

На правах рукописи

Беляев Сергей Павлович

**ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА НИКЕЛИДА ТИТАНА ПРИ
КОМПЛЕКСНЫХ ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ
ВОЗДЕЙСТВИЯХ**

Специальность: 01.04.07 – «Физика конденсированного состояния»

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
доктора физико-математических наук

Санкт-Петербург – 2011

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего профессионального образования «Санкт-Петербургский государственный университет»

Официальные оппоненты:

доктор физико-математических наук,
профессор Глезер Александр Маркович

доктор физико-математических наук,
профессор Даль Юрий Михайлович

доктор физико-математических наук,
Кадо́мцев Андрей Георгиевич

Ведущая организация: Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»

Защита состоится «22» февраля 2012 г. в 16 часов на заседании диссертационного совета Д 212.229.05 при ФГБОУ ВПО «Санкт-Петербургский государственный политехнический университет» по адресу: 195251, Санкт-Петербург, ул. Политехническая, д. 29, 2-й учебный корп. в 265 ауд.

С диссертацией можно ознакомиться в фундаментальной библиотеке ФГБОУ ВПО «Санкт-Петербургский государственный политехнический университет».

Автореферат разослан «__» _____ 2011 г.

Ученый секретарь диссертационного совета
Кандидат физ.-мат. наук, доцент

Воробьева Т.В.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Никелид титана является одним из десятков известных материалов с эффектом памяти формы. Вместе с тем он представляет собой уникальный сплав по сочетанию высоких механических свойств, коррозионной стойкости, демпфирующей способности и функциональных свойств, связанных с обратимостью больших неупругих деформаций. Комплекс замечательных характеристик делает никелид титана, среди прочих материалов с памятью формы, наиболее используемым в различных технических и медицинских приложениях.

Свойства и структура никелида титана и сплавов на его основе хорошо изучены. Исследованы также фазовые превращения, происходящие в сплаве при изменении температуры. Накопленные к настоящему времени знания позволяют достаточно надежно описывать и прогнозировать функционально-механическое поведение материала. Заметим, однако, что это относится к достаточно простым режимам воздействия на сплав, например, путем изменения температуры через интервал фазовых переходов или изотермического нагружения. В то же время, проекты технических приложений не ограничиваются лишь подобными условиями. Существуют весьма перспективные возможности разработки новых технологий, использующих уникальные свойства никелида титана в таких условиях, когда наряду с термическими и механическими изменениями металл подвергается действию постоянных или изменяющихся физических полей или космического излучения, радиации, высокого давления и т.д. Подобные режимы воздействия на функциональный сплав будем называть сложными или комплексными. К ним можно относить и такие условия функционирования материала, когда необходимый результат достигается при изменении напряжения, деформации и температуры по сложному закону во времени. Анализ функционально-механического поведения никелида титана при комплексных физико-механических воздействиях и посвящена настоящая работа.

Совершенно понятно, что каждое из сложных воздействий имеет особую специфику и требует отдельного изучения. Невозможно обобщить результаты исследований сплава, скажем, в магнитном поле на случай облучения частицами высоких энергий. Кроме того, возможность использования материалов с памятью

формы может быть реализована только в том случае, если экспериментально установлены эмпирические закономерности изменения свойств сплава в тех или иных условиях; выявлена физическая природа таких изменений и разработаны теоретические модели для описания функционального поведения материала. Таким образом, необходимо выполнить большой объем экспериментальных и теоретических исследований для создания представлений об особенностях развития фазовых превращений и процессов обратимости неупругой деформации при комплексных физико-механических воздействиях. Несмотря на то, что подобные исследования стимулируются практическими потребностями, они в значительной степени способствуют появлению новых знаний об особенностях мартенситных превращений, способах их инициирования и методах модификации структуры и свойств материала, о физических причинах ранее неизвестных явлений, о способах прогнозирования поведения металла при комплексных физико-механических воздействиях.

Как видно из изложенного, поле для исследований по обсуждаемой теме весьма широко. В настоящей работе изучены проблемы, связанные с действием на никелид титана нейтронного облучения, гидростатического давления, ультразвуковых колебаний. Кроме того, большое внимание уделено поведению сплавов на основе TiNi в составе тепловой машины, преобразующей тепло в механическую работу. По всем этим проблемам существуют многочисленные проекты разработки новых технологий с использованием эффекта памяти формы. Однако реализация большинства этих проектов сомнительна из-за недостаточности знаний о свойствах материала в различных условиях и отсутствия способов прогноза его поведения. Имеющиеся экспериментальные данные либо не полны и противоречивы, либо вовсе отсутствуют. Разработанные теоретические подходы к описанию свойств сплавов на основе TiNi при комплексных воздействиях зачастую базируются на слишком упрощенных или неверных предположениях. В связи со сказанным исследования функциональных свойств сплава TiNi при комплексных физико-механических воздействиях является весьма актуальными.

Целью работы является установление закономерностей и особенностей мартенситных превращений и связанных с ними эффектов памяти формы в никелиде титана под действием

нейтронного облучения, гидростатического давления, ультразвуковых колебаний и в режимах многократно повторяющихся циклов производства полезной работы.

Для достижения поставленной цели решали следующие **основные задачи:**

1. Разработать методику исследования свойств материала непосредственно в процессе облучения в атомном реакторе; выявить закономерности изменения температур мартенситных превращений в никелиде титана в процессе нейтронного облучения при различных температурах; определить типы структурных нарушений, ответственных за такое изменение и на основании выявленных феноменологических соотношений предложить способ для описания и прогнозирования эволюции температур превращений в процессе облучения. Установить возможность обобщения полученных результатов на другие материалы с термоупругими мартенситными превращениями.

2. Определить степень деградации эффекта памяти формы при нейтронном облучении и возможность стимуляции эффекта памяти формы в изотермических условиях.

3. Разработать методику механических испытаний сплава TiNi при постоянной или изменяющейся температуре в условиях постоянного или изменяющегося гидростатического давления; исследовать влияние гидростатического давления на температуры мартенситных превращений и на величину эффекта памяти формы в никелиде титана; установить закономерности проявления эффектов мартенситной неупругости при изменяющемся давлении и возможность инициирования этих эффектов за счет давления в изотермических условиях; выполнить компьютерные расчеты с использованием уравнений структурно-аналитической теории прочности и установить соответствие расчетных и экспериментальных данных.

4. Установить особенности механического поведения никелида титана при действии ультразвуковых колебаний; определить факторы недислокационной природы, влияющие на мартенситные превращения и механическое поведение сплава TiNi при наложении ультразвука; экспериментально и расчетным путем показать, что при действии этих факторов никелид титана демонстрирует такое же физико-механическое поведение, что и под действием ультразвуковых колебаний.

5. Экспериментально исследовать способность сплавов на основе TiNi преобразовывать тепловую энергию в механическую; определить зависимость производимой работы от вида рабочего цикла, а также от деформационных, силовых и температурных параметров цикла; определить оптимальные режимы циклов производства полезной работы; на основе полученных экспериментальных данных оценить коэффициент полезного действия преобразования энергии; проанализировать возможность осуществления цикла Карно в материалах с термоупругими фазовыми переходами.

Научная новизна работы.

1. Впервые выполнены измерения температур мартенситных превращений в никелиде титана, его электрического сопротивления, а также эффекта памяти формы непосредственно в процессе облучения нейтронами атомного реактора. Выявлены ранее неизвестные закономерности изменения температур мартенситных превращений в никелиде титана в процессе облучения нейтронами. Установлено, что температуры смещаются с ростом флюенса быстрых нейтронов в направлении низких температур по экспоненциальному закону при низкотемпературном облучении $T_{ir} \leq 330$ К, и повышаются, если облучение производить при температуре 470 К. Впервые обнаружено, что при высокотемпературном облучении электрическое сопротивление никелида титана уменьшается, а при низкотемпературном - возрастает с увеличением флюенса нейтронов, причем сопротивление, соответствующее мартенситному состоянию сплава, нарастает в несколько раз быстрее, чем сопротивление, соответствующее аустенитному состоянию. Анализ показал, что основными факторами, влияющими на скорость изменения температур мартенситных переходов при облучении нейтронами, являются разупорядочение твердого раствора TiNi при низкотемпературном нейтронном облучении, радиационное упорядочение в процессе высокотемпературного облучения и термостимулированный отжиг радиационных повреждений. Предложено дифференциальное уравнение для скорости изменения температур фазовых переходов в сплаве TiNi, правая часть которого содержит три члена, описывающих кинетику перечисленных выше процессов. Расчеты, сделанные в соответствии с предложенным уравнением, хорошо соответствуют экспериментальным данным.

2. Измерения, выполненные в канале реактора, показали, что, несмотря на изменение температурной кинетики превращений в сплаве TiNi под облучением, материал сохраняет способность накапливать и восстанавливать деформацию при фазовых переходах при облучении флюенсом нейтронов, не превышающим $7 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-2}$. Обнаружено, что облучение флюенсом $5 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-2}$ в изотермических условиях стимулирует эффект памяти формы в сплаве TiNi.

3. Установлены общие и отличительные черты эволюции температур мартенситных превращений в сплаве Cu-Al-Ni и в никелиде титана при нейтронном облучении.

4. Впервые выполнены исследования особенностей проявления эффекта памяти формы и других эффектов мартенситной неупругости в никелиде титана в условиях действия гидростатического давления. Обнаружено, что температуры как обратного, так и прямого превращений в сплаве TiNi под действием всестороннего давления смещаются в направлении низких температур. Коэффициент барочувствительности температур мартенситных превращений dT_t/dP для обратного превращения «мартенсит \rightarrow аустенит» близок к величине -30 К/ГПа , а для прямого перехода «аустенит \rightarrow мартенсит» он оказался равным приблизительно -10 К/ГПа . В качестве причины указанного неравенства указывается на возникновение сдвиговых напряжений, обусловленных анизотропией сжимаемости мартенситных кристаллов. Показано, что изменением давления в изотермических условиях возможно инициировать эффект памяти формы, обратимой памяти, пластичности превращения, генерации-релаксации реактивных напряжений в сплаве TiNi. В этом смысле давление и температура являются равноэквивалентными стимулами для инициирования мартенситных превращений и порождаемых этими превращениями разнообразных процессов обратимого неупругого деформирования.

5. Экспериментально обнаружено явление задержки фазового превращения и деформирования при изменяющемся давлении. Определены температурные интервалы проявления эффектов баростимулированного деформирования и задержки деформирования. Впервые обнаружено, что изменение всестороннего давления, изменяя температуры мартенситных превращений, стимулирует деформацию, связанную не только с самим фазовым переходом в сплаве TiNi, но также может вызывать обратимое

неупругое деформирование без изменения фазового состава материала.

6. Показано, что структурно-аналитическая теория прочности качественно правильно описывает все известные явления, связанные с действием гидростатического давления на деформацию сплава TiNi вблизи температур мартенситного перехода.

7. С помощью экспериментального и компьютерного моделирования показано, что особенности функционально-механического поведения сплавов на основе никелида титана под действием ультразвука не связаны с дислокационными механизмами деформации. Основными факторами ответственными за их поведение в ультразвуковом поле являются 1) повышение температуры твердого тела при диссипации энергии ультразвуковых колебаний и 2) действие переменных напряжений, создаваемых ультразвуком. Повышение температуры деформируемого сплава TiNi приводит к резкому и немонотонному изменению предела текучести, в результате чего деформирующее напряжение может либо падать, либо возрастать в зависимости от структурного состояния материала. Осциллирующие напряжения стимулируют движение границ раздела (межфазных и межмартенситных) в результате их отрыва от стопоров и уменьшения эффективной силы трения. Установлено, что действие указанных факторов удовлетворительно объясняет все экспериментально установленные факты действия ультразвука на эффекты пластичности превращения и памяти формы, а также акустопластический эффект в никелиде титана.

8. На основе экспериментальных исследований и теоретического анализа разработаны представления о способности сплавов с эффектом памяти формы к преобразованию энергии в термомеханическом цикле. Установлены оптимальные силовые, деформационные и температурные режимы рабочего цикла тепловой машины с рабочим телом из сплава с памятью формы. Показано, что работа за цикл может превышать 10 МДж/м^3 .

Сделана оценка КПД преобразования энергии в исследованных рабочих циклах и показано, что он не превышает 3%. Предложена реализация цикла Карно для сплава TiNi и получены аналитические выражения для работы и КПД такого цикла.

Достоверность полученных экспериментальных результатов, обеспечена тщательной проработкой экспериментальных методов исследования, воспроизводимостью результатов, согласием

экспериментальных и расчетных данных, соответствием обнаруженных закономерностей и их теоретической интерпретации имеющимся физическим представлениям о механизмах реализации термоупругих мартенситных превращений и эффектов памяти формы.

Практическая значимость результатов работы. Результаты работы могут быть использованы при разработке приводов, соединителей, датчиков и других устройств, использующих эффект памяти формы и работающих в условиях нейтронного облучения или высокого давления. В работе содержатся результаты, позволяющие проектировать устройства, срабатывающие под действием облучения, гидростатического давления и ультразвуковых колебаний. Предложены методы расчета поведения никелида титана в таких условиях. Результаты работы могут быть также использованы при создании тепловых машин с рабочим телом из сплавов с памятью формы, преобразующих тепловую энергию в механическую.

На защиту выносятся следующие положения:

1. Закономерности изменения температур мартенситных превращений в никелиде титана в процессе облучения нейтронами атомного реактора при различных температурах.
2. Закономерности изменения температур мартенситных превращений в никелиде титана при изменении гидростатического давления.
3. Эффекты памяти формы и пластичности превращения, а также явления задержки деформирования, инициируемые изменением давления.
4. Представления о том, что акустопластический эффект в никелиде титана объясняется специфической реакцией материала на повышение температуры и действие переменных напряжений.
5. Энергетические характеристики никелида титана и его сплавов в зависимости от деформационных, силовых и температурных параметров циклов производства полезной работы.

Апробация работы. Основные результаты работы доложены и обсуждены на следующих научных симпозиумах:

Всесоюзная научная конференция «Сверхупругость, эффект памяти и их применение в новой технике» (1982, Воронеж; 1985, Томск); X Всесоюзная конференция по физике прочности и пластичности металлов и сплавов (Куйбышев, 21-23 июня 1983г.); Всесоюзная научная конференция (Томск, 4-6 сентября 1985г.); Всесоюзный

семинар "Актуальные проблемы прочности" (1988, Новгород; 1990, Рубежное; 1991, Новгород; 1991, Старая Русса; 1996, СПб; 1997, Новгород; 1999, Псков; 2001, Киев; 2001, СПб;); 4th European East-West Conference & Exhibition on Materials and Process (St. Petersburg. October 17-21, 1993); I Российско-американский семинар и XXXI семинар «Актуальные проблемы прочности» (С.-Петербург, 13-17 ноября 1995 г.); XIV международная конференция «Физика прочности и пластичности материалов» (Самара, 27-30 июня 1995г.); Международный научно-практический семинар «Структурные основы модификации материалов методами нетрадиционных технологий» (Обнинск, 1997; 2007); Kurdyumov memorial international conference on martensite (KUMICOM'99) (Moscow, 23-26 Feb. 1999); Международный семинар "Современные проблемы прочности" (Старая Русса, 2000); Межнациональное совещание "Радиационная физика твердого тела" (Севастополь, 2001; 2007); Петербургские чтения по проблемам прочности (СПб, 2002; 2003); Всероссийская конференция «Дефекты структуры и прочность кристаллов» (Черноголовка, 4-7 июня 2002); Международный семинар «Актуальные проблемы прочности» (2002, В.Новгород; 2007, Витебск; 2010, Витебск; 2011, Харьков); International Conference on Shape Memory and Superelastic Technologies (SMST-2003), 5-8 May, 2003, Pacific Grove, California, USA; Международная научно-техническая конференция «Исследовательские реакторы в XXI веке». (Москва, 20-23 июня 2006); Бернштейновские Чтения по термомеханической обработке металлических материалов (Москва, 27-29 октября 2009 г.); 6-й Международный уральский семинар «Радиационная физика металлов и сплавов» (Снежинск, 2005);

Публикации. По теме диссертации опубликовано 37 научных работ, включая 13 статей в реферируемых научных журналах, соответствующих списку ВАК РФ, 2 коллективных монографии и 1 патент.

Структура и объем работы. Диссертация изложена на 279 страницах и состоит из введения, четырех глав, заключения и выводов, содержит 115 рисунков, 5 таблиц. Список литературы состоит из описания 226 источников.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обоснована актуальность работы, сформулированы её цель и решаемые задачи, представлено краткое содержание работы, сформулированы положения, выносимые на защиту.

Первая глава «Мартенситные превращения в сплавах и эффект памяти формы в условиях действия нейтронного облучения» посвящена описанию результатов внутриреакторных измерений свойств никелида титана, их анализу и моделированию.

В начале главы представлено описание методики измерений электрического сопротивления и температур мартенситных переходов в низкотемпературной гелиевой петле реактора ВВР-М Петербургского института ядерной физики. Описаны температурные режимы нейтронного облучения. На протяжении одного эксперимента температуру облучения T_{ir} поддерживали постоянной, непрерывно измеряя электросопротивление. Периодически, для получения зависимостей электросопротивления от температуры, производили нагрев (или охлаждение) образца через интервал мартенситных превращений с последующим возвратом к температуре облучения. В некоторых случаях после набора определенного флюенса резко изменяли температуру облучения и продолжали

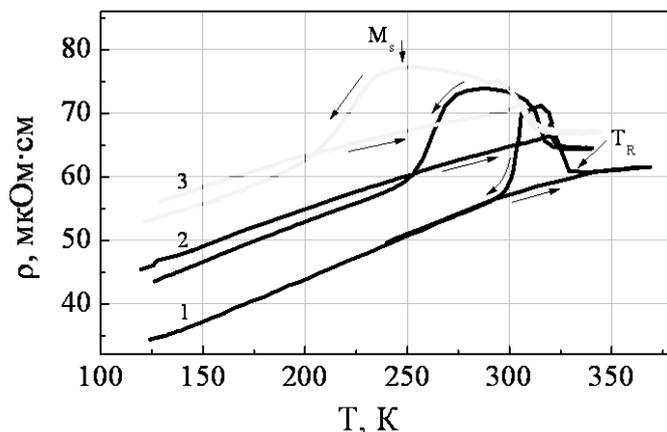


Рис.1. Температурные зависимости удельного электрического сопротивления образца никелида титана в необлученном состоянии (1) и после облучения флюенсом $1.3 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-2}$ (2), $3.6 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-2}$ (3) при температуре 120 К.

На рис. 1 представлены температурные зависимости удельного электрического сопротивления образца, облучаемого при 120 К. С нарастанием флюенса нейтронов происходят существенные

эксперимент при иной температуре. По температурным зависимостям электрического сопротивления определяли температуры фазовых переходов на разных стадиях облучения. Используемые проволоочные образцы никелида титана после различных технологических переделов и термообработок демонстрировали различную последовательность

изменения формы и положения кривых на диаграммном поле. На рис. 2 изображены типичные зависимости температур превращений от флюенса быстрых нейтронов, полученных при температурах

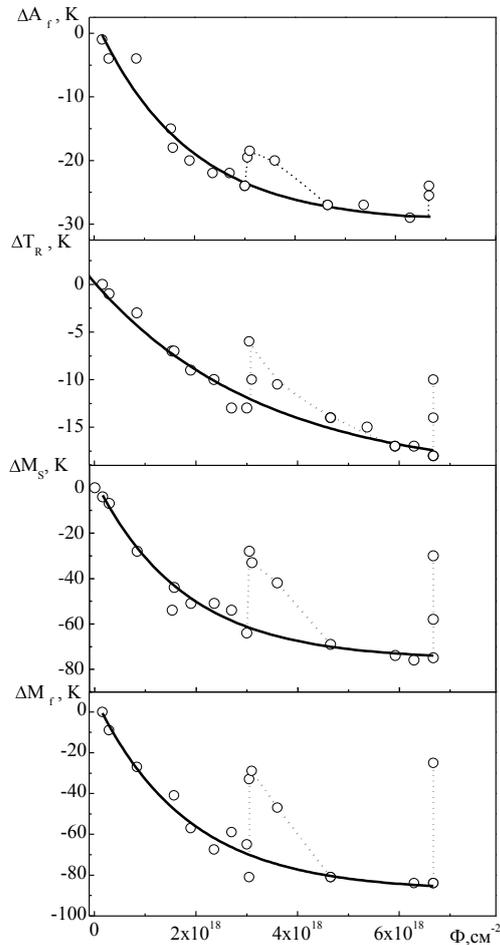


Рис. 2. Зависимости приращения характеристических температур мартенситных превращений в сплаве TiNi от флюенса быстрых нейтронов.

Чем меньше температура облучения, тем более значительные изменения температур мартенситных превращений происходят в сплаве TiNi. Очевидно, что в ходе нейтронного облучения развиваются два конкурирующих процесса: повреждение кристаллической решетки с образованием дефектов различной размерности, с одной стороны, и термически активируемый процесс распада и залечивания образовавшихся дефектов, с другой. Анализ полученных данных и литературных источников показывает, что основным механизмом модификации структуры при нейтронном облучении никелида титана при $T_{ir} \leq 330$ К является разупорядочение упорядоченного твердого раствора замещения как за счет хаотического смещения атомов в каскадных областях, так и за счет развития цепочек сфокусированных соударений с замещением. В предположении линейной связи между

облучения, не превышающих 330 К. Если на рисунке исключить из рассмотрения точки, соединенные пунктирными линиями и связанные с промежуточной и заключительной выдержками при $T=330$ К без облучения, то экспериментальные данные для всех характеристических температур удовлетворительно описываются выражением $\Delta T_t = d[\exp(-\Phi/\Phi_0)-1]$, где ΔT_t – приращение температуры, соответствующей изменению структурного состояния (температуры превращения); Φ – флюенс нейтронов; d и Φ_0 – константы. Константы d и Φ_0 различаются для разных характеристических температур превращений в TiNi и различных температур облучения.

степенью дальнего порядка S и температурами мартенситных превращений в сплаве TiNi, а также учитывая установленный факт экспоненциального снижения температур превращений с нарастанием флюенса нейтронов, можно записать

$$S = S_{\infty} + (S_0 - S_{\infty}) \exp(-\Phi/\Phi_0), \quad (2)$$

где S_{∞} - асимптотическое значение S при $\Phi \rightarrow \infty$, S_0 - степень дальнего порядка в необлученном сплаве.

Снижение температур превращения при облучении сопровождается возрастанием электросопротивления. Как видно из рис. 3, сопротивление, соответствующее мартенситному состоянию сплава, нарастает с флюенсом в несколько раз быстрее, чем сопротивление, соответствующее аустенитному состоянию.

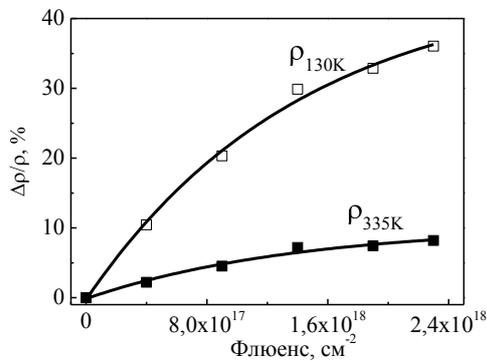


Рис. 3. Изменение электросопротивления образца сплава TiNi в мартенситном ($\rho_{130\text{К}}$, светлые значки) и аустенитном ($\rho_{335\text{К}}$, темные значки) состояниях в процессе облучения при $T_{\text{ir}} = 120 \text{ К}$.

Различие в скорости нарастания сопротивления с дозой нейтронов для мартенситного и аустенитного состояний никелида титана может быть обусловлено разной восприимчивостью электрического сопротивления сплава в структурах В2 и В19' по отношению к изменению концентрации точечных дефектов и степени дальнего порядка.

В специальных экспериментах со скачкообразным изменением температуры изучена кинетика процесса отжига радиационных повреждений в сплаве TiNi. Установлено, что отжиг происходит в соответствии с кинетическим уравнением второго порядка с энергией активации $U = 0.65 \text{ эВ}$. Поскольку величина энергии активации процесса отжига близка к энергии миграции одиночных вакансий в никелиде титана, сделано заключение о том, что основным физическим механизмом отжига в никелиде титана является миграция одиночных вакансий.

Как уже указывалось, в ходе нейтронного облучения развиваются два конкурирующих процесса: радиационно стимулированное разупорядочение структуры, с одной стороны, и термоактивируемое восстановление степени дальнего порядка, с другой. При условии аддитивного действия этих процессов на

температуры мартенситных превращений кинетическое уравнение для T_t имеет следующий вид:

$$dT_t/dt = a (T_t^\infty - T_t) J + b(T_t^0 - T_t)^2 \exp(-U_m/kT_{ir}), \quad (3)$$

где t – время; J – плотность потока нейтронов; a и b – константы; T_t^0 – температура превращения в необлученном материале, U_m – энергия миграции вакансий.

Эксперименты показали, что облучение при 470 К не приводит к понижению температур мартенситных переходов в никелиде титана. Более того, температуры даже возрастают. К концу облучения при флюенсе $1.8 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-2}$ температура M_S увеличивается на 9 К, а T_R на 5 К. Одновременно с этим электрическое сопротивление сплава несколько уменьшается. Все это свидетельствует о том, что под действием потока нейтронов и повышенной температуры происходит упорядочение сплава TiNi.

Из анализа всей совокупности полученных результатов следует, что основными факторами, влияющими на скорость изменения температур мартенситных переходов при облучении нейтронами, являются разупорядочение твердого раствора TiNi при низкотемпературном нейтронном облучении, радиационное упорядочение в процессе высокотемпературного облучения и термостимулированный отжиг радиационных повреждений. Предложено дифференциальное уравнение для скорости изменения температур фазовых переходов в сплаве TiNi, правая часть которого содержит три члена, описывающих кинетику перечисленных выше процессов:

$$\frac{dT_t}{dt} = a \cdot (T_t^\infty - T_t) \cdot J + b \cdot (T_t^0 - T_t)^2 \cdot e^{-\frac{U_m}{k \cdot T_{ir}}} + c \cdot (T_t^1 - T_t) \cdot J \cdot e^{-\frac{U_m}{k \cdot T_{ir}}}$$

где t – время; T_{ir} – температура облучения; J – плотность потока нейтронов; k – постоянная Больцмана; T_t – температура превращения; T_t^0 – температура превращения в необлученном материале; T_t^1 – температура превращения в полностью упорядоченном сплаве; U_m – энергия миграции вакансий; a , b и c – константы. Показано, что предложенное уравнение хорошо описывает экспериментальные данные (рис. 4) и может быть использовано для прогнозирования поведения сплава при облучении в широком интервале температур.

Создано специальное измерительно-нагружающее устройство, предназначенное для внутриканальных исследований эффекта пластичности превращения и памяти формы с одновременным

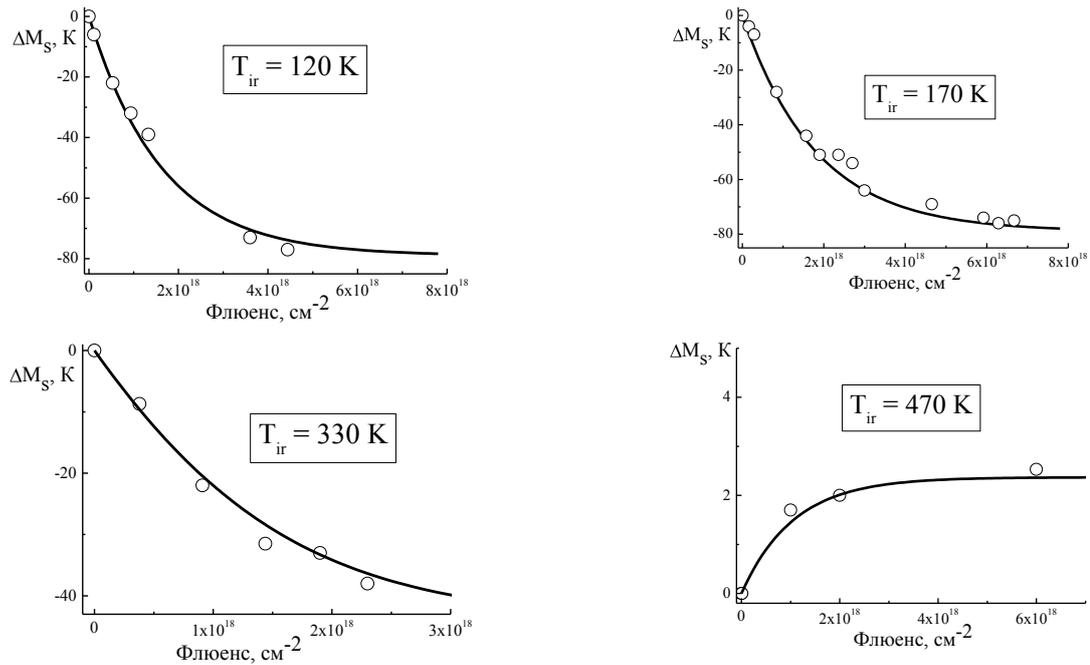


Рис. 4. Расчетные (сплошные линии) и экспериментальные (точки) зависимости температуры M_s начала превращения R(B2)→B19' от флюенса быстрых нейтронов.

измерением электрического сопротивления. Устройство состоит из пружины из никелида титана, упругой противодействующей пружины, индуктивного датчика перемещения и измерителя сопротивления четырехточечным методом. Установлено, что несмотря на изменение температурной кинетики превращений в сплаве TiNi под облучением, материал сохраняет способность накапливать и восстанавливать деформацию при фазовых переходах при облучении флюенсом нейтронов, не превышающим $7 \cdot 10^{18}$ см⁻².

Снижение температур превращений в никелиде титана указывает на возможность реализации радиационно стимулированного эффекта памяти формы в сплавах на основе TiNi при условии облучения в низкотемпературном (мартенситном) состоянии ($T_{ir} < A_s$) с набором флюенса, достаточного для смещения температуры превращений на величину $\Delta T = A_f - T_{ir}$, где A_f — температура окончания обратного мартенситного перехода. Для проверки этого положения в реакторе облучали предварительно деформированные цилиндрические образцы. Измерение длины образцов, извлеченных из реактора, показало, что во время облучения происходит возврат деформации. Как и при нагревании необлученного сплава, восстановление деформации после нейтронного облучения оказывается неполным. В таблице 1

приведены сравнительные данные, характеризующие величину эффекта памяти формы для облученных и необлученных образцов, предварительно деформированных до одинаковой деформации. Как видно из таблицы восстановление деформации в ходе облучения, при прочих равных условиях, происходит даже с несколько большим коэффициентом возврата по сравнению с нагреванием. Таким образом, из полученных результатов с очевидностью следует, что облучение флюенсом $5 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-2}$ стимулирует эффект памяти формы в сплаве TiNi.

Таблица 1. Величина неупругой деформации и эффект памяти формы в необлученном и облученном флюенсом $5 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-2}$ сплаве TiNi.

	Образец 1	Образец 2	Образец 3	Образец 4
Предварительная деформация, %	5.21	3.29	5.24	3.26
Флюенс, см^{-2}	0	0	$5 \cdot 10^{20}$	$5 \cdot 10^{20}$
Деформация, восстановленная при нагревании, %	3.58	2.54	—	—
Деформация, восстановленная при облучении, %	—	—	3.95	2.88
Коэффициент возврата деформации, %	68.7	77.3	75.4	88.3

Во второй главе «Неупругая деформация никелида титана под действием всестороннего давления» представлены результаты изучения эффектов мартенситной неупругости и мартенситных переходов в никелиде титана при постоянном и изменяющемся гидростатическом давлении. Подробно описаны образцы и методика измерений температуры, деформации и напряжения в камере давления. Эксперименты показали, что температуры мартенситных превращений в исследуемых сплавах понижаются с увеличением всестороннего давления. Это иллюстрируется рис. 5, где в качестве примера показаны зависимости температур обратного превращения и «пиковой» температуры, соответствующей максимальной скорости превращения, от давления. Очевидно, что обратное превращение в

исследуемом сплаве TiNi происходит с уменьшением удельного объема.

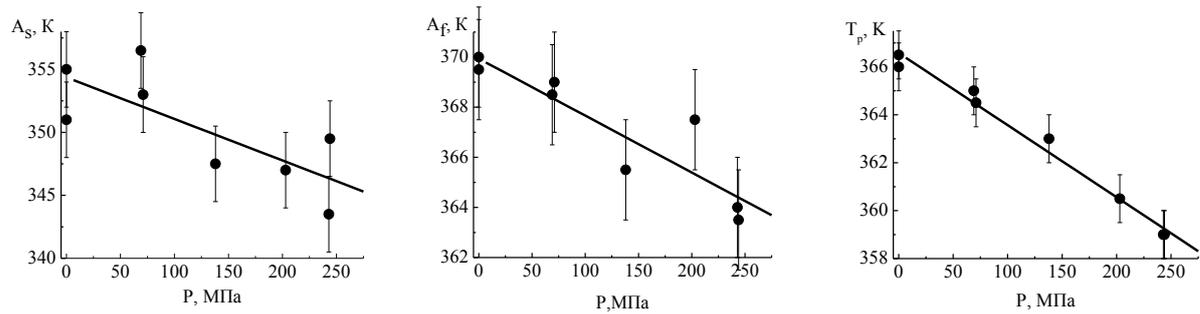


Рис. 5. Зависимости характеристических температур обратного мартенситного превращения в сплаве TiNi от давления по результатам испытания цилиндрических образцов в условиях

Смещение температур переходов характеризует производная dT_t/dP (T_t – температура превращения, P – давление). Для обратного превращения «мартенсит → аустенит» у никелида титана этот коэффициент в экспериментах с однократной памятью формы и обратимой памятью формы получен одинаковым и близким к величине -30 К/ГПа. В то же время для прямого перехода «аустенит → мартенсит» он оказался равным приблизительно -10 К/ГПа, что в три раза меньше, чем для обратного мартенситного превращения. Понятно, что температурный гистерезис превращения, реализуемого в условиях действия всестороннего давления, уменьшается. Обнаруженное неравенство означает неэквивалентность термодинамических условий прямого и обратного превращений под давлением. Условие прямого и обратного превращений можно записать в виде, соответственно

$$-\Delta G_{\text{хим}}^{A \rightarrow M} + \Delta G_{\text{нхим}}^{A \rightarrow M} \leq 0, \quad -\Delta G_{\text{хим}}^{M \rightarrow A} - \Delta G_{\text{нхим}}^{M \rightarrow A} \leq 0,$$

где $\Delta G_{\text{хим}}$ – выигрыш свободной энергии Гиббса при перестройке структуры ($\Delta G_{\text{хим}}^{A \rightarrow M} = \Delta G_A - \Delta G_M$); $\Delta G_{\text{нхим}}$ – изменение свободной энергии при превращении за счет нехимических факторов, главным образом за счет изменения упругой энергии. Неэквивалентное действие всестороннего сжатия на прямой и обратный переходы в никелиде титана означает, очевидно, что изменение нехимической составляющей свободной энергии при обратном превращении не равно изменению нехимической свободной энергии при прямом переходе и в условиях действия давления выполняется соотношение $\Delta G_{\text{нхим}}^{M \rightarrow A} > \Delta G_{\text{нхим}}^{A \rightarrow M}$. Превышение $\Delta G_{\text{нхим}}^{M \rightarrow A}$ над $\Delta G_{\text{нхим}}^{A \rightarrow M}$ под давлением может быть обусловлено возрастанием упругой энергии

уже после завершения прямого перехода, когда сплав находится в мартенситном состоянии. При всестороннем сжатии это может происходить, например, за счет возникновения сдвиговых напряжений, обусловленных несовместностью деформаций на границах, разделяющих мартенситные кристаллы различной кристаллографической ориентации, поскольку сжимаемость кристаллов с некубической решеткой существенно анизотропна.

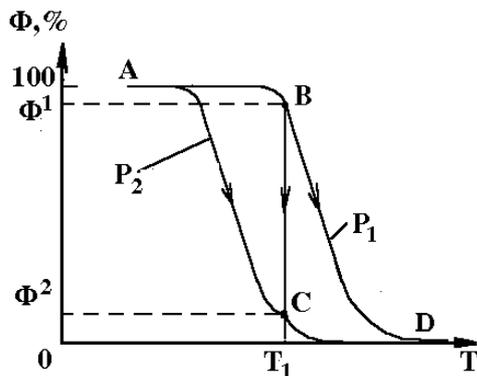


Рис. 6. Зависимости объемной доли мартенситной фазы от температуры при разных давлениях ($P_2 > P_1$).

Смещение температур превращений имеет следствием важные деформационные эффекты, которые наблюдаются при изменяющемся давлении. Рассмотрим фазовую диаграмму на рис. 6, где изображены зависимости объемной доли мартенситной фазы Φ от температуры для давлений P_1 и P_2 ($P_2 > P_1$). В соответствии с изложенными выше результатами, фазовая диаграмма обратного превращения при большем давлении будет смещена в направлении низких температур почти без искажения

формы. Предположим, что при давлении P_1 из начального состояния А материал переходит при нагревании в состояние В, отвечающее температуре T_1 и доле мартенситной фазы Φ^1 . Если теперь зафиксировать температуру и увеличить давление до P_2 , то система должна перейти в состояние С, при котором равновесным уже оказывается другое значение Φ , а именно Φ^2 . Иными словами, изотермическое повышение давления вызовет изменение фазового состава от Φ^1 до Φ^2 . Объемная доля мартенситной фазы, как видно из рис. 6, уменьшается и происходит переход «мартенсит \rightarrow аустенит». Поскольку в сплавах с мартенситными превращениями фазовое превращение является деформационным процессом, то в эксперименте при аналогичных воздействиях на материал должно наблюдаться изменение деформации. Таким образом, простой анализ позволяет прийти к заключению о возможности инициирования обратимой неупругой деформации за счет изменения давления при неизменной температуре.

Некоторые результаты экспериментов с переменным давлением на цилиндрическом образце показаны на рис. 7. Подчеркнем, что при

изотермическом повышении давления оказалось возможным восстановить деформацию, достигающую 80 % от полной обратимой деформации. Подобное поведение никелида титана имеет место и в случае проведения экспериментов с переменным давлением на образцах с обратимой памятью формы.

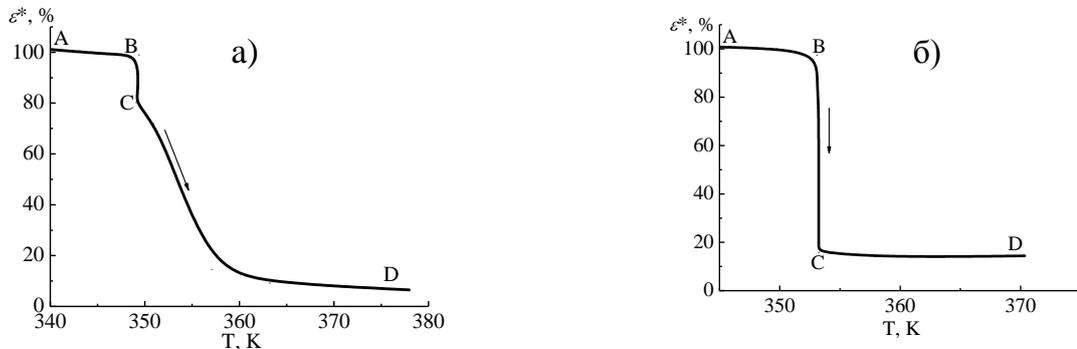


Рис. 7. Зависимости относительной деформации от температуры в процессе нагревания без давления (линия АВ), последующего увеличения давления при постоянной температуре до 240 МПа (линия ВС) и дальнейшем нагревании (линия CD) по результатам испытания образцов в условиях проявления эффекта памяти формы. Температура при изменении давления - 350 К (а), 353 К (б).

Поскольку действие всестороннего сжатия изменяет температуры не только обратного, но и прямого фазового превращения в никелиде титана, то очевидно, что изменением давления можно стимулировать и превращение «аустенит \rightarrow мартенсит» и, следовательно, все деформационные эффекты, сопровождающие этот переход. Очевидно, что для инициирования превращения при охлаждении необходимо не повышать давление, а уменьшать его. Справедливость сказанного подтверждена опытами на образцах в условиях реализации обратимой памяти формы и пластичности превращения.

Таким образом, из представленных данных становится очевидным, что инициирование эффекта памяти формы, обратимой памяти, пластичности превращения, генерации-релаксации реактивных напряжений в сплаве TiNi возможно осуществлять не только посредством действия температурного фактора, но и изменением давления в изотермических условиях. Роль гидростатического давления заключается в изменении термодинамического равновесия фаз, участвующих в мартенситном превращении, в результате чего при изменении давления происходит изменение фазового состава, влекущее за собой изменение

деформации. В этом смысле давление и температура являются равноэквивалентными стимулами для инициирования мартенситных превращений и порождаемых этими превращениями разнообразных процессов обратимого неупругого деформирования.

Показано, что при условии $P_2 > P_1$ осуществить обратное фазовое превращение «мартенсит \rightarrow аустенит» в изотермическом режиме возможно только повышением давления в интервале температур $A_s(P_2) < T < A_f(P_1)$, а прямое превращение снижением давления в интервале температур $M_s(P_1) > T > M_f(P_2)$. Изменение деформации будет тем больше, чем дальше от границ указанного интервала отстоит температура изменения давления.

Рассмотрим случай, когда сплав TiNi нагревается под давлением P_2 по пути АВ на рис. 8 через интервал обратного мартенситного превращения и превращение «мартенсит \rightarrow аустенит» началось. Из результатов опытов, изложенных в предыдущих разделах, следует, что если при некоторой температуре T_1 (в точке В на рисунке) повысить давление до P_3 ($P_3 > P_2$), это приведёт к изменению фазового равновесия. Мартенситная фаза станет термодинамически неустойчивой и при повышении давления образуется дополнительное количество аустенитной фазы за счет уменьшения доли мартенситной фазы от Φ^1 до Φ^2 на рис. 8, т.е. происходит переход «мартенсит \rightarrow аустенит». Конфигуративная точка на диаграмме перейдет из положения В в положение С, а при дальнейшем нагревании фазовый состав сплава будет изменяться по пути СЕ.

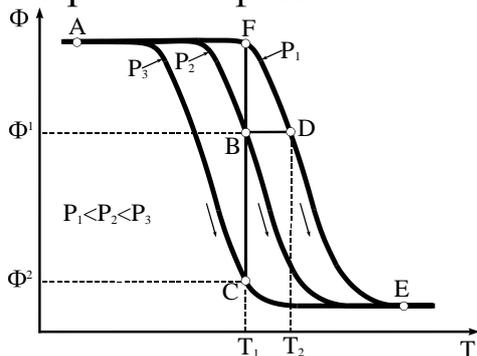


Рис. 8. Зависимости объемной доли мартенситной фазы Φ от температуры при разных давлениях ($P_3 > P_2 > P_1$).

Понятно, что если при температуре T_1 в интервале обратного фазового перехода (в точке В на рисунке) не увеличивать, а уменьшать всестороннее давление от P_2 до P_1 ($P_2 > P_1$), то теперь аустенитная фаза станет термодинамически неустойчивой. Однако, за исключением особых случаев, это не вызовет её исчезновения с образованием

мартенсита, поскольку превращение «аустенит \rightarrow мартенсит» запрещено из-за наличия температурного гистерезиса переходов в никелиде титана. Материал не перейдет в равновесное состояние F, соответствующее давлению P_1 и температуре T_1 . Состояние сплава

будет неравновесным и оно по-прежнему будет соответствовать точке В на диаграмме. При этом в материале присутствует «избыточное» по отношению к изменившимся термодинамическим условиям количество аустенитной фазы. В ходе дальнейшего нагревания фазовый состав сплава не будет изменяться до тех пор, пока температура не достигнет значения T_2 в точке D, при котором значения Φ^1 и P_1 соответствуют термодинамическому равновесию. Таким образом, изотермическое уменьшение давления в процессе обратного фазового перехода приводит к тому, что мартенситное превращение развивается по пути ABDE с температурной задержкой $\Delta T = T_2 - T_1$ на отрезке BD. В хорошем приближении величина задержки ΔT равняется величине смещения температур фазового превращения при изменении давления от P_2 до P_1 . Рассуждая аналогично, можно показать, что при прямом мартенситном переходе увеличение давления будет приводить к температурной задержке превращения «аустенит \rightarrow мартенсит».

Эксперименты показали, что сброс давления при обратном превращении и увеличение давления при прямом переходе действительно приводит к температурной задержке изменения деформации. Один из примеров представлен на рис. 9.

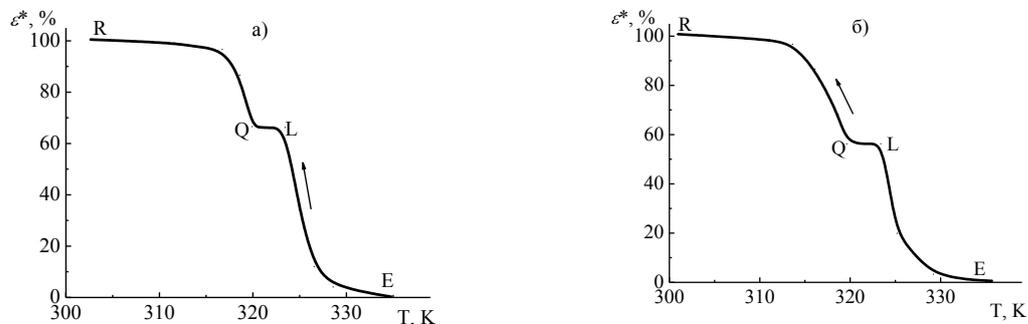


Рис. 9. Зависимости относительной деформации от температуры в процессе охлаждения без давления (линия EL), последующем изотермическом увеличении давления до 240 МПа в точке L и дальнейшем охлаждении под давлением (линия LQR) по результатам испытания образцов в условиях проявления эффекта обратимой памяти формы. Температура при изменении давления составляла 322 К (а) и 323,5 К (б).

В работе выполняли компьютерное моделирование механического поведения никелида титана в условиях действия всестороннего давления. Использовали программу DEFORM созданную на основе положений структурно-аналитической теории прочности, описывающей функционально-механические свойства

материалов с эффектом памяти формы с учетом их структуры и особенностей мартенситных превращений. При моделировании поведения сплава под действием давления в расчетной модели относительный скачок удельного объема при переходе аустенит \rightarrow мартенсит предполагали положительным и равным $\Delta V/V_0 = 0,33\%$. При выполнении расчетов моделировали изменение деформации объекта при давлении, изменяющемся в процессе превращения. Так же как и в экспериментах, изотермическое повышение давления при обратном превращении вызывало дополнительный возврат деформации, а уменьшение давления при прямом переходе – дополнительный прирост деформации (рис. 10). Из рисунка видно, что деформирование объекта при изменении давления сопровождается изменением объемной доли мартенситной фазы, т.е. обусловлено фазовым превращением, стимулированным приращением давления.

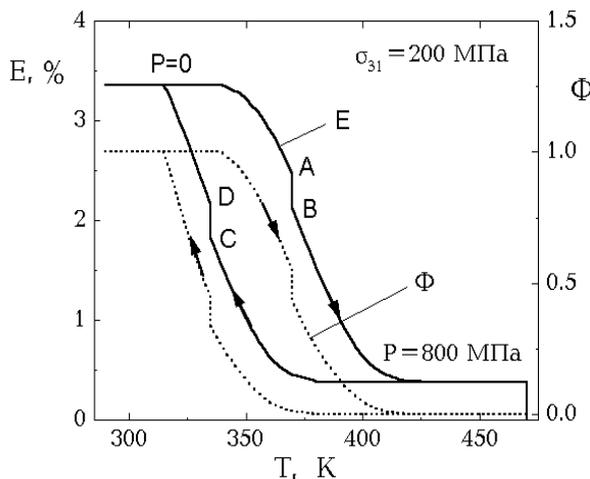


Рис. 10. Зависимости деформации E (сплошные линии) и доли мартенсита Φ (пунктирные линии) от температуры, полученные при моделировании эффекта пластичности превращения и памяти формы при постоянном сдвиговом напряжении $\sigma_{31} = 200$ МПа. На участке АВ давление изотермически повышали, на участке CD давление изотермически уменьшали.

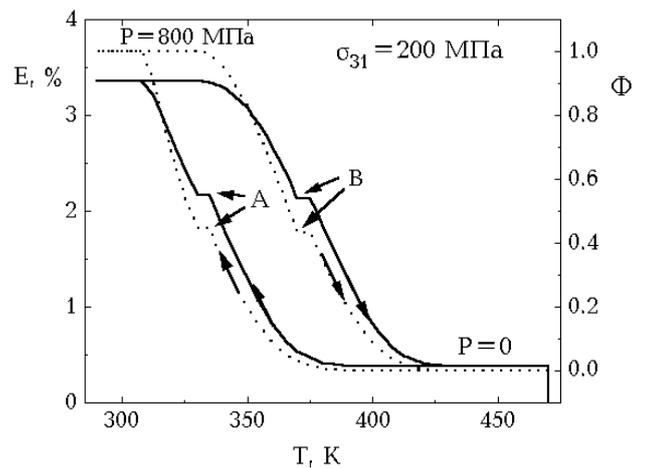


Рис. 11. Зависимости деформации E (сплошные линии) и доли мартенсита Φ (пунктирные линии) от температуры, полученные при моделировании эффекта пластичности превращения и памяти формы при постоянном сдвиговом напряжении $\sigma_{31} = 200$ МПа. В точке А давление изотермически повышали, в точке В давление изотермически уменьшали.

На рис. 11 представлен пример моделирования температурной задержки деформации, возникающей в результате изменении давления. Расчетные зависимости показывают, что задержка деформирования связана с температурной задержкой мартенситного превращения.

Выполненные компьютерные расчеты убеждают в возможности моделирования всех известных явлений, связанных с действием гидростатического давления на деформацию материалов с памятью формы вблизи температур мартенситного перехода.

Глава 3 «Экспериментальное и компьютерное моделирование действия ультразвука на сплав TiNi» посвящена изучению факторов, ответственных за особенности функционально-механического поведения сплавов на основе никелида титана под действием ультразвука и не связанных с дислокационными механизмами деформации. Предполагается, что основными из них являются 1) повышение температуры твердого тела при диссипации энергии ультразвуковых колебаний, вызывающее изменение фазового состояния и связанное с ним изменение свойств материала; 2) действие переменных напряжений, создаваемых ультразвуком, за счет которого происходит движение границ раздела в результате их отрыва от стопоров и уменьшения силы трения.

В работе экспериментально определяли влияние изменения температуры и действия переменных напряжений на поведение материала. С помощью компьютерных расчетов моделировали режимы воздействия на материал, не реализованные в опытах. Наконец, производили сопоставление имеющихся данных по действию ультразвука на исследуемые материалы с результатами моделирования.

На рис. 12 представлены результаты механических испытаний никелида титана при температурах, соответствующих мартенситному состоянию сплава. В процессе активного деформирования температуру повышали на 40 К, а затем снова понижали до первоначальной. Эксперименты показали, что при повышении температуры напряжение течения уменьшается.

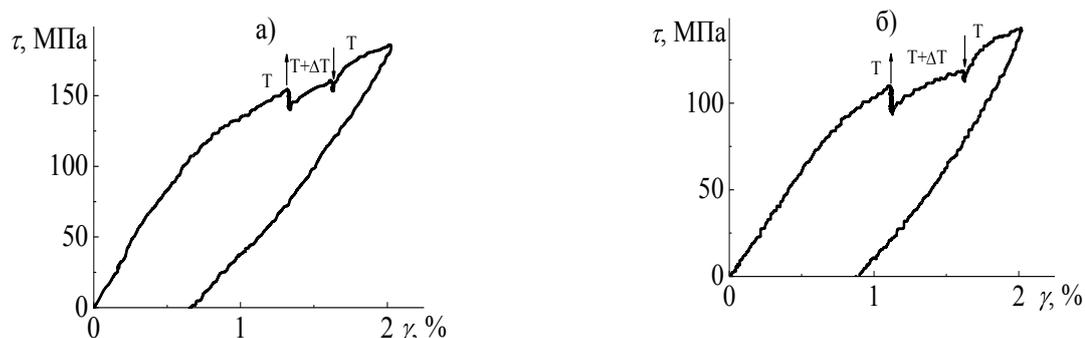


Рис. 12. Диаграммы деформирования сплава TiNi в мартенситном состоянии, полученные при температурах 200 К(а) и 249 К(б). Стрелки указывают на точки, в которых производили повышение и уменьшение температуры на величину $\Delta T = 40$ К.

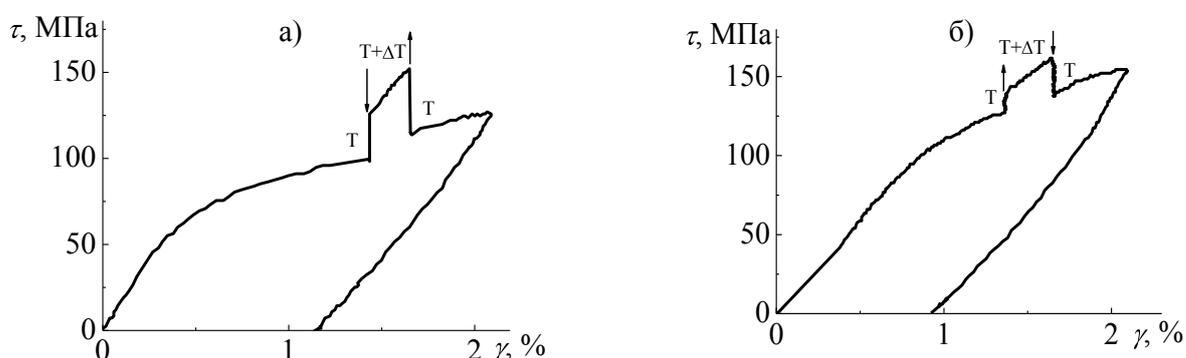


Рис. 13. Диаграммы деформирования сплава TiNi в аустенитном состоянии, полученные при температурах 349 К(а) и 360 К(б). Стрелки указывают на точки, в которых производили повышение или уменьшение температуры на величину $\Delta T = 40$ К.

Если же подобные опыты производить при начальном аустенитном состоянии материала, повышение температуры в процессе деформирования относительно начальной вызывает реакцию, обратную той, которая наблюдалась при испытаниях в мартенситном состоянии. Напряжение течения теперь не понижается, а возрастает (рис. 13). Обнаруженные в экспериментах закономерности изменения деформирующего напряжения при увеличении температуры деформирования находятся в полном соответствии с характером изменения предела текучести сплава TiNi от температуры. В мартенситном состоянии основным механизмом деформации является переориентация мартенситных доменов и предел текучести падает с ростом температуры. В аустенитном состоянии (вблизи M_s) предел текучести резко возрастает с температурой, поскольку деформирование обусловлено инициированием прямого мартенситного перехода.

Описанное поведение никелида соответствует наблюдаемым особенностям проявления акустопластического эффекта, когда в процессе деформирования сплав подвергается кратковременному действию ультразвука. Следовательно особенности поведения сплава TiNi, подвергающегося действию УЗК в процессе активного нагружения, могут быть обусловлены именно тепловым действием ультразвука. Результаты компьютерного моделирования теплового действия ультразвука качественно согласуются с результатами экспериментальных исследований.

Для изучения действия фактора переменных напряжений в модельных экспериментах воздействие ультразвука на процесс деформирования цилиндрического образца представляли как наложение знакопеременного осевого напряжения на квазистатическое сдвиговое напряжение. В рамках модели суперпозиции напряжений напряжение задавали формулой:

$$\sigma = \sigma_{\text{стат}} + \sigma_{\text{дин}}, \text{ где}$$

$$\sigma_{\text{стат}} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \tau \\ 0 & \tau & 0 \end{pmatrix}; \quad \sigma_{\text{дин}} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \sigma_A \sin \pi \nu t \end{pmatrix},$$

τ — сдвиговое напряжение; σ_A — амплитуда механических колебаний; ν — частота механических колебаний.

Компьютерное моделирование показало, что каким бы ни было начальное состояние объекта и как бы ни изменялось содержание составляющих его фаз при деформировании, наложение переменных напряжений на квазистатическую нагрузку всегда приводит к снижению деформирующих напряжений. При совместном действии переменных напряжений и температуры может наблюдаться специфическая реакция сплава, выражающаяся в том, что деформирующее напряжение сначала падает, а затем возрастает (рис. 14). Подобное поведение наблюдалось и в известных экспериментах с ультразвуком.

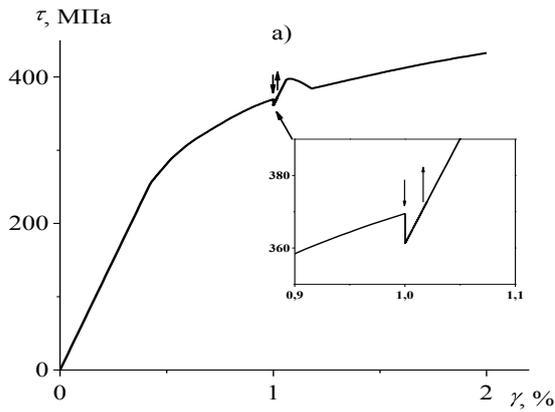


Рис. 14. Расчетные диаграммы деформирования сплава TiNi полученные при температурах 400 К (а) и 300 К (б). Одновременное действие увеличения температуры и знакопеременных осевых напряжений.

Экспериментальное и компьютерное моделирование поведения никелида титана в процессе реализации эффектов пластичности превращения и памяти формы показало, что при действии переменных нагрузок на превращающийся сплав TiNi наблюдается изменение деформации материала, направление которой совпадает с направлением общего изменения деформации под действующей статической нагрузкой (рис. 15). Величина скачка деформации

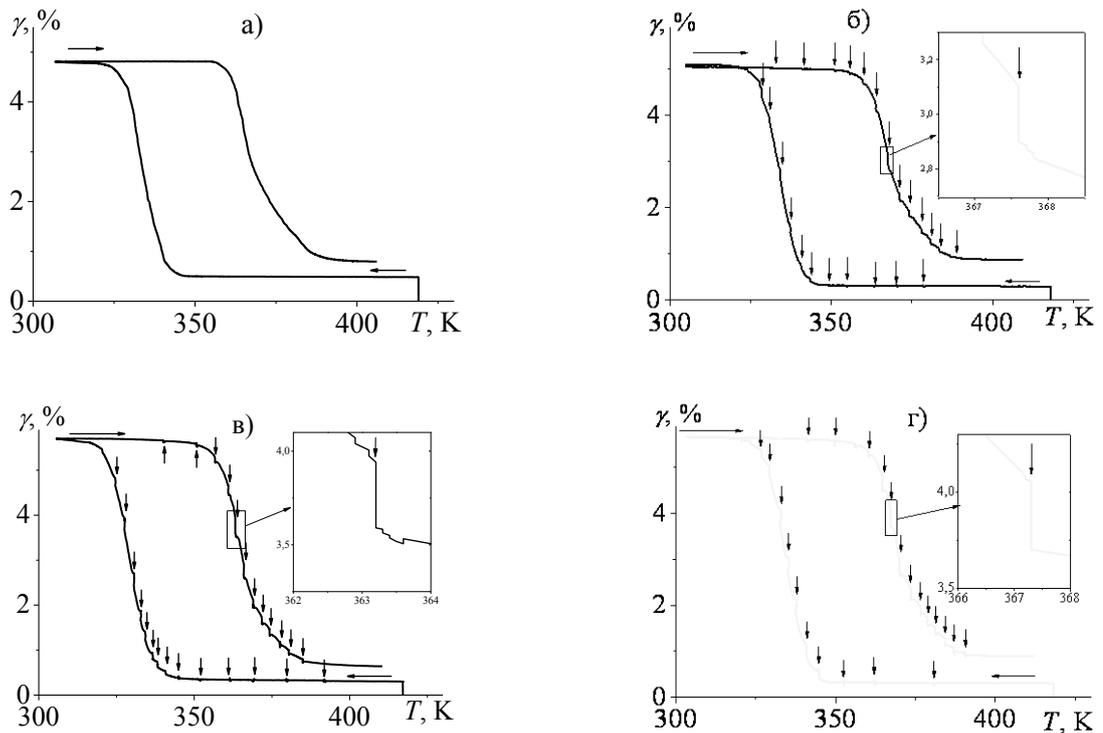


Рис. 15. Зависимости деформации от температуры, полученные при охлаждении и нагревании сплава TiNi под напряжением 30 МПа (а) и действии знакопеременных напряжений амплитудой 2.5 МПа (б), 5 МПа (в) и 7.5 МПа (г).

возрастает с увеличением амплитуды переменных напряжений и максимальна, если температура воздействия соответствует середине интервала превращения.

Сделано заключение о том, что особенности функционально-механического поведения сплавов на основе никелида титана под действием ультразвука связаны с двумя основными факторами: 1) повышением температуры твердого тела при диссипации энергии ультразвуковых колебаний и 2) действием переменных напряжений, создаваемых ультразвуком. Повышение температуры деформируемого сплава TiNi приводит к резкому и немонотонному изменению предела текучести, в результате чего деформирующее напряжение может либо падать, либо возрастать в зависимости от структурного состояния материала. Осциллирующие напряжения стимулируют движение границ раздела (межфазных и межмартенситных) в результате их отрыва от стопоров и уменьшения эффективной силы трения. Это приводит к дополнительному стимулированию фазового перехода и переориентации мартенсита.

Глава 4 посвящена изучению свойств сплавов на основе никелида титана и анализа их поведения как рабочего тела тепловой машины циклического действия. Предложено для анализа два вида рабочих циклов: с программированным изменением напряжений и с заданной траекторией перемещения рабочего тела. Напряжение, деформация и температура в рабочих циклах изменяются во времени по сложному закону в заданной последовательности. Рабочий цикл с

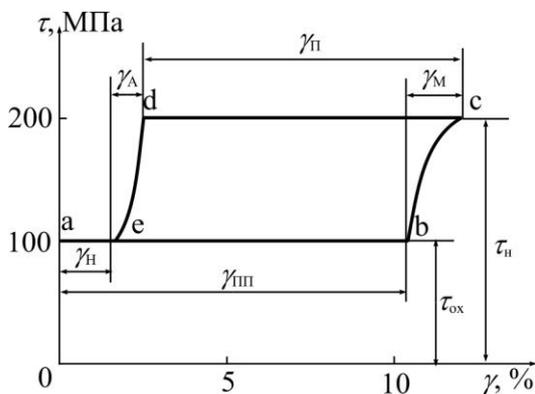


Рис. 16. Рабочий цикл с программированным изменением напряжений. $\tau_{ок} = 100$ МПа, $\tau_n = 200$ МПа.

программированным изменением напряжений показан на рис. 16.

На участке ab рабочее тело охлаждается при постоянном напряжении $\tau_{ок}$, а на участке cd — нагревается при большем напряжении τ_n . Участки bc и de соответствуют изотермическим догрузке и разгрузке. Работа в цикле равна площади под

фигурой eabcd. При многократном повторении цикла, как показали испытания, производимая за цикл работа нарастает и стабилизируется после 10-15 циклов. Определены оптимальные силовые режимы цикла

(рис. 17) и показано, что в оптимальных условиях работа за цикл для сплава Ti-Ni-Cu превышает 10 МДж/м³. Зависимость величины

работы от средней температуры цикла имеет максимум, а оптимальный перепад температур в цикле составляет $80 \div 100$ К.

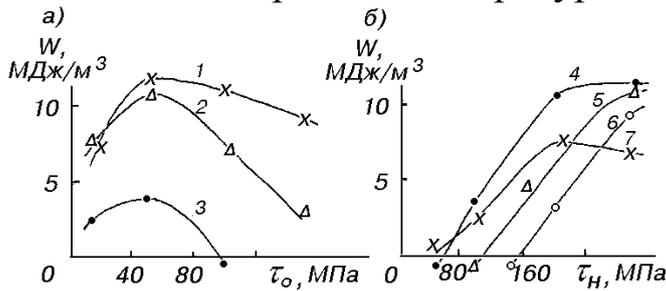


Рис. 17. Зависимость полезной работы, производимой в установившемся режиме за один цикл, от напряжений при охлаждении (а) и нагреве (б): 1 — $\tau_h = 300$ МПа; 2 — $\tau_h = 200$ МПа; 3 — $\tau_h = 100$ МПа; 4 — $\tau_{ox} = 50$ МПа; 5 — $\tau_{ox} = 100$ МПа; 6 — $\tau_{ox} = 150$ МПа; 7 — $\tau_{ox} = 15$ МПа.

В качестве цикла с заданной траекторией перемещения рабочего тела рассмотрен рабочий цикл элемента из сплава TiNi в составе роторного мартенситного двигателя (рис. 18). Установлено, что с увеличением числа циклов работоспособность никелида титана может уменьшаться вследствие релаксации напряжений

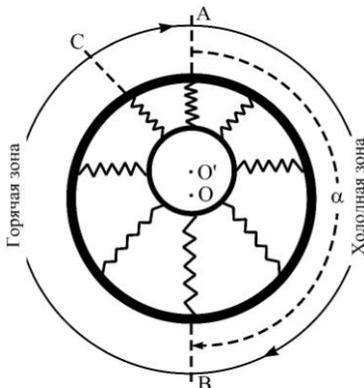


Рис. 18. Схема роторного мартенситного двигателя

на участке, соответствующем охлаждению напряженного рабочего тела при переходе «аустенит→мартенсит». Экспериментально установлены зависимости работоспособности никелида титана от средней деформации в цикле и от размаха деформации (рис. 19, 20).

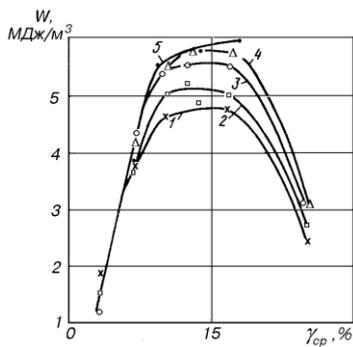


Рис. 19. Зависимость работы, производимой за цикл, от степени предварительной деформации в аустенитном состоянии при амплитуде деформации 1,8 (1); 2,2 (2); 2,6 (3); 3,0 (4) и 3,4 % (5).

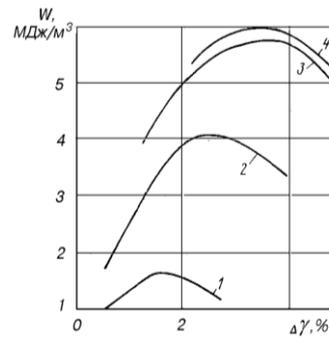


Рис. 20. Зависимость работы, производимой за цикл, от амплитуды деформации при средней деформации 3,5 (1); 7,0 (2); 10,5 (3) и 12,0 % (4).

В качестве оптимальных параметров цикла с заданными пределами деформации рекомендована амплитуда деформации $\Delta\gamma = 3,4\%$ при предварительном деформировании материала на величину, соответствующую $\gamma_{cp} = 14\%$. Удельная полезная работа за цикл при этом равняется 6 МДж/м^3 .

Сделана оценка термического КПД преобразования энергии в исследованных рабочих циклах и показано, что он не превышает 3% . Для достижения лучшего КПД оптимальный перепад температур в цикле должен составлять 80 К .

Предложен способ реализации цикла Карно, состоящего из двух адиабат и двух изотерм, на мартенситном превращении в никелиде титана. Показано, что коэффициент полезного действия и работа в цикле Карно равны соответственно

$$\eta = 1 - \exp \left[-\lambda \frac{\Delta S_o}{C} \right]$$

$$W = Q_2 \eta = T_2 \Delta S_o \lambda \left[1 - \exp \left[-\lambda \frac{\Delta S_o}{C} \right] \right], \text{ где}$$

ΔS_o — энтропия превращения, C — удельная теплоемкость, λ — объемная доля кристалла, превращенная из аустенита в мартенсит в изотермических условиях, T_2 — температура разогрева кристалла при адиабатическом нагружении, Q_2 — тепло, поглощенное кристаллом при температуре T_2 . Эксперименты подтвердили различие в механическом поведении никелида титана в изотермических и адиабатических условиях, тем самым продемонстрировав принципиальную осуществимость цикла Карно в сплавах с мартенситными превращениями по предложенной схеме.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

В настоящей работе выявлены ранее неизвестные закономерности функционально-механического поведения никелида титана и сплавов на его основе при воздействии нейтронного облучения, гидростатического давления и ультразвука. Впервые детально изучено такое важное свойство сплавов с памятью формы как способность преобразовывать тепловую энергию в механическую при мартенситных превращениях. На основе полученных экспериментальных данных и компьютерного моделирования разработаны представления о физических причинах, обуславливающих особенности реакции никелида титана на комплексные физико-механические воздействия. Обсуждаются

механизмы влияния таких воздействий на мартенситные превращения и обратимую деформацию, связанную с фазовым превращением.

Несмотря на то, что выполненные исследования имеют фундаментальный характер, не вызывает сомнения большая практическая значимость результатов работы уже потому, что необходимость проведения исследований диктуется потребностями современной техники различного назначения. Установленные новые закономерности могут быть использованы при разработке новых технологий для атомной и термоядерной энергетики; сосудов высокого давления и глубоководных аппаратов; для создания тепловых машин, работающих на низкокалорийном тепле возобновляемых источников энергии и других технических устройств. К важнейшим результатам работы следует отнести обнаруженные и изученные способы инициирования эффекта памяти формы в никелиде титана путем изменения давления или нейтронного облучения. Это открывает пути для разработки принципиально новых решений ряда технических задач.

Основные достижения работы состоят в следующем.

1. Температуры мартенситных превращений в никелиде титана экспоненциально спадают с ростом флюенса быстрых нейтронов в процессе облучения при температурах, меньших 330 К. Изменения характеристических температур начинаются уже в самый начальный период облучения, но развиваются с разным темпом для различных температурных точек, характеризующих структурные переходы в никелиде титана. Одновременно с этим растет электрическое сопротивление сплава, причем сопротивление, соответствующее мартенситному состоянию материала, нарастает с флюенсом в несколько раз быстрее, чем сопротивление, соответствующее аустенитному состоянию. Перечисленные изменения свойств сплава обусловлены разупорядочением твердого раствора при облучении. Облучение при повышенной температуре (470 К) приводит к противоположным изменениям: температуры мартенситных превращений возрастают, а электросопротивление никелида титана уменьшается, что связано с повышением степени дальнего порядка.

2. Анализ показывает, что основными факторами, влияющими на скорость изменения температур мартенситных переходов при облучении нейтронами, являются разупорядочение твердого раствора TiNi при низкотемпературном нейтронном облучении, радиационное

упорядочение в процессе высокотемпературного облучения и термостимулированный отжиг радиационных повреждений. Предложено дифференциальное уравнение для скорости изменения температур фазовых переходов в сплаве TiNi, правая часть которого содержит три члена, описывающих кинетику перечисленных выше процессов. Результаты расчетов удовлетворительно соответствуют экспериментальным данным.

3. Несмотря на изменение температурной кинетики превращений в сплаве TiNi под облучением, материал сохраняет способность накапливать и восстанавливать деформацию в процессе фазовых переходов при облучении флюенсом нейтронов, не превышающим $7 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-2}$. Установлено, что облучение флюенсом $5 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-2}$ в изотермических условиях стимулирует эффект памяти формы в сплаве TiNi.

4. Температуры как обратного, так и прямого превращений в сплаве TiNi эквиатомного состава под действием всестороннего давления смещаются в направлении низких температур. Построена фазовая диаграмма исследуемого сплава в координатах «давление-температура». Коэффициент барочувствительности температур мартенситных превращений dT_t/dP для обратного превращения «мартенсит \rightarrow аустенит» близок к величине -30 К/ГПа , а для прямого перехода «аустенит \rightarrow мартенсит» он оказался равным приблизительно -10 К/ГПа , что по абсолютной величине в три раза меньше, чем для обратного мартенситного превращения. Неэквивалентное действие всестороннего сжатия на прямой и обратный переходы в никелиде титана означает, что изменение нехимической составляющей свободной энергии при обратном превращении не равно изменению нехимической свободной энергии при прямом переходе. Предполагается, что причиной такого неравенства является возникновение сдвиговых напряжений, обусловленных анизотропией сжимаемости мартенситных кристаллов.

5. Впервые установлено, что изменением давления в изотермических условиях возможно инициировать эффект памяти формы, обратимой памяти, пластичности превращения, генерации-релаксации реактивных напряжений в сплаве TiNi. Определены температурные интервалы, в которых могут наблюдаться такие эффекты. Роль гидростатического давления заключается в изменении термодинамического равновесия фаз, участвующих в мартенситном

превращении, в результате чего при изменении давления происходит изменение фазового состава, влекущее за собой изменение деформации. В этом смысле давление и температура являются равноэквивалентными стимулами для инициирования мартенситных превращений и порождаемых этими превращениями разнообразных процессов обратимого неупругого деформирования. Изменение всестороннего давления, изменяя температуры мартенситных превращений, стимулирует деформацию, связанную не только с самим фазовым переходом в сплаве TiNi, но также может вызывать обратимое неупругое деформирование без изменения фазового состава материала, вследствие резкой зависимости механических свойств от разности между температурой испытания и температурами фазовых переходов. С использованием компьютерного моделирования показано, что структурно-аналитическая теория прочности качественно правильно описывает все известные явления, связанные с действием гидростатического давления на деформацию сплава TiNi вблизи температур мартенситного перехода.

б. Особенности функционально-механического поведения сплавов на основе никелида титана под действием ультразвука не связаны с дислокационными механизмами деформации как в «обычных» металлах. Основными факторами ответственными за их поведение в ультразвуковом поле являются 1) повышение температуры твердого тела при диссипации энергии ультразвуковых колебаний и 2) действие переменных напряжений, создаваемых ультразвуком. Выполнено экспериментальное исследование и компьютерное моделирование действия этих факторов на никелид титана и установлено, что повышение температуры деформируемого сплава TiNi приводит к резкому и немонотонному изменению предела текучести, в результате чего деформирующее напряжение может либо падать, либо возрастать в зависимости от структурного состояния материала. Это и объясняет наблюдаемый в известных экспериментах акустопластический эффект разных знаков. Осциллирующие напряжения стимулируют движение границ раздела (межфазных и межмартенситных) в результате их отрыва от стопоров и уменьшения эффективной силы трения. Поэтому наложение переменных напряжений на квазистатическую нагрузку при активном деформировании никелида титана всегда приводит к снижению деформирующих напряжений, независимо от фазового состояния сплава. При действии переменных нагрузок в процессе реализации

эффектов пластичности превращения и памяти формы в сплаве TiNi наблюдается изменение деформации материала, направление которой совпадает с направлением общего изменения деформации под действующей статической нагрузкой. Величина скачка деформации возрастает с увеличением амплитуды переменных напряжений и максимальна, если температура воздействия соответствует середине интервала превращения. Изменение деформации под действием переменных напряжений происходит вследствие фазового превращения. Сопоставление полученных результатов с известными экспериментами с ультразвуком показывает их хорошее совпадение на качественном уровне.

7. На основе экспериментальных исследований и теоретического анализа разработаны представления о способности сплавов с эффектом памяти формы к преобразованию энергии в термомеханическом цикле. Установлено, что в рабочем цикле с программированным изменением напряжений максимальная работа, превышающая 10 МДж/м^3 за цикл, производится при охлаждении под напряжением 50 МПа и нагревании под напряжением 200 МПа. Показано, что энергопроизводительность зависит от средней температуры в цикле и интервала температур термоциклирования, а оптимальный температурный режим определяется действующими напряжениями. В рабочем цикле с заданной траекторией перемещения рабочего тела определены оптимальные деформационные характеристики - амплитуда деформации $\Delta\gamma = 3,4 \%$ и средняя деформация $\gamma_{\text{ср}} = 14 \%$. Сделана оценка КПД преобразования энергии в исследованных рабочих циклах и показано, что он не превышает 3%. Для достижения лучшего КПД оптимальный перепад температур в цикле должен составлять 80 К. Предложена реализация цикла Карно для сплава TiNi и получены аналитические выражения для работы и КПД такого цикла.

Список работ, опубликованных по теме диссертации

Публикации в рецензируемых журналах из списка ВАК:

1. Беляев С.П. Способность композиции 50Ti-47Ni-3Cu превращать тепловую энергию в механическую работу при циклическом изменении температуры / С.П. Беляев, С.Л. Кузьмин, В.А. Лихачев // Проблемы прочности. – 1984. – N 6. – С. 77-80.

2. Андронов И.Н. Влияние температурно-силовых режимов на работоспособность сплавов с памятью формы / И.Н. Андронов, С.П. Беляев, С.Л. Кузьмин и др. // Вестник ЛГУ. – 1985. – N 1. – С. 54-58
3. Беляев С.П. Циклическая память формы и работоспособность никелида титана / С.П. Беляев, Ю.В. Войтенко, С.Л. Кузьмин и др. // Проблемы прочности. –1989. – N 6. – С. 40-44.
4. Беляев С.П. Преобразование энергии в цикле Карно при мартенситном превращении / С.П. Беляев, В.А. Ермолаев, В.А. Лихачев и др. // Изв. вузов. Физика. – 1989. – N 2. – С. 91-94.
5. Беляев С.П. Эффекты памяти формы в никелиде титана в условиях действия всестороннего давления / С.П. Беляев, С.А. Егоров, В.А. Лихачев и др. // Журнал технической физики. – 1996. – Т.66. – Вып.11. –С.36-46.
6. Беляев С.П. Влияние нейтронного облучения на мартенситные превращения и эффект памяти формы в сплаве TiNi / С.П. Беляев, А.Е. Волков, Р.Ф. Коноплева и др. // Физика твердого тела. –1998. –Т. 40. – N 9. – С.1705-1709.
7. Рубаник В.В. Влияние ультразвука на деформационное поведение никелида титана / В.В. Рубаник, С.П. Беляев, А.Е. Волков и др. // Вестник Тамбовского Университета. Сер. Естественные и технические науки. – 1998. –Т.3. – Вып.3. – С.265-266.
8. Егоров С.А. Влияние изменения всестороннего давления на деформирование меди / С.А. Егоров, С.П. Беляев, И.Н. Лобачев // Вестник Тамбовского университета. Сер. Естественные и технические науки. – 1998. – Т.3. – Вып.3. – С.275-276.
9. Егоров С.А. Влияние всестороннего давления на формоизменение никелида титана при нагревании под сдвиговой нагрузкой. / С.А. Егоров, С.П. Беляев, И.Н. Лобачев // Журнал технической физики. –2000. – Т.70. – Вып.4. – С.29-32.
10. Беляев С.П. Кинетика радиационных повреждений и мартенситные превращения в сплаве TiNi в процессе облучения нейтронами / С.П. Беляев, А.Е. Волков, Р.Ф. Коноплева и др. // Физика твердого тела. –2001. –Т. 43. – Вып. 11. – С.2070-2075.
11. Беляев С.П. Мартенситное превращение в монокристалле сплава медь-алюминий-никель после кратковременного нейтронного облучения / С.П. Беляев, А.Е. Волков, Р.Ф. Коноплева и др. // Физика твердого тела. – 2003. – Т. 45. – Вып. 2. – С. 321-326

12. Егоров С.А. Влияние гидростатического давления на механическое поведение сплавов Ti-Ni и CuAlNi / С.А. Егоров, С.П. Беляев, А.Е. Волков и др. // Физика металлов и металловед. – 2003. – Т. 96. – N 2. – С. 123-128.
13. Беляев С.П. Эффект памяти формы в сплаве TiNi, стимулированный нейтронным облучением / С.П. Беляев, Р.Ф. Коноплева, И.В. Назаркин и др. // Физика твердого тела. – 2007. – Т. 49. – Вып. 10. – С. 1876-1878.

Монографии:

1. Материалы с эффектом памяти формы: Справочное издание / под ред. В.А. Лихачева. В 4-х т. – СПб: НИИХ СПбГУ, 1997-1998 г.
2. Сплавы никелида титана с памятью формы. Ч. 1. Структура, фазовые превращения и свойства. – Екатеринбург: УрО РАН, 2006. – 436 с.

Прочие публикации:

1. Беляев С.П. Обратимая память формы и ее использование в тепловых двигателях / С.П. Беляев, В.А. Лихачев, Ю.И. Патрикеев и др.; "Вестник ЛГУ", серия "мат., мех., астр." – Л., 1984. – 21 с. – Деп. в ВИНТИ 10.12.1984г., № 7870-84.
2. Беляев С.П. Исследование работоспособности роторного мартенситного двигателя / С.П. Беляев, С.Л. Кузьмин, В.А. Лихачев и др.; – Л., 1985. – 31 с. – Деп. в ВИНТИ 11.04.1985г., N 2427-85.
3. Беляев С.П. Эффективность преобразования энергии сплавом TiNiCu / С.П. Беляев, С.Л. Кузьмин, В.А. Лихачев // Прогнозирование механического поведения материалов: XXV Всесоюз. семинар "Актуальные проблемы прочности" 1-5 апреля 1991г., г. Старая Русса. –Новгород: НПИ, 1991. – Т.1. – С. 19-21.
4. Беляев С.П. Калориметрическое исследование фазовых превращений в Ti-Ni-Cu и Ti-Ni-Fe / С.П. Беляев, В.А. Берштейн, В.М. Егоров и др.// Материалы со сложными функциональными свойствами. Компьютерное конструирование материалов: Сб. докладов XXX Межреспубликанского семинара «Актуальные проблемы прочности», – Новгород: Новгородский гос. ун-т., 1994, – Ч. 2. – С. 76-80.
5. Беляев С.П. Мартенситная неупругость и эффект памяти формы в условиях действия давления / С.П. Беляев, С.А. Егоров, В.А.

- Лихачев и др. // Материалы с эффектом памяти формы: Сб. докладов I Российско-американский семинар и XXXI семинар «Актуальные проблемы прочности». 13-17 ноября 1995 г., г. С.-Петербург. – СПб, 1995. – Ч. I. –С. 11-19.
6. Беляев С.П. Мартенситные превращения и эффект памяти формы в сплаве TiNi в процессе облучения нейтронами реактора / С.П. Беляев, А.Е. Волков, Р.Ф. Коноплева и др. // Научные труды XXXIII семинара "Актуальные проблемы прочности" 15-18 окт. 1997г., г.Новгород. – Новгород: НГУ, 1997. – Т.2. – Ч.1. – С.81-90.
 7. Беляев С.П. Особенности влияния давления на механическое поведение сплава TiNi при нагревании под сдвиговой нагрузкой / С.П. Беляев, С.А. Егоров, И.Н. Лобачев // Научные труды XXXIII семинара "Актуальные проблемы прочности" 15-18 окт. 1997г., г. Новгород. – – Новгород: НГУ, 1997. – Т.2. – Ч.1. – С.60-67.
 8. Лихачев В.А. Разработка методики и исследование механического поведения сплава TiNi при одновременном действии давления и сдвигового напряжения / В.А. Лихачев, С.П. Беляев, С.А. Егоров // Современные вопросы физики и механики материалов: Материалы XXXII семинара «Актуальные проблемы прочности» 12-14 ноября 1996 г. СПб. – СПб, 1997. – С. 161-177.
 9. Belyaev S.P. Neutron irradiation effect on martensitic transformations and shape memory effects in TiNi alloy / S.P. Belyaev, A.E. Volkov, R.F. Konopleva et al. // PNPI Research Report 1996-1997. – Gatchina, 1998. – P.266-267.
 10. Беляев С.П. Расчет неупругого поведения сплава TiNi под действием всестороннего давления / С.П. Беляев, С.А. Егоров, И.Н. Лобачев // Нелинейные проблемы механики и физики деформируемого твердого тела: Сб. трудов научной школы акад. В.В. Новожилова/ СПбГУ. – СПб, 1998. – Вып.1. – С.170-176.
 11. Рубаник В.В. Некоторые особенности пластического течения никелида титана под действием ультразвука / В.В. Рубаник, С.П. Беляев, А.Е. Волков и др. // Современные энергоресурсосберегающие и экологобезопасные технологии в машиностроении и легкой промышленности: Сб. научных трудов/ ВГТУ. – Витебск, 1998. – С. 139-144.
 12. Беляев С.П. Моделирование акустопластического эффекта в никелиде титана / С.П. Беляев, Е.Д. Вдовин, А.Е. Волков и др. // Механизмы деформации и разрушения перспективных материалов: XXXV семинар «Актуальные проблемы прочности»

- 15-18 сентября 1999 г., г. Псков. –Псков, 1999. – Ч. II. – С. 569-576.
13. Беляев С.П. Изменение электрического сопротивления сплава TiNi при нейтронном облучении / С.П. Беляев, А.Е. Волков, Р.Ф. Коноплева и др. // Научные труды IV Междунар. семинара "Современные проблемы прочности" 18-22 сентября 2000 г., Старая Русса, в 2-х т. / Под. ред. В.Г. Малинина. – Великий Новгород, 2000. –Т.1. – С.205-212.
 14. Беляев С.П. Мартенситные превращения в сплаве TiNi в процессе облучения нейтронами реактора / С.П. Беляев, А.Е. Волков, Р.Ф.Коноплева и др. // Труды XI Межнационального совещания "Радиационная физика твердого тела" 25-30 июня 2001 г., г. Севастополь. – М.: НИИ ПМТ МГиЭМ, 2001. – С. 239-243.
 15. Беляев С.П., Деформационное поведение никелида титана при скачкообразных изменениях температуры / С.П. Беляев, А.Е. Волков, М.Е. Евард и др. // Сплавы с эффектом памяти формы и другие перспективные материалы: Материалы XXXVIII семинара «Актуальные проблемы прочности», посв. памяти В.А.Лихачева 24-27 сентября 2001 г., г. СПб. – СПб, 2001. – Ч.2. – С. 586-591.
 16. Егоров С.А. Влияние гидростатического давления на механическое поведение сплавов TiNi и Cu-Al-Ni / С.А. Егоров, С.П. Беляев, А.Е. Волков // Нелинейные проблемы механики и физики деформируемого твердого тела: Труды научной школы академика В.В. Новожилова. –СПб, 2002. – Вып. 5. – С. 112-119.
 17. Беляев С.П. Тепловое моделирование механического поведения TiNi при ультразвуковом нагружении / С.П. Беляев, А.Е. Волков, В.В. Рубаник и др. // Структура и свойства перспективных металлов и сплавов: Труды XL Международного семинара «Актуальные проблемы прочности» 30 сент.-4 окт. 2002г., г. В.Новгород. – Великий Новгород: НовГУ, 2003. – С. 25-28.
 18. Belyaev S.P. Behavior of TiNi alloy under neutron irradiation / S.P.Belyaev, V.A.Chekanov, R.F.Konopleva, // Proceedings of the International Conference on Shape Memory and Superelastic Technologies (SMST-2003), 5-8 May, 2003, Asilomar Conference Center, Pacific Grove, California, USA / Ed. by Alan R.Pelton and Tom Duerig. – 2004. – P.349-356.
 19. Беляев С.П. Эффекты памяти формы в облучаемом нейтронами сплаве TiNi / С.П. Беляев, Р.Ф. Коноплева, И.В. Назаркин и др. // Труды XVII Международного совещания «Радиационная физика

твёрдого тела» / под редакцией заслуженного деятеля науки РФ, д.ф.-м.н., проф. Бондаренко Г.Г. 9-14 июля 2007 г., г. Севастополь, – М.: ГНУ «НИИПМТ», 2007. – С. 307-315.

20. Беляев С.П. Сравнительный анализ поведения сплавов с эффектом памяти формы, облучаемых нейтронами / С.П. Беляев, Р.Ф. Коноплева, И.В. Назаркин и др. // XLVI Международная конференция «Актуальные проблемы прочности»: Материалы конференции 15-17 октября 2007 г., г. Витебск, Беларусь. – Витебск: ВГТУ. – Ч. 1. – С. 179-182.
21. Беляев С.П. Исследования сплавов с памятью формы в низкотемпературной гелиевой петле реактора ВВР-М / С.П. Беляев // Реактору ВВР-М 50 лет: Сборник воспоминаний и научных статей. – Гатчина.: Изд-во ПИЯФ РАН, 2009. – С.223-233.

Патент:

1. Пат. 4065 С2 ВУ, МПК В 01J 19/10, С 21D 1/04. Способ генерации реактивных напряжений в материалах с эффектом памяти формы / В.В.Рубаник, В.В.Рубаник (мл.), Ю.В.Царенко, А.Е.Волков, С.П.Беляев. – № 19980546; Заявл. 05.06.1998; Опубл. 30.09.2001 // Афіцыйны бюлетэнь / Дзярж. пат. ведамства Рэсп. Беларусь.– 2001.– № 3 (30).– С. 104.