крупнозернистого сплава, напротив, сопровождается обособлением фазового и дислокационного предела текучести и их значительным повышением до 950 МПа и 1250 Мпа соответственно ($\Delta\sigma = 300$ Мпа, см. рис. 16 в,

г), что влечет за собой позднее включение пластической деформации и повышение комплекса функциональных свойств.

Полученные результаты позволяют заключить, что совокупное варьирование исходного структурного состояния и фазового состояния при наведении ЭПФ при одновременном варьировании полной наводимой деформации в диапазоне 11–20% является мощным инструментом управления функциональными свойствами и позволяют регулировать их в широких пределах. Реализуемые значения обратимой деформации ε_r и полной обратимой деформации ε_r^{tot} в 1.3–1.6 раза превосходят теоретический (кристаллографический) ресурс деформации решетки при мартенситном превращении и ранее достигнутый в 2–2.5 раза в заэквиатомных по содержанию никеля сплавах; установлена совокупность факторов, определяющих возможность их достижения.

Впервые экспериментально выявлена совокупность факторов, определяющих реализацию аномально высоких характеристик формовосстановления (в частности, обратимой деформации для заэквиатомных по содержанию никеля сплавов), превышающих кристаллографический ресурс деформации решетки при мартенситном превращении в 1.3–1.6 раза и ранее достигнутый в 2–2.5 раза:

- использование схем наведения ЭПФ захватывающих превращения $B2 \rightarrow R \rightarrow B19'$ и $R \rightarrow B19'$ в процессе нагружения;
- варьирование величины наводимой деформации в диапазоне 11–20% ;
- диапазон размеров структурных элементов для каждого из исследуемых сплавов.

Согласно данным Ю.И. Чумлякова и Е.Ю. Панченко с соавт. [9] наблюдаемая аномалия может быть обусловлена дополнительным двойникованием мартенсита по системе плоскостей $\{113\}_{B19'}$ и $\{201\}_{B19'}$.

Полученные эффекты могут быть также объяснены с привлечением симметричной модели крестообразного сочленения мартенситных кристаллов, развитой М.П. Кащенко и В.Г. Чащиной [10]. При этом аномально высокая обратимая деформация может реализоваться в виде суммарного вклада эффектов памяти формы и сверхупругости.

Показано, что использование сплавов с ЭПФ, в частности, выбор параметров термомеханических воздействий предполагает точное знание характеристических температур фазовых превращений.

Полученные закономерности в целом укладываются в систему знаний о механизмах и способах управления эффектами памяти формы и конкретизируют ее.

В третьей главе «Влияние состояния поверхности никелида титана на эффекты памяти формы» исследована толщина и структура оксидного слоя,

образующегося на поверхности никелида титана с содержанием никеля 50.0 ат.%Ni и 50.7 ат.%Ni в условиях отжига в диапазоне температур 350–700°C. Исследование элементного состава окисной плёнки проводили на растровом электронном микроскопе *CamScan-4*, оборудованном приставкой для энергодисперсионного рентгеноспектрального микроанализа *Inca Energy 300* при ускоряющем напряжении 15 кВ и токе зонда 1 нА. Съёмку проводили при увеличениях $\times 4800$ – 7800 . На основании первичных результатов количественного содержания элементов от поверхности образца вглубь строили кривые их распределения. Характеристические температуры прямых и обратных мартенситных превращений определяли с использованием метода измерения электросопротивления [12] в диапазоне температур от минус 20°C до 100°C.

Толщина, структура, состав и свойства оксидного слоя, образующегося в процессе отжига на поверхности никелида титана, определяются температурой и временем отжига, а также исходным структурным состоянием сплава. После отжига при 430°C в течение 10 мин – 10 ч толщина оксидного слоя, образующегося на поверхности сплава с исходной развитой дислокационной субструктурой, не превышает 8 мкм (рис. 17 а). Отжиг сплава с исходной рекристаллизованной структурой в таких же условиях формирует оксидный слой толщиной 13–28 мкм в зависимости от времени выдержки. Оксидный слой, формирующийся в диапазоне температур отжига 350–450°C, состоит из смеси окислов титана и никеля, имеет очаговую структуру и отличается хрупкостью; его максимальная толщина не превышает 10 мкм. При температуре отжига 700°C оксидный слой приобретает выраженную двухслойную структуру суммарной толщиной до 15 мкм: поверхностная зона обогащена титаном (до 60%) и состоит преимущественно из его окислов; внутренняя зона, граничащая с матрицей, обогащена никелем (до 90%) и состоит преимущественно из оксида никеля NiO с примесями соединений TiO₂ и Ti₃Ni (рис. 17 б).

Влияние оксидного слоя на характеристические температуры мартенситных превращений позволяют проследить данные, приведенные в таблице 1.

Степень влияния оксидного слоя на характеристики формовосстановления зависит от его толщины, структуры, размера образца и термомеханических условий деформирования:

- при малых деформациях $\sim 0.7\%$ влияние оксидного слоя на температуру окончания восстановления формы значительно и не зависит от температуры его формирования;
- при деформации 8% и более оксидный слой толщиной менее 10 мкм, сформировавшийся при отжиге в диапазоне температур 350–450°C, практически не влияет на температуру окончания формовосстановления и величину обратимой деформации; поэтому при проведении экспериментальных исследований, а также

при производстве устройств технического назначения необходимость его удаления отсутствует;

– массивный слой толщиной 10–15 мкм и более, формирующийся в диапазоне температур отжига 500–700°C, оказывает выраженное влияние на характеристики формовосстановления, поэтому для обеспечения воспроизводимости результатов его необходимо удалять.

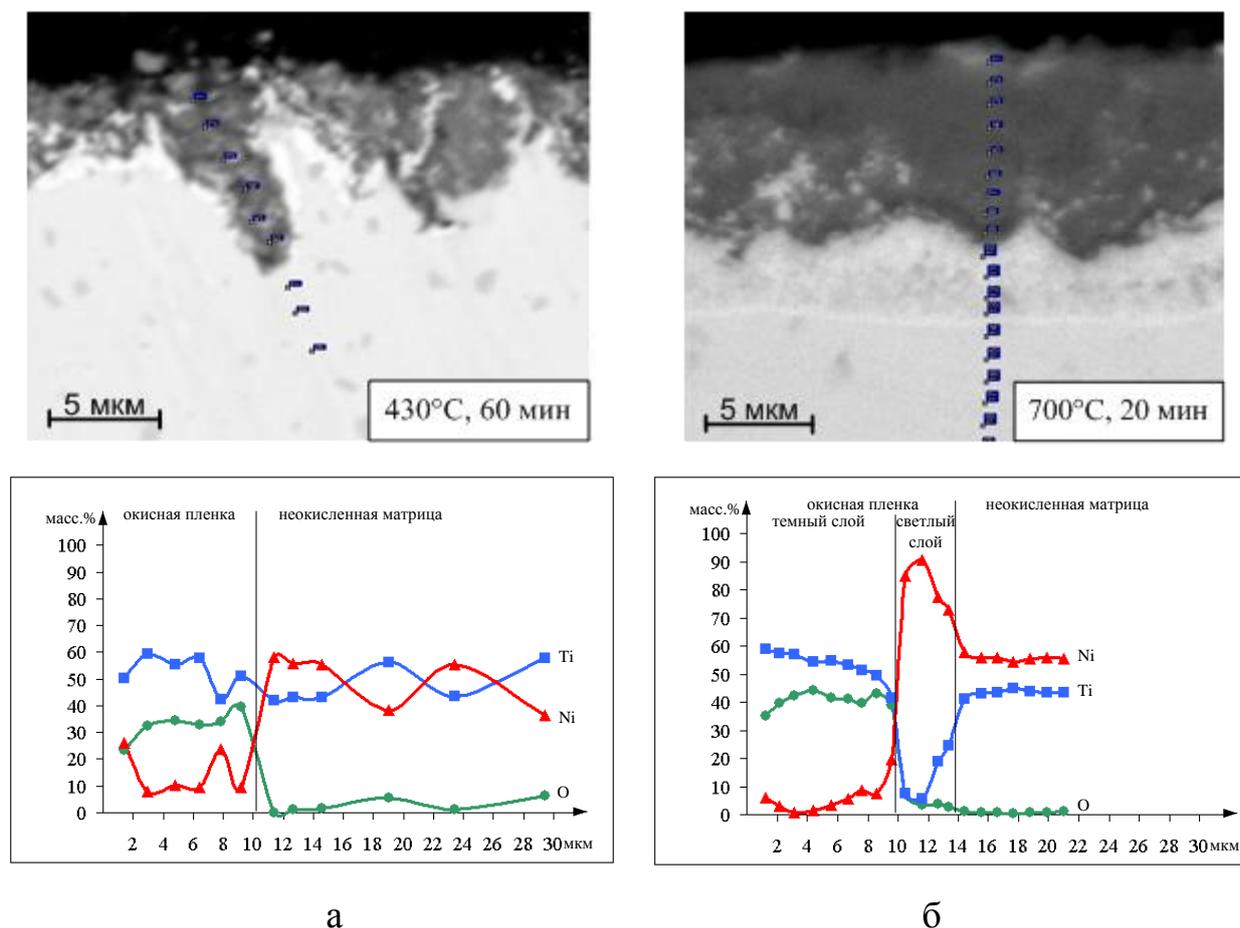


Рисунок 17 – Вид поверхностного оксидного слоя сплава Ti–50.7 ат.%Ni после термообработки по различным режимам и соответствующее распределение элементов результатам микроанализа

Влияние оксидного слоя на температуру формовосстановления при обратном мартенситном превращении зависит от диаметра образца и в большей мере выражено тонких образцах. Влияние величины наводимой деформации на температуру формовосстановления при наличии оксидного слоя или его отсутствии в большей степени выражено в массивных образцах: при увеличении ϵ_t с 0.7 до 8.0 % температура A_k повышается более, чем в 2 раза при относительно низких температурах ПДО вследствие дополнительно вносимого при деформировании наклепа в структуру мартенсита. Это влияние тем значительнее, чем выше дефектность структуры. В наименьшей степени влияние оксидного слоя на температуру формовосстановления выражено в диапазоне температур 350–450°C, (см. рис. 18) вследствие его меньшей толщины.

Таблица 1 – Характеристические температуры мартенситных превращений сплава Ti–50.0 ат.%Ni после различных режимов отжига

Фазовое превращение	T°С	350°С, 1 ч		450°С, 30 мин		700°С, 30мин	
		Наличие/отсутствие оксидного слоя					
		+	–	+	–	+	–
B19'→B2	A _H	–	50	47	46	35	52
	A _K	–	56	48	63	70	65
B2→R	T _R	60	40	48	44	70	63
R→B19'	M	–	15	–12	–3	36	33
	M	–	10	–18	–20	23	20

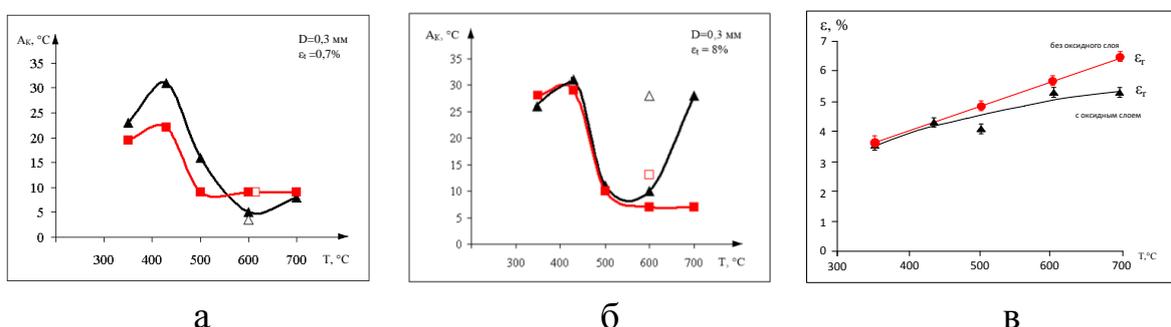


Рисунок 18 – Зависимость температуры окончания восстановления формы (а, б) и обратной деформации (в) от режима отжига сплава Ti–50.7 ат.%Ni после холодной деформации при разных степенях наводимой деформации: а) $\epsilon_t = 0.7\%$; б) $\epsilon_t = 8\%$;
 ▲ – с оксидным слоем; ■ – без оксидного слоя
 Δ и □ соответствуют режиму ПДО 600°С, 1 ч

Влияние состояния поверхности на другие функциональные свойства – величину обратной деформации при проявлении ЭПФ и ОЭПФ и остаточной деформации выражено в меньшей степени; оно проявляется в интервале высоких температур ПДО 600–700°С, когда толщина оксидного слоя достигает значительной величины. Это влияние в большей степени проявляется в более тонких образцах и уменьшается в более массивных.

При создании медицинских устройств следует учитывать особую опасность оксидного слоя, сформировавшегося при температурах рекристаллизационного отжига, поскольку подповерхностная его зона обогащена канцерогенным никелем, миграция которого в ткани организма недопустима. Поэтому оксидный слой необходимо удалять независимо от его толщины и предыстории его формирования для предотвращения миграции никеля.

Таким образом, установленное влияние оксидного слоя на характеристические температуры мартенситных превращений и функциональные

свойства должно быть учтено при решении конкретных задач с учетом полученных в настоящем исследовании закономерностей.

В четвертой главе «Использование результатов исследований для разработки устройств медицинского и технического назначения нового поколения, действующих на основе эффекта памяти формы» изложен опыт применения режимов термообработки и технологии наведения ЭПФ в устройствах медицинского и технического назначения (рис. 19):

- клипирующем устройстве для создания гемостаза с односторонним и обратимым эффектом памяти формы;
- якорной клипсе для фиксации кишечного стента;
- экстравазальном корректоре функции клапанов магистральных вен для хирургического лечения варикозной болезни;
- хирургических скобок для экстренной хирургии рваных или резаных ран века;
- датчиках повышения температуры газовой среды для предотвращения доступа нагретого газа в агрегат.

Конструкции медицинского назначения нового поколения для сердечно-сосудистой, эндоскопической и абдоминальной хирургии, разработанные с использованием результатов исследований, обладают уникальными характеристиками, позволяющими реализовать принципиально новые технологии хирургических вмешательств, обеспечивающих недостижимый ранее социальный эффект при лечении населения. Устройства не имеют аналогов и опережают мировой уровень. Внедрение новых разработок будет способствовать снижению смертности, процента инвалидизации населения и принесет весомый социальный эффект. Оригинальность и уровень разработок подтверждены патентами РФ, международными патентами и дипломами международных салонов инноваций и инвестиций.

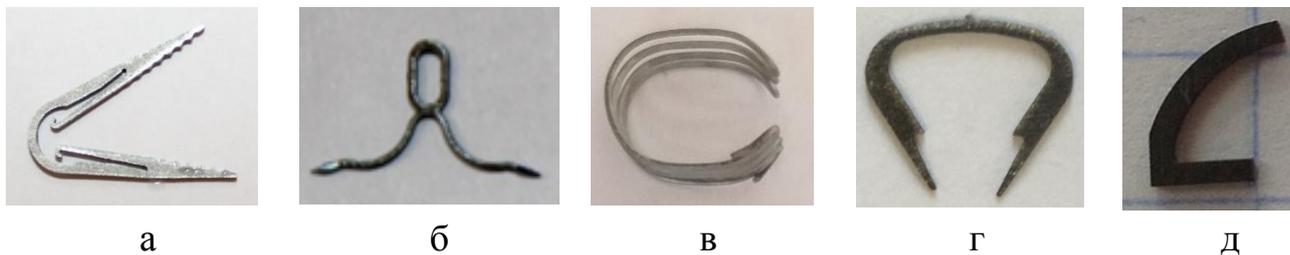


Рисунок 19 – Устройства, при разработке которых были применены результаты исследований: а) клипирующее устройство; б) якорная клипса; в) экстравазальный корректор; г) скобка для экстренной хирургии ран века; д) датчик повышения температуры газовой среды

Опыт применения полученных результатов при разработке конкретных устройств медицинского и технического назначения показал, что для обеспечения функциональности устройств на практике достаточная величина обратимой

деформации не превышает 10% в массивных конструкциях. Высокий уровень характеристик формовосстановления, который может быть реализован с учетом новых возможностей управления функциональными свойствами по результатам настоящего исследования, обеспечивает ресурс надежности функциональных конструкций.

В пятой главе «Анализ факторов, влияющих на воспроизводимость функциональных свойств и разработка рекомендаций для ее обеспечения» на основании анализа опубликованных данных, а также результатов, полученных в рамках настоящего исследования, проанализированы факторы, оказывающие влияние на воспроизводимость характеристик формовосстановления: использование разных плавок; структурное состояние сплава; температурно-деформационные условия наведения ЭПФ; схема напряженно-деформированного состояния при наведении эффектов памяти формы; масштабный фактор и геометрия образца; наличие оксидного слоя; используемые формулы при расчете характеристик формовосстановления. Обосновано, что для получения воспроизводимых функциональных характеристик все перечисленные факторы должны быть учтены. Это представляется особенно важным в свете решения остающейся актуальной проблемы оптимизации технологии производства имплантатов и термочувствительных элементов для обеспечения требуемого уровня характеристик, отвечающих за работоспособность готовых изделий в условиях серийного производства.

Совокупность параметров, обеспечивающих достижение наилучшего комплекса функциональных свойств никелида титана разного состава, соответствующих разным структурным состояниям, представлена в таблице 2.

На основании анализа полученных результатов составлен алгоритм, использование которого позволит осуществлять выбор оптимальной технологии деформационно-термической обработки для реализации требуемого комплекса функциональных свойств (рис. 20).

Результаты, полученные в настоящей работе, опыт их использования при разработке устройств медицинского и технического назначения, а также проведенный анализ влияния различных факторов на характеристики формовосстановления позволяют сформулировать рекомендации для прецизионного управления функциональными свойствами никелида титана:

1. Необходимо учитывать структурное состояние сплава (в частности, размер структурных элементов), исходное фазовое состояние и температурно-деформационные условия наведения ЭПФ: данные факторы оказывают выраженное влияние на характеристики формовосстановления. Для определения температуры деформирования при наведении ЭПФ следует использовать данные

калориметрических исследований. При этом решающую роль играет диапазон значений полной наводимой деформации, в котором реализуется резкий рост характеристик формовосстановления, различный для никелида титана разного состава. При отклонении состава сплава от ожидаемого варьирование величины наводимой деформации в диапазоне 5–20% позволяет реализовать требуемые характеристики формовосстановления.

Таблица 2 – Функциональные свойства никелида титана в различных структурных состояниях при наведении ЭПФ по схеме R→B19'

Режим т/о после деформации ($\epsilon = 0,6$)	Структура аустенита	Размер структурных элементов, мкм	Функциональные свойства ϵ , %							
			ϵ_t	ϵ_i	ϵ_{el}	ϵ_r	ϵ_r^{tot}	ϵ_f	ϵ_{TW}	$A_k, ^\circ C$
Сплав Ti–50.7 ат.%Ni										
430°C, 10 ч	Смешанная наностр-ра	0.1	15-16	14-15	0.7-0,8	14-15	15-16	0.6-0.7	1.7-1.9	40
600°C, 1 ч	Рекристал.	3-5	18-19	15-16	3.0-3.5	14-15	18-19	0.2	2-4	60
800°C, 1 ч +430°C, 10ч	Рекристал. +Ti ₃ Ni ₄	13-15	16-16.5	16-16.5	0	12.0-12.5	12-12.5	4.0	2.5-3.0	90
Сплав Ti–50.2 ат.%Ni										
430–550°C, 1 ч	Рекристал.	0.03-6	18-20	17-18	1-3	16-17	17-19	0.5-2	2-5	40-62
Сплав Ti–50.0 ат.%Ni										
350–450°C, 1 ч	Смешанная наностр-ра–рекристал.	0.01-3	15–15.5	7-10	5-8	8-9	13-15	0.1-2	0.2-1	200

2. Для наиболее эффективного регулирования температуры формовосстановления стареющих сплавов с содержанием никеля более 50.5% следует придерживаться температуры отжига 430±10°C с выдержкой 1 – 10 ч. Для нестареющих и слабостареющих сплавов целесообразно использовать отжиг в интервале температур 350–600°C.

3. При проведении исследований, а также при проектировании различного рода устройств следует учитывать влияние геометрии объекта на воспроизводимость функциональных характеристик. При использовании проволоки диаметром 0.25–0.32 мм функциональные свойства воспроизводимы

независимо от величины полной наводимой деформации. При увеличении диаметра образца от 0.32 мм до 0.9 мм функциональные свойства воспроизводимы при наводимой деформации до 12%. Ее увеличение приводит к постепенной деградации функциональных характеристик и должно быть учтено.

4. Для достижения максимального уровня характеристик формовосстановления следует учитывать совокупность следующих факторов, отраженных в таблице 2 и в алгоритме, приведенном на рисунке 20.

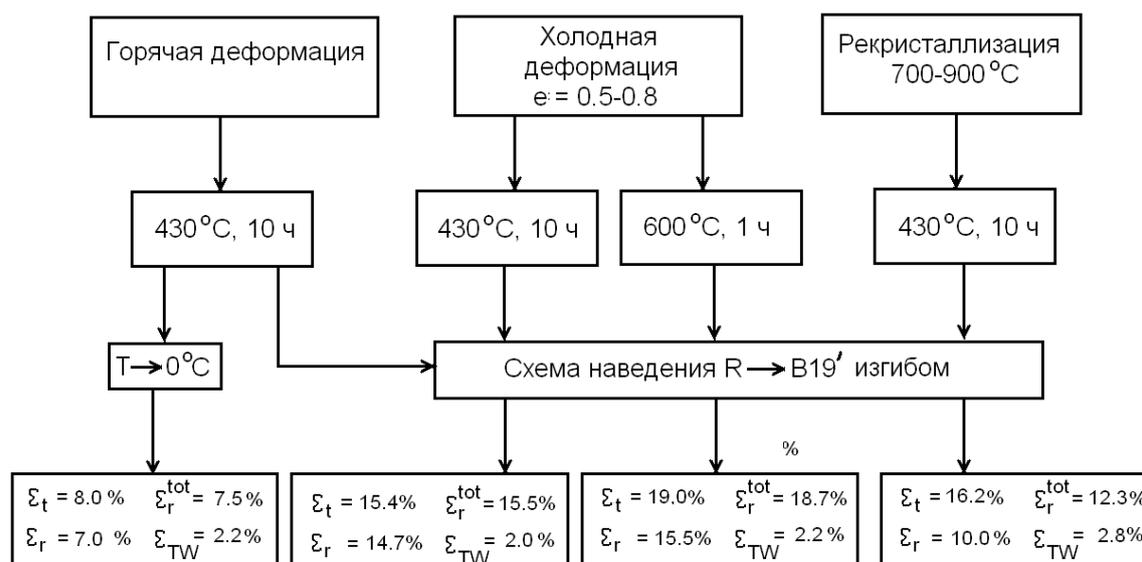


Рисунок 19 – Алгоритм достижения требуемого уровня функциональных характеристик в сплаве Ti–50,7 ат.%Ni

- использование схемы наведения ЭПФ захватывающих R→B19'–превращение в процессе нагружения;
- величину наводимой деформации;
- диапазон размеров структурных элементов для каждого из исследуемых сплавов.

5. Варьирование величины наводимой деформации в диапазоне 5–20% позволяет регулировать температуру окончания формовосстановления в диапазоне 37–100°C в стареющих сплавах и до 200°C в нестареющих. При этом следует учитывать уменьшение ресурса обратимой деформации, соответствующее увеличению остаточной деформации и снижение температуры окончания формовосстановления при увеличении полной наводимой деформации, которая определяется составом и структурой сплава. Для точного измерения температуры окончания формовосстановления целесообразно проводить постепенный нагрев с использованием видеосъемки, и по ее результатам фиксировать температуру, выше которой форма образца не изменяется.

6. При проектировании дизайна изделия следует учитывать остаточную деформацию (в рамках настоящей работы это было применено при клипирующего устройства для создания гемостаза (см. раздел 4.1), а также при разработке датчиков повышения температуры газовой среды (см. раздел 4.4).

7. При выборе схемы напряженно-деформированного состояния и геометрии образцов необходимо учитывать требования ГОСТ 13813–68 [3].

8. При измерении функциональных характеристик следует учитывать влияние оксидного слоя на поверхности тонких (до 0.45 мм) образцов на характеристики формовосстановления: при малых деформациях ~0.7% оно существенно, независимо от температуры его формирования. При наводимой деформации более 8% оксидный слой толщиной менее 10 мкм, сформировавшийся при отжиге в диапазоне температур 350–450°C, практически не влияет на температуру окончания формовосстановления. Присутствие массивного слоя толщиной 10–15 мкм и более, формирующегося в диапазоне температур отжига 500–700°C, приводит к снижению характеристик формовосстановления.

Настоящие рекомендации могут быть применены к сплавам никелида титана с содержанием никеля от 50.0 ат.% до 51 ат.%, использованы при проведении исследований, а также при разработке устройств широкого спектра назначения.

Выводы

В результате систематического совокупного комплексного исследования влияния исходной зеренной структуры, полученной путем применения широкого спектра схем деформации и режимов последеформационного отжига, на микроструктуру выделений фазы Ti_3Ni_4 , формирующейся в процессе старения, стадийность мартенситных превращений, и функциональные свойства никелида титана, при использовании оригинальных схем наведения ЭПФ получены результаты, позволяющие сформулировать следующие выводы:

1. Исходная зеренная структура В2-аустенита сплава $Ti-50.7$ ат.%Ni, сформированная в результате варьирования температурно-деформационных режимов обработки давлением и последеформационного отжига, оказывает выраженное влияние на формирование микроструктуры фазы Ti_3Ni_4 , выделяющейся при старении:

– исходная гетерогенность структуры, сформированной в процессе горячей деформации усиливается в результате старения;

– после старения сплава, подвергнутого холодной деформации, присутствие фазы Ti_3Ni_4 обнаруживается только электронографически и рентгенографически (вследствие ее дисперсности), причем рентгенографически она обнаружена впервые;

– увеличение размера рекристаллизованного зерна сопровождается увеличением диаметра частиц фазы Ti_3Ni_4 во всех зонах зерна в разных пропорциях, их форма изменяется, от эллиптической к линзовидной; эти закономерности объяснены экспериментально на основе различия в распределении Ni и Ti в структуре с разным размером зерна;

Определены оптимальные режимы отжига, обеспечивающие наибольшую интенсивность и глубину протекания процессов старения.

2. Определены условия изменения стадийности мартенситных превращений, связанные с эволюцией размера структурных элементов и морфологии, характера распределения и размера выделяющихся при старении частиц фазы Ti_3Ni_4 :

– в рекристаллизованной мелкозернистой структуре при охлаждении реализуются два последовательных накладывающихся мартенситных превращения $B2 \rightarrow R$ и $R \rightarrow B19'$, которые при увеличении размера зерна сливаются с переходом в конечном счете в $B2 \rightarrow B19'$ –превращение; при нагреве реализуется обратное мартенситное превращение $B19' \rightarrow R \rightarrow B2$ в мелкозернистой структуре или $B19' \rightarrow B2$;

– при одинаковой температуре и времени старения в сплаве Ti–50.7 ат.%Ni с исходной дислокационной и частично аморфизированной структурой, сформировавшейся в результате холодной деформации ($\epsilon = 0.6$) наблюдается заметное запаздывание реализации мартенситного превращения $R \rightarrow B19'$ по сравнению со сплавом, имеющим исходную аморфно–нанокристаллическую структурой ($\epsilon = 1.55$). Причина этого заключается в торможении роста субзерен полигонизованной субструктуры из-за декорирования их выделениями фазы Ti_3Ni_4 ;

– в структуре с высокой степенью гетерогенности присутствуют все типы мартенситных превращений, присущих стареющим сплавам Ti–Ni. При охлаждении и нагреве они развиваются через промежуточную R–фазу. Прямое $B2 \rightarrow B19'$ –превращение реализуется в структуре с самым крупным зерном после старения при $430^\circ C$, 10 ч и связано с нарушением когерентной связи при образовании большого количества крупных частиц (~ 350 нм) и обеднением $B2$ –аустенита никелем. Реализация той или иной схемы превращений при нагреве и величина наблюдаемого гистерезиса существенно зависят от размера зерна и развития процессов старения и могут изменяться в широких пределах;

– предложена схема, поясняющая привязку разных типов мартенситных превращений к определенным зонам зерна с учетом размера и распределения частиц фазы Ti_3Ni_4 .

3. Предложены и опробованы оригинальные температурно–деформационные схемы наведения эффектов памяти формы, охватывающие весь спектр исходных фазовых состояний и последовательности их переходов в никелиде титана.

Одновременное варьирование исходного фазового и структурного состояний позволяет осуществлять прецизионное управление комплексом функциональных свойств в соответствии с поставленной задачей. Выявлена решающая роль пути мартенситного превращения через промежуточную R-фазу при наведении эффектов памяти формы в достижении максимального уровня функциональных характеристик никелида титана.

4. Влияние старения на эволюцию функциональных свойств сплава Ti–50.7at.% Ni неоднозначно и зависит от исходной структуры: оно слабо выражено в холоднодеформированном сплаве и ярко выражено в материале с исходной рекристаллизованной структурой и зависит от размера зерна B2–аустенита.

5. Впервые экспериментально выявлена совокупность условий, определяющих реализацию аномально высоких характеристик формовосстановления после деформации изгибом заэквиатомных по содержанию никеля сплавов: полной обратимой деформации ε_r^{tot} до 20%; обратимой деформации ε_r до 15–17%, обратимой деформации ε_{TW} до 4–5%, превышающих кристаллографический ресурс обратимой деформации решетки в 1.3–1.6 раза и ранее достигнутый в 2–2.5 раза:

- использование схем наведения ЭПФ захватывающих превращения B2→R→B19' и R→B19' в процессе нагружения;
- варьирование величины наводимой деформации в диапазоне 11–20%;
- диапазон размеров структурных элементов (зерен/субзерен) B2–аустенита и соответствующих режимов обработки для их получения сплава конкретного состава.

6. Систематически исследованы характеристики оксидного слоя, образующегося в процессе отжига в диапазоне температур 350–700°C на поверхности сплавов Ti–Ni. Методом энергодисперсионного анализа выявлены особенности распределения титана и никеля в оксидном слое. Установлены закономерности влияния оксидного слоя на характеристики формовосстановления в зависимости от его толщины, структуры, размера образца и термомеханических условий деформирования.

7. Результаты исследований были использованы для разработки и создания устройств медицинского назначения нового поколения для сердечно-сосудистой, эндоскопической и абдоминальной хирургии, с уникальными характеристиками, позволяющими реализовать принципиально новые технологии малоинвазивных хирургических вмешательств. Устройства не имеют аналогов и опережают мировой уровень. Внедрение новых разработок будет способствовать снижению смертности, процента инвалидизации населения и принесет весомый социальный эффект. Разработаны оригинальные датчики для организации дополнительной цепи аварийной защиты специального агрегата по заданию Министерства

обороны РФ. Результаты работы использованы в Промышленном центре «МАТЭК-СПФ» при совершенствовании технологического процесса получения проволоки никелида титана с повышенными функциональными характеристиками.

8. Выявлены и проанализированы факторы, влияющие на воспроизводимость функциональных свойств исследованных сплавов с памятью формы Ti-Ni: использование разных плавок; структурное состояние сплава; температурно-деформационные условия наведения ЭПФ; схема напряженно-деформированного состояния при наведении эффектов памяти формы; геометрия образца; наличие оксидного слоя; используемые формулы при расчете характеристик формовосстановления.

9. Разработаны рекомендации и предложена схема, которая может быть использована в качестве руководства при выборе режимов деформационно-термической обработки, обеспечивающих получение требуемого структурного состояния и комплекса функциональных свойств в зависимости от поставленной цели.

10. Результаты диссертационной работы могут быть положены в основу нового научного направления «Управление функциональными свойствами СПФ путем комбинирования термомеханических воздействий при формировании структурно-фазового состояния и наведения эффектов памяти формы», а полученные результаты могут быть квалифицированы как научное достижение.

Основные результаты диссертационной работы представлены в следующих публикациях, рекомендованных ВАК и входящих в международные базы данных – Scopus или WoS:

1. Elena P. Ryklina, Kristina A. Polyakova, Natalya Yu. Tabachkova, et al. Microstructure Formation and Transformation Behavior in Titanium Nickelide with Various Grain Size of B2-Austenite. *Materials Research Proc.* 9 (2018) 63–67.

2. E.P. Ryklina, K.A. Polyakova, N.Y. Tabachkova, et al. Effect of B2 austenite grain size and aging time on microstructure and transformation behavior of thermomechanically treated titanium nickelide. *Journal of Alloys and Compounds* 764 (2018) 626–638.

3. А.Ю. Колобова, Е.П. Рыклина, С.Д. Прокошкин и др. Исследование эволюции структуры и кинетики мартенситных превращений в никелиде титана при изотермическом отжиге после горячей поперечно-винтовой прокатки. *ФММ* 119 (2018) № 2. 144–156. (A.Yu. Kolobova, E.P. Ryklina, S.D. Prokoshkin et al. Study of the Evolution of the Structure and Kinetics of Martensitic Transformations in a Titanium Nickelide upon Isothermal Annealing after Hot Helical Rolling. *Phys. Met. Metallogr.* 119 (2018) (2) 134–145.

4. K. Polyakova, E. Ryklina, S. Prokoshkin. Thermomechanical response of titanium nickelide on austenite grain/subgrain size *Materials Today: Proc.* (2017) 4836–4840.
5. E. Ryklina, A. Korotitskiy, I. Khmelevskaya et al. Control of phase transformations and microstructure for optimum realization of one-way and two-way shape memory effects in removable surgical clips. *Materials and Design* 136 (2017) 174–184.
6. К.А. Полякова, Е.П. Рыклина, С.Д. Прокошкин, С.М. Дубинский. Зависимость функциональных характеристик термомеханически обработанного никелида титана от размера структурных элементов аустенита. *ФММ* 117 (2016) № 8. 845–855. (K.A. Polyakova-Vachiyan, E.P. Ryklina, S.D. Prokoshkin, S.M. Dubinskii. Dependence of the Functional Characteristics of Thermomechanically Processed Titanium Nickelide on the Size of the Structural Elements of Austenite. *Phys. Met. Metallogr.* 117 (2016) (8) 817–827.
7. И.Ю. Хмелевская, Е.П. Рыклина, С.Д. Прокошкин Создание стентов из нитинола. Почему Чарльзу Доттеру не удалось внедрить в клиническую практику нитиноловый стент? *Диагностическая и интервенционная радиология* 10 (2016) № 1. 68–73.
8. E. Ryklina, S. Prokoshkin, K. Vachiyan. Nanostructured titanium nickelide: Realization of abnormally high recovery strain (2014) *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 63 (1), статья № 012110 902–915.
9. E.P. Ryklina, S.D. Prokoshkin, A.Y. Kreysberg. Abnormally high recovery strain in Ti-Ni-based shape memory alloys. *Journal of Alloys and Compounds* 577 (2013) S255–S258.
10. I. Khmelevskaya, E. Ryklina, S. Prokoshkin, M. Soutorine. Peculiarities of behaviour of Ti–50.7% Ni alloy for suturing of blood vessels. *Journal of Alloys and Compounds* 577 (2013) S752–S755.
11. Ryklina Elena. Study of Surface State Influence on Functional Properties of Ti-Ni Alloys. *Materials Science Forum Vols.* 738–739 (2013) pp. 301–305.
12. Е.П. Рыклина, С.Д. Прокошкин, А.Ю. Крейцберг. Возможности достижения предельно высоких эффектов памяти формы в сплаве Ti–50,0 ат.% Ni в различных структурных состояниях аустенита. *Известия РАН. Серия физическая* 77 (2013) № 11, с. 1644–1652.
13. E.P. Ryklina, S. D. Prokoshkin, and A. A. Chernavina. Peculiarities of Implementation of Abnormally High Shape Memory Effects in Thermomechanically Treated Ti–Ni Alloys. *ISSN 2075–1133, Inorg. Mater. Appl.* 4 (4) (2013) 348–355.
14. Е.П. Рыклина, С.Д. Прокошкин, А.А. Чернавина. Особенности реализации аномально высоких эффектов памяти формы в термомеханически обработанных сплавах Ti-Ni *Материаловедение* № 11 (2012) 23–30.
15. E.P. Ryklina, I.Y. Khmelevskaya, S.D. Prokoshkin et al. Production, structure,

and properties of bulk nanostructural and ultrafine-grain alloys with shape memory. *Steel in Translation* 40 (11) (2011) 954–960. Е.П. Рыклина, И.Ю. Хмелевская, С.Д. Прокошкин и др. Методы получения, структура и свойства объемных наноструктурных и ультрамелкозернистых сплавов с памятью формы *Известия Вузов. Черная металлургия* (2010) № 11. С. 32–38.

16. Е.П. Рыклина, С.Д., А.А. Чернавина, Н.Н. Перевощикова. Исследование влияния термомеханических условий наведения и структуры на эффекты памяти формы в сплаве Ti-Ni. *Материаловедение* (2010) № 1. С. 2–9.

17. С.Д. Прокошкин, И.Ю. Хмелевская, Е.П. Рыклина и др. Характеристики сверхупругого возврата термомеханически обработанной проволоки сплава Ti-50,7%Ni для степлера, сшивающего кровеносные сосуды. *Металлург* (2010). № 6. 73–76. (S.D. Prokoshkin, I.Yu. Khmelevskaya, E.P. Ryklina et al. Characteristics of the Superelastic Recovery of Thermomechanically Treated Wire Composed of Alloy Ti-50.7% Ni for Use in a Stapler Employed to Reconnect Blood Vessels. *Metallurgist* 54 (2010). Nos 5–6. 401 – 406.

18. Е.П. Ryklina, S.D. Prokoshkin, A.A. Chernavina, N.N. Perevoshchikova Investigation on the influence of thermomechanical conditions of induction and structure on the shape memory effects in Ti-Ni alloy. *Inorg. Mater. Appl.* 1 (3) (2010) 188–194.

19. С.Д. Прокошкин, Е.П. Рыклина, А.А. Чернавина и др. Исследование влияния состояния поверхности изделий из сплавов Ti-Ni на параметры эффектов памяти формы // *Металлы*. (2009). № 6. С. 76–85. (S.D. Prokoshkin, E.P. Ryklina, A.A. Chernavina et al. Effect of the surface state of the Ti-Ni alloy products on the shape memory effect parameters. *Russian Metallurgy (Metally)*. (2009) № 6. 519–526.

20. Е.П. Ryklina, S.D. Prokoshkin, I.Yu. Khmelevskaya, A.A. Shakhmina. One-way and two-way shape memory effect in thermomechanically treated TiNi-based alloys. *Mater. Sci. Eng. A* 481–482 (2008) 134–137.

21. I.Yu. Khmelevskaya, E.P. Ryklina, S.D. Prokoshkin et al. A shape memory device for the treatment of high myopia *Mat. Sci. Eng. A* 481–482 (2008) 651 – 653.

22. Е.П. Ryklina, I.Yu. Khmelevskaya, S.D. Prokoshkin et al. Effects of strain aging on two-way shape memory effect in a nickel-titanium alloy for medical application. *Mat. Sci. Eng. A* 438 (2006) 1093–1096.

23. Е.П. Рыклина, И.Ю. Хмелевская, С.Д. Прокошкин. Применение сплавов на основе никелида титана в медицине *Технологии живых систем*. (2005) Т. 2. № 4–5. С. 64–72.

24. Е.П. Ryklina, I.Yu. Khmelevskaya, S.D. Prokoshkin et al. The nickel-titanium device with SME for emergency interruption of blood flow *Mat. Sci. Eng. A*: 378 (2004) 519–522.

25. Е.П. Ryklina, I.Yu. Khmelevskaya, S.D. Prokoshkin. Use of thermomechanically

treated titanium nickelide for medical implants and tools. *Metal Science and Heat Treatment*. Vol. 46 (2004) № 5–6. 179–183.

26. Е.П. Рыклина, И.Ю. Хмелевская, С.Д. Прокошкин и др. Устройство для экстренной остановки кровотечения, изготовленное из никелида титана с обратимым эффектом запоминания формы. *МИТОМ* 590 (2004) № 8 С. 3–6. Е.Р. Ryklina, I.Yu. Khmelevskaya, S.D. Prokoshkin et al. Device for urgent bleeding control produced from titanium nickelide with reversible shape memory effect. *Metal Science and Heat Treatment*. Vol. 46 (2004) № 7–8. 319–323.

27. Е.П. Рыклина, И.Ю. Хмелевская, С.Д. Прокошкин. Применение термомеханически обработанного никелида титана для создания медицинских имплантатов и инструментов *МИТОМ*. 587 (2004) № 5. С. 3–7. (Е.Р. Ryklina, I.Yu. Khmelevskaya, S.D. Prokoshkin. Application of thermomechanically treated titanium nickelide to development of medical implants and tools. *Metallovedenie i Termicheskaya Obrabotka Metallov*. (2004) № 5. P. 3–7.

28. V. Brailovski, I.Yu. Khmelevskaya, S.D. Prokoshkin, E.P. Ryklina et al. Foundations of heat and thermomechanical treatments and their effect on the structure and properties of titanium nickelide-based alloys. *Phys. Met. Metallogr.* 97 (2004) № 1. С. 23–27.

29. S.D. Prokoshkin, E.P. Ryklina, I.Yu. Khmelevskaya, V.G. Pushin. Application of titanium nickelide-based alloys in medicine. *Phys. Met. Metallogr.* 97 (2004) № 1. S56–S96.

30. Е.Р. Ryklina, I.Yu. Khmelevskaya, S.D. Prokoshkin. The device «Klyost» for clipping vessels and soft-elastic tubular structures *Journal De Physique. IV: JP.* 2003. № 112. P. 1129–1132.

31. I.Yu. Khmelevskaya, S.D. Prokoshkin, V.G. Shipsha, I.P. Bazhenov, E.P. Ryklina. Thermomechanical strengthening of titanium nickelide and structure changes upon generation and forced isothermal relaxation of reactive stress *ФММ* 93 (2002) № 2. 89–95.

32. Е.Р. Ryklina, I.Yu. Khmelevskaya, S.D. Prokoshkin. Some medical devices based on shape memory and superelasticity of thermomechanically treated titanium nickelide. (2001) *Metallofizika i Noveishie Tekhnologii*. 23 (1998) P. 38–41.

33. Е.Р. Ryklina Some medical applications of thermomechanically treated titanium nickelide. (2001) *Journal De Physique. IV : JP*, 11 (8), pp. Pr8589–Pr8592.

В других источниках:

34. E.P. Rykлина, S.D. Prokoshkin, A.A. Chernavina, N.N. Perevoshchikova. On Functional Behavior of Strain-Aged Ti-Ni Alloy. *Advances in Science and Technology* (2008) V. 59. P. 162–167.
35. Е.П. Рыклина, С.Д. Прокошкин, А.А. Чернавина, Н.Н. Перевощикова. Исследование параметров ЭПФ и ОЭПФ, наведенных термомеханической тренировкой в сплаве Ti-Ni. *Журнал функциональных материалов* (2008) Т. 2. № 2. С. 60–66.
36. Е.П. Рыклина, С.Д. Прокошкин, А.А. Чернавина, Н.Н. Перевощикова. Исследование термомеханических условий наведения и характеристик обратимого и одностороннего эффектов памяти формы в никелиде титана. Сборник трудов. XLVI Международная конференция «Актуальные проблемы прочности». Витебск, Беларусь, 2007 г. Часть 1. С. 163–168.
37. Е.П. Рыклина, С.Д. Прокошкин, А.А. Чернавина, Н.Н. Перевощикова. Исследование влияния термомеханических условий наведения и структуры на обратимый и односторонний эффекты памяти формы в сплаве Ti-Ni. III Международная школа-конференция «Физическое материаловедение» «Наноматериалы технического и медицинского назначения». Тольятти, 2007 г. С. 244–246.
38. Е.П. Рыклина, С.Д. Прокошкин, А.А. Чернавина. Роль R-превращения при наведении ЭПФ в сплаве Ti-Ni. Тезисы. «Нанотехнологии- производству 2009». Москва 2009. С. 67–68.
39. Е.П. Рыклина. Анализ влияния термомеханических параметров наведения эффектов памяти формы на их реализацию (обзор). Сборник докладов международного научно-технического конгресса «ОМД 2014. Фундаментальные проблемы. Инновационные материалы и технологии. Proc. of the International Science & Technology Congress “OMD 2014. The Fundamental Problems. Innovative Materials and Technologies”, Москва 14 – 17апреля 2014 г. С. 396–397.
40. E.P. Rykлина, S.D. Prokoshkin. Effect of heat treatment on the surface structure of Ti-Ni alloys. Международная научная конференция Сплавы с эффектом памяти формы: свойства, технологии, перспективы 26–30 мая 2014 г. Витебск, Беларусь. С. 88–90.
41. Е.П. Рыклина, А.В. Широков, К.А. Вачиян. Исследование влияния исходного фазового состояния при наведении эффектов памяти формы на их реализацию в сплаве Ti-50,7 ат.%Ni. Труды 10-й Международной научно-технической конференции «Современные металлические материалы и технологии (СММТ'13) / Proceedings of 10th International Scientific and Technical Conference «Advanced Metal Materials and Technologies (AMMT'13), С. 635 – 640.
42. И.Ю. Хмелевская, Е.П. Рыклина, С.Д. Прокошкин и др. Применение

сверхупругой Ti-Ni проволоки для изготовления эндоскопической ловушки «ГРАЛ». Труды 10-й Международной научно-технической конференции «Современные металлические материалы и технологии (СММТ'13) / Proceedings of 10th International Scientific and Technical Conference «Advanced Metal Materials and Technologies (AMMT'13). С. 661–663.

43. I. Khmelevskaya, E. Ryklina, S. Prokoshkin et al. Application of Ti-Ni superelastic wire for manufacturing of endoscopic extractor “Trawl”. *Machines, Technologies, Materials* (2013), No. 9, p. 75-78.

44. E.P. Ryklina. Influence of Strain–Temperature Training Parameters on shape memory effects in Ti–Ni–based alloys (review). *Proceedings of 10th International Congress «Machines, Technologies, Materials 2013»*, Year XXI, Volume 10/147, ISSN 1310–3946, 18–20 September 2013, Varna, Bulgaria. 16–20.

45. I. Khmelevskaya, E. Ryklina, S. Prokoshkin et al. Application of Ti-Ni Superelastic Wire for Manufacturing of Endoscopic Extractor “Trawl”. *Proceedings of 10th International Congress «Machines, Technologies, Materials 2013»*, Year XXI, Volume 10/147, ISSN 1310-3946, 18–20 September 2013, Varna, Bulgaria. P. 89–92.

46. Е.П. Рыклина. Эффекты памяти формы в наноструктурном никелиде титана. Сборник материалов V Всероссийской конференции по наноматериалам «Нано 2013», 23 – 25 сентября 2013, г. Звенигород. С. 224–225.

47. Е.П. Рыклина, И.Ю. Хмелевская, А.Ю. Крейцберг. Разработка, структура и свойства объемных наноструктурных и ультрамелкозернистых сплавов с памятью формы. Выставка-семинар «Конструкционные материалы и функциональные покрытия». Братислава, 21–24 мая 2012, с. 14–21/ E.P. Ryklina, I.Yu. Khmelevskaya, A.Yu. Kreysberg. Elaboration, Structure and Properties of Nanostructured and Ultrafine-Structured Shape Memory Alloys. Exhibition–Seminar “Constructional Materials and Functional Coverings”, Bratislava, 21–24 May. P. 14–21.

48. E.P. Ryklina, A.V. Shirokov, K.A. Vachyan. Conditions of realization of abnormally high recovery strain in nanostructured titanium nickelide (Условия получения аномально высокой обратимой деформации в наноструктурном никелиде титана). *International virtual journal for science, techniques and innovations for the industry «Machines, Technologies»*, Year VI, Issue 8/2012, ISSN 1313-0226. P. 26–28.

49. Е.П. Рыклина. Влияние температурно-деформационных параметров наведения эффектов памяти формы на их реализацию (обзор). Сборник материалов 53 Международной научной конференции «Актуальные проблемы прочности», 2–5 октября 2012 Витебск, Беларусь, 2012. С. 174–176.

Главы в коллективных монографиях:

50. I. Khelevskaya, E. Ryklina, and A. Korotitskiy. Application of Thermomechanically Treated Ti-Ni SMA. In: *Shape Memory Alloys: Properties,*

Technologies, Opportunities. Ed. by N.Resnina and V.Rubanik. Trans Tech Publication, Pfaffikon, Switzerland, 2015. P. 603–637.

51. С.Д. Прокошкин, И.Ю. Хмелевская, Е.П. Рыклина и др. Возможности управления функциональными свойствами сплавов Ti-Ni с памятью формы методами ТМО. В кн.: Многофункциональные конструкционные материалы нового поколения, под ред. Е.В.Громова. Новокузнецк: Изд. центр СибГИУ, 2015. С. 135–141.

52. E. Ryklina, I. Khelevskaya, S. Prokoshkin. Medical Applications. In: Shape memory alloy: Fundamentals, modeling and applications. Ed. by V. Brailovski, S. D. Prokoshkin, P. Terriault et al. Montreal. ETS Publ., 2003. P. 775–806.

53. S.D. Prokoshkin, I.Yu. Khmelevskaya, E. Ryklina. Heat Treatment. In: Shape memory alloy: Fundamentals, modeling and applications. Ed. by V. Brailovski, S. D. Prokoshkin, P. Terriault et al. Montreal. ETS Publ., 2003. P. 403–446.

54. S.D. Prokoshkin, I.Yu. Khmelevskaya, E. Ryklina, M.I. Lagunova. Thermomechanical Treatments. In: Shape memory alloy: Fundamentals, modeling and applications. Ed. by V. Brailovski, S. D. Prokoshkin, P. Terriault et al. Montreal. ETS Publ., 2003. P. 755–806.

55. I.Yu. Khmelevskaya, E. Ryklina, I.Kh. Rabkin, S.D. Prokoshkin. X-Ray Endostenting Surgery of Vessels and Hollow Organs. Shape Memory Implants, Ed. L'Hocine Yahia Springer, 2000. P. 267–282.

56. S.D. Prokoshkin, A.P. Chadaev, E.P. Ryklina et al. Device for Extravasal Correction of the Function of Vein Valves Based on Nitinol Shape Memory and Its Clinical Application. In: X-Ray Endostenting Surgery of Vessels and Hollow Organs. Shape Memory Implants, Ed. L'Hocine Yahia Springer, 2000. P. 283–300.

Соавторство в коллективных монографиях:

57. Сплавы с памятью формы. Часть 1. Структура, фазовые превращения и свойства. Екатеринбург, 2006 г. 438 с.

58. Перспективные материалы. Витебск: УО «ВГТУ» 2009. 548 с.

59. Международный транслятор современных сталей и сплавов т.П. Серия Международная инженерная энциклопедия. International Translator of Modern Steels & Alloys v.П. Series International Engineering Encyclopaedia. Союз научных и инженерных обществ/Soviet American Enterprise «SHAPE». Москва 1992. 560 с.

Соавторство в учебном пособии:

60. «Ультрамелкозернистые сплавы с памятью формы»: М. МИСиС 2005. 40 с.

Патенты и Авторские свидетельства:

61. Патент РФ № 2608246 «Способ температурно-деформационного воздействия на сплавы титан-никель с содержанием никеля 49–51 ат.% с эффектом памяти

- формы». Е.П. Рыклина, С.Д. Прокошкин, К.А. Вачиян, А.Ю. Крейцберг.
62. Патент РФ № 2635676 «Способ деформационно-термической обработки для формирования функциональных характеристик медицинского клипирующего устройства из сплава Ti–Ni с памятью формы». А.В. Коротицкий, Е. П. Рыклина, И.Ю. Хмелевская и др.
63. Патент РФ № 2565823 «Способ сшивания рваных и резаных ран (века) в условиях экстренной хирургии и устройство для его осуществления». М.Г. Катаев, М.А. Захарова, А.В. Коротицкий, Е.П. Рыклина и др.
64. Патент № 2432917 «Универсальный способ внутрипротокового разрушения камней, разблокирования ущемленной в желчных протоках конкремента корзины Дормиа и корзина литотриптора и устройство для его осуществления». В.И. Ревякин, В.С. Гринев, В.С. Прокушев, К.В. Василенко, Е.П. Рыклина и А.В. Коротицкий.
65. United States Patent No US 7955449 B2 «Process for inducing a two-way shape memory effect in a device formed of a shape memory alloy and a device made by the process». S.D. Prokoshkin, I.Yu. Khmelevskaya, E.P. Ryklina.
66. Patent WO 2013/095188 (2013) A1 «Method of surgical treatment of intestinal obstructions in narrow and large intestine and device for its realization». E.P. Ryklina, M.V. Soutorine, S.D. Prokoshkin et al.
67. Patent WO 2012/075532 A1 (2012) «Surgical Clip and Clip Manipulation Device Therefore». M.V. Soutorine, A.N. Chernov-Haraev, S.D. Prokoshkin, E.P. Ryklina et al.
68. Patent WO 2012/071620 A1 (2012) «Device for retrieving a body from a tubular structure». M.V. Soutorine, A.N. Chernov-Haraev, S.D. Prokoshkin, E.P. Ryklina et al.
69. Patent WO 2012/074426 (2010) A1 «Device for concretions extraction from tubular structures». S.D. Prokoshkin, I.Yu. Khmelevskaya, E.P. Ryklina et al.
70. Patent WO 2012/078067 (2010) A1 «Method of a hemostasis creation with restoration possibility of blood flow in tubular elastic structures of an organism and device for its realization». S.D. Prokoshkin, I.Yu. Khmelevskaya, E.P. Ryklina et al.
71. Патент РФ 2492824. «Устройство «Трал» для извлечения инородных тел из трубчатых органов». С.Д. Прокошкин, Е.П. Рыклина, И.Ю. Хмелевская и др.
72. Патент РФ 2485908. «Способ создания гемостаза с возможностью восстановления кровотока в трубчатых эластичных структурах организма и устройства для его осуществления. 27.06.2013. С.Д. Прокошкин, Е.П. Рыклина, И.Ю. Хмелевская и др.
73. Патент РФ №2476619 «Способ обработки сплавов титан–никель с содержанием никеля 49–51 ат.% с эффектом памяти формы и обратимым эффектом памяти формы (варианты)». С.Д. Прокошкин, Е.П. Рыклина, И.Ю. Хмелевская.

74. Патент РФ № 2502482 «Способ хирургического лечения кишечных непроходимостей тонкого и толстого кишечника и устройство для его осуществления». 19.12.2011. Е.П. Рыклина, В.М. Сутурин, С.Д. Прокошкин и др.
75. РСТ/RU2012/000840; 18/10/2012. Способ хирургического лечения кишечных непроходимостей тонкого и толстого кишечника и устройство для его осуществления. Е.П. Рыклина, В.М. Сутурин, С.Д. Прокошкин и др.
76. Патент РФ № 2492824 «Траловое устройство для извлечения инородных тел из трубчатых органов». С.Д. Прокошкин, И.Ю. Хмелевская, Е.П. Рыклина и др.
77. Патент РФ №2231339 «Способ хирургического лечения высокой осложненной близорукости и устройство для его осуществления (варианты)». Е.П. Рыклина, И.Ю. Хмелевская, С.Д. Прокошкин и др.
78. Патент РФ № 2213529 «Способ клипирования сосудов, мягкоэластичных трубчатых структур, фиксирования тканей и устройство «Клёст» для его осуществления (варианты)». Е.П. Рыклина, С.Д. Прокошкин, И.Ю. Хмелевская, Р.В. Ипаткин.
79. Патент РФ № 2134558 «Устройство для экстравазальной коррекции функции клапанов магистральных вен». С.Д. Прокошкин, Е.П. Рыклина, И.Ю. Хмелевская и др.
80. Патент РФ № 2102016 «Устройство для экстравазальной коррекции функции клапанов магистральных вен». С.Д. Прокошкин, И.Ю. Хмелевская, Е.П. Рыклина и др.
81. Патент РФ № 2145488 «Устройство для извлечения инородных тел из полых органов «Трал» (варианты). С.Д. Прокошкин, Е.П. Рыклина, И.Ю. Хмелевская.
82. Патент РФ № 2127613 «Дилататор желчных протоков». С.Д. Прокошкин, Е.П. Рыклина, И.Ю. Хмелевская и др.
83. Патент РФ № 2153863 «Протез для эндопротезирования сосудов и полых органов и устройство для его имплантации (варианты)» Е.П. Рыклина, С.Д. Прокошкин, И.Ю. Хмелевская, И.Х. Рабкин.
84. Патент РФ № 2147211 «Ловушка для извлечения инородных тел из полых органов». Е.П. Рыклина и С.Д. Прокошкин
85. Патент РФ № 2153856 «Устройство для извлечения инородных тел из полых органов «Трал». С.Д. Прокошкин, Е.П. Рыклина, И.Ю. Хмелевская и др.
86. Патент РФ № 2108764 «Устройство для доставки и способ имплантации спирального рентгеноэндопротеза сосудов и полых органов человека». Е.П. Рыклина и С.Д. Прокошкин.
87. Патент РФ № 2127565. «Сверхупругий нитиноловый противоэмболический интравенозный фильтр «Песочные часы». Е.П. Рыклина, И.В. Максимович, В.В. Шебряков и Ю.Н. Белый

88. Патент РФ № 2127566 «Сверхупругие нитиноловые кова-фильтры «Фонарик» и «Паук». 20.02.1996. Е.П. Рыклина, С.Д. Прокошкин, В.В. Шебряков и Ю.Н. Белый
89. Патент РФ № 2127567 «Сверхупругий нитиноловый кова-фильтр «Калейдоскоп». Е.П. Рыклина, С.Д. Прокошкин, П.А. Сычев и др.
90. Патент РФ № 2132653 от 17.01.1996 «Устройство для наложения подвесной холецистостомы». С.Д. Прокошкин, Е.П. Рыклина, И.Ю. Хмелевская и др.
91. Патент РФ № 2066148. «Трахеобронхиальный эндопротез» 10.09.1996. Ф.А. Астраханцев, Г.П. Кочетова, Е.П. Рыклина и др.
92. Патент РФ № 2128966 «Способ экстравазальной коррекции функции клапанов магистральных вен». А.П. Чадаев, А.Ц. Буткевич, С.Д. Прокошкин, И.Ю. Хмелевская и Е.П. Рыклина
93. Авторское свидетельство СССР № 1732049 «Соединение цилиндрических деталей». С.Д. Прокошкин, Т.В. Морозова, Е.П. Рыклина и др.
94. Авторское свидетельство СССР № 1759034 Способ обработки сплавов системы Ti-Ni с эффектом памяти формы». М.Л.Бернштейн, С.Д.Прокошкин, А.А.Кадников, Л.М.Капуткина, Е.П.Рыклина и др.

Список использованных источников

1. Shape memory alloys: Fundamentals, Modeling and Applications/Ed. by V. Brailovski, S. Prokoshkin, P. Terriault, F. Trochu., Canada 2003. 851 p.
2. K. Otsuka and C.M. Wayman. Shape Memory Materials. Cambridge University. Press 1998. 284 p.
3. ГОСТ 13813-68 Метод испытания на перегиб листов и лент толщиной менее 4 мм.
4. В.Н. Журавлев, В.Г. Пушин. Сплавы с термомеханической памятью и их применение в медицине. Изд. РАН, Екатеринбург 2000 г. 152 с.
5. Н.Н. Куранова, Д.В. Гундеров, А.Н. Уксусников и др. Влияние термообработки на структурные и фазовые превращения и механические свойства сплава TiNi, подвергнутого интенсивной пластической деформации кручением // ФММ (2009) Т. 108. №6. С. 589–601.
6. Я.С. Уманский, Ю.А. Скаков Физика металлов: Атомное строение металлов и сплавов; Учебник для вузов. М.: Атомиздат, 1978. 352 с.
7. В.И. Зельдович, И.В. Хомская, Н.Ю. Фролова и др. О зарождении R-мартенсита в никелиде титана. ФММ (2001) Т. 92. № 5.
8. B. Karbakhsh Ravari, S. Farjami, M. Nishida. Effects of Ni concentration and aging conditions on multistage martensitic transformation in aged Ni-rich Ti–Ni alloys. Acta Mater. 69 (2014) 17–29. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2014.01.028>.
9. Yu. I. Chumlyakov, I.V. Kireeva, E. Y. Panchenko et al. Physics of thermoelastic martensitic in transformation in high-strength single crystals in shape memory alloys // Shape Memory Alloys: Properties, Technologies, Opportunities/N.Resnina, V.Rubanik,

Eds. Trans Tech Publication, Pfaffikon, Switzerland (2015) P. 107-173.

10. M.P. Kashchenko, V.G. Chashchina Dynamic model of supersonic martensitic crystal growth. Physics – Uspekhi (2011) 54 № 4. P. 331–349.

11. В.Н. Хачин, В.Г. Пушин, В.В. Кондратьев. Никелид титана: структура и свойства. М.: Наука. 1992. 160 с.