

Санкт-Петербургский государственный университет

На правах рукописи

Сибирев Алексей Владимирович

Оптимизация температурных условий термоциклирования для
стабилизации деформационно-силовых характеристик сплава
NiTi с памятью формы

Научная специальность

1.1.8. Механика деформируемого твердого тела

Диссертация на соискание ученой степени

доктора физико-математических наук

Санкт-Петербург – 2024 г.

Оглавление

Введение	5
Глава 1. Взаимосвязь между плотностью дефектов и функциональными свойствами сплава NiTi при термоциклировании	26
1.1. Взаимосвязь между изменением плотности дефектов и параметрами мартенситного перехода при термоциклировании в ненапряжённом (свободном) состоянии	26
1.1.1. Влияние изотермических выдержек между термоциклами на восстановление температур мартенситных превращений в сплаве NiTi	29
1.1.2. Влияние верхней температуры термоцикла на обратимое изменение кинетики мультистадийных превращений в эквИАтомном сплаве NiTi	40
1.1.3. Взаимосвязь между изменениями плотности дефектов и параметров мартенситных превращений в сплавах NiTi при термоциклировании	46
1.1.4. Прямые наблюдения движения межфазных и межмартенситных границ при многократных теплосменах в сплаве NiTi	57
1.2. Влияние напряжения на взаимосвязь между плотностью дефектов и изменениями функциональных свойств сплава NiTi при термоциклировании под напряжением.....	71
1.3. Влияние изотермических выдержек на обратимую и необратимую деформацию в сплаве NiTi с памятью формы	80
1.4. Изменение свойств СПФ при многократном термоциклировании в цикле производства работы.....	84
1.5. Заключение к главе 1	95
Глава 2. Изменение свойств СЭПФ NiTi при термоциклировании под постоянным напряжением через интервал неполных мартенситных превращений	98

2.1. Термоциклирование сплава Ni ₅₀ Ti ₅₀ под нагрузкой в условиях неполного прямого мартенситного превращения.....	100
2.2. Термоциклирование сплава Ni ₅₀ Ti ₅₀ под нагрузкой при неполном обратном мартенситном превращении	110
2.3. Влияния доли температурного интервала прямого и обратного мартенситного превращения на изменение свойств сплава NiTi при термоциклировании под нагрузкой	119
2.4. Заключение к главе 2	125
Глава 3. Управление функциональными свойствами при термоциклировании сплава NiTi в режиме привода	128
3.1. Влияние жесткости контртела, способа предварительного деформирования и упрочнения на изменение свойств сплава NiTi при термоциклировании в режиме привода	130
3.1.1. Образцы и методики исследования свойств СПФ при термоциклировании в режиме привода.....	130
3.1.2. Влияние жёсткости контртела на изменение функциональных свойств сплава NiTi.....	134
3.1.3. Влияние способа предварительного деформирования на изменение функциональных свойств сплава NiTi при термоциклировании в режиме привода.....	141
3.1.4. Влияние предварительной деформации в аустенитном состоянии на изменение функциональных свойств сплава NiTi при термоциклировании в режиме привода	146
3.2. Влияние доли превращения, реализуемой при термоциклировании в режиме привода, на изменения функциональных свойств сплава NiTi.....	150
3.3. Влияние положения температур цикла относительно температур мартенситных переходов на изменение функциональных свойств сплава NiTi при термоциклировании в режиме привода в неполном интервале температур	161

3.4. Изменения функциональных свойств торсионного привода с элементом из сплава NiTi при большом числе теплосмен	168
3.5. Заключение к главе 3	176
Заключение	179
Список литературы	184

Введение

Актуальность работы

Сплавы с памятью формы (СПФ) являются одним из ярких представителей класса функциональных (умных) материалов. СПФ проявляют уникальные механические свойства: эффект сверхупругости (способность восстанавливать большие деформации до 10% при разгрузке), эффект памяти формы (способность восстанавливать большие неупругие деформации до 10 % при нагреве), обратимый эффект памяти формы (циклическое изменение деформации до 4,5% при термоциклировании в свободном состоянии). Такое необычное поведение связано с тем, что сплавы испытывают термоупругие мартенситные превращения [1,2]. Восстановление деформации наблюдается даже при противодействующей внешней нагрузке, то есть СПФ могут напрямую преобразовывать тепловую энергию в механическую работу. Благодаря таким уникальным свойствам СПФ уже нашли широкое применение в космосе, авиастроении, медицине, микроэлектронике и других отраслях промышленности [3–9]. Востребованность СПФ в экономике растёт с каждым годом, согласно отраслевым прогнозам размер рынка СПФ достигнет 19,8 миллиардов долларов США к 2027 году, при среднем росте 10,2% в период с 2022 по 2027 год [10].

Все применения СПФ можно условно разделить на две группы. К первой группе относятся устройства однократного срабатывания, т.е. устройства, в которых в которых необходимое действие должно осуществиться один раз. К таким устройствам относятся термомеханические муфты, медицинские стенты, протезы и зажимы, устройства расчеховки и развёртывания, используемые в космической отрасли и др. [9]. Ко второй группе относятся устройства многократного действия, в которых действия должны повторяться при каждом акте нагревания. К таким устройствам относятся датчики, термосиловые приводы, тепловые двигатели и др. [6,9,11–16]. Среди большого количества устройств с СПФ, большую часть занимают приводы многократного действия. Использование

СПФ в качестве рабочего тела привода обеспечивает несколько преимуществ, таких как упрощение конструкции привода, плавное и надежное срабатывание, уменьшение массы и объема изделия, возможность контроля перемещения и усилий за счет управления режимами термоциклирования [9,17–23]. Например, сплав NiTi обладает удельной работоспособностью 10 Дж/см^3 , что в 25 раз больше, чем у электрических двигателей [9]. Столько высокое значение достигается как за счёт высоких развиваемых усилий (свыше 400 МПа), так и больших перемещений (до 10% обратимой деформации). Чем меньше размеру устройства, тем больше преимущество приводов на основе СПФ по отношению к традиционным аналогам, поскольку эффект масштабирования практически не сказывается на рабочих характеристиках устройства. Кроме вышперечисленных достоинств СПФ на основе NiTi обладают высокой износостойкостью и устойчивостью к коррозии, что позволяет использовать данные приводы в присутствии агрессивных сред (например солёной воде) [9,19–22,24,25].

В приводах многократного действия предварительно деформированный рабочий элемент из СПФ соединяют с упругим контртелом. Во время нагрева происходит восстановление деформации в рабочем элементе СПФ, что приводит к деформации контртела, которое выступает в роли накопителя упругой энергии. При дальнейшем охлаждении, во время прямого мартенситного превращения накопленная потенциальная упругая энергия расходуется на деформацию рабочего элемента [24–28]. При последующем нагреве снова происходит восстановление деформации в элементе из СЭПФ и деформирование контртела, и вся описанная выше процедура повторяется. Таким образом, приводы с рабочими элементами из СПФ способны многократно изменять деформацию и развивать усилия, т.е. совершать необходимые действия при теплосменах. Для надежной работы устройства необходимо, чтобы параметры работы привода (перемещения, создаваемые усилия, температурные интервалы срабатывания) оставались неизменными в процессе многократных теплосмен. Другими словами, функциональные свойства СПФ при термоциклировании через интервал температур мартенситных превращений не должны меняться, либо эти изменения

должны быть минимальными, так чтобы не влиять на рабочие характеристики устройства. Однако, известно, что термоциклирование СПФ сопровождается изменением структуры, увеличением плотности дефектов, что влечет за собой изменения механических и функциональных свойств (накопление пластической деформации, изменение величины эффекта памяти формы и температур мартенситных переходов). Изменения свойств рабочего тела прямо влияет на функциональные и силовые параметры устройства. Поэтому важным свойством СПФ является термомеханическая стабильность функциональных свойств при термоциклировании.

Самыми широко применяемыми СПФ являются сплавы на основе NiTi (никелид титана). Они демонстрируют высокие значения восстанавливаемой деформации и развиваемых усилий, обладают высокой стойкостью к коррозии и износу [3–6,9,29,30]. Для большинства применений необходимо, чтобы температуры мартенситных превращений сплава, были выше комнатных, превращения при таких температурах наблюдаются в сплавах NiTi с химическим составом близким к эквиацетному. Вместе с тем, эквиацетный сплав NiTi демонстрирует низкую термомеханическую стабильность функциональных свойств [26,31–37]. Многочисленные данные показывают, что при многократных теплосменах в сплавах на основе NiTi меняются величины восстанавливаемой деформации (величина эффекта памяти формы) [26,38–42], генерируемых напряжений [3,26,41,43], температуры мартенситных превращений [37,44–46], стадийность превращений [33,41,47], накапливается большая необратимая деформация [26,48–50]. Такие изменения нежелательны, так как приводят к изменению геометрических и силовых характеристик рабочего тела устройства и, следовательно, снижают эксплуатационный ресурс привода. Поэтому актуальной задачей механики и физики функциональных материалов с памятью формы является разработка эффективных научно-обоснованных методов повышения термоциклической стабильности функциональных свойств сплавов на основе NiTi.

Цели и задачи диссертационной работы

Предполагают, что изменение свойств сплава NiTi при термоциклировании связано, в первую очередь, с увеличением плотности дефектов, т.е. с фазовым наклепом. Поэтому основными методами улучшения стабильности свойств данного сплава являлись методы, позволяющие повысить дислокационный предел текучести, что позволило бы подавить или существенно замедлить процесс увеличения плотности дефектов при термоциклировании. К таким методам относятся различные методы упрочнения сплава, такие как твердофазное упрочнение, дисперсионное упрочнение, предварительный наклеп и др. Однако все эти способы напрямую влияют на механические свойства и термоупругие превращения. Например, твердофазное упрочнение за счет легирования сплава NiTi меняет температуры и последовательность переходов, уменьшает величины обратимой деформации и генерируемых усилий, уменьшает деформацию до разрушения. Это не позволяет использовать коммерческие сплавы NiTi напрямую в устройствах, что ведет к удорожанию приводов и ограничивает область их применения. Другим, альтернативным способом улучшения стабильности свойств сплава NiTi при термоциклировании могла бы стать оптимизация температурных и деформационно-силовых параметров цикла, что позволило бы контролировать изменение плотности дефектов, а тем самым и изменение функциональных свойств сплава NiTi при термоциклировании без изменения механических свойств сплава NiTi или параметров мартенситных переходов. Однако данный подход стабилизации свойств сплава NiTi не был использован ранее, хотя простые физические соображения позволяют рассчитывать на его эффективность. Оптимизация температурно- силовых характеристик рабочего цикла позволила бы использовать коммерческие сплавы NiTi в качестве рабочих элементов приводов, существенно снизив их стоимость и расширив области применения.

В связи со сказанным выше, **целью настоящей работы** явилось исследование закономерностей изменения деформации и генерируемых усилий при термоциклировании сплава NiTi в неполном интервале температур мартенситных переходов при различных напряжениях для разработки

оптимальных температурных, деформационных и силовых параметров рабочего цикла привода из сплава NiTi, демонстрирующего высокую стабильность параметров при многократных теплосменах.

Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие задачи:

1. Установить взаимосвязь между изменением плотности дефектов и изменением температур мартенситных переходов при термоциклировании сплава NiTi в свободном состоянии (без напряжения).
2. Определить закономерности изменения структуры сплава NiTi при многократных мартенситных превращениях с помощью прямых наблюдений движения межфазных границ *in situ* в колонне электронного микроскопа.
3. Установить взаимосвязь между изменением плотности дефектов и изменением температур мартенситных переходов, величин обратимой и необратимой деформации при термоциклировании под напряжением.
4. Установить влияние доли прямого и обратного переходов на изменение обратимой и необратимой деформации, а также работы, совершаемой при нагревании, при термоциклировании сплава NiTi под постоянным напряжением в условиях неполных превращений.
5. Установить влияние параметров привода (жесткости контртела, способа предварительного деформирования элемента из сплава NiTi, величины предварительной деформации) на изменение обратимой и необратимой деформации, генерируемых при нагревании усилий, а также работы, совершаемой при нагревании при термоциклировании сплава NiTi в режиме, моделирующем функционирование привода.
6. Установить влияние доли прямого и обратного переходов на изменение обратимой и необратимой деформации, генерируемых усилий при нагревании, а также работы, совершаемой при нагревании, при термоциклировании сплава NiTi в режиме действия привода с оптимальными параметрами.
7. Разработать методику оптимизации температурно-деформационно-силовых параметров рабочего цикла привода с элементом из сплава NiTi, при

термоциклировании, в котором наблюдается минимальное изменение рабочих характеристик устройства и апробировать данную методику на прототипе привода (база не менее 1000 рабочих циклов).

Научная новизна работы

В рамках диссертационной работы:

1. Впервые исследовано влияние изотермических выдержек на восстановления температур и последовательности мартенситных превращений в сплаве NiTi, подвергнутого термоциклированию. Показано, что влияние температуры и длительности выдержки на восстановление температур мартенситных переходов обусловлено процессами возврата, которые происходят тем интенсивнее, чем выше температуры перехода. Показано, что выдержка в мартенситном состоянии понижает плотность дефектов и приводит к восстановлению температур мартенситных переходов.
2. Впервые установлена взаимосвязь между изменением плотности дефектов и температурами мартенситных переходов. Показано, что на зависимости температур переходов от плотности дефектов можно выделить нелинейный участок на начальной этапе термоциклирования и последующий линейный участок. Предположено, что нелинейная зависимость температур мартенситных переходов от плотности дефектов обусловлена тем, что на начальном этапе термоциклирования на температуры переходов влияет не только плотность дефектов, но и их распределение.
3. Впервые исследованы особенности движения межфазных границ при мартенситном превращении в сплаве NiTi после отжига и после предварительного деформирования в мартенситной фазе. Показано, что в отожженном сплаве не наблюдается микроструктурной памяти и не соблюдается последовательность появления кристаллов мартенсита при охлаждении и их исчезновения при нагревании. Установлено, что дислокационная структура, сформированная в результате деформации, является стабильной при повторяющихся превращениях, поэтому при

мартенситных переходах в деформированных образцах наблюдается микроструктурная память, а последовательность исчезновения мартенситных кристаллов при нагревании является обратной к последовательности их появления при охлаждении.

4. Впервые установлено влияние долей прямого и обратного переходов, включенных в интервал термоциклирования, на изменение функциональных свойств сплава NiTi при термоциклировании под напряжением или в режиме привода. Показано, что при термоциклировании сплава NiTi необратимая деформация преимущественно накапливается во второй половине прямого перехода. Для подавления необратимой деформации и стабилизации свойств при термоциклировании под постоянным напряжением необходимо исключить вовлечение второй половины прямого перехода из температурного цикла. В случае термоциклирования в режиме привода, достаточно исключить из температурного интервала термоциклирования последние 10 % прямого перехода при охлаждении, чтобы уменьшить необратимую деформацию в 5 раз.
5. Впервые установлено, что уменьшение доли прямого перехода при термоциклировании более эффективно для подавления пластической деформации и улучшения стабильности функциональных свойств сплава NiTi, чем уменьшение доли обратного перехода. Это связано с тем, что плотность дефектов интенсивно нарастает именно при прямом переходе, и ограничение доли этого перехода позволяет замедлить процесс накопления дефектов при термоциклировании. При обратном переходе плотность дислокаций уменьшается за счет активации процессов возврата, что облегчает увеличение плотности дефектов при следующем охлаждении.
6. Впервые установлено, что диаграмма «реактивное напряжение-обратимая деформация» является нелинейной. Это обусловлено тем, что при высоких жесткостях контртела реактивное напряжение возрастает только до величины напряжения течения аустенитной фазы.

7. Впервые установлено влияние положения максимальной и минимальной температур в цикле относительно температур мартенситного перехода на изменение функциональных свойств сплава NiTi при термоциклировании в режиме привода. Показано, что для стабилизации свойств сплава необходимо выбирать минимальную температуру такой, чтобы максимально исключить реализацию второй половины прямого перехода при охлаждении, а максимальная температура цикла должна быть меньше температуры окончания обратного превращения, чтобы подавить процессы возврата.
8. Впервые разработаны рекомендации по выбору оптимальных температурных, деформационных и силовых условий термоциклирования сплава NiTi при которых изменение его свойств минимально.
9. Разработанные рекомендации по выбору оптимальных температурных, деформационных и силовых условий термоциклирования сплава NiTi апробированы при работе торсионного привода многократного действия в течение 1000 циклов. Показано, что при выбранных оптимальных параметрах цикла, изменения характеристик привода минимальны по сравнению с термоциклированием в полном интервале температур переходов.

Теоретическая и практическая значимость

Теоретическая значимость исследования заключается в том, что в работе получены новые фундаментальные знания о взаимосвязи плотности дефектов, с одной стороны, и температур мартенситных переходов, обратимой и необратимой деформации и реактивных напряжений, с другой стороны, при термоциклировании сплава NiTi в различных режимах. Впервые установлено влияние долей прямого и обратного переходов, реализуемых в интервале термоциклирования, на изменение функциональных свойств сплава NiTi, функционирующего в режиме привода. Полученные результаты послужат основой для разработки новых моделей описания и прогнозирования изменения свойств сплавов с памятью формы при термоциклировании, учитывающих важнейшую связь между дефектной структурой материала и его

функциональными свойствами. Такие модели могут быть использованы для расчета рабочих характеристик приводов и устройств многократного действия.

Практическая значимость результатов исследования заключается в том, что на основе полученных данных разработаны рекомендации инженерам, разрабатывающим приводы на основе сплавов с памятью формы, по выбору силовых, деформационных и температурных режимов работы устройств, обеспечивающих минимальные изменения функциональных свойств сплава NiTi, а, следовательно, и рабочих характеристик устройств при термоциклировании.

Методы исследования

Для выполнения экспериментальных работ применяли, как хорошо известные и апробированные методы исследования, такие как дифференциальная сканирующая калориметрия, измерение удельного электросопротивления, просвечивающая электронная микроскопия, исследование изменения деформации при охлаждении и нагревании под постоянной нагрузкой, так и специально разработанные методики исследования, например разработана методика исследования изменения деформации при термоциклировании через различную долю температурного интервала прямого или обратного мартенситного превращения под постоянным напряжением или в режиме привода. Она заключалась в том, что охлаждение или нагрев образца прерывали по достижению заданной доли температурного интервала мартенситного превращения. Данная методика позволила получить зависимости величин эффектов пластичности превращения и памяти формы, величины накопленной пластической деформации при термоциклировании сплава NiTi от доли температурного интервала прямого или обратного мартенситного превращения.

Для определения взаимосвязи между плотностью дефектов и температурами мартенситных превращений. В рамках работы разработана методика определения плотности дислокации по изменению удельного электросопротивления.

Степень достоверности и апробация результатов

Достоверность результатов обоснована применением современных методик и оборудования, повторяемостью экспериментальных результатов, сопоставления полученных результатов с результатами других зарубежных и отечественных научных групп.

Результаты работы были апробированы на российских и международных конференциях:

1. The 9th European Symposium on Martensitic Transformations (ESOMAT). Санкт-Петербург, 09.09.12-16.09.12.
2. Конференция «Сплавы с эффектом памяти формы: свойства, технологии, перспективы», Витебск, Беларусь, 26.05.14-30.05.14.
3. International Conference on Martensitic Transformations (ICOMAT 2014), Бильбао, Испания, 06.07.14-11.07.14.
4. 10th European Symposium on Martensitic Transformations (ESOMAT 2015) European Symposium on Martensitic Transformations, Антверпен, Бельгия 14.09.2015-11.06.2015
5. XXII Петербургские чтения по проблемам прочности, Санкт-Петербург, Россия, 12.04.2016-14.04.2016
6. Вторая международная конференция «Сплавы с эффектом памяти формы», Санкт-Петербург, Россия, 19.09.2016-23.09.2016
7. SIMTEC 2016 - 7th Forum on New Materials, Перуджа, Италия 05.06.2016-09.06.2016
8. ISPMA 14 14th INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON PHYSICS OF MATERIALS. Прага, Чехия 10.09.2017 -15.09.2017
9. LVIII Международная конференция «Актуальные проблемы прочности». Пермь, Россия, 16.05.2017-19.05.2017
10. 11th European Symposium on Martensitic Transformations (ESOMAT 2018). Metz, Франция 26.08.2018-02.09.2018
11. Третья международная научная конференция «Сплавы с эффектом памяти

- формы» Челябинск, Россия 16.08.2018 -20.08.2018
12. Международная научная конференция «Актуальные проблемы прочности» Витебск, Беларусь, 14.05.2018-18.05.2018
 13. Международная научная конференция «Актуальные проблемы прочности» Брест, Беларусь, 27.05.2018-31.05.2018
 14. «Бернштейновские чтения 2019» Москва, Россия 22.10.2019-25.10.2019
 15. Четвёртая международная конференция «Сплавы с памятью формы» Москва, Российская Федерация 13.09.21-17.09.21
 16. LXV Международная научная конференция «Актуальные проблемы прочности» (2022-АПП) Витебск, Беларусь 23.05.22-27.05.22
 17. 12th European Symposium on Martensitic Transformations «ESOMAT 2022» Анкара, Турция 04.09.22- 10.09.22
 18. 14-ый научно-технический семинар «Бернштейновские чтения по термомеханической обработке металлических материалов» Москва, Российская Федерация 24.10.22-27.10.22
 19. международный симпозиум «Перспективные материалы и технологии» Минск, Белоруссия 21.08.23-25.08.23
 20. V Международная конференция «Сплавы с памятью формы» Санкт-Петербург, Российская Федерация 27.09.23-1.10.23
 21. Третий Китайско-Российский научно-технический форум. Харбин, Китай. 22.10.23-26.10.23
 22. XXIV Петербургские чтения по проблемам прочности и III молодежная школа-семинар «Механика, химия и новые материалы». Санкт-Петербург, Россия 23.04.24-25.04.24

Публикации

Основные результаты по теме диссертации изложены в 33 работах, из которых 17 опубликованы в журналах, рекомендованных ВАК, в WoS и Scopus (7 статей издано в журналах, входящих в Q1 согласно SJR). Всего автором опубликовано 61 работа из них 28 работ в реферируемых зарубежных и

отечественных журналах, цитируемых базами данных Scopus, Web of Science и РИНЦ.

Работы, цитируемые WoS, Scopus и РИНЦ

1. Sibirev A., Belyaev S., Resnina N. Improvement of the NiTi actuator performance stability by decreasing its operating temperature range // *Sensors and Actuators A: Physical*. 2023. № 114743 (363). (Q1)
2. Sibirev A. V., Belyaev S. P., Resnina N. N. Influence of temperature range on NiTi SMA actuator performance during thermal cycling // *Letters on Materials*. 2023. № 3 (13). С. 249–254.
3. Resnina N., Sibirev, A., Belyaev S., Ubyivovk, E., In situ TEM observation of the martensite interface movement on heating – cooling – heating of the pre-deformed NiTi shape memory alloy // *Materials Letters*. 2023. № 134641 (347).
4. Sibirev, A., Ubyivovk, E., Belyaev, S., Resnina, N. In situ transmission electron microscopy study of martensite boundaries movement on cooling and heating of the NiTi shape memory alloy // *Materials Letters*. 2022. № 132267 (319).
5. Sibirev A. V., Belyaev S. P., Resnina N. N. Influence of preliminary straining on the recovery stress in NiTi shape memory alloy working element // *Letters on Materials*. 2021. № 2 (11). С. 209–212.
6. Sibirev A., Belyaev S., Resnina N. The influence of counter-body stiffness on working parameters of NiTi actuator // *Sensors and Actuators A: Physical*. 2021. № 112568 (319). (Q1)
7. Sibirev, A., Belyaev, S., Resnina, N., Timashov, R., Averkin, A., Nikolaev, V. Shape Memory Effects and Work Output of [001] Ni₅₅Fe₁₈Ga₂₇ Single Crystals in Torsion Mode // *Journal of Materials Engineering and Performance*. 2020. № 4 (29). С. 2185–2189.
8. Belyaev, S., Resnina, N., Nikolaev, V., Timashov, R., Saveleva, A., Gazizullina, A., Krymov, V., Sibirev, A. Influence of Detwinning on the Shape Memory Effect in Ni₅₅Fe₁₈Ga₂₇ Single Crystals // *Journal of Materials Engineering and Performance*. 2019. № 7 (28). С. 4234–4240.

9. Sibirev A., Belyaev S., Resnina N. Influence of holding between the thermal cycles on recovery in martensitic transformation temperatures in TiNi alloy // *Letters on Materials*. 2019. № 1 (9). C. 103–106.
10. Sibirev A., Resnina N., Belyaev S. Relationship between the variation in transformation temperatures, resistivity and dislocation density during thermal cycling of Ni50Ti50 shape memory alloy // *International Journal of Materials Research*. 2019. № 5 (110). C. 387–392.
11. Sibirev A., Belyaev S., Resnina N. Variation in TiNi Alloy Properties on Room Temperature Holding // *Acta Physica Polonica A*. 2018. № 3 (134). C. 671–674.
12. Belyaev, S., Resnina, N., Nikolaev, V., Timashov, R., Gazizullina, A., Sibirev, A., Averkin, A. Krymov, V. Shape memory effects in [001] Ni 55 Fe 18 Ga 27 single crystal // *Smart Materials and Structures*. 2017. № 095003 (26). (Q1)
13. Sibirev A., Belyaev S., Resnina N. Softening process during reverse martensitic transformation in TiNi shape memory alloy // *Journal of Alloys and Compounds*. 2016. (661). C. 155–160. (Q1)
14. Belyaev S., Resnina N., Sibirev A. Accumulation of Residual Strain in TiNi Alloy During Thermal Cycling // *Journal of Materials Engineering and Performance*. 2014. № 7 (23). C. 2339–2342. (Q1)
15. Belyaev, S., Resnina, N., Sibirev, A., Lomakin, I. Variation in kinetics of martensitic transformation during partial thermal cycling of the TiNi alloy // *Thermochimica Acta*. 2014. (582). C. 46–52., 2014 (Q1)
16. Sibirev A., Belyaev S., Resnina N. Unusual Multistage Martensitic Transformation in TiNi Shape Memory Alloy after Thermal Cycling // *Materials Science Forum*. 2013. № 0 (738–739). C. 372–376.
17. Belyaev S., Resnina N., Sibirev A. Peculiarities of residual strain accumulation during thermal cycling of TiNi alloy // *Journal of Alloys and Compounds*. 2012. (542). C. 37–42. (Q1)

Другие публикации в РИНЦ (не входящие в ядро РИНЦ):

18. Resnina, N., Sibirev, A., Belyaev, S. & Gracheva, A. The effect of isothermal holding on reversible and irreversible strain in TiNi shape memory alloy // Materials Today: Proceedings. 2017. № 3 (4). С. 4748–4752.
19. Сибирев А.В., Беляев С.П., Реснина Н.Н. Многоцикловая функциональная усталость NiTi, применяемого в качестве рабочего тела торсионного привода / сборник научных трудов конференции «XXIV Петербургские чтения по проблемам прочности и III молодежная школа-семинар «Механика, химия и новые материалы» 2024.
20. Сибирев А.В., Беляев С.П., Реснина Н.Н. Термоциклирование в неполном температурном интервале превращения, как способ повышения стабильности параметров приводов на основе СЭПФ. / Сплавы с памятью формы (СПФ-2023). Материалы V Международной конференции. Санкт-Петербург, 2023. С. 60.
21. Сибирев А.В., Беляев С.П., Реснина Н.Н. Особенности работы привода на основе СЭПФ TiNi при термоциклировании в неполном температурном интервале мартенситных превращений. / Актуальные проблемы прочности. Материалы международной научной конференции. Минск, 2022. С. 17.
22. Реснина, Н. Н., Сибирев, А. В., Беляев, С. П., Убийвовк, Е. В. Прямое наблюдение мартенситного превращения в сплаве TiNi, / Бернштейновские чтения по термомеханической обработке металлических материалов: Сборник тезисов. Научно-технический семинар. Москва, 2022.
23. Сибирев А.В., Беляев С.П., Реснина Н.Н. Влияние температурного интервала термоциклирования на параметры торсионного привода на основе СЭПФ TiNi. / Бернштейновские чтения по термомеханической обработке металлических материалов. Сборник тезисов. Научно-технический семинар. Москва, 2022. С. 47.
24. Сибирев А.В., Беляев С.П., Реснина Н.Н. Влияние жёсткости контр-тела на характеристики привода с рабочим телом из сплава TiNi с памятью формы. / Сплавы с памятью формы. сборник тезисов Четвёртой международной конференции. Москва, 2021. С. 73.

25. Сибирев А.В., Беляев С.П., Реснина Н.Н. Влияние жёсткости контр-тела на функциональные свойства привода с рабочим телом из сплава TiNi с памятью формы. / Фазовые превращения и прочность кристаллов. сборник тезисов XI Международной конференции. 2020. С. 153.
26. Сибирев А.В., Беляев С.П., Реснина Н.Н. Влияние жёсткости контртела на функциональные свойства привода с памятью формы. / Актуальные проблемы прочности. Материалы международной научной конференции. Под редакцией В.В. Рубаника. 2020. С. 90-91.
27. Сибирев А.В., Беляев С.П., Реснина Н.Н. Возврат свойств в термоциклированном сплаве TiNi при изотермических выдержках. / XXIII Петербургские чтения по проблемам прочности, посвященные 100-летию ФТИ им. А. Ф. Иоффе и 110-летию со дня рождения чл.-кор. АН СССР А. В. Степанова. Сборник материалов. 2018. С. 144.
28. Сибирев А.В., Беляев С.П., Реснина Н.Н., Николаев В.И., Тимашов Р.Б., Крымов В.М. Сплав NiFeGa, как материал рабочего тела преобразователя тепловой энергии в работу. / 60 Международная научная конференция "Актуальные проблемы прочности". 2018. С. 357.
29. Беляев С.П., Николаев В.И., Реснина Н.Н., Тимашов Р.Б., Сибирев А.В., Аверкин А.И., Газизуллина А.Р. Особенности эффектов пластичности превращения и памяти формы в [001] монокристаллах сплава Ni-Fe-Ga. / Перспективные материалы и технологии. Материалы международного симпозиума. В 2-х частях. Под редакцией В.В. Рубаника. 2017. С. 137-139.
30. Сибирев А.В., Реснина Н.Н., Беляев С.П. Генерация реактивных напряжений и эффекты памяти формы при термоциклировании сплава TiNi в режиме кручения. / Бернштейновские чтения по термомеханической обработке металлических материалов. Научно-технический семинар, посвященный 100-летию со дня рождения профессора М.Л. Бернштейна. 2019. С. 94.
31. Реснина, Н. Н., Беляев, С. П., Сибирев, А. В., Грачёва, А. Г. Влияние изотермической выдержки на необратимую деформацию сплава TiNi., / 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: сборник материалов. СПб: Издательство Санкт-Петербургского Государственного Политехнического Университета, 2016 С. 104-106.

32. Сибирев, А. В., Беляев, С. П. & Реснина, Н. Н. Влияние максимальной температуры термоцикла на мартенситные превращения в сплаве TiNi. / 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: сборник материалов. СПб: Издательство Санкт-Петербургского Государственного Политехнического Университета, 2016, С. 345-347

33. Реснина Н.Н., Беляев С.П., Сибирев А.В. Процессы, ответственные за изменение функциональных свойств сплава TiNi при термоциклировании. / ПЕРСПЕКТИВНЫЕ МАТЕРИАЛЫ И ТЕХНОЛОГИИ. Международный симпозиум посвящен 40-летию ИТА НАН Беларуси. Витебск, 2015. С. 40-43.

Личный вклад автора

В работах 1-7, 9-11, 13-14, 16-28, 30, 32-33 соискатель выполнил экспериментальные работы, осуществил обработку и анализ полученных экспериментальных данных, подготовил публикации. Беляев С.П. и Реснина Н.Н. участвовали в постановке задач исследований и обсуждении полученных данных. В работах 8, 12, 15, 29, 31 соискатель выполнил часть экспериментов и участвовал в обсуждении результатов и подготовке публикаций.

Структура диссертации

Диссертация состоит из введения, 3 глав, заключения, 86 рисунков, 5 таблиц, библиографии из 160 наименований. Объем диссертации составляет 197 страниц.

Первая глава посвящена исследованию изменений свойств СЭПФ NiTi и NiFeGa при термоциклировании через температурный интервал мартенситных превращений в различных условиях. Рассмотрены вопросы о

влиянии изотермических выдержек на изменения свойств СЭПФ NiTi, предварительно подвергнутого многократным теплосменам через температурный интервал мартенситных превращений в свободном состоянии или под постоянным напряжением, особенности зарождения и исчезновения кристаллов мартенсита при охлаждении и нагреве сплава NiTi, о взаимосвязи между плотностью дислокаций и температурами мартенситных превращений в СЭПФ NiTi.

Вторая глава посвящена исследованию изменений свойств СЭПФ NiTi при термоциклировании через температурный интервал неполных мартенситных превращений в свободном состоянии и под постоянным напряжением.

Третья глава посвящена исследованию влияния различных факторов: способа взведения привода, жёсткости упруго контртела, предварительного упрочнения аустенитной фазы, реализуемой доли работоспособности, относительного положения температурного интервала термоциклирования на изменение свойств СЭПФ NiTi при применении их в качестве рабочего тела торсионных приводов.

Основные научные результаты

- Установлено, что выдержка предварительно термоциклированного сплава NiTi (в свободном состоянии или под постоянным напряжением) при различных температурах (как в мартенситном, так и в аустенитном состоянии), а также увеличение максимальной температуры в цикле приводят к увеличению температур мартенситного перехода и влияет на обратимую и необратимую деформацию, что обусловлено процессами возврата, в результате которых меняется плотность и распределение дефектов. Опубликовано в статьях [51–54] и в материалах конференций № 27, 31, 32 (Личный вклад не менее 80%)

- Установлена нелинейная зависимость между плотностью дефектов и изменением температур мартенситных превращений в сплаве NiTi при многократных теплосменах. Опубликовано в статье [55] (Личный вклад не менее 80%)

- Установлено, что в отожженном сплаве NiTi последовательность исчезновения мартенситных кристаллов при нагревании не согласована с последовательностью их появления при предшествующем охлаждении. Показано, что в отожженном сплаве NiTi не наблюдается микроструктурная память, т.е. последовательность появления кристаллов мартенсита при охлаждении в различных циклах не повторяется. Предположено, что это связано с изменением дефектной структуры и распределения внутренних напряжений при термоциклировании. Установлено, что в образце, в котором дислокационная структура была создана при активном деформировании в мартенситном состоянии, последовательность появления мартенситных кристаллов при охлаждении и исчезновения при нагревании согласованы, а от цикла к циклу проявляется микроструктурная память. Предположено, что это связано с тем, что дислокационная структура, созданная при активном деформировании, создает устойчивое поле внутренних напряжений, которое не меняется при термоциклировании. Опубликовано в статьях [56,57] и в материалах конференций №22 (Личный вклад не менее 80%)

- Установлено влияние долей прямого и обратного мартенситного переходов, включенных в температурный интервал термоциклирования, на изменение свойств сплава при термоциклировании под постоянным напряжением или в режиме привода. Показано, что уменьшение доли прямого перехода понижает накопление необратимой деформации и стабилизирует функциональные свойства сплава NiTi при термоциклировании. Установлено, что максимальное подавление пластической деформации и наилучшая термоциклическая стабильность наблюдается в том случае, если при охлаждении не реализуется вторая половина прямого перехода, что указывает на то, что именно в этом интервале происходят

процессы, приводящие к увеличению плотности дефектов. Показано, что изменение режима термоциклирования с охлаждения и нагревании под постоянной нагрузкой на охлаждение и нагревании в режиме привода уменьшает долю прямого перехода, на котором наиболее интенсивно увеличивается плотность дефектов, с 50 до 10 %. Установлено, что уменьшение доли обратного перехода уменьшает накопление необратимой деформации и скорость изменения свойств при термоциклировании. Показано, что это обусловлено тем, что уменьшение доли обратного перехода реализуется за счет уменьшения максимальной температуры в цикле, что подавляет процессы возврата и затрудняет накопление деформации при последующем охлаждении. Опубликовано в статьях [58–61] и в материалах конференций №33 (Личный вклад не менее 80%)

- Установлена нелинейная связь между максимальным реактивным напряжением и деформацией, восстановленной при нагревании сплава NiTi в режиме привода. Показано, что при больших жесткостях контртела увеличение реактивного напряжения прекращается, как только его величина достигнет напряжения течения аустенитной фазы. Это приводит к немонотонной зависимости работы, совершенной сплавом при нагревании, от жесткости контртела. Максимум совершенной работы наблюдается при жесткости 6-10 ГПа. Установлено, что способ предварительного деформирования элемента из сплава NiTi для «взведения» привода не оказывает влияния на изменение функциональных свойств при термоциклировании. Опубликовано в статьях [62,63] и в материалах конференций №24-26, 30 (Личный вклад не менее 80%)

- Установлено влияние положения минимальной и максимальной температур цикла относительно температур мартенситного перехода на изменение функциональных свойств и накопление необратимой деформации при термоциклировании сплава NiTi в режиме привода. Определено оптимальное положение температур цикла, при котором работа, совершенная сплавом при нагревании максимальна, а накопленная пластическая деформация и изменение

свойств при термоциклировании минимальны. Опубликовано в статьях [64,65] и в материалах конференций №19-21, 23 (Личный вклад не менее 80%)

• Показано, что несмотря на то, что монокристаллы сплава NiFeGa демонстрируют хорошую стабильность функциональных свойств при термоциклировании, величина полезной работы в них в 10 раз меньше, чем в сплавах на основе NiTi, что делает неэффективным их применение в качестве рабочего тела силовых приводов. Опубликовано в статьях [66–68] и в материалах конференций №28, 29 (Личный вклад не менее 80%)

Положения, выносимые на защиту

1. Принцип оптимизации температурных условий циклирования элементов из сплавов на основе NiTi для улучшения стабильности температур мартенситных превращений и функциональных свойств, заключающийся в том, что максимальная и минимальная температуры цикла должны находиться внутри интервалов обратного и прямого переходов.

2. Закономерности изменения обратимой деформации и накопления необратимой деформации при термоциклировании в неполных интервалах мартенситных превращений, заключающиеся в том, что с уменьшением доли прямого и обратного переходов улучшается стабильность деформационных и силовых характеристик привода.

3. Немонотонная зависимость работоспособности при нагревании от жесткости контртела, имеющая максимум при жесткости 6-10 ГПа, которая является следствием нелинейной связи между генерируемыми напряжениями и обратимой деформацией, с одной стороны, и жесткости противодействия – с другой.

4. Изменение температур мартенситных переходов при термоциклировании определяется не только приростом плотности дефектов кристаллического строения, определяемой по удельному электросопротивлению, но и напряжением действующем в цикле.

5 Установленное прямыми наблюдениями в электронном микроскопе нарушение последовательности возникновения и исчезновения кристаллов мартенсита при термоциклировании и отсутствие микроструктурной памяти в сплаве NiTi.

6. Явление возврата температур мартенситных переходов при изотермической выдержке после термоциклирования.

Поддержка

Диссертационная работы выполнена при поддержке 5 грантов под личным руководством автора, из которых 2 гранта РФ (19-79-00106, 22-29-20021), 2 гранта РФФИ (16-31-60043, 14-08-31085) и 1 гранта Президента РФ для молодых кандидатов наук (МК-1261.2017.8). Часть результатов была выполнена при поддержке грантов РФФИ (16-08-00346) и Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (мегагрант № 075-15-2022-1114).

Благодарности

Автор диссертации выражает глубочайшую признательность д.ф.-м.н. Ресниной Н.Н. и д.ф.-м.н. Беляеву С.П. принимавших непосредственное участие в постановке задач всех исследований и обсуждение их результатов. Также автор выражает благодарность всем соавторам, принимавших участие в проведение исследований и подготовке публикаций. ПЭМ исследования выполнены на оборудовании Междисциплинарного ресурсного центра СПбГУ по направлению "Нанотехнологии". Рентгеноструктурные исследования выполнены на оборудовании ресурсного центра "Рентгенодифракционные методы исследования" СПбГУ.

Глава 1. Взаимосвязь между плотностью дефектов и функциональными свойствами сплава NiTi при термоциклировании

1.1. Взаимосвязь между изменением плотности дефектов и параметрами мартенситного перехода при термоциклировании в ненапряжённом (свободном) состоянии

Работы [69,70] были одними из первых, где отмечено, что мартенситные превращения (МП) в сплавах с памятью формы сопровождаются необратимыми процессами, связанными с пластической релаксацией внутренних локальных напряжений, возникающих при превращении. В [71] предполагается, что увеличение плотности дефектов, которые являются источником внутренних напряжений, приводит к изменению кинетики МП в сплаве, смещению температур и стадийности превращений [3,26,48,72–78]. Увеличение плотности дефектов во время прямого превращения связано с аккомодацией напряжений, вызванных несовместностью кристаллических решёток аустенитной и мартенситных фаз. [35,79,80].

Изменениям кинетики мартенситных превращений (значения температур МП, стадийность превращений, тип превращений) зависит от состава сплава и типа мартенситного перехода. Например, в системе Cu-Zn-Al температура M_s (температура начала прямого превращения) уменьшается, если при термоциклировании реализуется $DO_3 \rightarrow 18R$ переход и увеличивается, если имеет место $B2 \rightarrow 9R$ переход [81–83]. В сплавах Ti-Ni-Cu [76], Ti-Ni-Hf [84] и Ti-Ni-Cu-Hf [85] температуры МП снижаются с увеличением числа теплосмен, как и в бинарном сплаве NiTi. В сплавах системы Ni-Mn-Ga температуры МП зависят от числа термоциклов немонотонно: в начале термоциклирования температуры МП снижаются, однако после сотого термоцикла температуры МП увеличиваются [86].

Среди широкого класса сплавов с эффектом памяти формы сплавы на основе NiTi наиболее широко востребованы промышленностью благодаря хорошему сочетанию функциональных и эксплуатационных свойств. В высокотемпературном (аустенитном) состоянии сплав NiTi существует в кубической B2-фазе, упорядоченной по типу CsCl [3]. При охлаждении образуется мартенситная моноклинная B19' фаза напрямую из B2 фазы или через образования промежуточной R-фазы [3,37,41,45,87,88]. Мартенситная R фаза обладает ромбоэдрической структурой [89]. Превращение из B2 в B19' сопровождается большой несовместностью деформации решёток [3], что способствует возникновению высоких локальных напряжений на границе фаз, релаксация этих напряжений приводит к накоплению пластической деформации и необратимым изменениям кинетики мартенситных превращений в каждом термоцикле.

Одной из первых работ, посвящённых изучению влияния многократных теплосмен на кинетику мартенситных превращений в сплаве NiTi с различной концентрацией никеля от 49,8 до 51,6 ат.%, была работа [37]. Показано, что с увеличением числа циклов температурный интервал превращений смещается в область более низких температур. Авторы данной работы предположили, что главной причиной такого поведения являлась микропластическая деформация, развивающаяся во время превращения, вследствие больших напряжений, создаваемых прорастающими кристаллами мартенсита. Микропластическая деформация в свою очередь приводит к увеличению плотности дислокаций, что и приводило к уменьшению температур переходов. Помимо того, что уменьшаются температуры переходов, может меняться и их последовательность. Отожженный сплав Ni₅₀Ti₅₀ испытывает при охлаждении B2→B19' превращение. После некоторого числа теплосмен, при охлаждении наблюдают многостадийное B2→R→B19' превращение [45,47,48,90]. Это связано с тем, что при термоциклировании плотность дефектов нарастает неоднородно, что приводит к формированию гетерогенных полей внутренних напряжений. В областях с высокими внутренними напряжениями во время охлаждения превращение из B2

фазы в B19' реализуется с образованием R-фазы, поэтому меняется последовательность переходов.

Таким образом, существующие представления об изменении свойств сплава NiTi при термоциклировании связывают исключительно с изменением плотности дефектов. Вместе с тем, существует лишь несколько работ, в которых прямыми методами изучали плотности дислокаций в сплаве NiTi до и после термоциклирования [37,48,91]. В этих работах было обнаружено, что плотность дислокаций в сплаве NiTi увеличивается, однако исследования были выполнены не на одном образце, который подвергали термоциклированию и изучали плотность дефектов до и после термоциклов, а на нескольких образцах, которые были подвергнуты различному количеству термоциклов. Вместе с тем известно, что плотность дислокаций меняется неоднородно и тот факт, что в некоторых очень малых областях образца обнаружили изменение плотности дислокаций, не позволяет однозначно связать изменение параметров мартенситных переходов с увеличением плотности дефектов. Без понимания закономерностей влияния плотности дефектов на изменение параметров мартенситных переходов невозможно разработать методы улучшения стабильности функциональных свойств сплава при термоциклировании. В связи с этим одними из важных задач диссертационной работы явилось установить взаимосвязь между изменением плотности дефектов и изменении температур мартенситных переходов при термоциклировании сплава NiTi в свободном состоянии (без напряжения) и прямые наблюдения (*in situ*) движения межфазных границ при прямых мартенситных переходах в сплаве NiTi в колонне электронного микроскопа. Результаты этих исследований представлены в разделе 1.1 и опубликованы в работах [52–57].

1.1.1. Влияние изотермических выдержек между термоциклами на восстановление температур мартенситных превращений в сплаве NiTi

Если изменение функциональных свойств сплава NiTi при термоциклировании обусловлено изменением плотности дефектов, то можно предположить, что уменьшение плотности дефектов приведёт к восстановлению кинетики мартенситных превращений (температур и последовательности мартенситных превращений). Уменьшить плотности дефектов в термоциклированном сплаве можно за счет изотермических выдержек при температурах выше 100°C, при которых будет происходить аннигиляция и перераспределение дислокационной структуры [92]. Очевидно, что чем выше температура выдержки, тем более интенсивно уменьшение плотности дефектов, что должно влиять на параметры МП. Для исследования этого вопроса, в работе изучали влияния температуры выдержки на изменение температур и последовательности мартенситных превращений в сплаве NiTi, подвергнутом предварительному термоциклированию.

Исследования проводили на проволочных образцах сплава Ni₅₀Ti₅₀ (d = 0,5 мм), закалённых в воду от 700°C и подвергнутые отжигу при температуре 500°C в течение двух часов. После отжига сплав претерпевал мартенситное превращение B2→B19' при охлаждении (M_н = 64°C и M_к = 48°C) и B19'→B2 превращение при нагреве (A_н = 84°C и A_к = 98°C). Образцы подвергли двадцати термоциклам в интервале температур от 200°C до 0°C с температурой охлаждения/нагрева 7°C/мин. После предварительного термоциклирования образцы выдерживали при постоянной температуре от 100°C до 300°C в течение 60 минут и подвергали одному термоциклу, чтобы сравнить температуры МП до и после выдержки. В процессе термоциклирования и после выдержек измеряли удельное электросопротивление (четырёх-зондовым методом), по зависимостям которого определяли температуры и тип мартенситного перехода и оценивали изменение плотности дефектов при выдержке.

На рисунке 1 представлены зависимости удельного сопротивления от температуры, полученные в сплаве NiTi в первом и двадцатом термоциклах в интервале температур $200 \div 0^\circ\text{C}$. Видно, что в первом термоцикле, при охлаждении на кривой $\rho(T)$ наблюдается аномальное уменьшение удельного сопротивления, а при нагревании - аномальное увеличение электросопротивления, связанные с $B2 \leftrightarrow B19'$ мартенситным превращением [33,90,93,94]. В двадцатом термоцикле на кривой $\rho(T)$ при охлаждении наблюдали пик, что указывает на изменение последовательности превращений от $B2 \rightarrow B19'$ (в первом цикле) к $B2 \rightarrow R \rightarrow B19'$ (в двадцатом цикле), что хорошо согласуется с данными [47,54]. R-фаза обладает более высоким удельным сопротивлением по сравнению с B2 и B19' фазами, поэтому при $B2 \rightarrow R$ превращении удельное сопротивление резко возрастает, а превращение $R \rightarrow B19'$ приводит к резкому падению сопротивления [37,93,95,96]. По кривым $\rho(T)$ определили значения характеристических температур превращений как точки пересечения касательных линий (рисунок 1), где T_{B2-R} -

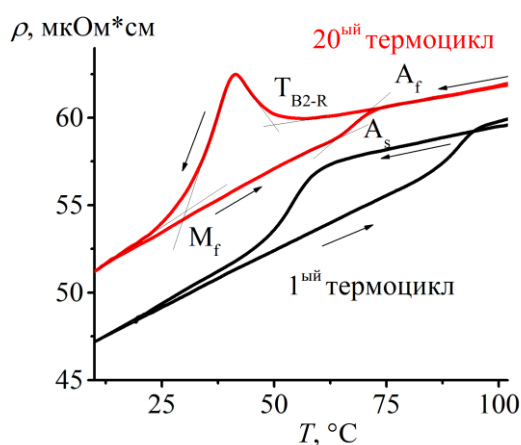


Рисунок 1. Зависимости удельного сопротивления от температуры, полученные в сплаве NiTi в первом и двадцатом термоциклах в интервале температур от 200°C до 0°C .

температура начала $B2 \rightarrow R$ превращения, M_f - температура окончания прямого мартенситного превращения, а A_s , A_f - температуры начала и завершения обратного мартенситного превращения (в двадцатом термоцикле: $T_{B2-R} = 58^\circ\text{C}$, $M_f = 34^\circ\text{C}$, $A_s = 76^\circ\text{C}$, $A_f = 84^\circ\text{C}$). За двадцать термоциклов температуры превращений уменьшились, а удельное сопротивление увеличилось (кривая $\rho(T)$ сместилась к более высоким значениям удельного сопротивления).

Предполагается, что оба явления обусловлены увеличением плотности дефектов [34,37,46,47].

На рисунке 2а показаны зависимости удельного сопротивления от температуры, полученные в двадцатом термоцикле и в термоцикле после изотермической выдержки при температуре 300°С в течение 60 минут. Видно, что выдержка приводит к уменьшению величины удельного сопротивления сплава, к смещению аномалий на кривой электросопротивления в область более высоких температур и уменьшению пика, вызванного образованием R-фазы. На рисунке 2б представлено изменение

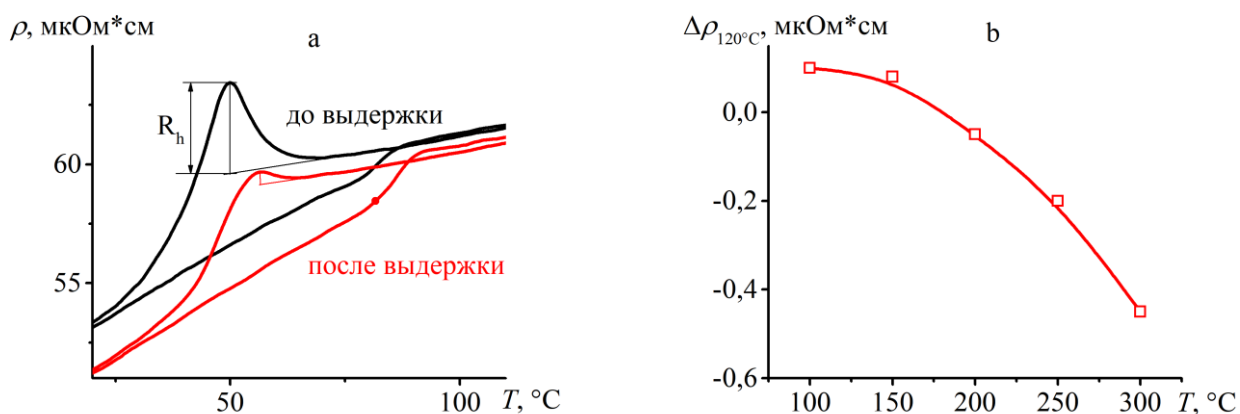


Рисунок 2. Зависимости удельного сопротивления от температуры, полученные в сплаве NiTi в двадцатом термоцикле и в термоцикле после выдержки при 300°С в течение 60 минут (а) и изменение удельного электросопротивления в аустенитном состоянии после выдержек при температуре 120°С (б).

удельного электросопротивления в аустенитном состоянии, измеренного после выдержек при температуре 120°С. Если температура выдержки превышала 200°С, то удельное электросопротивление уменьшалось после выдержек, если температура выдержки была меньше 200°С, то удельное электросопротивление увеличивалось, как и при термоциклировании без промежуточных выдержек. Чем больше температура выдержки, тем больше снижение сопротивления, так после выдержки в течение одного часа при 200°С удельное сопротивление изменилось на -0,05 $\text{m}\Omega \cdot \text{cm}$, после выдержки при 300°С изменение составило -0,45 $\text{m}\Omega \cdot \text{cm}$.

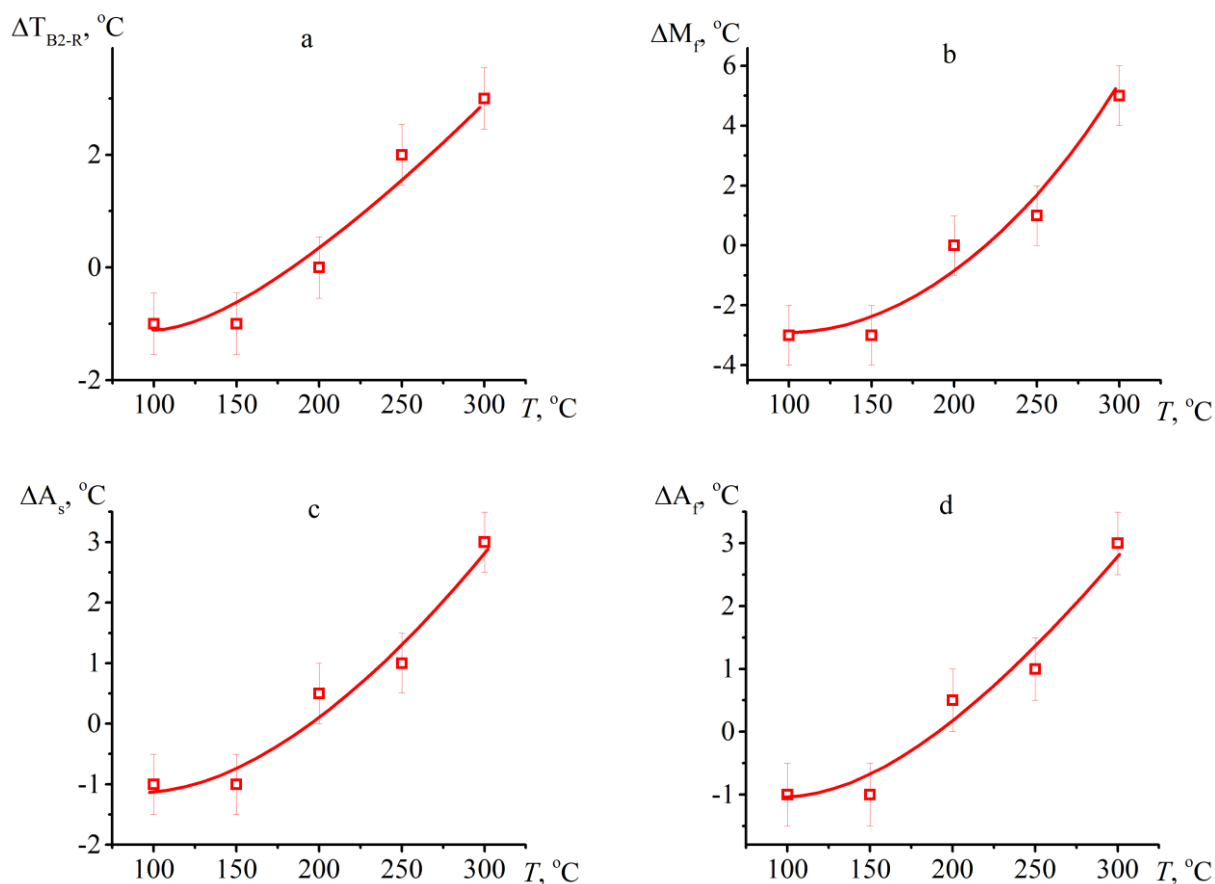


Рисунок 3. Изменения температур превращений T_{B2-R} (a), M_f (b), A_s (c), A_f (d) после выдержки в течение 1 часа по сравнению с температурами в 20-м цикле, при различных температурах выдержки.

На рисунке 3 показано изменение температур T_{B2-R} , M_f , A_s , A_f , измеренных в термоцикле после изотермической выдержки при различных температурах в течение 1 часа по сравнению с температурами в 20-м термоцикле. Видно, что после выдержки при температурах ниже 200°C (максимальной температуры, которая достигалась при 20 термоциклах) температур превращений снижались. Это указывает на то, что выдержка при 100°C и 150°C не оказывает влияние на изменение температур переходов в последующем цикле. Температуры продолжали уменьшаться, как и до выдержки. Если температура выдержки превышала 200°C , то температуры превращений увеличивались по сравнению с температурами в 20 цикле.

Известно, что в эквИАтомном сплаве NiTi R-фаза образуется в процессе охлаждения при условии существования областей сплава с высокими

внутренними напряжениями, данные поля напряжений создаются дефектами, возникающими в процессе термоциклирования [3,47]. Таким образом, можно предположить, что объёмная доля сплава, претерпевающего $B2 \rightarrow R$ превращение, коррелирует с плотностью дефектов с одной стороны и с высотой пика на кривой $\rho(T)$ - с другой стороны. Изменение высоты пика было рассчитано как $\Delta R_h = (R_h^1 - R_h^0)/R_h^0 \times 100\%$, где R_h^1 - высота пика, измеренная на кривой $\rho(T)$ сразу после выдержки, и R_h^0 - высота пика, измеренная в двадцатом термоцикле (до выдержки). Зависимость ΔR_h от температуры выдержки показана на рисунке 4б. Видно, что высота пика удельного сопротивления не меняется, если температура выдержки меньше 200°C , и уменьшается, если выдержка происходит при температурах выше 200°C . Таким образом, данные об изменении высоты пика на кривой $\rho(T)$ косвенно подтверждают тот факт, что выдержка при температурах свыше 200°C понижает плотность дефектов и восстанавливает параметры мартенситного перехода.

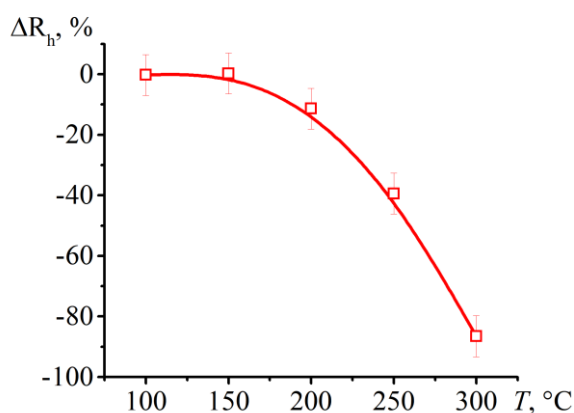


Рисунок 4. Изменение высоты пика на кривой зависимости $\rho(T)$, обусловленного $B2 \rightarrow R$ превращением, в зависимости от температуры выдержки длительностью 1 час.

Таким образом, результаты исследования показывают, что после термоциклирования выдержка образца при температурах, превышающих максимальную температуру в цикле, приводит к увеличению температур превращений, уменьшению абсолютного значения удельного сопротивления и

высоты пика на кривой $\rho(T)$. Если температуры выдержки была меньше максимальной температуры при предварительном термоциклировании, то никаких изменений свойств не наблюдали. Поскольку дефекты появляются в процессе предварительного термоциклирования в диапазоне температур от 200 до 0°C, то логично предположить, что они характеризуются стабильной конфигурацией и распределением, которая не меняется при нагреве до 200°C. В этом случае выдержка при температурах ниже 200°C не влияет на плотность дефектов и их распределение, и, следовательно, свойства сплава не меняются. Если температура выдержки выше 200°C, то дефекты нестабильны, их плотность уменьшается, о чем свидетельствует понижение общего уровня электросопротивления, кроме этого, их распределение меняется, что и вызывает частичное восстановление свойств сплава. Чем выше температура выдержки, тем интенсивнее процессы возврата и больше снижение плотности дефектов и более интенсивнее восстановление свойств сплава. Таким образом, результаты работы показали прямую связь между плотностью дефектов и температурами мартенситных переходов. Более того, установлено, что свойства сплава NiTi можно восстанавливать за счет выдержки при температурах выше максимальной температуры в цикле, что может быть применено в уже эксплуатируемых устройствах.

Процессы возврата в металлах являются термоактивируемыми и их интенсивность зависит от температуры выдержки. Чем меньше температура выдержки, тем ниже интенсивность процессов возврата, однако это не означает, что они полностью прекращаются. Выдержки в течение одного часа при низких температурах не приводят к восстановлению температур мартенситных превращений, однако возможно, что выдержки большой длительности могут оказывать влияние на распределение дефектов, а, значит, и на кинетику мартенситных превращений в сплаве NiTi.

Для того чтобы проверить данную гипотезу в работе провели исследование влияния выдержек при комнатной температуре на кинетику мартенситных

превращений в том же сплаве NiTi, в котором изучали выдержки при высоких температурах. Образцы подвергли термоциклированию в интервале температур от 140°C до 0°C со скоростью охлаждения/нагрева 7°C/мин. После 5-го, 10-го и 15-го термоциклов образцы выдерживали при комнатной температуре. Длительность выдержки составила 15 часов после 5-го и 15-го циклов, и 85 часов после 10-го термоцикла. Зависимости температур МП от номера термоцикла представлены на рисунке 5. Видно, что все температуры превращений уменьшаются при термоциклировании. Выдержка после 5-го цикла не оказала заметного влияния на изменение температур МП. Выдержки после 10-го и 15-го термоциклов, приводят к увеличению температур МП, измеренных в следующих за выдержкой термоциклах (выделены открытыми символами на рисунке 5), Последующее термоциклирование образцов после выдержки приводит к снижению температур превращения до “нормальных” значений (в течение 2-3 термоциклов), которые были бы в сплаве, если бы выдержки не проводили (показаны линией).

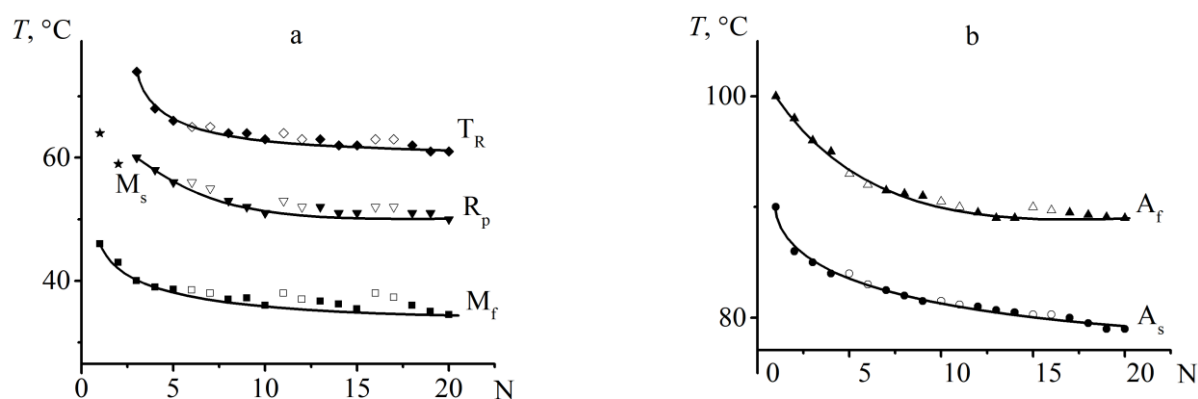


Рисунок 5. Зависимости температур прямого (а) и обратного (б) мартенситных превращений от числа термоциклов, полученные во время термоциклирования сплава NiTi.

Отклонения температур превращения T_R , M_f , A_s , измеренных сразу после выдержки, от нормальных значений температур мартенситного превращения (линии), приведены в таблице 1.

Таблица 1. Изменение температур превращения и удельного сопротивления во время выдержки при комнатной температуре сплава NiTi, подвергнутого термоциклированию в интервале $140 \pm 0^\circ\text{C}$. N - число термоциклов до выдержки; t - продолжительность выдержки.

N	t, часы	$\Delta T_R, ^\circ\text{C}$	$\Delta M_f, ^\circ\text{C}$	$\Delta \rho_{20}, \%$	$\Delta A_s, ^\circ\text{C}$	$\Delta A_f, ^\circ\text{C}$	$\Delta \rho_{120}, \%$
5	15	0	0	-0,12	0	-0.5	0
10	85	1,5	2,5	-0,34	0	0	-0,12
15	15	1,5	3	-0,41	0.5	1.5	-0,28

Видно, что изменение температур прямого превращения больше, чем обратного превращения. Установлено, что изменение температур превращения было максимальным во время выдержки после 15-го термоцикла, несмотря на то что выдержка после 10 термоцикла была в 5,5 раз больше по длительности, чем после 15 цикла. Таким образом, увеличение времени выдержки с 15 до 85 часов не влияет на изменение температур превращения, а важным оказывается исходная плотность дефектов перед выдержкой.

Для оценки изменения плотности дефектов при термоциклировании измеряли изменение удельного сопротивления при постоянных температурах 20°C (мартенсит) и 120°C (аустенит), зависимости сопротивления от номера цикла показаны на рисунке 6. Выдержка образца при комнатной температуре приводит к понижению электросопротивления в следующем за выдержкой цикле (открытые символы на рисунке 2). Уменьшение удельного сопротивления после выдержки приведены в таблице 1. Установлено, что чем больше число термоциклов предшествовало выдержке, тем сильнее снижается удельное сопротивление после выдержки. Так, изменение в $\Delta \rho_{20}$ составляет -0,34%, если выдержка при комнатной температуре происходит после десятого цикла, и -0,41%, если выдержка происходит после 15-го цикла несмотря на то, что после 10 цикла выдержка составила 85 часов, а после 15 термоцикла – только 15 часов. Таким образом, представленные данные, показывают, что выдержка при комнатной температуре сплава NiTi, который предварительно подвергся термоциклированию, приводит к увеличению температур мартенситных превращений и снижению удельного сопротивления, что хорошо согласуется с данными [97], где авторы наблюдали восстановление температур МП в сплаве

NiTi после выдержки при комнатной температуре в течение двух суток. Установлено, что важным является не длительность выдержки, а исходная плотность дефектов, возникших за предшествующей выдержке термоцикла. Чем выше плотность дефектов, тем более нестабильным оказывается состояние сплава и тем интенсивнее происходят процессы возврата при выдержке.

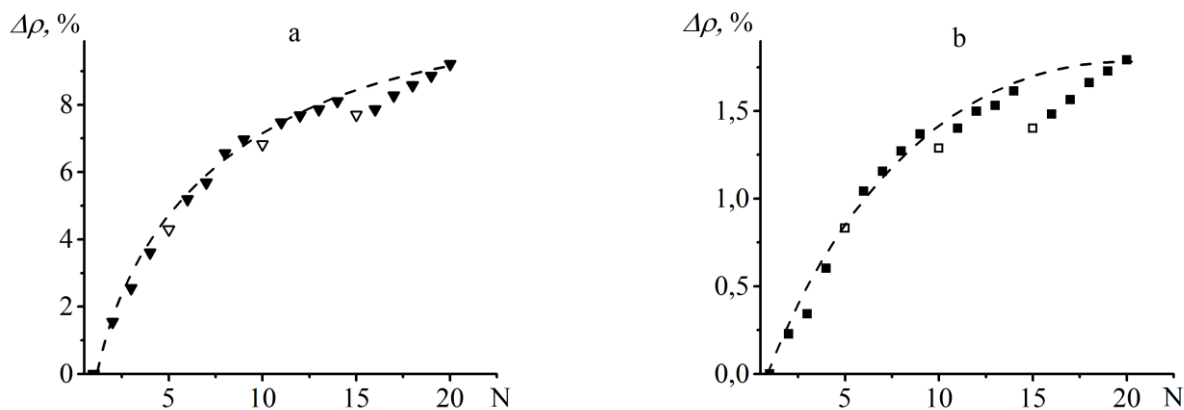


Рисунок 6. Зависимости изменения удельного сопротивления, измеренного при 20°C (а) и 120°C (б), от номера термоцикла, полученные при термоциклировании сплава NiTi.

Плотность дефектов может увеличить не только путем термоциклирования в диапазоне температур мартенситных превращений, но и активной деформацией в мартенситном состоянии. Более того, увеличение плотности дефектов при активной деформации больше, чем при термоциклировании, поэтому можно ожидать, что релаксация структуры во время выдержки после активной деформации сплава TiNi будет более интенсивной. Чтобы проверить данное предположение провели измерение удельного сопротивления при выдержке 20 часов в образцах сплава NiTi, предварительно продеформированных до 10, 20 и 30% при комнатной температуре (в мартенситном состоянии). Установлено, что даже в образце, подвергнутом деформации до 30 %, значение удельного сопротивления не изменилось и оставалось близким к значению сопротивления, измеренного сразу после деформации (Рисунок 7). Это указывает на то, что дефектная структура, сформированная в процессе активного деформирования и при термоциклировании – различная. Дефектная структура, сформированная при термоциклировании, нестабильная и она меняется при выдержках. Дефектная

структура, сформированная при активном растяжении, стабильна и не меняется при выдержках при низких температурах. Это различие может быть связано с тем, что при термоциклировании дислокации образуются в аустенитной фазе, поскольку ее дислокационный предел ниже, чем в мартенситной

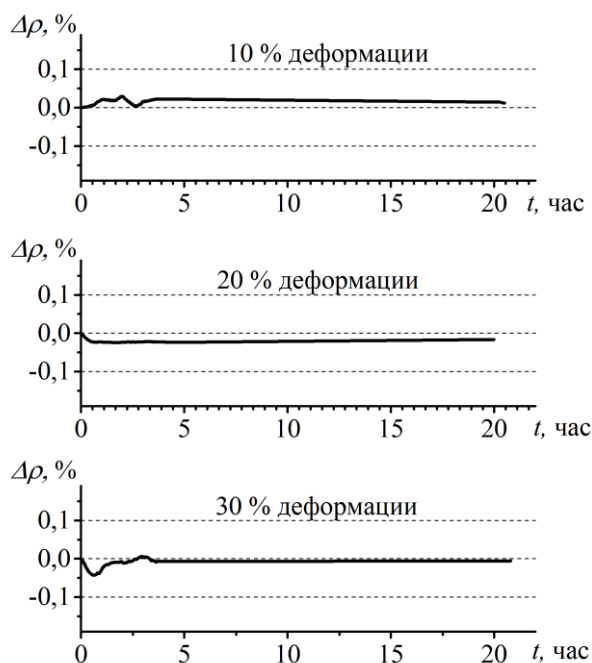


Рисунок 7. Изменение удельного электросопротивления в сплаве NiTi, во время выдержек в течение 20 часов при комнатной температуре после предварительного деформирования до 10, 20 или 30% в мартенситном состоянии.

фазе. Мартенситная фаза лишь наследует дислокационную структуру аустенита [48,98,99], поэтому в ней эти дислокации являются «неестественными». Это приводит к формированию высоких напряжений, релаксация которых при выдержке, например за счет расщепления дислокаций, и приводит к возврату свойств. В процессе активной деформации в мартенситном состоянии, дислокации возникают в мартенситной фазе, они стабильны, и их структура и плотность не меняется при выдержках при комнатной температуре.

Таким образом, результаты исследований влияния изотермических выдержек на кинетику мартенситных превращений в сплаве NiTi показали, что существует однозначная связь между плотностью дефектов и параметрами

мартенситных превращений (значения температур МП и стадийность МП). Увеличение плотности дефектов в результате теплосмен приводит к снижению температур МП и появлению объёмов материала, испытывающих В2→R превращение, а уменьшение плотности дефектов в процессе выдержек приводит к увеличению (восстановлению) температур МП и снижению доли материала, испытывающего В2→R превращение.

1.1.2. Влияние верхней температуры термоцикла на обратимое изменение кинетики мультистадийных превращений в эквиатомном сплаве NiTi

В разделе 1.1. было показано, что выдержка сплава NiTi, приводит к частичному восстановлению параметром мартенситных переходов. Установлено, что возврат свойств наблюдается даже при выдержке при комнатной температуре, при которой сплав находился в мартенситном состоянии. Таким образом, было показано, что процессы возврата имеют место, как низких, так и при высоких температурах. Это указывает на то, что процессы возврата имеют место не только при выдержке, но и при нагревании. В этом случае максимальная температура в цикле должна оказывать влияние на изменение свойств при термоциклировании. Для того, чтобы исследовать данный вопрос, в работе изучали влияние верхней температуры в цикле на параметры мартенситного перехода на образцах сплава NiTi, предварительно подвергнутых термоциклированию в одном и том же интервале.

Образцы сплава Ni₅₀Ti₅₀, отожжённые при температуре 500°C в течение 1 часа подвергли 30 термоциклам в интервале температур 120÷20°C в дифференциальном сканирующем калориметре (ДСК) Mettler Toledo 822e со скоростью охлаждения/нагрева 10°C/мин. Результаты ДСК показали, что в первом цикле сплав претерпевает B2 ↔ B19' превращение при охлаждении ($M_s = 64^\circ\text{C}$, $M_f = 56^\circ\text{C}$) и B19'→B2 превращение при нагреве ($A_s = 84^\circ\text{C}$, $A_f = 97^\circ\text{C}$). После 30 термоциклов наблюдается четырёх-стадийное мартенситное превращение при охлаждении и двухстадийное обратное превращение при нагреве (Рисунок 8). При охлаждении пика обозначили буквами А, В, С, D, а при нагревании - буквами Е и F. Для выяснения природы этих пиков были выполнены термоциклы в диапазоне неполных мартенситных превращений по методике, описанной в [47]. Установлено, что пик А обусловлен B2→R превращением, пик В - B2→B19'₁ превращением, пик С - B2→B19'₂ превращением, а пик D R→B19'₃ переходом. Таким образом, при охлаждении при высоких температурах часть сплава

переходит в R фазу (пик A). Оставшийся не превращенный аустенит переходит в B19' фазу при разных температурах (пики B и C). При еще более низкой температуре, R фаза переходит в B19' фазу (пик D). При нагреве пик E вызван превращением B19'→B2 в областях, в которых B19' фаза появилась при охлаждении напрямую из аустенита, а пик F - превращением B19'→B2 в областях, в которых B19' фаза появилась при охлаждении из R фазы. Такая мультистадийность превращения указывает на то, что термоциклирование приводит к неоднородному изменению плотности дефектов в объеме сплава, что является причиной неоднородного распределения локальных напряжений, которые и влияют на тип и температуры мартенситных переходов.

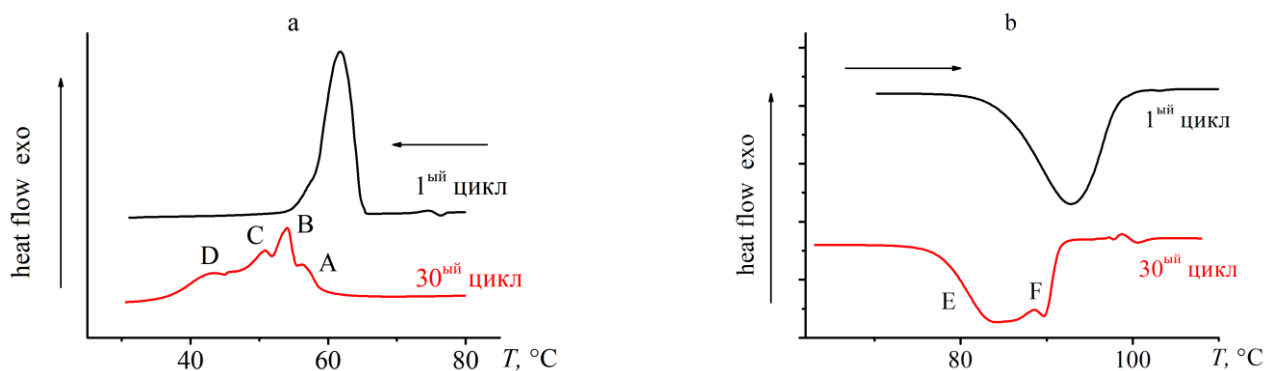


Рисунок 8. Кривые ДСК, полученные при охлаждении (а) и нагреве (б) в первом и тридцатом термоцикле в интервале температур $120 \div 20^\circ\text{C}$.

После 30 термоциклов образец термоциклировали в диапазоне температур $20^\circ\text{C} \div T_h$ (максимальная температура при нагреве), где температуру T_h варьировали от 100°C до 240°C . На Рисунок 9 представлены калориметрические кривые, полученные в циклах, в которых величина T_h была менее 240°C . Видно, что увеличение максимальной температуры в цикле не влияет на количество пиков ни при охлаждении, ни при нагреве. При этом наблюдали увеличение температур мартенситных переходов и перераспределение интенсивностей между калориметрическими пиками. На рисунке 9 видно, что увеличение T_h со 100°C до 240°C приводит к увеличению интенсивности пиков B, C и E.

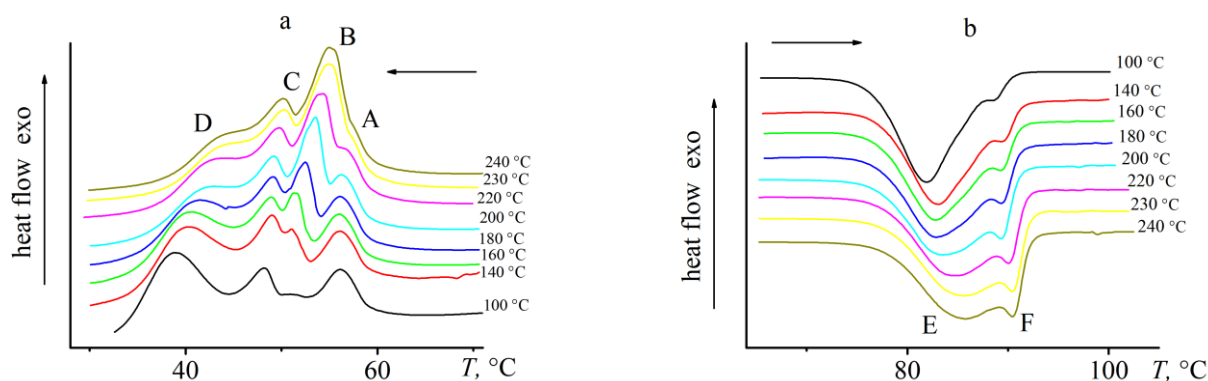


Рисунок 9. Эволюция калориметрических кривых, полученных во время охлаждения от разной начальной температурой (a) и последующего нагрева (b) образца NiTi, подвергнутого 30 термоциклам. Числа справа представляют собой значения температуры T_h .

Для того чтобы определить параметры каждого пика использовали ПО Origin Pro Peak Analyzer, которое позволяет, с помощью итерационного метода разделить вклад каждого пика, определить положение пиков, их полуширину и площадь. Эту процедуру применили для определения вклада каждого из пиков, аппроксимируя пики функцией Лоренца (Рисунок 10). Энтальпию пиков вычисляли как площадь под соответствующим пиком.

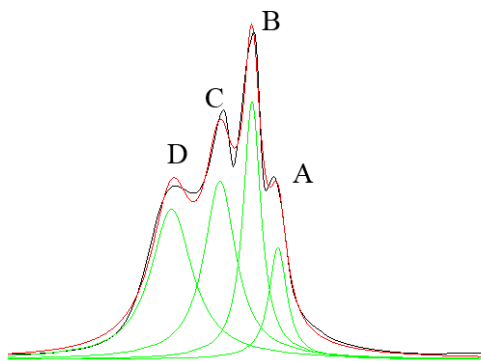


Рисунок 10. Пример разделения пиков с помощью ПО Origin Pro Peak Analyzer. Зелёные линии расчётные пики, красная огибающая линия равная сумме зелёных кривых, чёрная линия экспериментальная кривая.

На рисунке 11 а представлены зависимости энтальпии от температуры T_h для каждого из пиков, наблюдаемы при охлаждении. Видно, что при увеличении температуры T_h энтальпия пиков В и С увеличивалась, в то время как энтальпия пиков А и D уменьшалась. Поскольку значение энтальпии зависит от объемной

доли сплава, испытывающего фазовое превращение, то можно сделать вывод, что изменение температуры T_h приводит к перераспределению объемов материала, испытывающие различные фазовые превращения. Поскольку пики А и D обусловлены превращением в объёмах с высокими внутренними напряжениями, и их интенсивность уменьшалась, то это указывает на то, что доля таких областей уменьшилась, за счет уменьшения плотности дефектов. Это предположение подтверждается увеличением температур пиков при возрастании T_h , что связано с уменьшением плотности дефектов (Рисунок 11b).

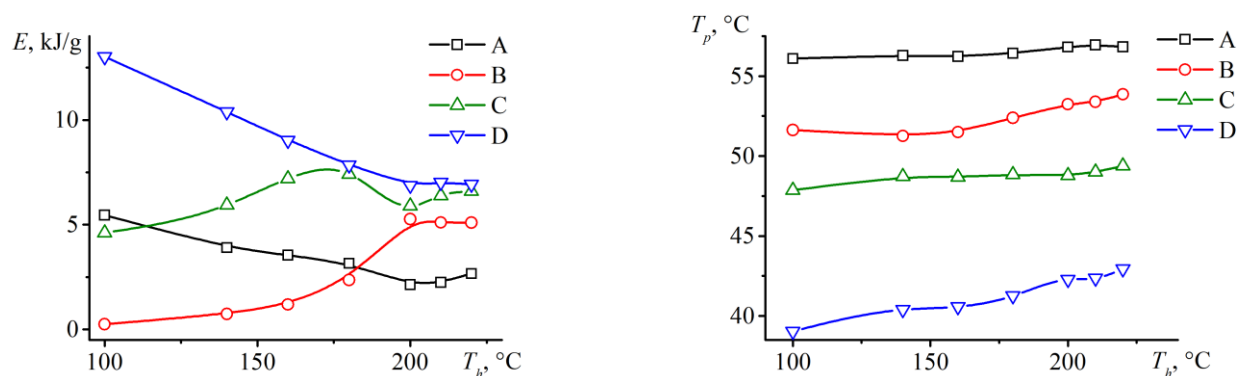


Рисунок 11. Зависимости энтальпии пиков А, В, С, D от температуры T_h (а) и зависимость температур пиков А, В, С, D от температуры T_h (b).

Если изменение кинетики мартенситных превращений, обнаруженное в данном исследовании, является результатом уменьшения плотности дефектов, то этот процесс должен быть необратимым. Однако, на рисунке 12 представлены данные ДСК, полученные при охлаждении в трёх последовательных термоциклах: в первом цикле образец охлаждали с 200°C до 20°C и нагревали до 200°C , затем образец снова охлаждали до 20°C . Во втором цикле охлаждение происходило от 100°C до 20°C , а нагрев - до 100°C , после чего образец снова охлаждали до 20°C . В третьем цикле образец охлаждали от 200°C до 20°C и нагревали до 200°C . Таким образом, первый и третий циклы имели одни и те же условия и были разделены циклом, где температура T_h была равна 100°C . На рисунке 12 видно, что обе кривые ДСК, полученные в первом и третьем циклах, идентичны, несмотря на то, что между этими циклами образец подвергался термоциклу с

температурой T_h , равной 100°C . Таким образом, обнаружено, что изменение кинетики мартенситных превращений при изменении температуры T_h обратимо. Можно предположить, что плотность дефектов уменьшается при нагреве до 200°C и увеличивалась при охлаждении через интервал прямого превращения. Нагрев до температуры 100°C не приводил к снижению плотности дислокаций, поэтому при охлаждении от данной температуры наблюдали значительные изменения кинетики мартенситных превращений. Последующий нагрев до 200°C привёл к аннигиляции дефектов, сформировавшихся в предыдущем цикле с T_h равной 100°C , поэтому при охлаждении наблюдали такие же пики, что и при первом охлаждении от 200°C .

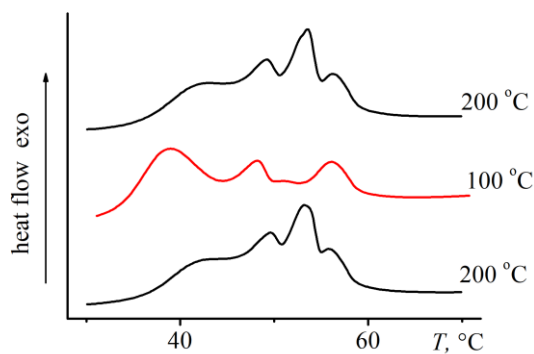


Рисунок 12. ДСК кривые, полученные в трёх последовательных термоциклах с различными значениями T_h

Таким образом, нагрев до более высоких температур приводит к аннигиляции дислокационных структур с высокой плотностью, сформировавшихся во время предварительного термоциклирования. При последующем охлаждении это приводит к уменьшению объёма материала, испытывающего $B2 \rightarrow R \rightarrow B19'$ превращения, поэтому наблюдается перераспределение высвобождаемого тепла между четырьмя калориметрическими пиками. При этом изменение кинетики МП было повторяемым и определялось только значением T_h . То есть одного цикла охлаждения было достаточно для увеличения плотности дефектов до прежнего уровня (Рисунок 12). Следовательно, при работе устройств, например датчиков,

на основе СЭПФ NiTi кратковременные нагревы выше обычной температуры эксплуатации могут приводить к значительному изменению условий их работы, что обязательно необходимо учитывать при их проектировании.

1.1.3. Взаимосвязь между изменениями плотности дефектов и параметров мартенситных превращений в сплавах NiTi при термоциклировании

В пункте 1.1.1 показано, что существует однозначная связь между изменением плотности дефектов и температурами мартенситных переходов. Вместе с тем закономерности этой связи не установлены. Это связано со сложностью оценки изменения плотности дефектов при термоциклировании. Оценить плотность дефектов можно по уширению пиков на рентгенограммах или напрямую на изображениях, полученных в колонне просвечивающего электронного микроскопа. Однако оба этих метода неприменимы для сплава NiTi с эквиадомным составом, который при комнатной температуре находится в мартенситной фазе. В19' мартенсит даёт на рентгенограммах множество рефлексов в узком интервале углов, что приводит к перекрытию пиков и затрудняет измерение физического уширения пиков [3]. Наблюдение дислокаций в мартенситной фазе при помощи трансмиссионной электронной микроскопии также затруднено из-за сложного контраста, который даёт мартенситная фаза [80]. Pelton и др. в [48] оценивали изменение плотности дефектов в процессе термоциклирования в сплаве Ti-50.5Ni, который при комнатной температуре находится в аустенитной фазе, что значительно упрощает оценку изменения плотности дефектов. Показано, что плотность дефектов в сплаве Ti-50.5Ni во время первого термоцикла возросла с 10^{12} до 10^{13} м⁻², и в течение следующих ста термоциклов выросла до 5×10^{14} м⁻². Вместе с тем эти данные нельзя использовать для оценки изменения плотности дефектов в эквиадомном сплаве NiTi, поскольку, как было показано в многочисленных работах [33,37,41,100], изменение свойств при термоциклировании зависит от состава сплава. Можно было бы получить рентгенограммы или изображения в просвечивающем электронном микроскопе при повышенных температурах, при которых эквиадомный сплав NiTi находится в аустенитной фазе. Для этого образцы нагревают до температуры съёмки и выдерживают при этой температуре около часа, пока идет съёмка рентгенограммы. Однако, как показано в предыдущих разделах при нагреве и

выдержках происходит перестройка дефектной структуры, поэтому плотность дефектов будет меняться в процессе измерения.

Данную проблему можно решить, если оценивать изменение плотности дефектов по изменению удельного электросопротивления. Согласно правилу Маттисена, удельное сопротивление сплава равно сумме сопротивлений, вызванных различными источниками, включая фононы, дислокации, точечные дефекты, границы и др. [101]. На данный момент не существует данных относительно изменения доли границ и концентрации точечных дефектов при термоциклировании СПФ, поэтому можно утверждать, что основное изменение удельного сопротивления, наблюдаемое в процессе термоциклирования, связано с увеличением плотности дислокаций [37,48]. Удельное сопротивление, вызванное увеличением плотности дислокации, можно оценить как $\rho_d = \rho^* \cdot \Delta D$, где ΔD - изменение плотности дислокаций, а ρ^* - константа [102]. Таким образом, изменение удельного сопротивления, измеренное при постоянной температуре в каждом цикле, можно рассматривать как меру плотности дислокаций и использовать для определения связи между уменьшением температур превращения и увеличением плотности дислокаций в процессе термоциклирования эквиатомного сплава NiTi. Такие исследования были проведены в настоящей работе. Проволочные образцы из сплава Ni₅₀Ti₅₀ с диаметром 0,5 мм и длиной 140 мм, подвергли закалке в воду при температуре 700°C (15 мин) и отжигали при температуре 500°C в течение 1 часа. После отжига в сплаве наблюдали мартенситные превращения из кубической фазы B2 в моноклинную фазу B19' при охлаждении и B19'→B2 при нагреве.

Термоциклирование проводили в двух разных температурных интервалах от 140°C до 0°C и от 200°C до 0°C, поскольку верхняя температура в цикле может оказывать влияние на изменение параметров мартенситных переходов и плотности дефектов при термоциклировании. Образцы подвергли 20 термоциклам в выбранных интервалах температур (скорость изменения температуры 7°C/мин) в термокамере Shimadzu, обеспечивающей охлаждение и нагревание с заданной

скоростью. Во время термоциклов измеряли сопротивление образцов четырёхзондовым методом, температуру измеряли в середине образца с помощью термопары.

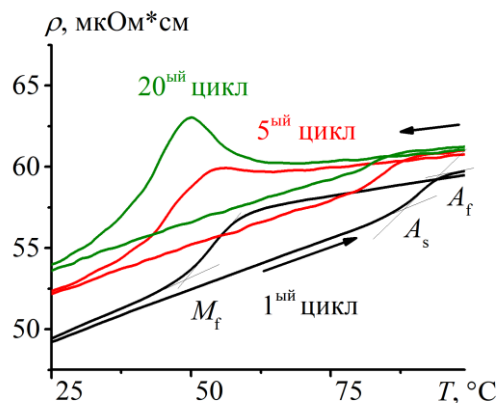


Рисунок 13. Зависимости удельного сопротивления от температуры, полученные в первом, пятом и двадцатом цикле в процессе термоциклирования сплава NiTi в интервале температур от 200°C до 0°C.

На рисунке 13 представлены зависимости удельного сопротивления от температуры, полученные в первом, пятом и двадцатом термоциклах в интервале температур от 200°C до 0°C. На кривых $\rho(T)$ видны аномалии, связанные с мартенситными превращениями. С увеличением числа термоциклов эти аномалии смещались в область более низких температур, а сама кривая $\rho(T)$ смещалась вверх в сторону более высоких значений удельного сопротивления. В первом термоцикле сплав претерпевал превращения $B2 \leftrightarrow B19'$. После пятого термоцикла последовательность превращений при охлаждении изменилась с $B2 \rightarrow B19'$ на $B2 \rightarrow R \rightarrow B19'$. По кривым $\rho(T)$, полученным в процессе термоциклирования, измеряли температуры M_f , A_s и A_f , как показано на рисунке 1, температура M_s исключена из рассмотрения в виду изменения стадийности превращения в процессе термоциклирования. Для оценки изменения плотности дефектов анализировали в каждом цикле величину удельного сопротивления при температуре 120°C, при которой образцы находились в аустенитном состоянии [103].

На рисунке 14 представлены зависимости температур M_f , A_s и A_f от номера термоцикла. Видно, что вне зависимости от значения верхней температуры термоциклирования, в процессе термоциклирования температуры превращения снижались (рисунок 14 a,b), а удельное сопротивление увеличивалось (рисунок 14 c). Сравнение данных, полученных при термоциклировании в различных температурных интервалах, показывает, что изменения температур превращения и удельного сопротивления при термоциклировании в пределах температур от 200°C до 0°C меньше, чем в интервале от 140°C до 0°C, что хорошо согласуется с результатами, представленными в работе [104].

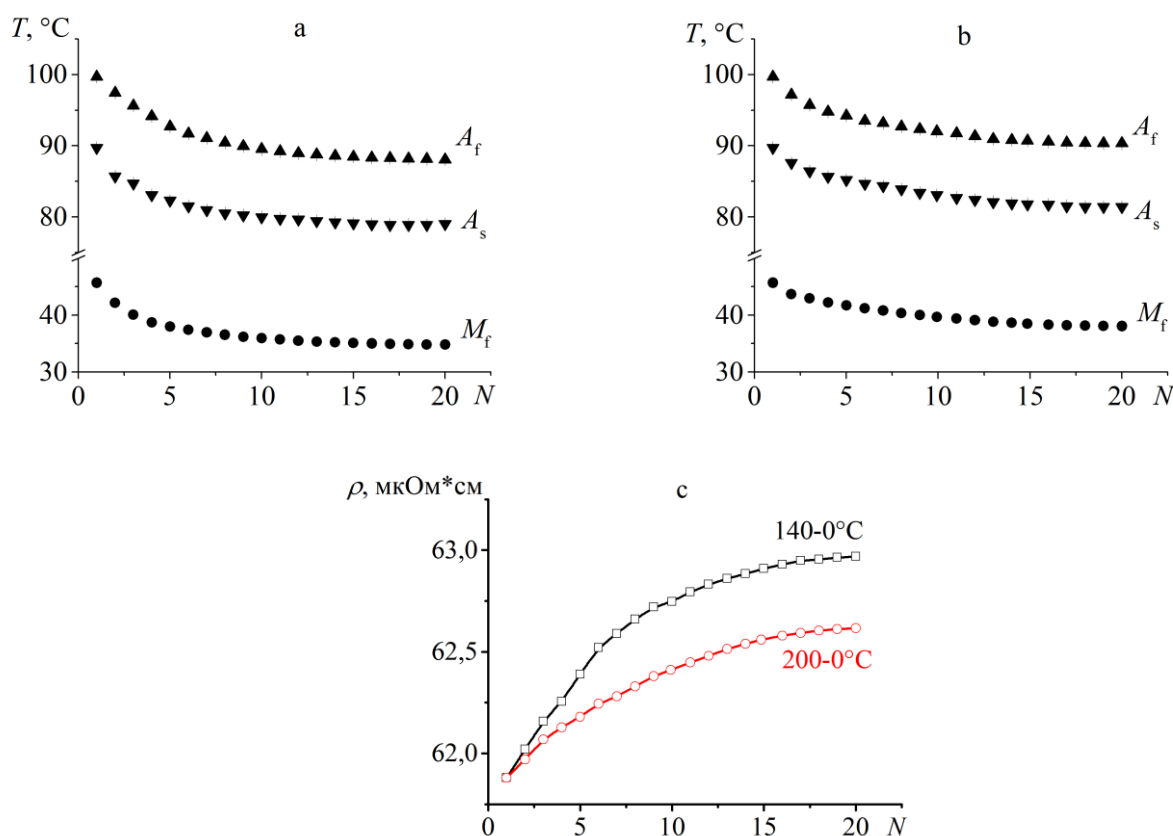


Рисунок 14. Изменение температур превращений (a, b) и удельного сопротивления (c) при термоциклировании в температурных интервалах от 140°C до 0°C (a) и от 200°C до 0°C (b).

Удельное электросопротивление материала зависит от его состава, микроструктуры и концентрации дефектов, таких как дислокации, вакансии, примеси и другие. Если плотность дефектов в сплаве изменяется, например, из-за термической обработки или других процессов, это может привести к изменению удельного электросопротивления. Таким образом, анализ изменений удельного

электросопротивления может дать представление о состоянии дефектной структуры материала. Поэтому используя данные, представленные на рисунке 14, получили зависимости температур превращения от удельного сопротивления, представленных на рисунке 15. Видно, что зависимости температур превращения от удельного сопротивления не являются линейными. Это указывает на то, что температуры мартенситных переходов нелинейно зависят от изменения плотности дефектов при термоциклировании.

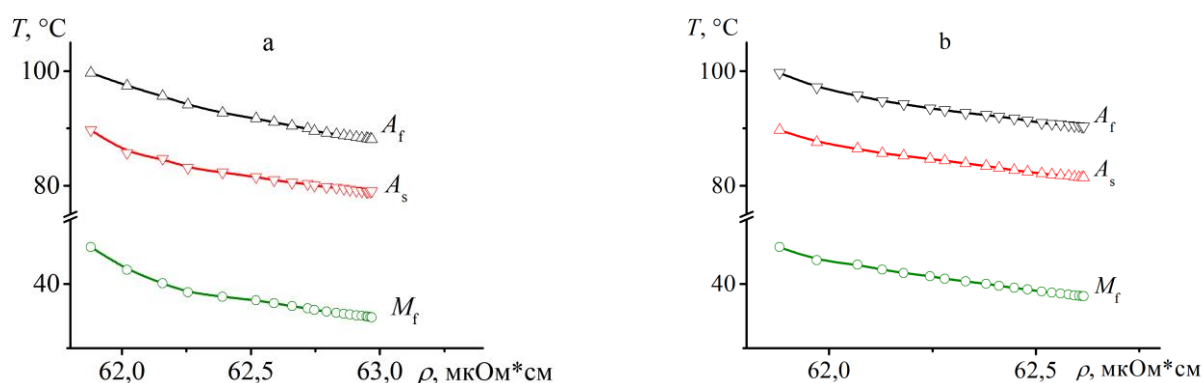


Рисунок 15. Зависимости температур превращения от удельного сопротивления, полученные при термоциклировании в температурных интервалах 140°C до 0°C (a) и от 200°C до 0°C (b).

Изменение удельного сопротивления, вызванное ростом плотности дислокаций, может быть найдено с использованием следующего выражения:

$$\rho_d = \rho_N - \rho_0 \quad (1.1)$$

где ρ_N - удельное сопротивление, измеренное в N-ом термоцикле, а ρ_0 - удельное сопротивление, измеренное в сплаве после термообработки до термоциклирования [101]. В то же время, $\rho_d = \rho^* \cdot \Delta D$ [102], следовательно, для оценки плотности дефектов необходимо найти коэффициент ρ^* как отношение ρ_d к изменению плотности дислокаций D . Таким образом, ρ^* может быть определено как:

$$\rho^* = \frac{\rho_1 - \rho_0}{D_1 - D_0} \quad (1.2)$$

где ρ_0 и D_0 - удельное сопротивление и плотность дислокаций, измеренные в образце перед термоциклированием, а ρ_1 и D_1 - удельное сопротивление и плотность дислокаций, измеренные после первого термоцикла, соответственно. Для демонстрации того, как этот анализ может быть использован для оценки линейных коэффициентов между температурами превращения и плотностью дислокаций, были использованы данные Pelton и др. [48]. Согласно [48], плотность дислокаций в нетермоциклированном сплаве NiTi равна $D_0 = 10^8 \text{ см}^{-2}$, и она увеличивается до $D_1 = 10^9 \text{ см}^{-2}$ в течение первого цикла. Таким образом, значение $D_1 - D_0$ равно $9 \cdot 10^8 \text{ см}^{-2}$. На рисунке 14с видно, что $\rho_1 - \rho_0$ равно $0.14 \text{ мк}\Omega \cdot \text{см}$. Таким образом, значение ρ^* равно $1.55 \cdot 10^{-6} \text{ мк}\Omega \cdot \text{см}^3$. В этом случае плотность дислокаций в каждом термоцикле может быть оценена как:

$$D = D_0 + \Delta D = D_0 + \frac{\rho_d}{\rho^*} = D_0 + \frac{\rho_N - \rho_0}{1.55 \cdot 10^{-6}} \quad (1.3)$$

На рисунке 16 показано, как менялась плотность дислокаций при увеличении числа термоциклов в температурных интервалах 140°C до 0°C и от 200°C до 0°C . Видно, что увеличение плотности дислокаций в процессе термоциклирования в температурном интервале от 200°C до 0°C меньше, чем в интервале от 140°C до 0°C , что подтверждает предположение, выдвинутое Вангом и др. [104], о том, что увеличение верхней температуры термоцикла приводит к уменьшению изменения плотности дислокаций из-за процессов возврата.

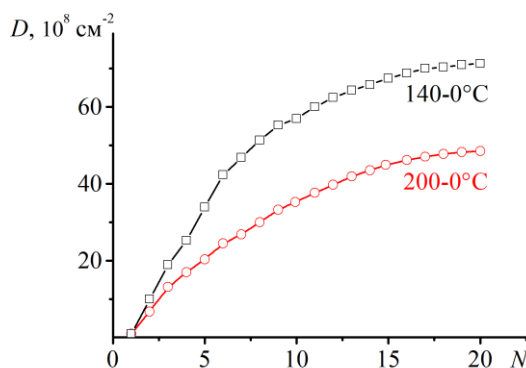


Рисунок 16 Зависимости плотности дислокаций от номера термоцикла, полученные с помощью уравнения (3).

С использованием данных, представленных на рисунке 15, и данных об изменении плотности дислокаций, приведенных на рисунке 16, были получены зависимости изменения температур превращения (ΔA_s , ΔA_f , ΔM_f) от плотности дислокаций, которые представлены на рисунке 17. Видно, что вне зависимости от температурного интервала термоциклирования, на зависимости температур переходов от плотности дефектов можно выделить два участка – нелинейный при термоциклировании до 5 цикла и линейный - при термоциклировании начиная с пятого цикла. На линейном участке был посчитан коэффициент пропорциональности A^* , который равен $-0.09 \pm 0.002 \cdot 10^{-8} \text{ } ^\circ\text{C} \cdot \text{см}^2$ для кривых $\Delta M_f(D)$ и $\Delta A_s(D)$, и $-0.125 \pm 0.002 \cdot 10^{-8} \text{ } ^\circ\text{C} \cdot \text{см}^2$ для кривой $\Delta A_f(D)$ при термоциклировании в интервале от 140 до 0°C (Рисунок 17а) и $-0.130 \pm 0.002 \cdot 10^{-8} \text{ } ^\circ\text{C} \cdot \text{см}^2$ для кривой $\Delta M_f(D)$, $-0.140 \pm 0.002 \cdot 10^{-8} \text{ } ^\circ\text{C} \cdot \text{см}^2$ для кривой $\Delta A_s(D)$ и $-0.143 \pm 0.002 \cdot 10^{-8} \text{ } ^\circ\text{C} \cdot \text{см}^2$ для кривой $\Delta A_f(D)$ при термоциклировании в интервале от 200°C до 0°C (Рисунок 17б). Полученные данные являются неожиданными, поскольку показывают, что скорость изменения температур переходов с ростом плотности дефектов при термоциклировании в интервале $200 \div 0^\circ\text{C}$ больше, чем в интервале $140 \div 0^\circ\text{C}$, несмотря на то, что изменение плотности дефектов в первом интервале меньше, чем во втором (Рисунок 17). Это указывает на то, что температуры мартенситного перехода определяются не только плотностью дефектов. В противном случае, скорость изменения температур переходов с ростом плотности дефектов была бы одинаковой.

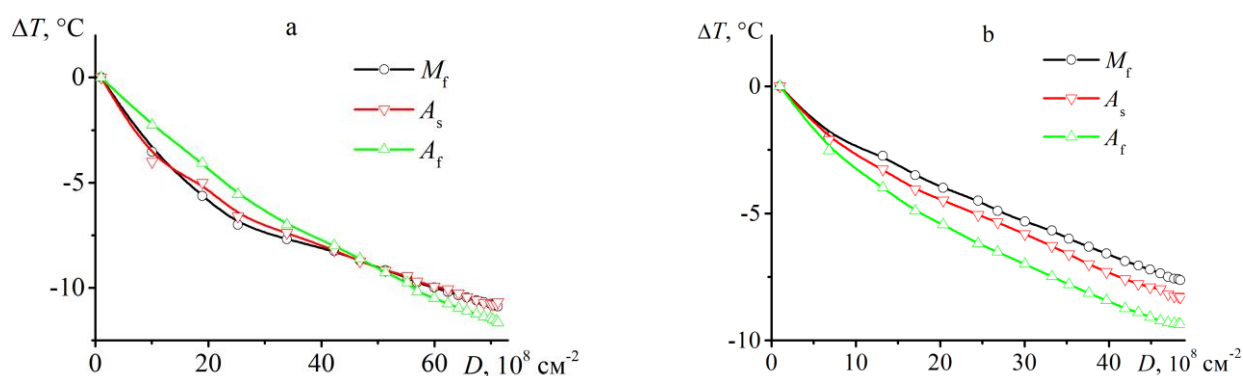


Рисунок 17 Зависимости прироста температур превращения от плотности дислокаций, полученные в процессе термоциклирования в температурных

интервалах 140°C до 0°C (а) и от 200°C до 0°C (б).

Связь между плотностью дислокаций и температурами мартенситного превращения может быть определена с использованием уравнения термодинамического равновесия. В первом цикле прямое мартенситное превращение при охлаждении происходит, когда $\Delta G_{ch} = E_d + E_{el}^{A \rightarrow M}$, где ΔG_{ch} разница в химической свободной энергии аустенитной и мартенситной фаз, E_d диссипативная энергия, определяющая гистерезис превращения, а $E_{el}^{A \rightarrow M}$ упругая энергия, обусловленная тем, что растущие кристаллы мартенсита создают упругие поля напряжений, которые должны быть преодолены для продвижения мартенситной границы. Эта энергия определяет интервал температур мартенситного превращения. Сумму $E_d + E_{el}^{A \rightarrow M}$ называют нехимической энергией Гиббса [46,105]. Согласно МакКормику и Лью [46], увеличение плотности дефектов при термоциклировании приводит к дополнительному вкладу в упругую энергию, который следует включить в уравнение термодинамического равновесия. Таким образом, во втором цикле прямое мартенситное превращение при охлаждении происходит, когда $\Delta G_{ch} = E_d + E_{el}^{A \rightarrow M} + E_{el}^d$, где E_{el}^d - упругая энергия дефектов [46,105,106]. Сравнение уравнений термодинамического равновесия, сформулированного для первого и второго циклов, показывает, что если увеличение плотности дефектов вносит вклад в термодинамическое равновесие, то значение ΔG_{ch} во втором цикле, должно быть больше, чем значение ΔG_{ch} в первом цикле. Большее значение ΔG_{ch} может быть достигнуто дополнительным переохлаждением образца, таким образом, мартенситное превращение происходит во втором цикле при более низких температурах, чем в первом цикле. МакКормик и Лью [46] показали, что изменение температур превращения, вызванное увеличением упругой энергии дефектов, равно:

$$\Delta T = - \frac{|E_{el}^d|}{|\Delta S|} \quad (1.4)$$

где ΔT – изменение температур МП, а ΔS изменение энтропии превращения. Следовательно, уменьшение температур превращения пропорционально увеличению упругой энергии дефектов.

Поскольку считают, что основное изменение плотности дефектов связано с изменением плотности дислокаций, то рассмотрим энергию отдельной дислокации, которую можно найти как сумму энергий упругой деформации и ядра дислокации. В [107], показано, что энергия ядра дислокации не превышает 10 % от её общей энергии, следовательно, этим слагаемым можно пренебречь. Таким образом, упругая энергия дислокации может быть оценена, как указано в [107]:

$$E_{el}^d = \frac{G \cdot b^2 \cdot L}{4\pi \cdot K} \cdot \ln \frac{R}{r_0} \quad (1.5)$$

где G - модуль сдвига, L - длина дислокации, b - вектор Бюргера, K - константа, равная 1 для дислокаций краевого типа и $(1-\nu)$ для винтовых дислокаций (ν - коэффициент Пуассона), r_0 - радиус ядра дислокации, а R - радиус отсечения. Для оценки упругой энергии, создаваемой дислокациями в металлах и сплавах, используется следующее выражение:

$$E_{el}^d \approx \frac{G \cdot b^2 \cdot L}{2} \quad (1.6)$$

Если взаимодействие между дислокациями не учитывается, то общая энергия, создаваемая всеми дислокациями, согласно [108], может быть оценена как:

$$E_{el}^d \approx \frac{G \cdot b^2 \cdot \sum L}{2} \quad (1.7)$$

где $\sum L$ - общая длина дислокаций, которая может быть выражена как $\sum L = D \cdot V$, где D - плотность дислокаций, а V - объем. Таким образом, выражение для упругой энергии, создаваемой дислокациями, может быть записано как:

$$E_{el}^d \approx \frac{G \cdot b^2 \cdot D \cdot V}{2} \quad (1.8)$$

Поскольку G , b , V - постоянные, упругая энергия может быть оценена как:

$$E_{el}^d \approx A \cdot D \quad (1.9)$$

где $A = \frac{G \cdot b^2 \cdot V}{2}$. С использованием уравнения (4) можно оценить изменение температур превращения следующим образом:

$$\Delta T \approx -\frac{A \cdot D}{\Delta S}$$

и поскольку ΔS – также константа, то это выражение можно записать как:

$$\Delta T \approx -A^* \cdot D, \quad (1.10)$$

$$\text{где } A^* = \frac{G \cdot b^2 \cdot V}{2 \cdot \Delta S}.$$

Согласно представленному выше термодинамическому подходу, подробно описанном в [46,105,106], увеличение плотности дислокаций должно привести к уменьшению всех температур превращения одинаковым образом. Однако это противоречит данным, представленным на рисунке 17. Различие в линейных коэффициентах A^* для разных температур превращений может быть вызвано изменением модуля сдвига и вектора Бюргерса дислокаций в процессе мартенситного превращения [3]. Таким образом, анализируя уравнения термодинамического равновесия, предложенные для различных температур превращения, необходимо учитывать, что упругая энергия дислокаций различна для мартенситного и аустенитного состояний, и зависит от соотношения между объемной долей мартенситной и аустенитной фазы.

Уменьшение температур превращения должно линейно зависеть от плотности дислокаций, и это наблюдается экспериментально, начиная с пятого цикла. В течение первых циклов уменьшение температур превращения зависит от плотности дислокаций нелинейным образом, это свидетельствует о наличие другого (или других) фактора(ов), влияющего на температуры превращения помимо плотности дислокаций. Так можно предположить, что структура (распределение) дефектов может дополнительно влиять на температуры превращения. Например, в [47,48,54] показано, что термоциклирование эквивалентного сплава NiTi привело к изменению стадийности мартенситных превращений из-за неоднородного распределения дефектов в объеме сплава. Возможно, сложная дислокационная структура может быть ответственной не

только за проявление многостадийных мартенситных превращений, но и за дополнительное смещение температур превращения. Таким образом, результаты исследования показали, что изменение плотности дислокаций не является единственной причиной уменьшения температур превращения при термоциклировании эквИАтомного сплава NiTi.

1.1.4. Прямые наблюдения движения межфазных и межмартенситных границ при многократных теплосменах в сплаве NiTi

В предыдущем пункте показано, что зависимость между изменениями температур мартенситных превращений и плотности дислокаций при термоциклировании СЭПФ NiTi нелинейная. Можно предположить, что на начальных этапах термоциклирования на температуры переходов влияют дополнительные факторы. Для того, чтобы свойства сплава NiTi при термоциклировании оставались стабильными, необходимо, чтобы в каждом цикле при обратном мартенситном превращении движение межфазных границ осуществлялось по траектории обратной к их движению при предшествующем прямом переходе, поскольку только в этом случае будет обеспечена полная обратимость структуры после цикла охлаждения - нагрев.

В настоящее время полагают, что при охлаждении мартенситные кристаллы гетерогенно зарождаются в аустенитной фазе и растут до тех пор, пока не столкнутся с другими кристаллами. Особенностью термоупругих мартенситных переходов является то, что при нагревании обратное превращение из мартенсита в аустенит происходит за счет обратного движения межфазных границ [3,109]. Именно это обеспечивает возвращение атомов в свои начальные позиции, и восстанавливается структура аустенита [3,98,109]. Это предположение подтвердили прямыми наблюдениями движения межфазных границ при термоциклировании сплава CuAlNi в оптическом микроскопе [1]. Таким образом, мартенситный кристалл, который первым появился при охлаждении, исчезает последним при нагреве, и наоборот, кристалл, который образовался последним при охлаждении, исчезает первым при нагреве [1,110,111]. Показано, что последовательности образования мартенсита при охлаждении и их исчезновения при нагреве повторяются при многократном термоциклировании через температурный интервал превращения, т.е. при мартенситных переходах наблюдается так называемая «микроструктурная» память. Вместе с тем, «обратимые» процессы на микроуровне могут быть «необратимыми» на

наноуровне. Кроме этого, изменение плотности дислокации при термоциклировании может влиять на движение межфазных границ, как при охлаждении, так и при нагревании. А это, в свою очередь, может нарушить восстановление структуры при обратном переходе, и тем самым приводить к изменению свойств в следующем цикле.

Для того чтобы установить, как дислокационная структура влияет на образование мартенситных кристаллов при охлаждении и их исчезновения при нагреве, в рамках диссертационной работы провели прямые (*in situ*) исследования движения межфазных границ при охлаждении и нагревании в колонне просвечивающего электронного микроскопа (ПЭМ). Фольги сплава $\text{Ni}_{50,2}\text{Ti}_{49,8}$ были приготовлены стандартным способом с использованием электрохимического травления в растворе 10% HClO_4 +этанол при температуре -25°C и токе 12 мА. Подготовленная фольга была установлена в двухосевой аналитический держатель (Gatan 652) просвечивающего электронного микроскопа "Libra 200-FE". Образец охлаждали и нагревали через температурный интервалы прямого и обратного мартенситных превращений и получали изображения структуры сплава при различных температурах в светлом поле в режиме сканирующей просвечивающей электронной микроскопии (BF STEM-режим). Для проведения исследований использовали оборудование ресурсного центра «Нанотехнологии» научного парка СПбГУ.

На рисунке 18 а представлено STEM-изображение центра зерна размером около 5 мкм, полученное при температуре 100°C , при которой сплав находится в аустенитном состоянии. Видно, что в образце уже присутствуют дислокаций, образовавшиеся в процессе получения образца и предварительного цикла (охлаждение во время подготовки фольги и нагревание в ТЕМ до 100°C). Темный овальный контраст в нижней части изображения представляет собой частицу Ti_2Ni (по данным EDX-анализа). При первом охлаждении две больших пластины мартенсита одновременно образовались при температуре 56°C в левом нижнем и правом верхнем углах (рисунок 18 б). При охлаждении до 52°C обе мартенситных области расширились, при чём в верхней части зерна мартенситная область

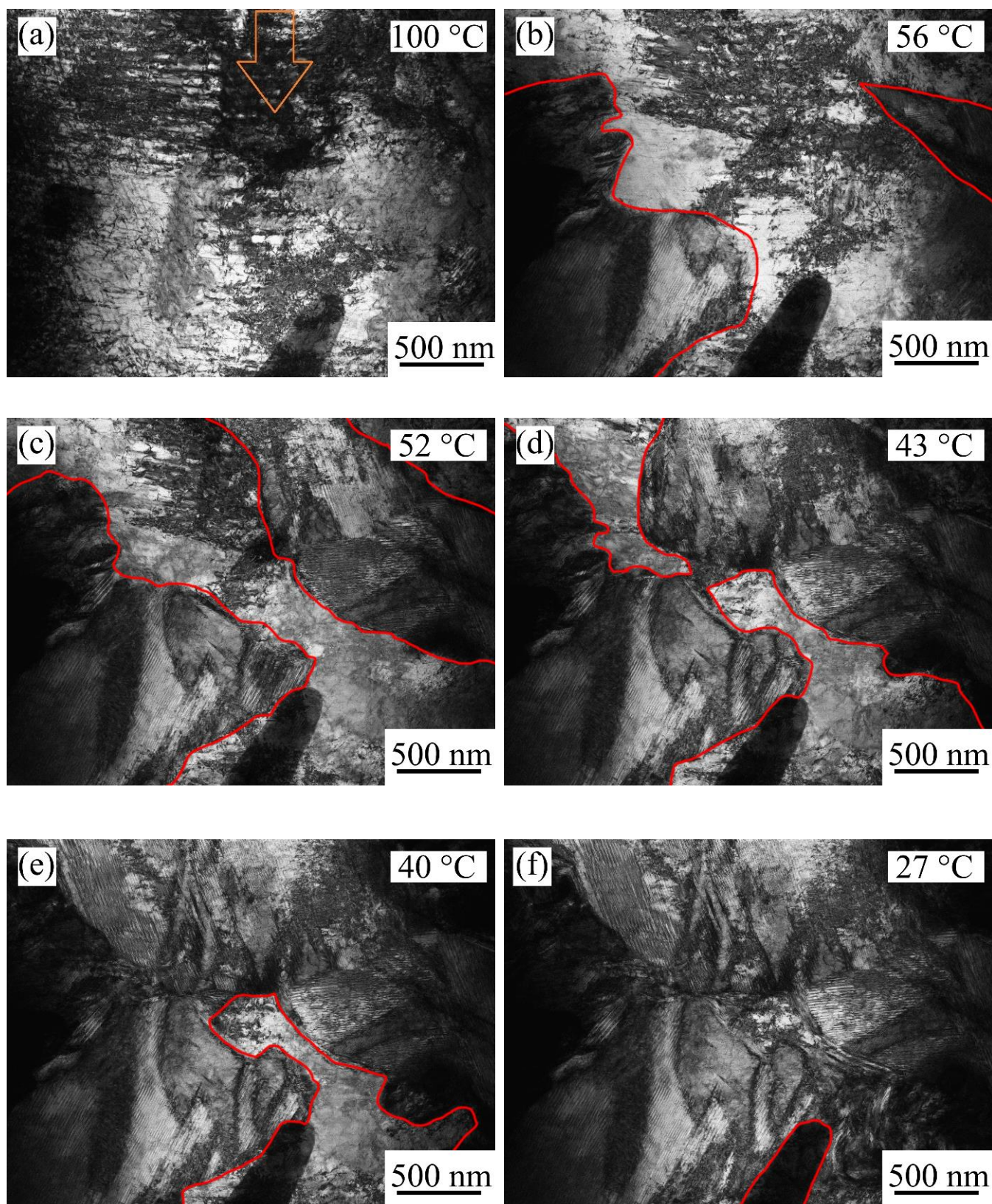


Рисунок 18. Изображения, полученные в режиме BF STEM, образца сплава NiTi во время охлаждения при температурах 100 °C (a), 56 °C (b), 52 °C (c), 45 °C (d), 40 °C (e) и 27 °C (f). Красные линии повторяют границы между аустенитной и мартенситной фазами.

увеличилась сильнее, чем в нижней (рисунок 18 с). Это вызвано тем, что частица Ti_2Ni создает вокруг себя поле напряжений, которое препятствует движения межфазной границы нижней пластины, которая представляет собой одну мартенситную пластину, состоящую из двух вариантов. В правой части мартенситная область содержит несколько пластин с различными ориентациями двойников (рисунок 18 с-d). При дальнейшем охлаждении до $40^{\circ}C$ большая пластина мартенсита в левой области не меняется в размерах, а в правой верхней области пластины мартенсита продолжают расти, пока не соприкасаются с левой пластиной (рисунок 18 е). При дальнейшем охлаждении до $27^{\circ}C$ превращение завершается в центральной и правой нижней области (с правой стороны от частицы Ti_2Ni) (рисунок 18 f).

При последующем нагреве обратное превращение начинается при $72^{\circ}C$ одновременно в верхней, нижней и средней областях зерна (рисунок 19 а). Область в нижней части зерна превратилась в мартенсит последней при охлаждении, следовательно, согласно существующим представлениям в этой области мартенсит должен был исчезнуть первым при нагреве. Однако, мартенсит также исчез и в верхней и центральной частях, в которых он образовался не на последней стадии перехода при охлаждении. Это означает, что при нагревании границы не двигаются в точности назад в той же последовательности, как двигались при охлаждении (см. рисунок 18 с-е). При дальнейшем нагреве границы продолжают двигаться в верхней и нижней частях зерна (рисунок 19 b). В центральной части зерна появляется две новых области аустенита (рисунок 19 b, с), которые объединяются друг с другом, а затем и с областями в верхней и нижней частях зерна (рисунок 19 d). Нагрев до $89^{\circ}C$ приводит к полному исчезновению пластин мартенсита в правой области, в то время как в левой части сохраняется значительная область мартенсита (рисунок 19 е), которая превращается в аустенит при нагреве до $100^{\circ}C$ (рисунок 19 f). Таким образом результаты исследования показывают, что последовательность исчезновения

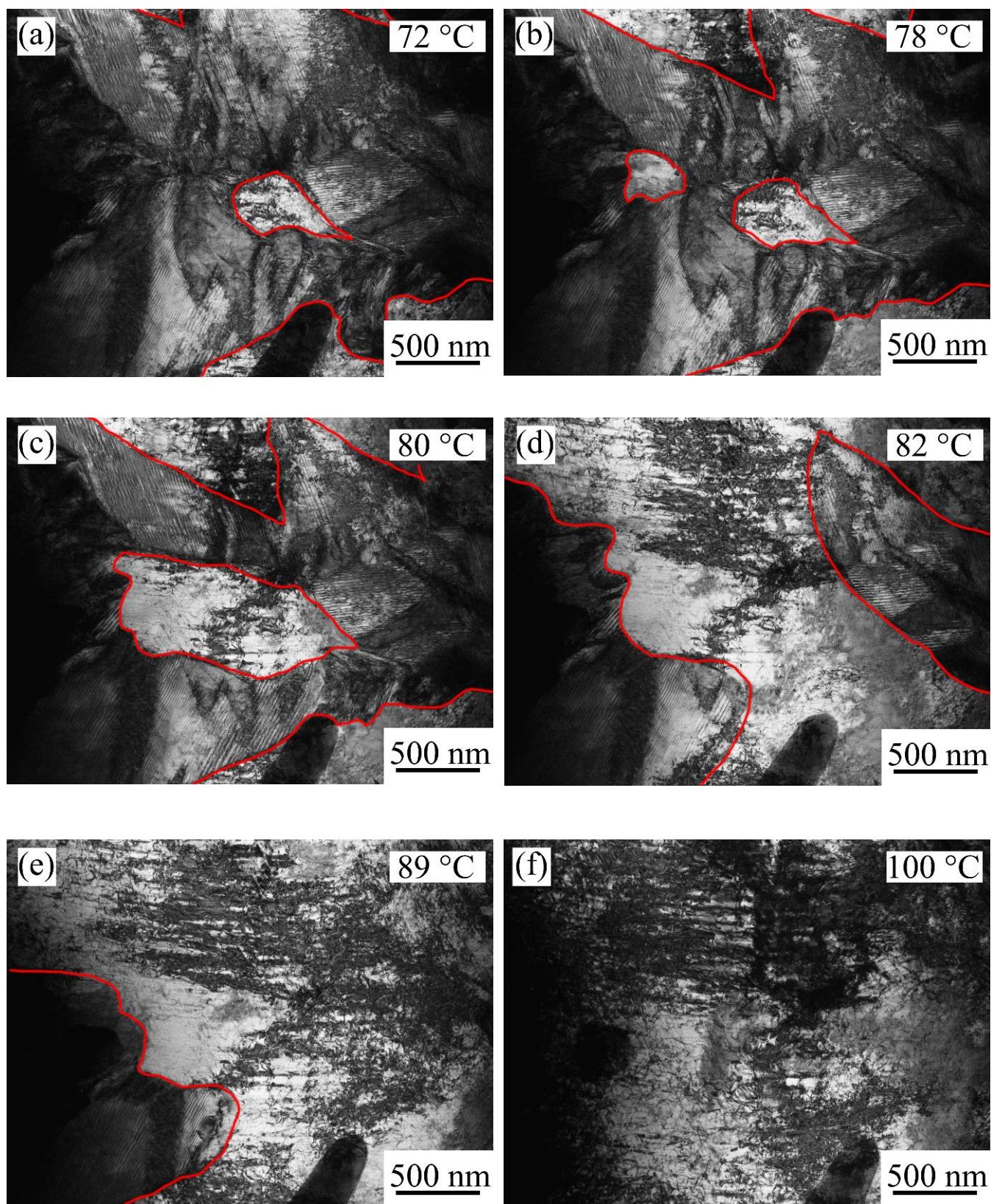


Рисунок 19. Изображения, полученные в режиме BF STEM, образца сплава NiTi во время нагрева при температурах 72 °C (a), 78 °C (b), 80 °C (c), 82 °C (d), 89 °C (e) и 100 °C (f), красная линия обводит границу аустенита/мартенсита.

пластин мартенсита при нагреве не является обратной к последовательности их образования при охлаждении.

На рисунке 20 представлены BF STEM изображения, полученные во время второго охлаждения. Видно, что первыми появились два кристалла мартенсита, выделенные красной линией в единую область (в месте соприкосновения на рисунке 20а показана ориентация пластин). Различить, что это два кристалла можно по направлению двойников внутри кристалла. В левой и правой областях двойники имеют разную кристаллографическую направленность. Необходимо отметить, что эта область лишь частично совпадает с областью, в которой первыми возникли кристаллы мартенсита при первом охлаждении. При дальнейшем охлаждении во втором цикле оба кристалла продолжил расти и при температуре 52°C половина объёма зерна уже находилась в мартенситном состоянии (Рисунок 20b). Дальнейшее охлаждение сопровождалось как ростом уже возникших кристаллов, так и возникновением новых пластин (Рисунок 20c-e). Прямое превращение завершилось при 31°C, когда в верхней части появилась большая пластина, занявшая оставшийся объём зерна (Рисунок 20f). Таким образом, порядок образования кристаллов мартенсита во время второго охлаждения отличался от очерёдности возникновения пластин во время первого охлаждения, например при первом охлаждении последней превратилась нижняя часть, тогда как при втором охлаждении последний мартенсит возник в верхней части зерна. Это указывает на отсутствие микроструктурной памяти при мартенситном превращении в сплаве NiTi.

Как было отмечено ранее, в верхней центральной части зерна присутствовала область с высокой плотностью дислокаций, на неё указывает стрелка на рисунке 18 а. Анализ образования мартенсита вблизи этой области показал, что во время первого охлаждения первый мартенсит появился при температуре 52°C (рис. 18 с), и его формирование завершилось при 40 °C (рис. 18 е). Во время второго охлаждения прямое превращение в этой области

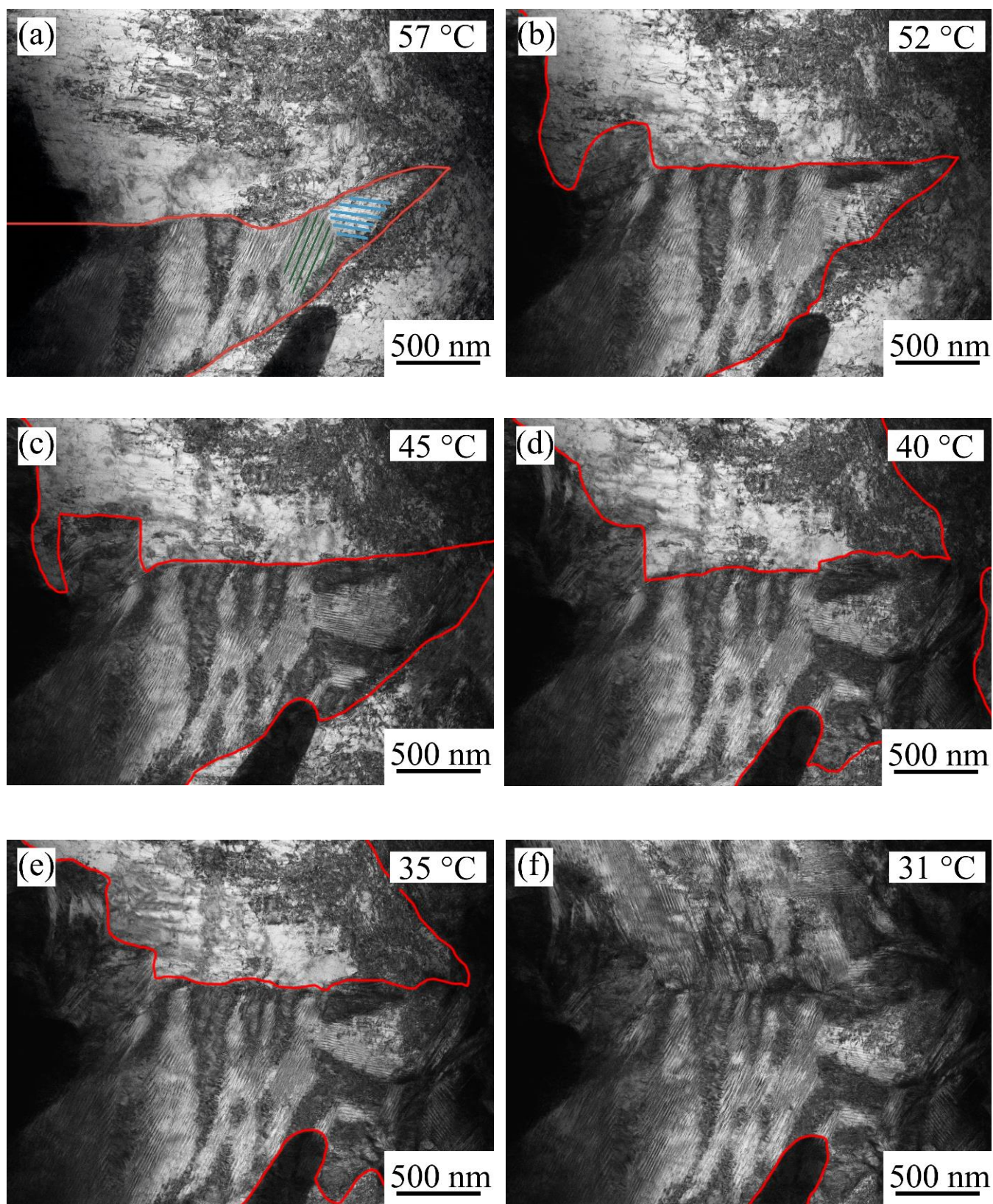


Рисунок 20. Изображения, полученные в режиме BF STEM, образца сплава NiTi во время второго охлаждения при температурах 57 °C (a), 52 °C (b), 45 °C (c), 40 °C (d), 35 °C (e) и 31 °C (f), красная линия обводит границу аустенита/мартенсита.

произошло в интервале от 35 до 31 °С (рисунок 20 f). Данная область не была последней, где образовался мартенсит во время первого охлаждения, не была она и первой, где зародился мартенсит. Таким образом, можно заключить, что области с высокой плотностью дефектов не помогают и не мешают зарождению кристаллов мартенсита.

Результаты исследования показали, что в исходном недеформированном сплаве NiTi не сохраняются последовательности появления мартенситных кристаллов при охлаждении и их исчезновения при нагревании. Кроме этого, отсутствует микроструктурная память, т.е. кристаллы мартенсита при охлаждении в первом и втором циклах растут не согласованным образом, они образуются в разных местах. Вместе с тем оба явления (нарушение последовательности появления кристаллов мартенсита при охлаждении и их исчезновения при нагревании, и отсутствие микроструктурной памяти) могут быть вызваны перераспределением напряжений в теле зерна вследствие изменения распределения дефектов. Как было показано в разделах 1.1.1 и 1.1.2, дефектная структура, сформированная при термоциклировании нестабильная и в ней легко реализуются процессы возврата, что приводит к перераспределению дефектов, а значит и напряжений, которые могут влиять на температуры переходов. Для того, чтобы проверить данное предположение, в работе изучили прямыми (*in situ*) методом движение межфазных границ в сплаве NiTi, подвергнутом предварительному растяжению, при котором, как было показано ранее, формируется стабильная дислокационная структура.

Образец с рабочей частью размером 20 x 6 x 0,12 мм деформировали растяжением на 10% в мартенситном состоянии (рисунок 21 а) на испытательной машине Shimadzu AG-X, оснащенной видеоэкстензометром для прецизионного измерения деформации. После разгрузки, из рабочей части образца вырезали диски диаметром 3 мм с помощью электроэрозионного станка, которые использовали для получения фольги для ПЭМ по методике, описанной ранее. Полученную фольгу устанавливали в биаксиальный аналитический держатель (Gatan 652) ПЭМ (Libra 200-FE), который позволял нагревать и охлаждать фольги

в колонне электронного микроскопа. Фольги нагревали до температуры 150°C , охлаждали до 25°C и вновь нагревали до 150°C , необходимость нагрева на столько выше температуры A_f связан с тем, что после деформирования сплава NiTi в мартенситном состоянии в нём проявляется эффект стабилизации мартенсита [112–114], в результате во время первого нагрева сплав претерпевает обратное превращение при температурах значительно выше, чем недеформированный сплав (Рисунок 21 б). При термоциклировании получали изображения структуры сплава в режиме BF STEM и анализировали движение межфазных границ при изменении температуры.

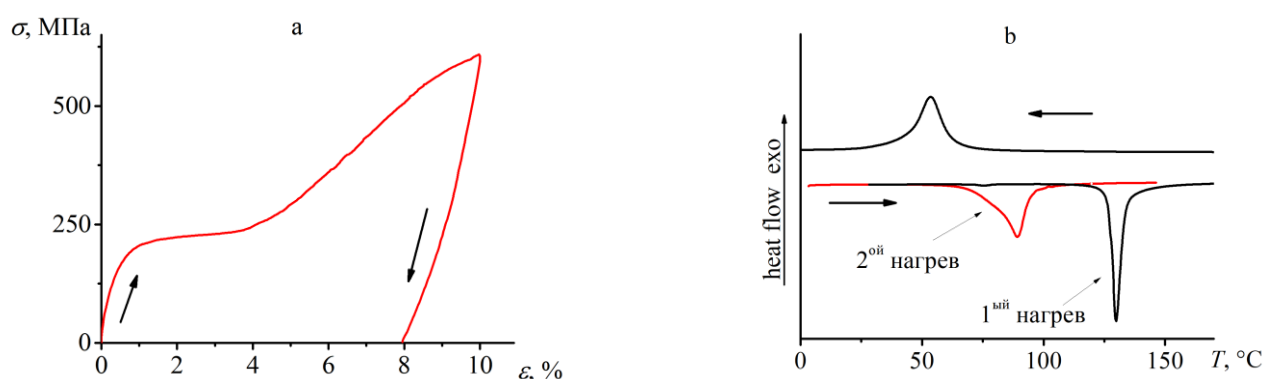


Рисунок 21. Диаграмма деформирования, полученная при растяжении на 10% и разгрузке (а), и кривая ДСК, полученная при нагреве - охлаждении - нагреве предварительно деформированного образца (б) NiTi.

Рисунок 22 показывает изменение структуры предварительно деформированного образца во время первого нагрева. При комнатной температуре, сразу после предварительной деформации, в зерне наблюдали широкие мартенситные пластины. Большинство этих пластин имели одинаковую ориентацию (за исключением области в правом нижнем углу), что характерно для ориентированного мартенсита, образовавшегося в результате деформирования образцов NiTi в мартенситном состоянии. Повышение температуры образца до 128°C не влияет на структуру образца, независимо от того, что эта температура на 46°C выше температуры начала обратного превращения (A_s) в

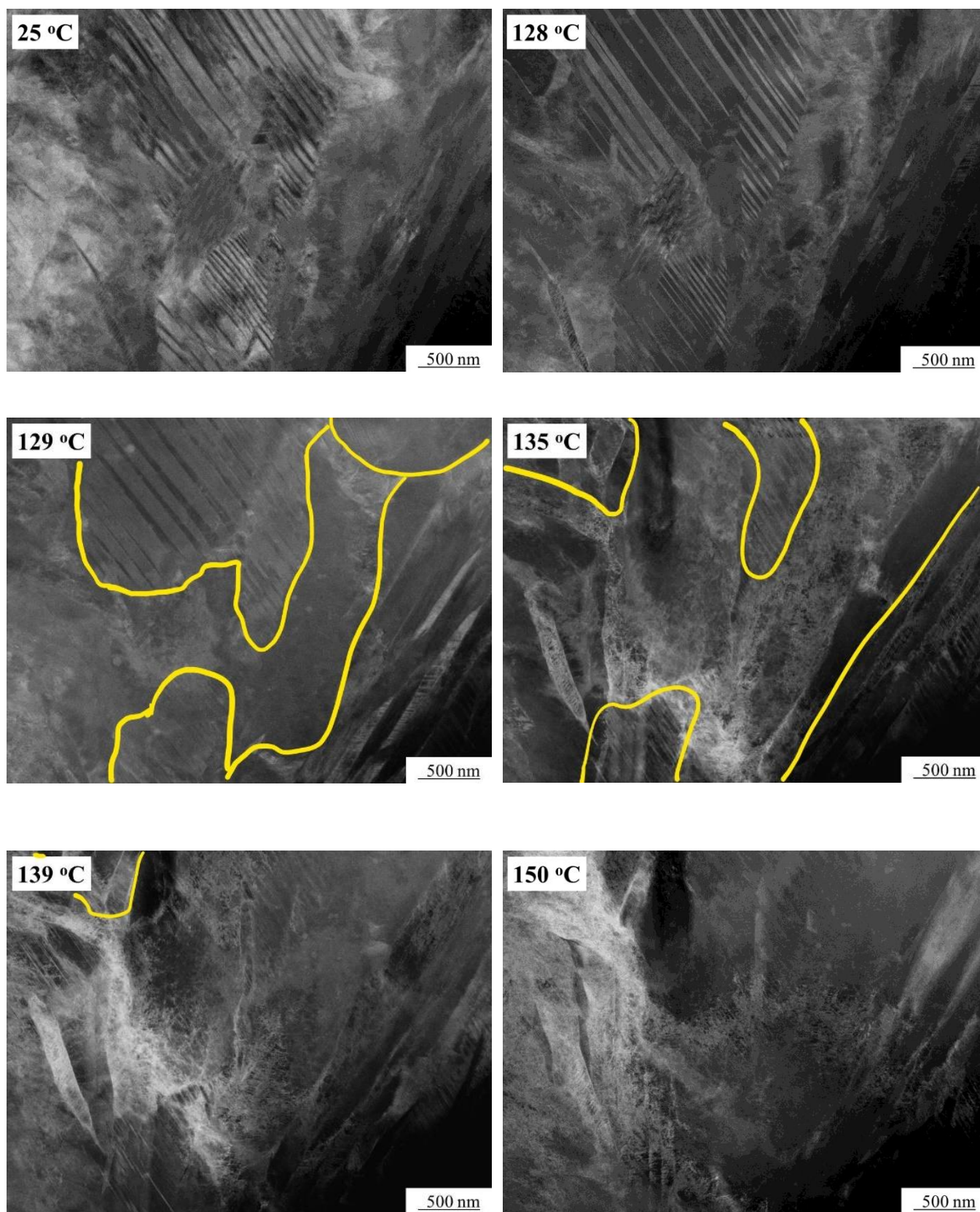


Рисунок 22. Движение межфазных границ (показаны жёлтым цветом) при первом нагреве образца NiTi, предварительно деформированного на 10% в мартенситном состоянии.

недеформированном образце. Дальнейшее увеличение температуры до 129°C приводит к тому, что большая часть образца резко превращается из мартенсита в аустенит. Оставшаяся часть образца претерпевает обратное превращение при увеличении температуры от 129 до 139°C, при этом в образце сохраняются

небольшие области мартенсита, но их объёмная доля низка. При 150°C зерно полностью находится в аустенитном состоянии, т.е. при нагревании до этой температуры обратное превращение заканчивается.

На рисунке 23 показано движение межфазных границ при следующем охлаждении. При 55°C появляется первая мартенситная пластина с очень тонкими двойниками. При уменьшении температуры до 46°C пластина продолжает расти и в итоге соединяется с двумя другими пластинами, появившимися в нижней части образца. Когда температура снижается до 30°C, мартенсит занимает большую часть объёма. Сравнение структуры сплава после деформации (25°C на рисунке 22) и после нагрева и охлаждения (24°C на рисунке 23), показывает, что ориентация двойников, сохраняется, но их толщина уменьшается более чем в 10 раз.

На рисунке 24 представлено изменение структуры при втором нагреве образца, предварительно деформированного на 10% в состоянии мартенсита. Видно, что обратное превращение начинается при 85°C, что на 43°C меньше, чем при первом нагреве. При дальнейшем увеличении температуры объёмная доля мартенсита постепенно уменьшается, и становится равной нулю при температурах выше 100°C. При этом очерёдность исчезновения кристаллов была обратной их появлению во время предыдущего охлаждения, так первой исчезла мартенситная пластина, выходящая из правого верхнего угла (Рисунок 24), она же появилась последней во время охлаждения (Рисунок 23). Мартенсит в верхней части появился первым и исчез последним. После этого образец вновь охладили до комнатной температуры и обнаружили, что последовательность появления кристаллов мартенсита при втором охлаждении была такой же, как и при первом

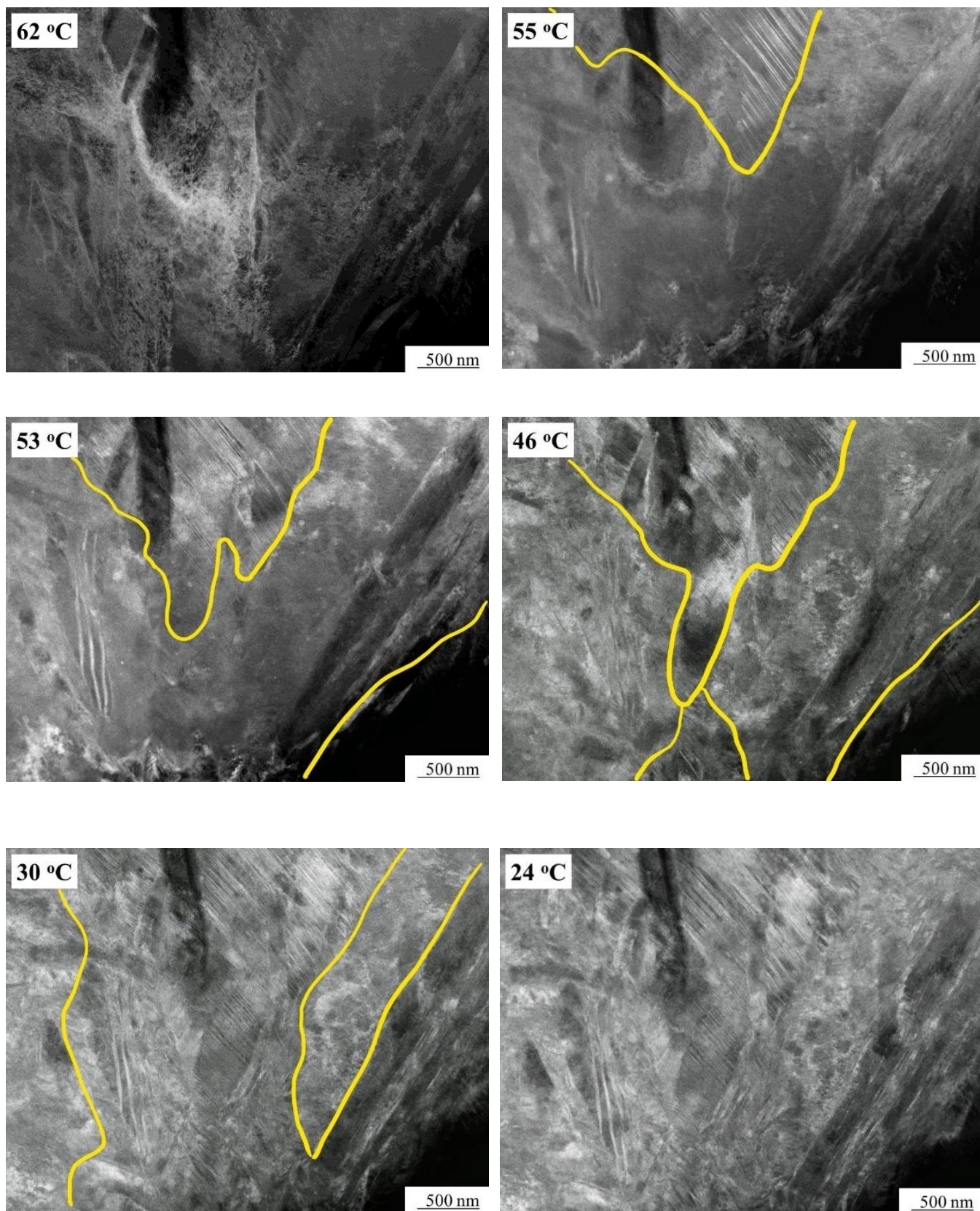


Рисунок 23. Движение межфазных границ (показаны жёлтым цветом) во время охлаждения образца NiTi, предварительно деформированного на 10% в мартенситном состоянии и нагретого до 150°C.

охлаждении, т.е. предварительно деформированный образец со стабильной дислокационной структурой демонстрировал микроструктурную память.

Таким образом, результаты работы показали, что если в сплаве сформирована стабильная дислокационная структура (при активном растяжении), то последовательность исчезновения кристаллов мартенсита при нагревании обратна к последовательности их появления при охлаждении. Кроме этого, в сплаве сохраняется микроструктурная память. Стабильная дислокационная структура, сформированная при деформировании, обеспечивает неизменность внутренних напряжений в зерне. Появление дополнительных напряжений при возникновении кристаллов мартенсита не влияет на стабильную дислокационную структуру, поэтому в сплаве сохраняется микроструктурная память и последовательности появления кристаллов при охлаждении и их исчезновения при нагревании. Необходимо отметить, что многочисленные работы показывают, что в предварительно деформированных образцах стабильность температур МП выше, что и обусловлено неизменностью дислокационной структуры, сформированной при активном деформировании.

В недеформированном сплаве дислокационная структура, сформированная при термоциклировании, является нестабильной, на нее оказывают влияния напряжения, возникающие при росте кристаллов мартенсита и при исчезновении кристаллов мартенсита. Это приводит к перераспределению дефектов, изменения внутренних напряжений, и, как следствие, к изменению температур переходов. Таким образом, в работе показано, что перераспределение дефектов при термоциклировании является еще одной причиной изменения температур переходов.

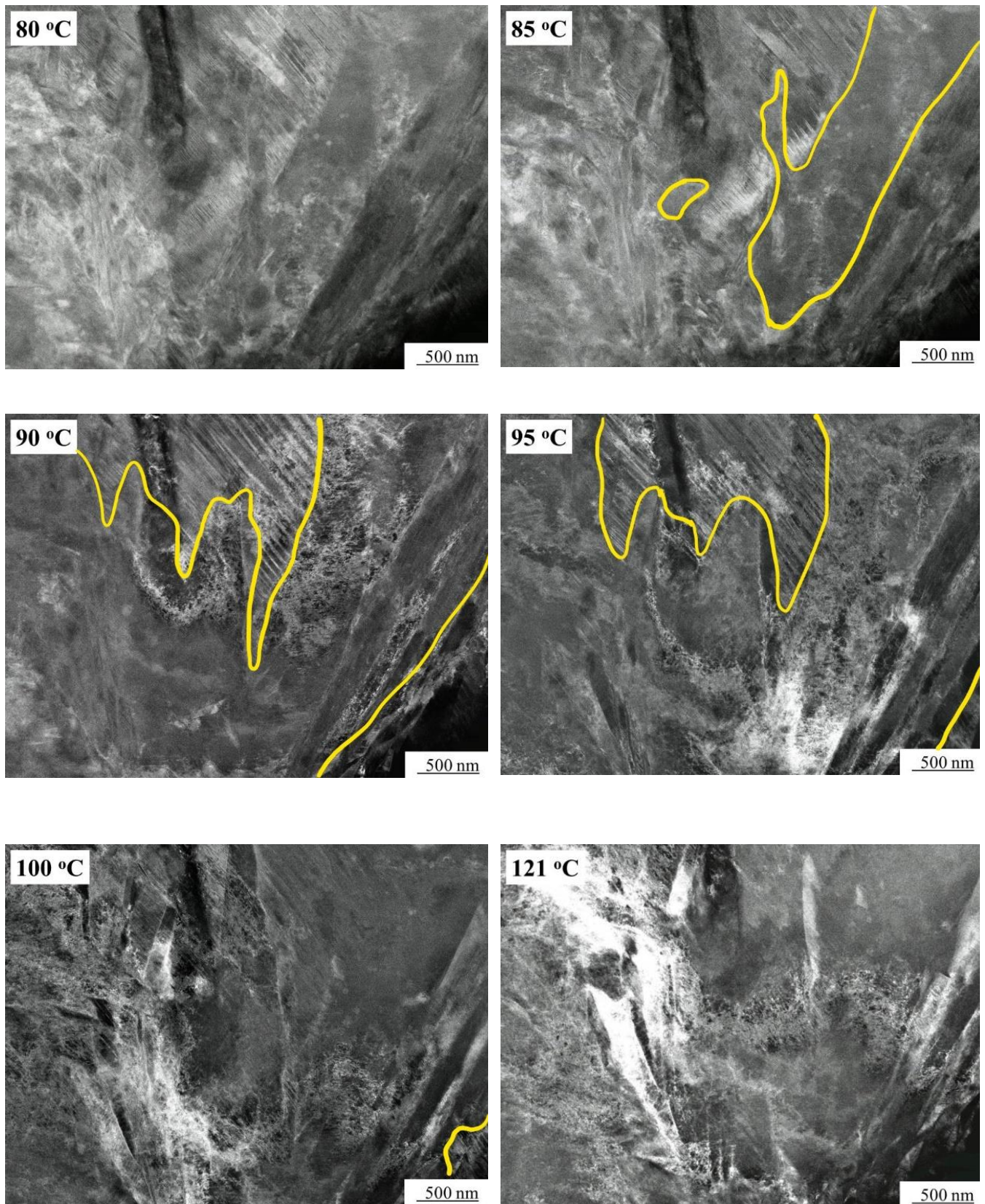


Рисунок 24. Границы мартенсит/аустенит (показаны жёлтым цветом) при различных температурах во время второго нагрева образца NiTi, предварительно деформированного на 10% в мартенситном состоянии.

1.2. Влияние напряжения на взаимосвязь между плотностью дефектов и изменениями функциональных свойств сплава NiTi при термоциклировании под напряжением

В разделе 1.1. было установлена взаимосвязь между плотностью дефектов и их распределением и изменением температуры МП при термоциклировании в свободном состоянии (без напряжения). Однако, в практических приложениях сплавы с памятью формы должны демонстрировать изменение деформации, для этого их необходимо термоциклировать под напряжением. Многочисленные исследования показывают, что при многократных теплосменах через температурный интервал мартенситных превращений под нагрузкой температуры мартенситных переходов меняются. Кроме этого меняются величин обратимой деформации и накапливается необратимая деформация [26,81,85,115–120]. Более того, показано, что изменение функциональных свойств сплава NiTi зависит от напряжения, действующего при термоциклировании. Так, в [26] показано, что при термоциклировании под напряжением 37 МПа пластическая деформация в сплаве изменилась на 0,2% за 27 тысяч циклов, тогда как при нагрузке 186 МПа пластическая деформация составила 2,2% всего за 800 циклов. Таким образом, очевидно, что закономерности изменения плотности дефектов и функциональных свойств при термоциклировании под напряжением будут отличаться от того, чтобы наблюдалось без напряжения. Для разработки методики оптимизации температурно-деформационно-силового цикла для привода, необходимо изучить влияние напряжения на взаимосвязь между плотностью дислокаций и функциональными свойствами при термоциклировании, что явилось одной из задач настоящей диссертационной работы. Результаты данного исследования представлены в разделе 1.2. и опубликованы в работах [58,59].

Для исследования влияния напряжения на изменение плотности дефектов и функциональных свойств, провололочные образцы сплава Ni₅₀Ti₅₀ термоциклировали через температурный интервал мартенситных превращений

под напряжениями 50 и 200 МПа в сплаве. Эти нагрузки были выбраны так чтобы одна из них (50 МПа) оказалась меньше предела переориентации мартенсита, а другая (200 МПа) – больше этого значения (для исследуемого сплава предел переориентации мартенсита составил 126 МПа). Этот выбор был основан на то, что в [49] было показано, что изменение свойств сплава NiTi при термоциклировании под нагрузкой зависит от того как напряжение при термоциклировании относится к пределу переориентации мартенсита.

Образцы сплава Ni₅₀Ti₅₀ испытывали в испытательной машине Lloyd 30 K Plus, оснащенной термокамерой. Образцы нагревали до температуры T₁, при которой весь сплава находится в аустенитном состоянии, нагружали до напряжения 50 или 200 МПа и проводили многократное термоциклирование под постоянным напряжением в интервале температур мартенситного превращения T₁ ÷ T₂. Если величина напряжения составляла 50 МПа, то T₁=130°C, если 200 МПа, то T₁=180°C. Вне зависимости от действующего напряжения T₂= 30°C. По зависимостям деформации от температуры определили величины ЭПФ и накопленной пластической деформации (Рисунок 25).

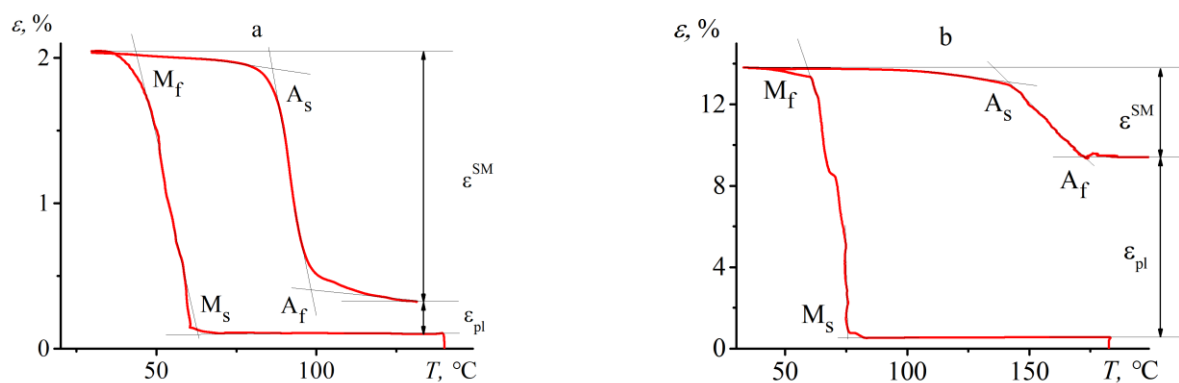


Рисунок 25. Зависимости деформации от температуры, полученные при охлаждении и нагреве сплава Ni₅₀Ti₅₀ под постоянным напряжением 50 и 200 МПа.

Для того, чтобы оценить изменение плотности дефектов измеряли изменение удельного электросопротивления при температуре -196°C после 5, 10, 15, 20 и 30 термоцикла. В работе анализировали изменение пластической деформации, величины эффекта памяти формы и температур мартенситных переходов от

изменения удельного электросопротивления, которое выступало в качестве меры плотности дефектов.

На рисунке 26 представлены зависимости $\Delta\rho/\rho(N)$, полученные при термоциклировании образцов СЭПФ NiTi в свободном состоянии и под постоянным напряжением 50 и 200 МПа. Видно, что удельное электросопротивление меняется

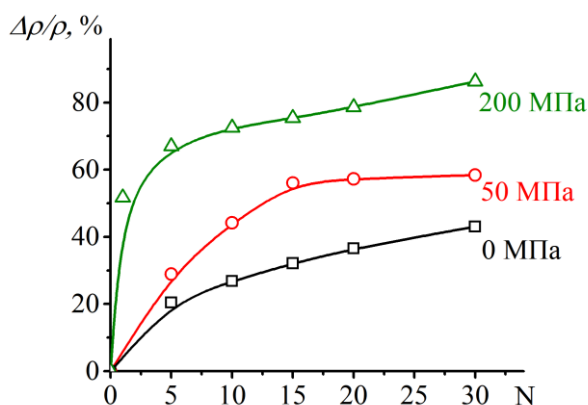


Рисунок 26. Зависимости $\Delta\rho/\rho(N)$, полученные при термоциклировании сплава Ni₅₀Ti₅₀ под нагрузкой 0, 50 и 200 МПа через температурный интервал мартенситных превращений.

нелинейно во всех образцах, основные изменения происходят в начале термоциклирования. Прирост сопротивления при термоциклировании под постоянным напряжением был больше, чем при термоциклировании в свободном состоянии. После 30 термоциклов под напряжением 50 МПа удельное сопротивление выросло на 58% и на 43% при термоциклировании в свободном состоянии. При увеличении действующей нагрузки до 200 МПа прирост сопротивления за 30 циклов составил 86%. Увеличение прироста сопротивления при термоциклировании под нагрузкой по сравнению с термоциклированием в свободном состоянии связано с тем, что во время охлаждения под напряжением у кристаллов мартенсита появляется приоритетное направление роста, поэтому возможность к упругой аккомодации внутренних напряжений снижается, а, следовательно, возрастает и плотность дефектов, которые приводят к росту величины электросопротивления.

Зависимости пластической деформации от изменения удельного электросопротивления ($\Delta\rho/\rho$), полученные при термоциклировании под постоянным напряжением 50 МПа и 200 МПа, показаны на рисунке 27. Видно, что при термоциклировании под напряжением 50 МПа пластическая деформация нарастала линейно по мере увеличения плотности дефектов до тех пор, пока величина ε_{pl} не достигла значения 2,3% (в 15-м термоцикле). При больших циклах наклон зависимости $\varepsilon_{pl}(\Delta\rho/\rho)$ увеличился. По всей видимости плотность дислокаций достигла некоторого критического значения, когда дальнейшее размножение дислокаций стало затруднено. При этом само накопление пластической деформации продолжилось за счёт скольжения уже существующих дислокаций.

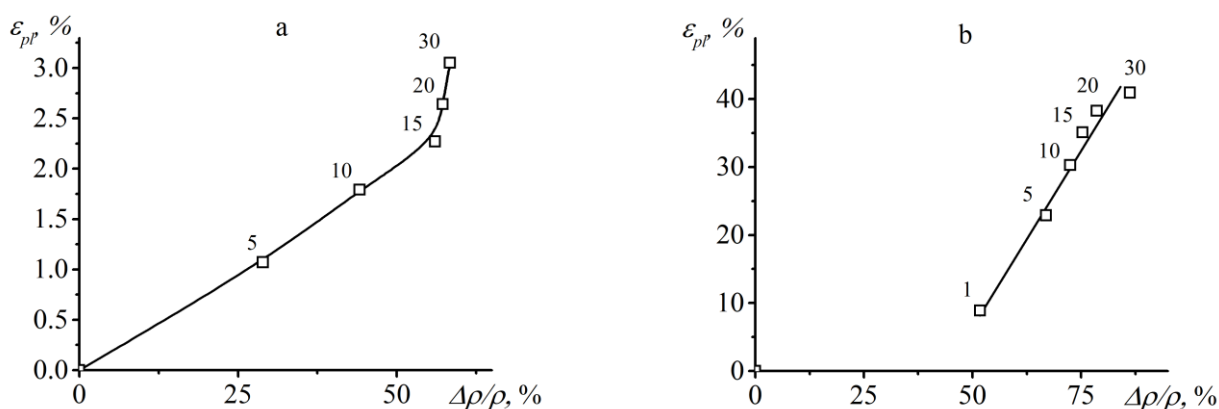


Рисунок 27. Зависимости величины пластической деформации (ε_{pl}) от изменения удельного электросопротивления ($\Delta\rho/\rho$), полученные при термоциклировании под постоянным напряжением 50 МПа (а) и 200 МПа (б). Цифры указывают на номер термоцикла.

При термоциклировании под постоянным напряжением 200 МПа основной прирост плотности дислокаций происходит уже в первом цикле, в котором электросопротивление вырастает на 52%, а пластическая деформация на 8,8%. С увеличением числа циклов зависимость пластической деформации от изменения удельного сопротивления (плотности дефектов) является линейной.

На рисунке 28 представлены зависимости величин ЭПФ (ε^{SM}) от изменения удельного электросопротивления ($\Delta\rho/\rho$), полученные при термоциклировании под постоянным напряжением 50 МПа и 200 МПа. На зависимости $\varepsilon^{SM}(\Delta\rho/\rho)$,

полученной при термоциклировании под постоянным напряжением 50 МПа, можно выделить два линейных участка. При $N < 15$ наклон равен $0,04\%$ ε^{SM} на 1 процент изменения удельного сопротивления, при $N > 15$ это значение увеличивается до $0,12\%$ на 1 % прироста электросопротивления. Как и для пластической деформации, резкое увеличение прироста обратимой деформации произошло после 15 термоцикла (Рисунок 27а).

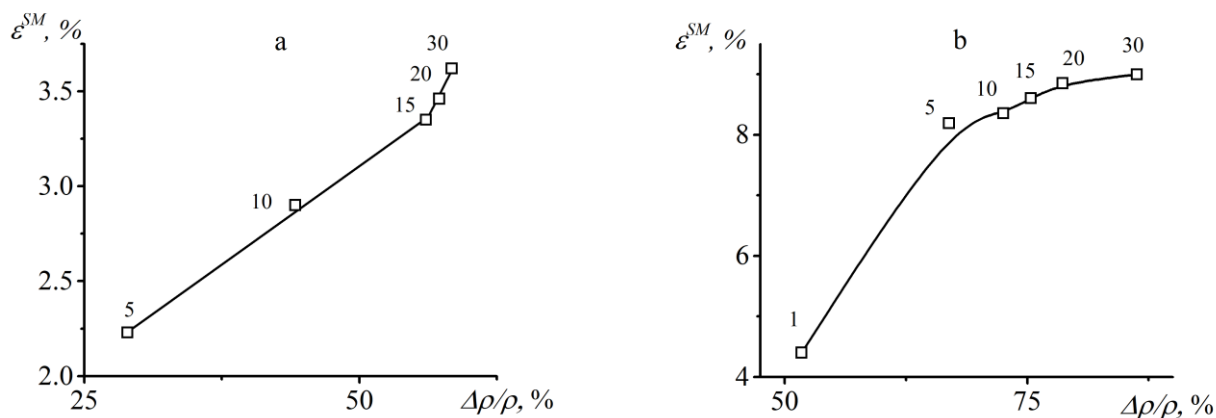


Рисунок 28. Зависимости величин ЭПФ (ε^{SM}) от изменения удельного электросопротивления ($\Delta\rho/\rho$), полученные при термоциклировании под постоянным напряжением 50 МПа (а) и 200 МПа (б). Цифры указывают на номер термоцикла.

При термоциклировании под постоянным напряжением 200 МПа зависимость $\varepsilon^{SM}(\Delta\rho/\rho)$ была нелинейной, это связано с тем, что уже к пятому циклу величина ЭПФ достигла $8,2\%$, при этом максимальная теоретическая деформация для $B2 \leftrightarrow B19'$ превращения равна $11,2\%$, а максимальная наблюдаемая обратимая деформация не превосходит 10% в поликристаллах. Таким образом уже к пятому циклу большинство образующихся кристаллов мартенсита были благоприятно ориентированы, поэтому дальнейшее увеличение плотности дислокаций сопровождалось меньшими изменениями величины эффекта памяти формы.

На рисунке 29 представлены зависимости температур накопления деформации при охлаждении (M_s , M_f) и восстановления деформации при нагревании (A_s , A_f) от номера цикла. Видно, что при термоциклировании под напряжением 50 МПа все

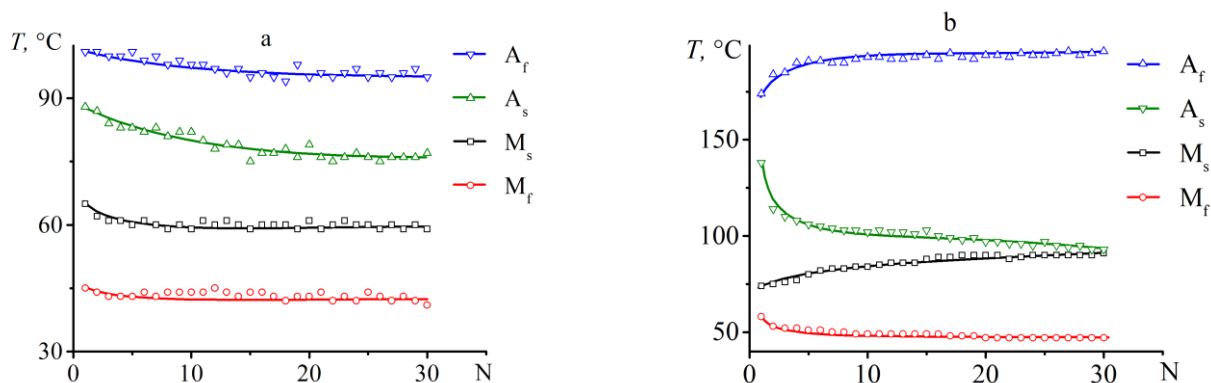


Рисунок 29. Зависимости $A_s(N)$, $A_f(N)$, $M_s(N)$ и $M_f(N)$ при термоциклировании сплава Ni₅₀Ti₅₀ под нагрузкой 50 МПа (а) и 200 МПа (б)

температуры МП снижаются при увеличении числа теплосмен, тогда как при термоциклировании под нагрузкой 200 МПа температуры A_s , M_f снижались, а температуры M_s и A_f возрастали. Различие в качественном виде зависимостей говорит о принципиальном изменении механизма влияния дефектной структуры на температуры МП. В [41] утверждается, что причиной увеличения значения M_s при теплосменах под высокой нагрузкой является развивающаяся дислокационная структура, которая способствует зарождению благоприятных вариантов мартенсита во время охлаждения. Причиной увеличения значений A_f может быть повреждаемость межмартенситных границ на завершающем этапе прямого превращения, которая приводит к проявлению эффекта стабилизации мартенсита [57,114,121,122] (напряжение 200 МПа превышает значения предела переориентации мартенсита в сплаве NiTi), при этом переориентацию испытывает только часть мартенсита. Мартенситные же варианты с неповреждёнными границами испытывают превращения при “обычных” температурах, поэтому они превращаются в аустенит при низких температурах и на их значение не влияет эффект стабилизации мартенсита.

На рисунке 30 представлены зависимости температур МП от изменения удельного электросопротивления ($\Delta\rho/\rho$).

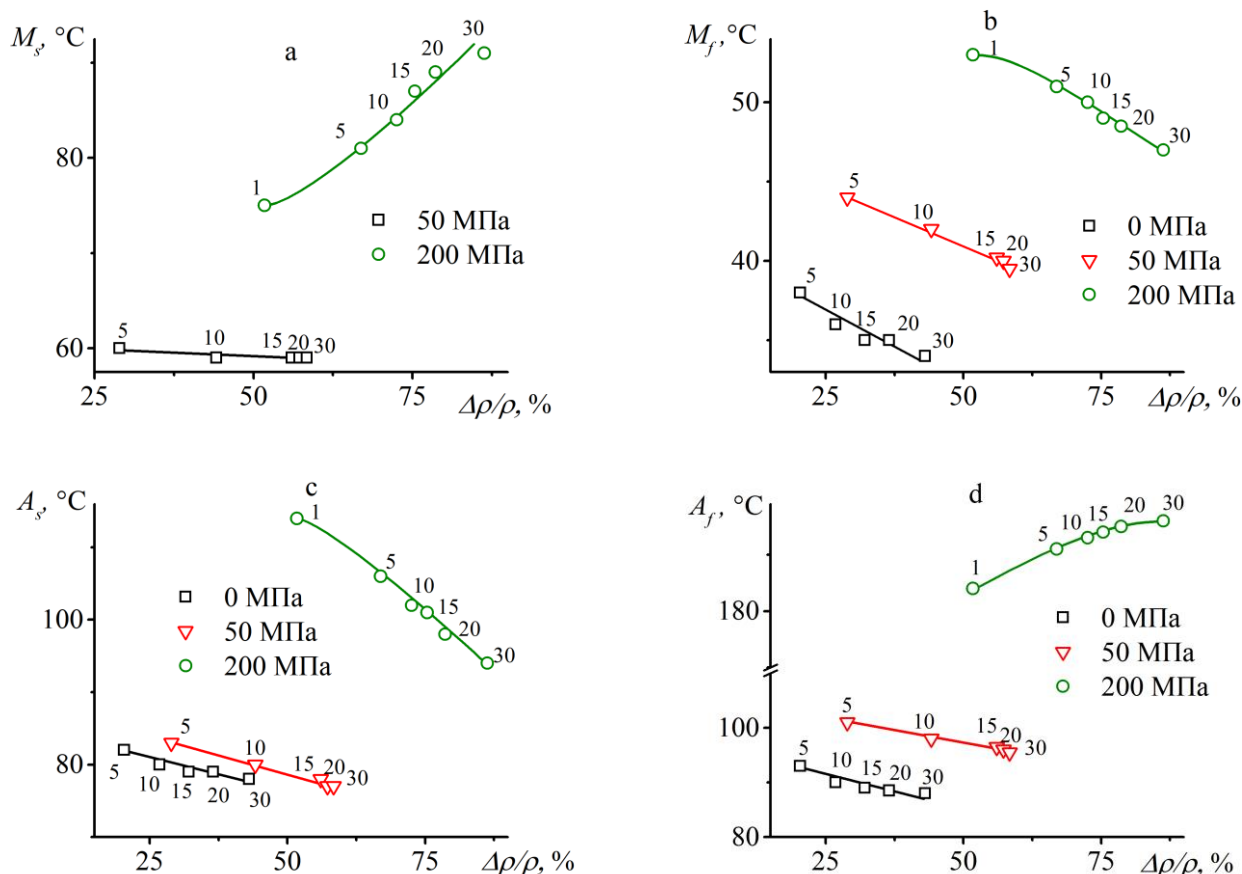


Рисунок 30. Зависимости температур M_s (a), M_f (b), A_s (c), A_f (d), от изменения удельного электросопротивления ($\Delta\rho/\rho$), полученные при термоциклировании сплава NiTi в свободном состоянии, под постоянным напряжением 50 МПа и 200 МПа.

Температуру M_s не определяли при термоциклировании в свободном состоянии в связи с изменением стадийности превращения при увеличении числа циклов (описано в разделе 1.1). Видно, что температура M_f линейно снижается с увеличением плотности дефектов во всех случаях, при этом значения углов наклона оказались очень близкими $\sim -0,16^\circ\text{C}$ на 1 % изменения электросопротивления и не зависел от величины напряжения (Рисунок 30b). Температура A_s также линейно зависит от изменения удельного сопротивления (плотности дефектов). Увеличение напряжения от 0 до 50 МПа не влияет на угол наклона на кривой $A_s(\Delta\rho/\rho)$, который составил $\sim -0,2^\circ\text{C}$ на 1 % изменения электросопротивления. Увеличение напряжения от 50 до 200 МПа привел к увеличению угла наклона в три раза до $-0,6^\circ\text{C}/\%$ (Рисунок 30c). Угол наклона на

зависимости A_f ($\Delta\rho/\rho$) не меняется напряжение увеличивается от 0 до 50 МПа и составляет $\sim -0,2^\circ\text{C}$ на 1 % изменения электросопротивления, что близко к значениям, определенным для температур A_s и M_f . Увеличение напряжения от 50 до 200 МПа приводит к тому, что знак угла наклона меняется и температуры с ростом плотности дефектов растут, а не падают (Рисунок 30d). Аналогично наблюдается и для температуры M_s (Рисунок 30a). Таким образом, результаты исследования показали, что при термоциклировании под напряжением 50 МПа температуры мартенситных переходов меняют также, как и при термоциклировании без нагрузки. Термоциклирование под напряжением 200 МПа приводит к качественному изменению зависимостей температур переходов от плотности дефектов. Температуры M_s и A_f растут при увеличении плотности дефектов, тогда как температуры A_s и M_f падают. Рост температур M_s и A_f может быть обусловлен влиянием большой пластической деформации, которая накапливается в образце при термоциклировании под напряжением 200 МПа.

Таким образом результаты исследования позволили установить закономерности изменения плотности дефектов, и функциональных свойств при термоциклировании под напряжением. Показано, что если при термоциклировании действует напряжением меньшее, чем предел переориентации, то изменения температур переходов подчиняется тем же закономерностям, что и при термоциклировании без напряжения. Изменение пластической деформации не велики, а обратимая деформация увеличивается на 1,6% за 30 циклов. Если при термоциклировании действует напряжения выше предела переориентации, то изменения температур качественно отличаются от того, что наблюдается при термоциклировании в свободном состоянии. Это связано с большой величиной пластической деформации, которая возрастает на 41% за 30 циклов. Величина обратимой деформации возрастает более, чем в два раза, что связано с увеличением внутренних напряжений, которые складываясь с внешними приводят к росту эффективного напряжения, что и вызывает рост обратимой деформации. В целом необходимо заключить, что при

термоциклировании не следует выбирать напряжения выше предела переориентации, поскольку в противном случае функциональные свойства сплава NiTi при термоциклировании сильно меняются, что нежелательно для устройств многократного действия.

1.3. Влияние изотермических выдержек на обратимую и необратимую деформацию в сплаве NiTi с памятью формы

В пункте 1.1.1 показано, что выдержка сплава NiTi, подвергнутого термоциклированию в ненапряжённом состоянии, влияет на температуры и последовательность мартенситных переходов в следующем цикле. Это связано с тем, что при выдержке происходят процессы возврата, в результате которых меняется распределение дислокаций и их плотность. Вместе с тем, такие изменения будут оказывать влияние не только на параметры мартенситных переходов, но и на функциональные свойства, такие как обратимая и необратимая деформация в цикле. Этот вопрос ранее не был исследован, хотя значения данных величин являются важными параметрами для устройств многократного действия, поскольку величина обратимой деформации влияет на ход (перемещения) рабочего элемента, а из-за накопления необратимой деформации меняются геометрические размеры элемента. В связи с этим одной из задач диссертационной работы явилось исследование влияния температуры и длительности выдержек под нагрузкой 50 МПа на изменения обратимой и необратимой деформаций. Выдержки под напряжением 200 МПа не проводили, так как при большой нагрузке будет велик вклад ползучести, которая тем интенсивнее, чем выше напряжение при выдержке. Результаты опубликованы в [51].

Проволочные образцы сплава Ni₅₀Ti₅₀ длиной 120 мм и диаметром 0,5 мм, закаленные в воде от температуры 700°C и отожженные при температуре 500°C в течение 1 часа нагревали до 140°C, нагружали до 50 МПа и охлаждали до 25°C (линии 1-2, рисунок 31 а), затем нагревали до температуры T_h, которая была равной 130°C, 160°C или 200°C, при которой сплав находился в аустенитном состоянии (линии 2-3 на рисунке 31 а). Затем образец выдерживали при данной температуре T_h в течение 0, 15, 30, 60 или 120 минут (линии 3-4). После этого

образец охлаждали до 25°C и снова нагревали до T_h (линии 4-5-6). Вертикальные линии показывают временной интервал изотермической выдержки.

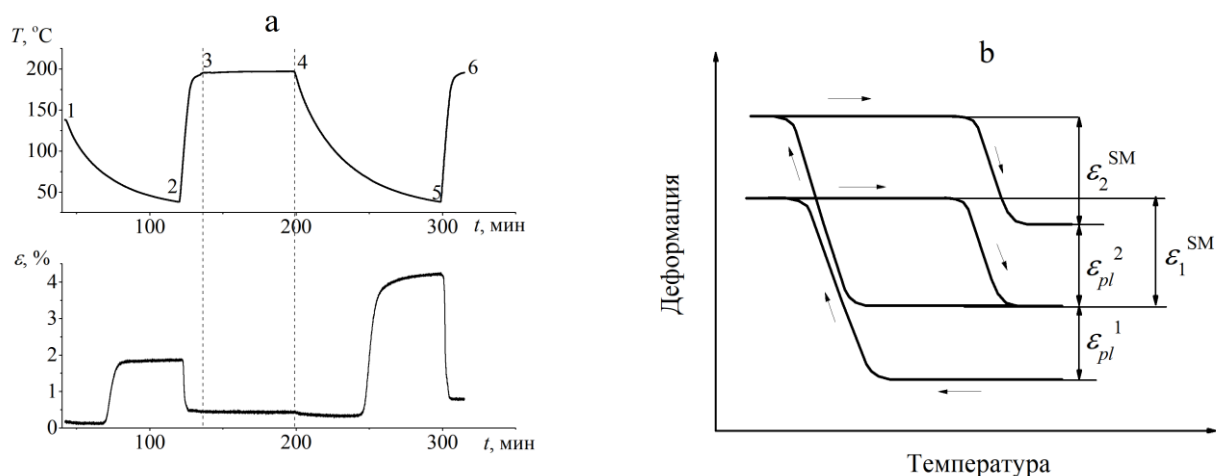


Рисунок 31. Зависимости температуры и деформации от времени, измеренные в сплаве $Ni_{50}Ti_{50}$ при использовании изотермических выдержек при температуре 200 °С во время термоциклирования (а). Схема измерения величин обратимой (ε^{SM}) и необратимой (ε_{pl}) деформаций в термоцикле до (обозначено 1) и после (обозначено 2) изотермической выдержки (б).

По зависимостям деформации от температуры определяли значения обратимой деформации как величину эффекта памяти формы ε^{SM} и необратимой деформации ε_{pl} , как величине деформации, не вернувшейся при нагреве в термоцикле до и после выдержки, как показано на рисунке 31 б. Вычислены значения $\varepsilon^{SM*} = \varepsilon_2^{SM} / \varepsilon_1^{SM}$ и $\varepsilon_{pl}^* = \varepsilon_{pl}^2 / \varepsilon_{pl}^1$, где верхний индекс 1 – соответствует значениям, измеренным до выдержки, а индекс 2 – значениям, измеренным после выдержки.

На рисунке 32 а представлена зависимость ε^{SM*} от длительности выдержки при разных температурах. Видно, что увеличение максимальной температуры цикла - T_h даже без выдержки ($t=0$) приводит к увеличению обратимой деформации в следующем термоцикле. Поскольку выдержек не проводили, то это увеличение обратимой деформации связано с проявлением эффекта тренировки. Установлено, что чем выше температура в цикле, тем интенсивнее происходит процесс тренировки и тем сильнее возрастает обратимая деформация с циклами.

Так, если в цикле достигается температура $T_h = 130^\circ\text{C}$, то ε^{SM*} равно 1.1, т.е. обратимая деформация, измеренная во втором цикле в 1.1 раза больше, чем в первом цикле.

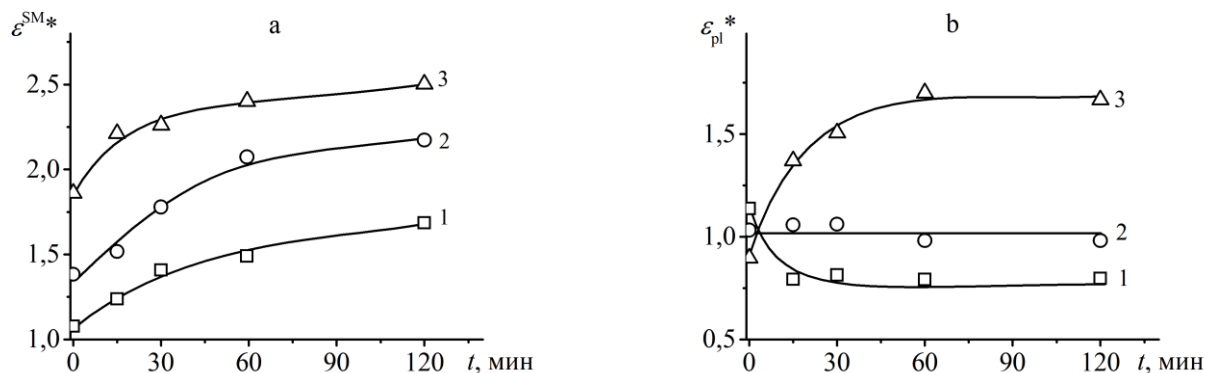


Рисунок 32. Зависимости величин ε^{SM*} (а) и ε_{pl}^* (б) от длительности выдержки, полученных для сплава Ni₅₀Ti₅₀. Выдержка проводилась при температурах 130°C (кривая 1), 160°C (кривая 2) или 200°C (кривая 3).

Если максимальная температура в цикле 200°C, то значение ε^{SM*} равно 1.8. Аналогичное влияние максимальной температуры термоцикла на величины эффекта памяти формы наблюдали в [123]. Выдержка при максимальной температуре в цикле дополнительно увеличивает обратимую деформацию и чем больше длительность выдержки, тем больше прирост обратимой деформации в цикле после выдержки по сравнению с циклом до выдержки. Увеличение обратимой деформации означает, что во втором цикле увеличилась объёмная доля ориентированных кристаллов мартенсита. С другой стороны, увеличение объёмной доли ориентированных кристаллов мартенсита может быть вызвано увеличением напряжения. Поскольку значение внешнего напряжения постоянно, увеличение эффективного напряжения происходит из-за увеличения внутренних напряжений. Однако, нет явных причин, которые бы привели к увеличению внутренних напряжений при увеличении верхней температуры в цикле. Согласно [123], увеличение максимальной температуры термоцикла приводит к усилению процессов релаксации. Это, вероятно, сопровождается перестройкой

дислокационной структуры, что приводит к увеличению внутренних напряжений; однако это требует дальнейшего изучения.

На рисунке 32 б показана зависимость значения ε_{pl}^* от длительности выдержки, вид которой зависит от того, при какой температуре проводили выдержку. Чем выше максимальная температура термоцикла, тем меньше необратимая деформация, накопившаяся во втором цикле, если выдержку между циклами не проводили. С другой стороны, увеличение длительности изотермической выдержки уменьшает необратимую деформацию, если выдержку проводить при температуре 130°C; не влияет на необратимую деформацию при выдержке при 160°C и увеличивает необратимую деформацию при выдержке при 200°C

Таким образом, результаты исследования показали, что, контролируя максимальную температуру термоцикла, длительность и температуру промежуточной выдержки можно управлять не только температурами и последовательностью МП, как было показано в пункте 1.1.1, но и величинами обратимой и необратимой деформации в сплавах NiTi в процессе термоциклирования. Это осуществляется путем управления вкладом разупрочнения в процесс увеличения плотности дефектов.

1.4. Изменение свойств СПФ при многократном термоциклировании в цикле производства работы

В режиме термоциклирования под постоянным напряжением СПФ применяются во многих устройствах многократного действия, однако в таком режиме сплав не производит полезную работу, так как затраченная работа при охлаждении больше или равна совершенной работе при нагревании. Вместе с тем СПФ могут производить полезную работу, что позволяет применять их в качестве рабочего тела тепловой машины, преобразующей напрямую тепловую энергию в механическую, так называемого мартенситного двигателя [9,124]. Возможность использования СПФ для производства таких двигателей основана на способности материалов восстанавливать деформацию в условиях противодействующей силы. Для увеличения положительного баланса работы в рабочем цикле тепловой машины необходимо уменьшать работу, затрачиваемую на предварительное деформирование, и увеличить работу, производимую при нагреве в результате восстановления деформации. Это можно осуществить, если охлаждение образца в интервале температур прямого мартенситного превращения проводить под постоянным напряжением τ_0 , а нагрев в интервале температур обратного мартенситного превращения под большим напряжением τ_h ($\tau_h > \tau_0$) [117,124–127]. В [117] показано, что сплав Ti-Ni-Cu производит полезную работу свыше 10 МДж/м³. Однако, в процессе термоциклирования образца накапливалась большая необратимая деформация. Так 30 термоциклов охлаждения под напряжением 50 МПа и нагрева под 300 МПа (в режиме кручения) привели к накоплению 120% пластической деформации. Накопление необратимой деформации отрицательно влияет на параметры тепловой машины из-за изменения характеристик рабочего тела, таких как геометрические размеры и температуры реализации эффектов памяти формы, что требует корректировки конструкции тепловой машины и не позволяет использовать ее в полностью автоматическом режиме.

В [39] для уменьшения пластической деформации предложили использовать в режиме кручения симметричный цикл в котором, напряжение, приложенное к образцу в каждом чётном цикле, будет противоположным напряжению, действующему в нечётных циклах. В этом случае необратимая деформация будет накапливаться в противоположном направлении в каждом цикле, а общее накопление остаточной пластической деформации будет меньше. Было показано, что симметричная схема термоциклирования, реализованная в сплавах Ti–51.5 ат.% Ni и Ti – 50.0 ат. % Ni позволила значительно снизить накопление необратимой деформации, сохранив высокие значение работоспособности. Например, в сплаве Ti–51.5 ат.% Ni величина пластической деформации, накопленной в образце за 30 термоциклов в «симметричной» схеме при нагреве под напряжением 400 МПа, была меньше деформации, накопленной за 30 термоциклов в «асимметричной» схеме при нагреве под нагрузкой 200 МПа. Стоит отметить, что несмотря на успешное применение «симметричного» рабочего цикла для снижения накопления необратимой деформации в одном направлении, применение данной схемы не уменьшает изменение плотности дефектов при термоциклировании. Кроме этого, сложным оказывается практическая реализация симметричной схемы, так как требует от механизма постоянной смены направления действующей нагрузки. Таким образом, использование асимметричного (обычного) цикла, в котором нагрузка действует в одну и ту же сторону как при охлаждении, так и при нагревании остается прерогативным.

Поскольку свойства сплавов на основе NiTi эквиатомного состава изменяются при термоциклировании, и, как показали результаты раздела 1.2., чем выше напряжения, тем сильнее изменения свойств, то имеет смысл предложить применять другие сплавы вместо сплавов на основе NiTi. В последнее время широкое внимание привлекли сплавы Гейслера на основе Ni-Fe-Ga, которые были впервые получены в 2002 году [128], как возможные сплавы, проявляющие магнитную память формы, и обладающие повышенной пластичностью по сравнению со сплавом Ni₂MnGa. Однако, было установлено, что обратимая

деформация в сплавах Ni_2FeGa , которая может быть инициирована магнитным полем невелика из-за высокого значения напряжения переориентации [129]. Вместе с тем обнаружили, что эти материалы обладают хорошими функциональными свойствами, такими как широкий температурный интервал проявления эффекта сверхупругости, большая обратимая деформация (до 12% [130,131]) и высокая стабильность функциональных свойств при механо- и термоциклировании [130,132–135]. Можно предположить, что данные сплавы могут быть применимы в качестве рабочего тела мартенситного двигателя или приводов. Функциональные свойства сплавов на основе Ni-Fe-Ga хорошо исследованы [130,131,134–141], однако производство работы в этих сплавах не изучали. Для того, чтобы оценить перспективы замены сплавов на основе NiTi сплавами на основе Ni-Fe-Ga в качестве силовых элементов тепловых двигателей или приводов, в диссертационной работе изучали работоспособность монокристаллов сплава Ni_2FeGa , поскольку поликристаллические образцы оказываются очень хрупкими и непригодными для применения. Результаты исследований опубликованы в работах [66–68].

В качестве объектов исследования были выбраны монокристаллы сплава $\text{Ni}_{55}\text{Fe}_{18}\text{Ga}_{27}$ с ориентацией [001] и [011], выращенные методом Чохральского. Образцы подвергали закалке от 900°C в течение 20 мин в воде и отжигу при температуре 600°C в течение 2 ч. После такой термообработки сплав $\text{Ni}_{55}\text{Fe}_{18}\text{Ga}_{27}$ содержал основную мартенситную фазу 10M и частицы вторичной γ фазы (Рисунок 33а). Наличие рефлексов мартенситной фазы 10M на рентгенограмме, полученной при комнатной температуре, указывает на то, что сплав испытал превращение $L2_1 \leftrightarrow 10M$. $L2_1$ - кубическая решётка характерная для сплавов Гейслера [142] при охлаждении превращается в модулированный тетрагональный мартенсит [142–144]. В модулированных структурах в отличие от простой тетрагональной структуры атомные позиции отклоняются в периодическом порядке, число означает период модуляции. По данным дифференциальной

сканирующей калориметрии (Рисунок 33b) определили температуры мартенситного перехода: $M_s = 50\text{ }^\circ\text{C}$, $M_f = 40\text{ }^\circ\text{C}$, $A_s = 53\text{ }^\circ\text{C}$ и $A_f = 63\text{ }^\circ\text{C}$.

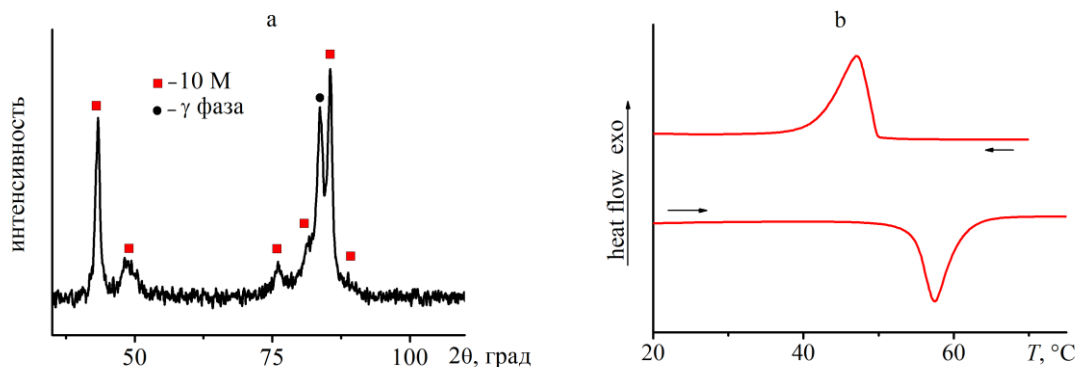


Рисунок 33. Рентгенограмма, полученная при комнатной температуре (a), и калориметрические кривые, полученные при охлаждении и нагревании (b) монокристалла $[001]$ $\text{Ni}_{55}\text{Fe}_{18}\text{Ga}_{27}$ после отжига при 600°C в течение 2 ч.

Перед тем, как исследовать работоспособность данных сплавов, необходимо было изучить функциональные свойства, которые могут зависеть как от способа выращивания монокристалла, так и от его ориентации. Для изучения функциональных свойств из выращенных кристаллов были вырезаны образцы размером $3 \times 3 \times 6$ мм (методом электроэрозионной резки), в которых длинная ось была параллельна оси $[001]$ или $[011]$. Испытания проводили на сжатие с помощью испытательной машины "Lloyd 30k Plus", оснащенной реверсной рамкой для сжатия, термокамерой и видеоэкстенсометром. При комнатной температуре, при которой кристалл находился в мартенситном состоянии, образец сжимали вдоль длинной оси до некоторого значения деформации, разгружали и нагревали до 140°C . По зависимостям $\varepsilon(T)$ измеряли величину восстановленной деформации (эффект памяти формы) и необратимой деформации, так, как показано на рисунке 25.

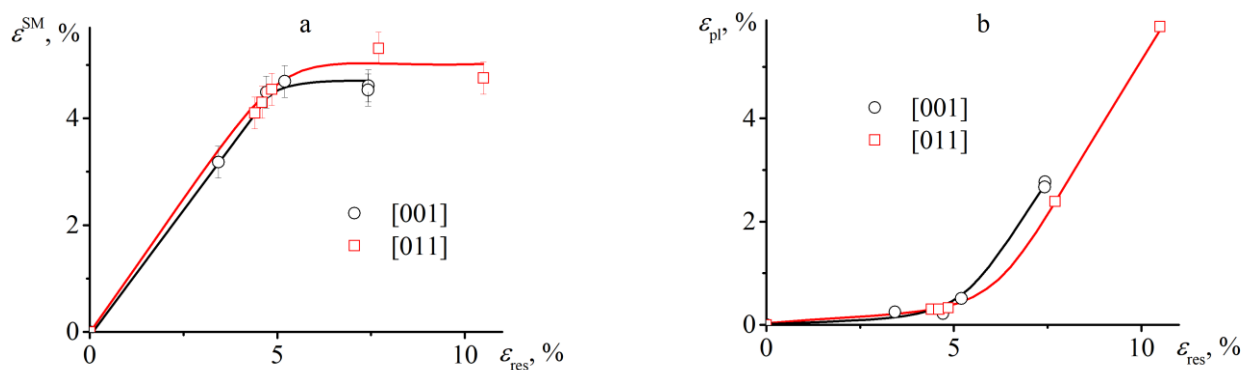


Рисунок 34. Зависимости величин эффекта памяти формы ϵ^{SM} (а) и необратимой деформации (ϵ_{pl}) (б) от остаточной деформации (ϵ_{res}), полученных для образцов кристаллов $Ni_{55}Fe_{18}Ga_{27}$ в [001] и [011].

Сравнение зависимостей величин эффекта памяти формы и необратимой деформации от остаточной деформации представлено на рисунке 34. Видно, что ориентация кристалла практически не влияет на вид этих зависимостей $\epsilon^{SM}(\epsilon_{res})$. Максимальная обратимая деформация (величина эффекта памяти формы) составляет 4,7% в кристаллах с ориентацией [001] и 5% в кристаллах с ориентацией [011] (рисунок 34а). Если остаточная деформация не превосходила 5%, то пластическая деформация составляла не более 0,3%. Если остаточная деформация превышала 5,5%, то в сплаве активно накапливалась пластическая деформации, величина которой превосходила 2%. Таким образом, видно, что для того, чтобы избежать накопления необратимой деформации в сплаве, необходимо ограничить остаточную деформацию 5%. Поскольку в этом случае отсутствует влияние ориентации монокристалла на функциональные свойства, то исследование работоспособности проводили на монокристаллах с ориентацией [001]. Для того, чтобы была возможность изменения нагрузки в цикле, исследования работоспособности проводили в режиме кручения.

Образцы [001] монокристалла квадратного сечения размером $2 \times 2 \times 40$ мм (длинная ось параллельна [001]) охлаждали до 23°C под постоянным напряжением $\tau_{охл}$, после чего догружали до 150 МПа и снова нагревали до 140°C , затем опять разгружали до $\tau_{охл}$, после чего повторяли цикл. Значение напряжения при охлаждении ($\tau_{охл}$) варьировали от 0 до 100 МПа, а нагревание всегда

осуществляли под напряжением 150 МПа, поскольку нагревание под большим напряжением ведет к активному накоплению необратимой деформации и преждевременному разрушению образцов. Так, увеличение τ_n до 200 МПа при термоциклировании монокристалла $\text{Ni}_{55}\text{Fe}_{18}\text{Ga}_{27}$ привело к разрушению образца во втором цикле. Величину напряжения во внешнем слое оценивали как $\tau = \frac{M}{0.208 \cdot a^3}$, где M — приложенный крутящий момент, a — ширина образца (2 мм). Деформацию сдвига рассчитывали, как $\gamma = \frac{\varphi \cdot a}{2 \cdot l} \cdot 100\%$, где φ — угол поворота, а l — длина образца.

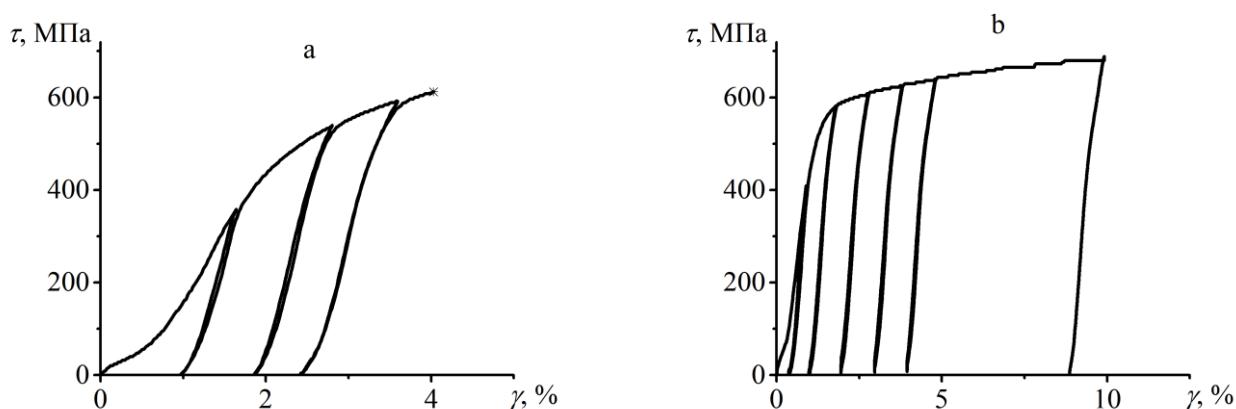


Рисунок 35. Диаграммы деформирования монокристалла $[001] \text{Ni}_{55}\text{Fe}_{18}\text{Ga}_{27}$, полученные в режиме кручения при температурах 23°C (а) (мартенситное состояние) или 140°C (б) (аустенитное состояние)

На рисунке 35 показаны диаграммы деформирования, полученные в режиме кручения для монокристалла сплава $\text{Ni}_{55}\text{Fe}_{18}\text{Ga}_{27}$ с ориентацией $[001]$ при температурах 23°C (в мартенситном состоянии) и 140°C (в аустенитном состоянии). Видно, что кривая деформирования, полученная для сплава в мартенситном состоянии, имеет небольшое плато при 20 МПа (Рисунок 35а). Можно предположить, что это связано либо с мартенситной переориентацией, либо с межмартенситными превращениями $10M \leftrightarrow 14M$. Дислокационный предел текучести в мартенситном состоянии составил 492 МПа, а деформация до разрушения 4%. При деформировании в аустенитном состоянии на кривой $\tau(\gamma)$ наблюдали плато при 15 МПа (Рисунок 35б), что может быть связано с

образованием под нагрузкой небольшого объема тетрагональной мартенситной фазы, как отмечено в [134,140,145]. Дислокационный предел текучести при температуре 140°C составил 585 МПа, а деформация до разрушения 15,2%.

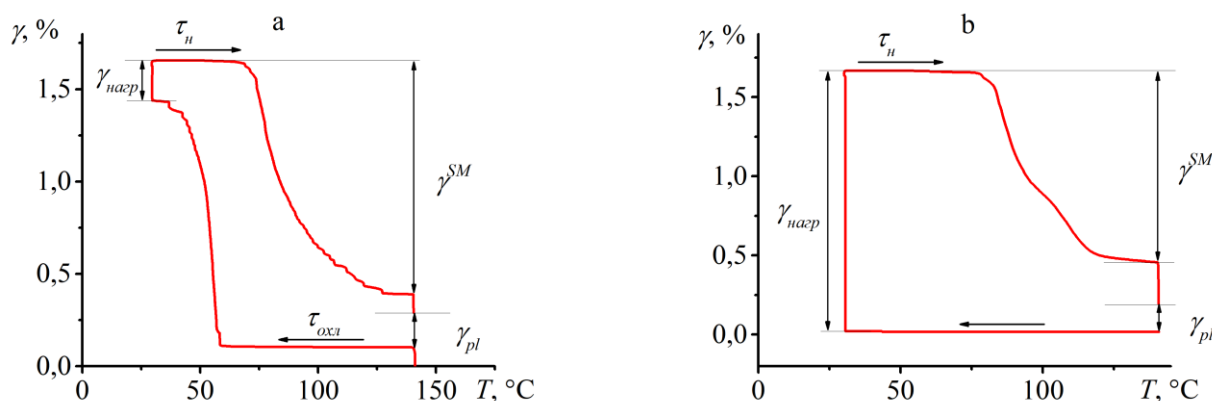


Рисунок 36. Зависимости деформации от температуры, полученные в первом термоцикле для монокристалла [001] Ni₅₅Fe₁₈Ga₂₇, охлажденного под постоянным напряжением 100 МПа (а) и без нагрузки (b), продеформированного до 150 МПа и нагретым под напряжением 150 МПа.

На рисунке 36 представлены зависимости деформации от температуры, полученные в первом термоцикле, в котором охлаждение проводили под нагрузкой 100 МПа (а) или без напряжения (b), затем образец нагружали до 150 МПа и нагревали под постоянным напряжением 150 МПа. На рисунке 36 а видно, что образец накапливал деформацию при охлаждении в интервале температур прямого мартенситного превращения. При увеличении напряжения со 100 до 150 МПа образец накапливал дополнительную деформацию – $\gamma_{\text{нагр}}$. При последующем нагреве реализовался эффект памяти формы и образец восстановил деформацию – γ^{SM} . Поскольку восстановление деформации не было полным, то после нагрева и разгрузки до 100 МПа измеряли необратимую деформацию ($\gamma_{\text{пл}}$). Если образец охлаждали без нагрузки (рис. 36 b), то деформация при нагружении возникла за счет переориентации мартенсита, а затем она частично восстанавливалась при нагреве.

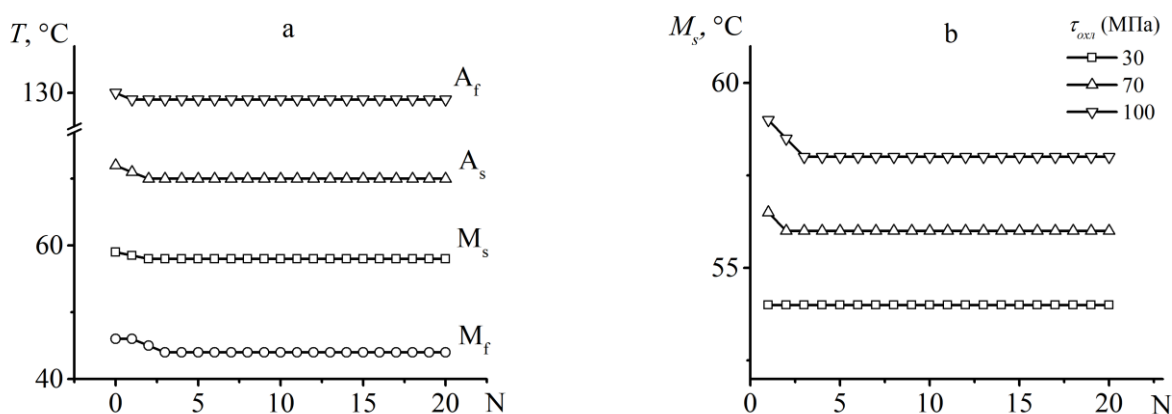


Рисунок 37. Зависимости температур мартенситных превращений от номера термоцикла, полученные для монокристалла $Ni_{55}Fe_{18}Ga_{27}$ с ориентацией [001] при $\tau_{охл} = 100$ МПа и $\tau_{н} = 150$ МПа (а) и зависимости температуры начала прямого мартенситного превращения (M_s) от номера термоцикла, полученные при охлаждении под разными напряжениями (б).

Изменения температур мартенситных превращений при термоциклировании в цикле, в котором $\tau_{охл} = 100$ МПа и $\tau_{н} = 150$ МПа показаны на рисунке 37 а. Видно, что все температуры снижаются в течение нескольких первых термоциклов, а затем стабилизируются. На рисунке 37 б представлены зависимости температур начала прямого превращения M_s от номера цикла, полученные при термоциклировании при различных значениях $\tau_{охл}$. Увеличение $\tau_{охл}$ приводит к увеличению температуры M_s согласно соотношению Клаузиуса-Клапейрона с коэффициентом $dM_s/d\tau = 0.086$ °С/МПа. Установлено, что, несмотря на различную величину напряжения, действующего при охлаждении, температура M_s меняется только в первые несколько термоциклов и затем остается постоянной. Остальные температуры мартенситных превращений меняются при термоциклировании аналогично температуре M_s . Таким образом, в процессе термоциклирования параметры мартенситных превращений в монокристаллах сплава [001] $Ni_{55}Fe_{18}Ga_{27}$ являются стабильными по сравнению со сплавами NiTi.

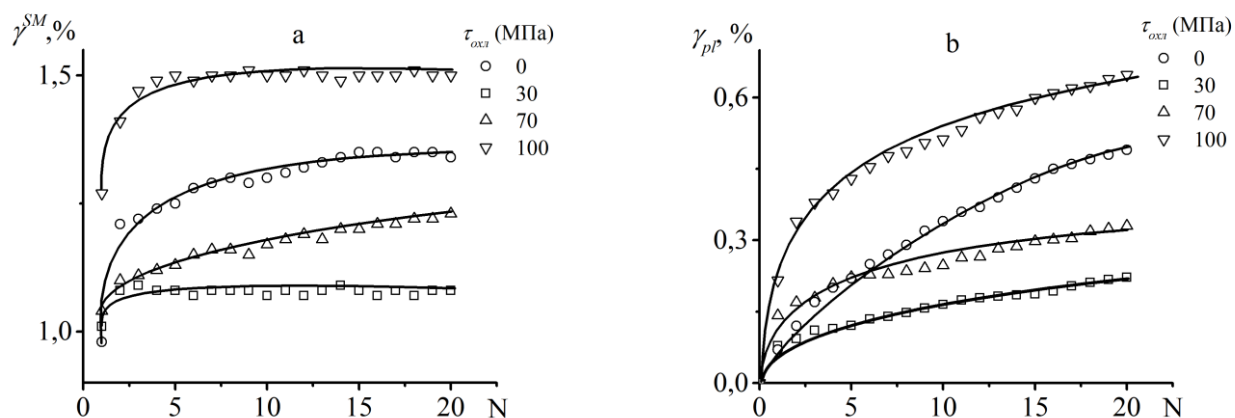


Рисунок 38. Зависимости величин γ^{SM} (a) и γ_{pl} (b) от номера термоцикла, полученные при термоциклировании монокристаллов $Ni_{55}Fe_{18}Ga_{27}$ с ориентацией [001].

На рисунке 38a представлены зависимости величин эффекта памяти формы (γ^{SM}) от числа термоциклов для различных значений напряжения $\tau_{охл}$. Видно, что, несмотря на значение $\tau_{охл}$, величины γ^{SM} увеличиваются при термоциклировании, за исключением $\tau_{охл} = 30$ МПа, при котором деформация возрастала только в первых трёх цикла, после чего оставалась постоянной. В целом можно отметить, что изменение обратимой деформации при термоциклировании меньше, чем в сплавах на основе NiTi.

На рисунке 38b показано, что необратимая деформация накапливается с увеличением числа термоциклов. Величина напряжения $\tau_{охл}$ влияла на необратимую деформацию немонотонно. Наименьшее значение необратимой деформации получено при $\tau_{охл} = 30$ МПа, тогда как максимальное значение необратимой деформации было обнаружено при $\tau_{охл} = 100$ МПа. Величина необратимой деформации при $\tau_{охл} = 0$ МПа (0,5% в 20-ом цикле) была больше, чем при $\tau_{охл} = 30$ МПа (0,22% в 20-ом цикле), следовательно, переориентация вариантов мартенситной фазы в сплаве $Ni_{55}Fe_{18}Ga_{27}$, происходящая во время деформирования в мартенситном состоянии, сопровождается накоплением большей пластической деформацией, чем когда ориентированный мартенсит образуется напрямую из аустенита при охлаждении под постоянным напряжением. Таким образом несмотря на то, что в сплаве $Ni_{55}Fe_{18}Ga_{27}$ при

термоциклировании изменения обратимой деформации γ^{SM} и температур МП меньше, чем в NiTi, накопление пластической деформации происходит, также как и при термоциклировании бинарных сплавов NiTi.

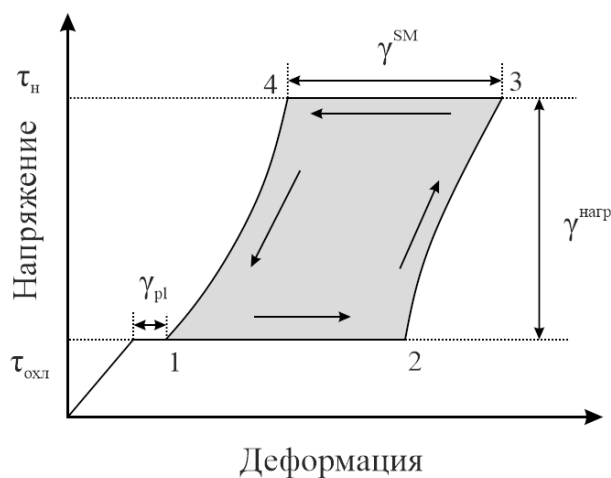


Рисунок 39. Схема расчёта работоспособности сплава по диаграмме «напряжение-деформация».

Поскольку при нагреве восстановление деформации происходит под действием большего напряжения, чем напряжение, необходимое для накопления деформации при охлаждении, сплав в каждом термоцикле производит полезную работу [117,126,127]. Рабочий цикл представлен на рисунке 39 в координатах «напряжение-деформация»: работа затрачивается на накопление деформации при охлаждении под постоянным напряжением (путь 1-2 на рисунке 39) и при догрузке до 150 МПа (2-3) при комнатной температуре. Работу образец совершает при нагреве, восстанавливая деформацию под напряжением 150 МПа (3-4 на рисунке 39), и разгрузке до $\tau_{охл}$ (путь 4-1). Полезную работу можно рассчитать, как разность полной и затраченной работ, она равна площади области, отмеченной серой заливкой на рисунке 39 [117,126,127]. На рисунке 40 показаны зависимости величин полезной работы от номера цикла. Видно, что термоциклирование приводит к увеличению работоспособности, несмотря на величину напряжения, действующую при охлаждении. Максимальная работоспособность в 20-м цикле составила $1,15 \text{ МДж/м}^3$ при $\tau_{охл} = 30 \text{ МПа}$.

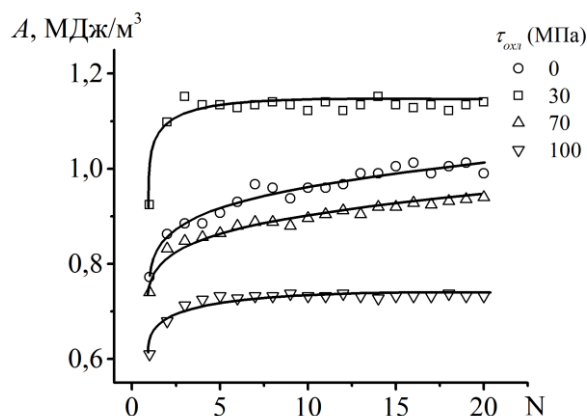


Рисунок 40. Зависимости полезной работы от номера цикла для монокристалла $[001] \text{Ni}_{55}\text{Fe}_{18}\text{Ga}_{27}$, полученные при охлаждении под постоянным напряжением $\tau_{\text{охл}}$ и нагреве при напряжении 150 МПа.

Таким образом, результаты исследования показали, что монокристаллы $[001] \text{Ni}_{55}\text{Fe}_{18}\text{Ga}_{27}$ не могут конкурировать со сплавами на основе NiTi в качестве материала рабочего тела тепловой машины. Максимальная величина γ^{SM} при кручении монокристалла $\text{Ni}_{55}\text{Fe}_{18}\text{Ga}_{27}$ равна 1,5%, что существенно ниже, чем в эквИАтомном сплаве NiTi, где величина γ^{SM} достигает 8,5% при $\tau_{\text{охл}} = 50$ МПа и $\tau_{\text{н}} = 200$ МПа [126]. Максимальная полезная работы в сплаве $\text{Ni}_{55}\text{Fe}_{18}\text{Ga}_{27}$ оказалась в девять раз меньше, чем в сплавах на основе NiTi [126,127,146]. Стоит также отметить, что выращивание монокристаллов является трудоёмким и дорогостоящим процессом, а в поликристаллическом состоянии сплав $\text{Ni}_{55}\text{Fe}_{18}\text{Ga}_{27}$ настолько хрупкий, что его практическое применение становится невозможным. Очевидно, что поиск новых систем сплавов с эффектом на памяти формы со стабильными свойствами не будут прекращены, однако на данный момент ни один из новых сплавов ни смог превзойти по совокупности своих свойств сплавы на основе NiTi, поэтому необходимо разрабатывать методы улучшения стабильности их свойств.

1.5. Заключение к главе 1

В первой главе рассмотрена взаимосвязь между изменением плотности дефектов при термоциклировании и изменением функциональных свойств сплава NiTi (температур МП, обратимой и необратимой деформации, полезной работы).

По результаты данной главы можно сделать следующие выводы:

1. Зависимости изменения температур мартенситных переходов от плотности дефектов являются нелинейными, что указывает на то, что существуют дополнительные факторы, вызывающие изменение температур переходов при термоциклировании. Стационарный участок, на котором наблюдается линейная зависимость температур переходов от плотности дефектов начинается с 5 термоцикла.

2. Скорость изменения температуры переходов в сплаве NiTi при увеличении плотности дефектов зависит от максимальной температуры в цикле. Чем больше максимальная температура в цикле, тем меньше изменение температур МП в первых циклах, но тем больше изменения температур при увеличении плотности дефектов на стационарном участке, на котором наблюдается линейная зависимость между температурами переходов и плотностью дислокаций. Поскольку в циклах с максимальной температурой 200°C плотность дислокаций нарастает медленнее, чем в циклах с максимальной температурой 140°C, а температуры с ростом плотности дислокаций возрастают быстрее, то это указывает на то, что перераспределение плотности дефектов при нагреве от 140°C до 200°C также оказывает влияние на изменение температур переходов.

3. Изотермическая выдержка в мартенситном и аустенитном состояниях сплава NiTi, в котором была сформирована дефектная структура при термоциклировании, приводит к частичному восстановлению свойств сплава. После выдержки температуры переходов возрастают, а электросопротивление уменьшается. При выдержке под напряжением, изменение температуры и

длительности выдержки позволяет управлять величиной обратимой деформации (ЭПФ) и необратимой деформации за счет изменения интенсивности релаксации структуры (разупрочнения).

4. Дефектная структура, сформированная при термоциклировании, является нестабильной и меняется при изменении максимальной температуры в цикле, выдержке или изменении напряжения. Это связано с тем, что при термоциклировании дислокации формируются в аустенитной фазе, в которой дислокационный предел текучести меньше, чем в мартенситной. Мартенситная фаза наследует дислокационную структуру аустенитной фазы, что приводит к возникновению высоких внутренних напряжений, которые релаксируют при изменении температуры или выдержках и меняются при фазовом переходе. Это приводит к тому, что дефектная структура меняется, особенно в первых циклах, что и вызывает дополнительное уменьшение температур переходов.

4. Прямые исследования движения межфазных границ при охлаждении и нагревании сплава NiTi в колонне электронного микроскопа показали, что при термоциклировании отожженного сплава NiTi отсутствует соответствие между последовательностями появления кристаллов при охлаждении и их исчезновения при нагревании. Более того, не наблюдается микроструктурная память, т.е. структура мартенсита не воспроизводится при термоциклировании. Это может быть вызвано перераспределением дефектов, что приводит к изменению внутренних напряжений и дополнительно влияет на изменение температур переходов. Если в сплаве сформирована дислокационная структура при активном деформировании, то наблюдается микроструктурная память и наблюдается соответствие между последовательностями появления кристаллов мартенсита при охлаждении и их исчезновения при нагревании.

5. Если термоциклирование осуществляют под напряжением 50 МПа, величина которого меньше предела переориентации мартенсита, то закономерности изменения температур переходов при увеличении плотности дефектов являются такими же, как и при термоциклировании без нагрузки. Обратимая деформация в цикле мала и не превосходит нескольких процентов.

Если же термоциклирование проводили под напряжением 200 МПа, которое превышает предел переориентации мартенсита, то качественно меняются зависимости температур МП от плотности дефектов: температуры A_s и M_f уменьшаются, а температуры A_f и M_s возрастают при увеличении плотности дефектов. Величина обратимой деформации в цикле возрастает в два раза, а пластическая деформация, накапливаемая за 30 циклов, составляет более 40 %.

6. Монокристаллы сплава Ni_2FeGa демонстрируют лучшую стабильность функциональных свойств при термоциклировании, чем сплавы $NiTi$, однако, величина производимой ими работы на порядок меньше.

Глава 2. Изменение свойств СЭПФ NiTi при термоциклировании под постоянным напряжением через интервал неполных мартенситных превращений

Основным способом повышения стабильности свойств сплава NiTi является увеличение дислокационного предела текучести. Вместе с тем, как показали результаты Главы 1, не только плотность дислокаций влияет на изменение температур переходов при термоциклировании, но и их распределение (конфигурация), поэтому повышение дислокационного предела текучести не всегда может оказать положительный эффект на стабильность свойств сплава NiTi. Необходимо разрабатывать другие, альтернативные методы улучшения стабильности функциональных свойств сплавов на основе NiTi для применения в устройствах многократного действия. Одним из таких альтернативных способов является ограничение температурного интервала термоциклирования. Так, в [147] было показано, что термоциклирование сплава Ni_{50.2}Ti_{49.8} через неполный температурный интервал прямого превращения приводит к меньшему сдвигу температур МП, чем при термоциклировании через полный интервал превращения. Было предположено, что термоциклирование через неполный температурный интервал прямого превращения приводит к значительно меньшей повреждённости материала. Иными словами, при термоциклировании в неполном интервале перехода изменение плотности дислокаций будет меньше, чем при термоциклировании в полном интервале. В этом случае, изменение свойств сплава NiTi при термоциклировании должно зависеть от доли температурного интервала перехода. Можно, предположить, что закономерности изменения свойств сплавов NiTi при термоциклировании будут по-разному зависеть от доли прямого и обратного перехода, поскольку увеличение плотности дефектов при прямом и обратном переходе может быть вызвано разными причинами. К настоящему моменту эти вопросы остаются неизученными. Вместе с тем, знания о зависимости функциональных свойств сплава NiTi при термоциклировании от

доли температурного интервала прямого или обратного перехода позволили бы разработать рекомендации по выбору оптимального температурного интервала термоциклирования, которое бы обеспечивало наилучшую стабильность функциональных свойств. Таким образом, одной из задач настоящей работы явилось исследование влияния доли температурного интервала прямого и обратного переходов на изменение температур переходов, обратимой и пластической деформации и совершаемой при нагревании работы при термоциклировании под постоянным напряжением. Результаты исследования представлены в данной главе и опубликованы в работах [58–60]

2.1. Термоциклирование сплава Ni₅₀Ti₅₀ под нагрузкой в условиях неполного прямого мартенситного превращения

Влияние доли прямого перехода на изменение свойств сплава NiTi при термоциклировании в свободном состоянии уже было изучено в нескольких работах. Так, в работе [147] установлено, что снижение температуры A_s после 80 термоциклов через неполный температурный интервал прямого превращения меньше, чем после 40 термоциклов через полный температурный интервал (рис. 40).

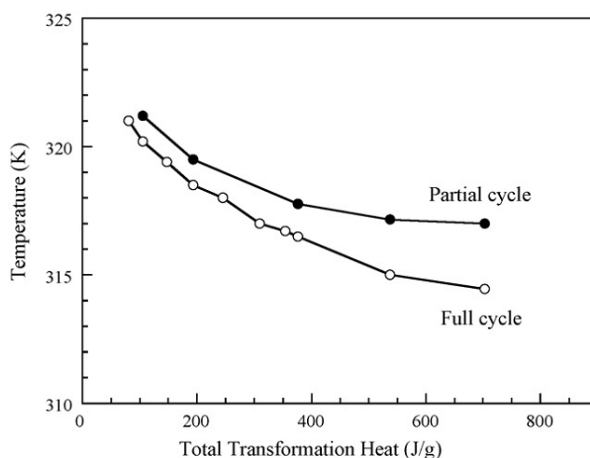


Рисунок 41. Зависимость изменения температуры A_s от полной накопленной теплоты превращения при термоциклировании в температурном интервале полного и неполного прямого мартенситного превращения [147].

В [61] авторы исследовали влияние термоциклирования через неполный температурный интервал прямого перехода на свойства сплава Ni₅₀Ti₅₀. Установлено, что температура M_s всегда уменьшается с 64.5°C до 59°C, несмотря на долю прямого мартенситного превращения, реализованную в циклах "частичного охлаждения" (рис. 41). Однако, чем меньше доля прямого превращения, тем больше циклов "частичного охлаждения" требуется для снижения температуры M_s до 59°C. Вместе с тем разница в количестве циклов, при которых температура M_s достигает 59°C, невелика. Например, если при охлаждении реализуется 75% прямого мартенситного превращения ($\Delta T = 4.5^\circ\text{C}$),

то $M_s = 59^\circ\text{C}$ начиная с 7-го цикла, также как при термоциклировании через полный интервал мартенситных превращений. Если доля прямого мартенситного превращения составляет 10% ($\Delta T = 0.8^\circ\text{C}$), то $M_s = 59^\circ\text{C}$ с 10-го цикла. Температура 59°C – это температура начала $B2 \rightarrow R$ превращения, которое является стабильным [87,127]. Таким образом, изменение температуры M_s при термоциклировании прекращалось, как только тип превращения изменялся с $B2 \rightarrow B19'$ на $B2 \rightarrow R$.

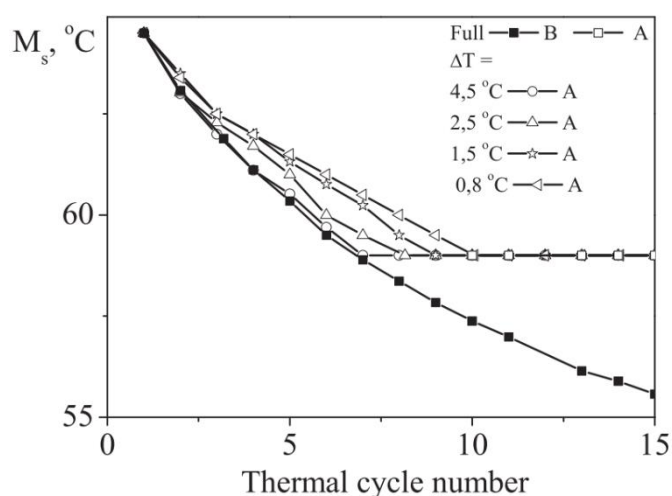


Рисунок 42. Зависимости температур начала прямого мартенситного превращения M_s , определённые методом касательных по первому пику на кривой ДСК (A) и второму (B), от числа циклов "частичного охлаждения", где охлаждение было прервано при $T^* = M_s - \Delta T$. Значения ΔT указаны на рисунке [61].

Таким образом, до настоящей работы, не уделяли особенного внимания изучению взаимосвязи между долей температурного интервала прямого перехода и изменением свойств сплава NiTi при термоциклировании. Более того, в существующих работах термоциклирование осуществляли без нагрузки (в свободном состоянии), тогда как известно, что изменение свойств сплавов на основе NiTi при термоциклировании под напряжением отличается от поведения материала при теплосменах без нагрузки. Вместе с тем в реальных устройствах, элементы из сплава NiTi всегда находятся под нагрузкой (постоянной или переменной).

Для того, чтобы установить влияние доли прямого перехода на изменение свойства сплава NiTi при термоциклировании под напряжением выбрали два значения напряжения 50 и 200 МПа, такие же, как при термоциклировании через полный интервал превращения (описано в 1.2.). Исследования проводили в испытательной машине Lloyd 30K Plus, оснащенной термокамерой и видеоэкстензометром. Проволочные образцы диаметром 0,5 мм сплава Ni₅₀Ti₅₀ отжигали при температуре 500°C в течение 1 ч. Результаты ДСК показали, что после термической обработки сплав претерпевал B2 \leftrightarrow B19' мартенситное превращение при температурах $M_s = 64^\circ\text{C}$, $M_f = 55^\circ\text{C}$, $A_s = 84^\circ\text{C}$, $A_f = 97^\circ\text{C}$. Образцы нагревали до температуры T (130°C для 50 МПа и 200°C для 200 МПа), при которой весь объем сплава находится в аустенитном состоянии, нагружали до напряжения 50 МПа или 200 МПа и проводили многократное термоциклирование под постоянным напряжением в интервале температур неполного прямого мартенситного превращения. Для того чтобы определить границы температурных неполных интервалов прямого перехода, по зависимостям деформации от температуры, полученным в первом цикле через полный интервал прямого мартенситного превращения (получены при исследовании, описанном в разделе 1.2.), определяли величину температурного интервала прямого перехода $\Delta T = M_s - M_f$ отдельно для циклов под напряжением 50 МПа и 200 МПа. Вычисляли температурные интервалы, при которых реализуется 25, 50 и 75% от температурного интервала прямого перехода и определили температуры ($T_1 = M_s - \frac{3}{4}\Delta T$, $T_2 = M_s - \frac{1}{2}\Delta T$, $T_3 = M_s - \frac{1}{4}\Delta T$), при которой необходимо остановить охлаждение. Схематично это показано на рисунке 43. Таким образом, образцы сплава Ni₅₀Ti₅₀ нагревали до T, нагружали напряжением 50 или 200 МПа, после чего подвергали термоциклированию в интервале $T \div T_n$ ($n = 1, 2, 3$) под постоянным напряжением 50 или 200 МПа. Температуры T_n определяли в каждом цикле с учётом смещения температуры начала прямого превращения. По полученным зависимостям $\varepsilon(T)$ определили величины эффекта памяти формы,

необратимой деформации и температур начала прямого перехода, и вычислили работу, совершаемую сплавом при нагреве, по формуле: $A = \sigma \varepsilon^{SM}$.

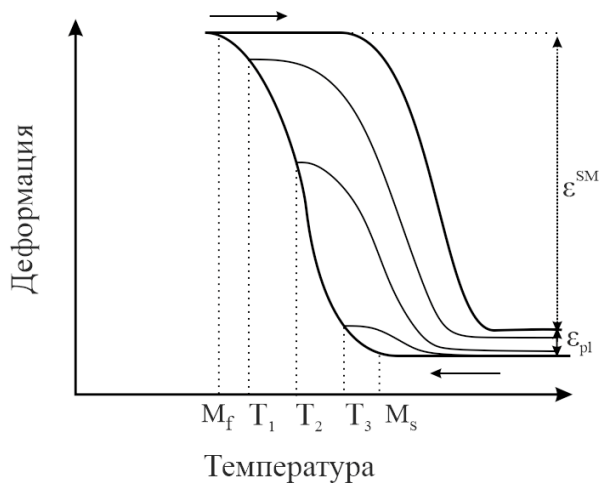


Рисунок 43. Схема определения температур T_1 , T_2 , T_3 при термоциклировании в температурном интервале неполного прямого мартенситного превращения.

На рисунке 44 представлены зависимости температур начала прямого превращения от номера термоцикла, полученные при термоциклировании сплава $Ni_{50}Ti_{50}$ под нагрузкой 50 МПа (а) и 200 МПа (б) через различную долю температурного интервала прямого мартенситного превращения. При термоциклировании сплава $Ni_{50}Ti_{50}$ под нагрузкой 50 МПа температуры M_s снижались с увеличением числа термоциклов, при термоциклировании под нагрузкой 200 МПа, наоборот, возрастали (причины данных различий рассмотрены в 1.2). Чем меньше доля температурного интервала прямого превращения, тем меньше изменение температуры M_s вне зависимости от напряжения и от того уменьшается ли эта температуры при термоциклировании (под 50 МПа) или возрастает (под 200 МПа) Так, наибольшие изменения температуры M_s наблюдаются если при охлаждении реализуется вторая половина прямого перехода. Увеличение напряжения, действующего при термоциклировании, усиливают этот эффект. Так, на рисунке 44а видно, что если напряжение в цикле составляло 50 МПа, то за 30 полных циклов температура M_s уменьшилась на 6°C, а за 30 циклов через 50% прямого перехода – на 3°C. Если при термоциклировании напряжение составляло 200 МПа, то температура M_s возросла на 14°C за 30 полных циклов и на 4°C за 30 циклов через 50%

температурного интервала прямого перехода. Это косвенно подтверждает то, что чем больше доля прямого перехода реализуется при термоциклировании, тем больше изменение плотности дефектов и температур переходов.

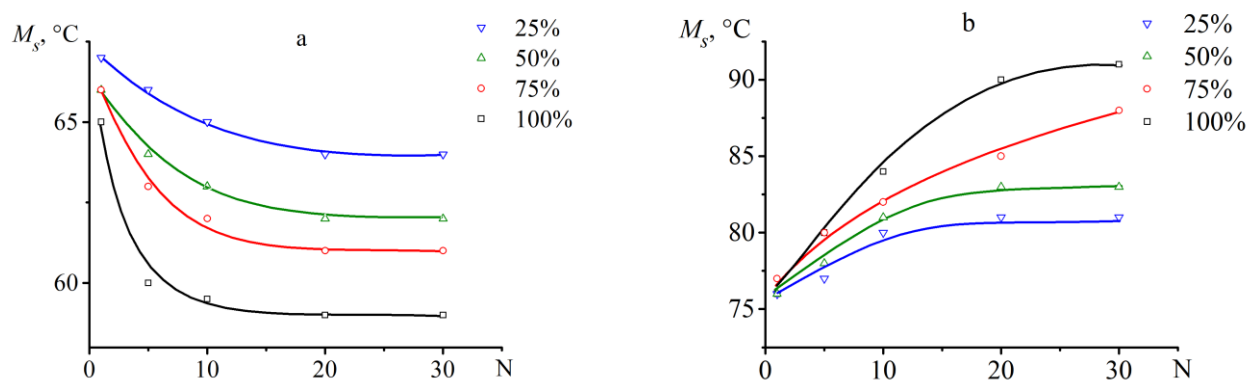


Рисунок 44. Зависимости $M_s(N)$, полученные при термоциклировании сплава $Ni_{50}Ti_{50}$ под нагрузкой 50 МПа (а) и 200 МПа (б) через различную долю температурного интервала прямого мартенситного превращения (указана в легенде).

На рисунке 45 представлены зависимости величины ЭПФ от номера термоцикла, полученные при термоциклировании сплава $Ni_{50}Ti_{50}$ под нагрузкой 50 МПа (а) и 200 МПа (б) через различную долю температурного интервала прямого мартенситного превращения. Видно, что значение ϵ^{SM} уменьшались при уменьшении доли температурного интервала, так как уменьшался объём материала, испытывающего мартенситные превращения. При термоциклировании под нагрузкой 50 МПа величины ϵ^{SM} возрастали с увеличением числа термоциклов, что связано с проявлением эффекта тренировки [123,148–150]. Однако этот эффект наиболее сильно проявляется если при термоциклировании была реализована вторая половина прямого перехода. Так за 30 циклов величина ϵ^{SM} возросла с 1,7 до 3,6% если охлаждение реализовывали в полном интервале переходов и с 0,8 до 1,7%, если при охлаждении доля прямого перехода составляла 50%.

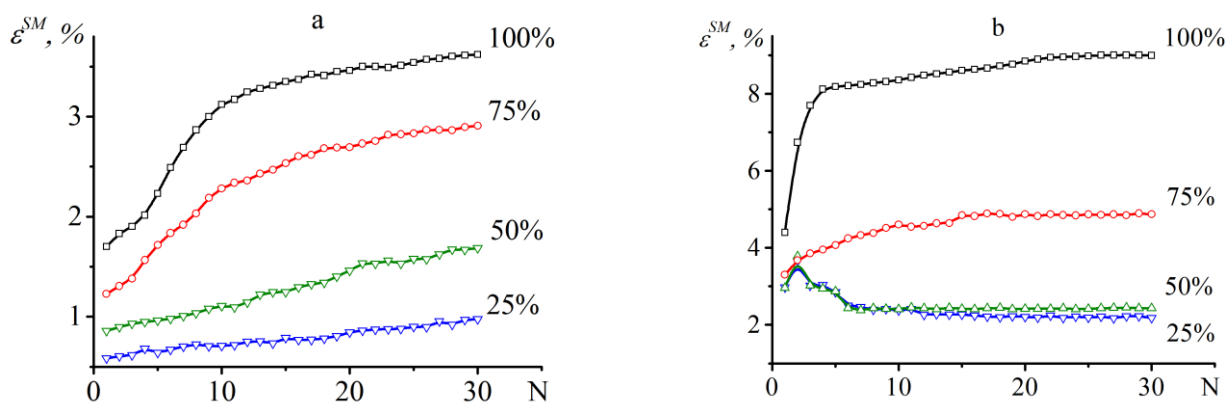


Рисунок 45. Зависимости $\varepsilon^{SM}(N)$, полученные при термоциклировании сплава $Ni_{50}Ti_{50}$ под нагрузкой 50 МПа (а) и 200 МПа (б) через различную долю температурного интервала прямого мартенситного превращения. У кривых указана доля температурного интервала прямого мартенситного превращения.

Величина обратимой деформации ε^{SM} возрастала при термоциклировании под напряжением 200 МПа только, если доля прямого превращения при охлаждении составляла 100% или 75%. Уменьшение доли прямого перехода от 100% до 75% приводит к тому, что в первом цикле обратимая деформации уменьшается в 1,4 раза с 4,5% до 3,2%. Вместе с тем, к тридцатому циклу эти значения отличаются почти в два раза с 8 до 4,5%. Это указывает на то, что эффект тренировки – увеличения обратимой деформации при термоциклировании, наиболее интенсивно проявляется, если при термоциклировании под напряжением 200 МПа реализуется последняя четверть прямого перехода. Если при охлаждении реализовывали 25% или 50% прямого превращения, то значение ε^{SM} менялось от числа циклов немонотонно: возрастало во втором цикле, снижалось с 3 по 7 цикл и не менялось при последующем термоциклировании. Таким образом результаты работы показали, что эффект тренировки наблюдается только в том случае, если при термоциклировании реализуется вторая половина температурного интервала прямого перехода. Это может быть связано с тем, что при термоциклировании под напряжением ориентированные поля внутренних напряжений формировались в основном во второй половине температурного интервала прямого перехода.

При термоциклировании сплава $Ni_{50}Ti_{50}$ под нагрузкой в каждом цикле происходит накопление пластической деформации (Рисунок 46). С увеличением числа термоциклов сплав упрочняется и интенсивность накопления пластической деформации падает, поэтому зависимости $\varepsilon_{pl}(N)$ нелинейные. Величина пластической деформации зависела от доли температурного интервала нелинейно.

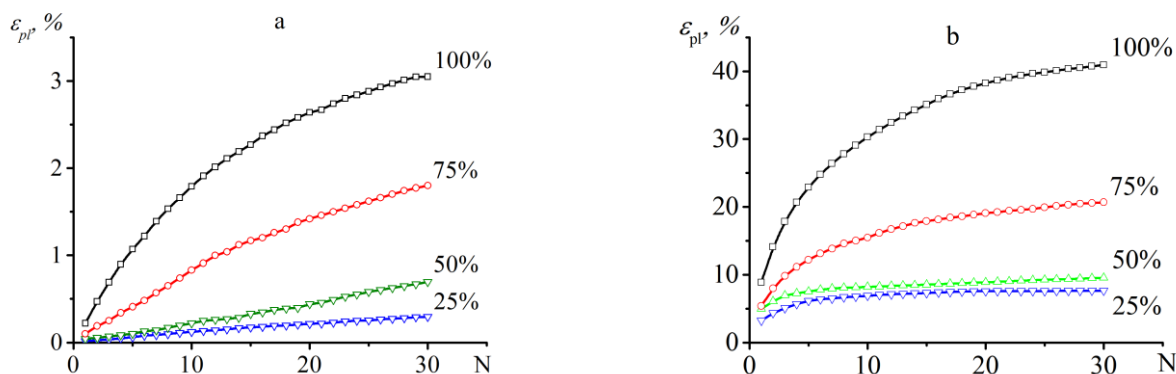


Рисунок 46. Изменение ε_{pl} при термоциклировании сплава $Ni_{50}Ti_{50}$ под нагрузкой 50 МПа (а) и 200 МПа (б) через различную долю температурного интервала прямого мартенситного превращения. У кривых указана доля температурного интервала прямого мартенситного превращения.

На рисунке 46 видно, что основное накопление дефектов наблюдается в том случае, если при термоциклировании доля прямого перехода была более 50%. При термоциклировании под нагрузкой 200 МПа накопление пластической деформации во много раз больше, чем при термоциклировании под 50 МПа, однако наблюдается тот же эффект – основное изменение пластической деформации при термоциклировании наблюдается, если доля прямого перехода превосходила 50%. Так после 30 термоциклов под нагрузкой 200 МПа при реализации 25% и 50% интервала прямого перехода накопилось 7,6% и 9,5% соответственно, а при реализации, 75% и 100% было накоплено 20,7% и 40,9% пластической деформации. Сравнение результатов, полученных при термоциклировании через 75 и 100 % доли прямого перехода показало, что половина пластической деформации накапливается на последней четверти

прямого перехода вне зависимости от величины напряжения, действующего при термоциклировании.

Зависимости работы, совершенной при нагреве от номера цикла представлены на рисунке 47. Так как термоциклирование проводили под постоянным напряжением, то на изменение величины совершаемой работы влияло только изменение величины ε^{SM} , поэтому и работа при термоциклировании меняется также, как и обратимая деформация в зависимости от доли прямого перехода, реализованного при охлаждении. При термоциклировании сплава $Ni_{50}Ti_{50}$ под нагрузкой 50 и 200 МПа величина совершаемой работы возрастала с увеличением числа термоциклов. Чем больше доля прямого перехода при охлаждении, тем больше работа в первом цикле и тем сильнее ее изменения при термоциклировании. Увеличение напряжения при термоциклировании влияет на величину работы, совершаемой при нагреве, величина которой при термоциклировании под 200 МПа примерно в десять раз больше, чем при термоциклировании под 50 МПа.

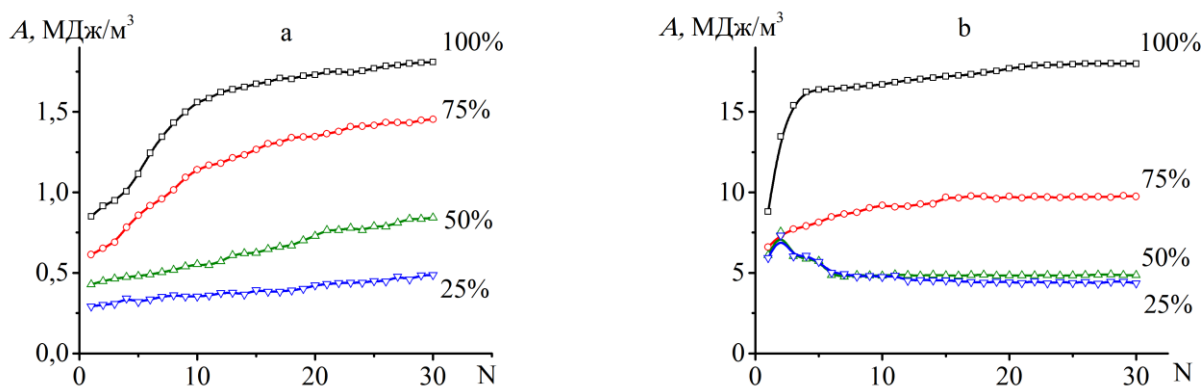


Рисунок 47. Изменение величины совершаемой работы при нагреве сплавом $Ni_{50}Ti_{50}$ при термоциклировании под нагрузкой 50 МПа (а) и 200 МПа (б) через различную долю температурного интервала прямого мартенситного превращения. У кривых указана доля температурного интервала прямого мартенситного превращения.

Таким образом, уменьшение доли температурного интервала прямого перехода при термоциклировании сплава $Ni_{50}Ti_{50}$ под нагрузкой 50 МПа и 200 МПа привело к уменьшению пластической деформации, снижению изменения температуры переходов, обратимой деформации и совершаемой

работы. Установлено, что интенсивные изменения функциональных свойств при термоциклировании наблюдаются в том случае, если при охлаждении реализуется более 50 % прямого перехода. В этом случае, в сплаве значительно накапливается пластическая деформация, наблюдается эффект тренировки (увеличение значения эффекта памяти формы) и меняется температуры переходов. Более того, основные изменения свойств наблюдаются, если при охлаждении реализуется последняя четверть прямого перехода. Это связано с тем, что превращение из кубической аустенитной B2 фазы в мартенситную моноклинную B19' фазу сопровождается сдвигом до 11% [151], который создает высокие внутренние напряжения. На начальном этапе, пока доля мартенсита невелика, внутренние напряжения могут частично аккомодироваться упруго, поэтому плотность дефектов меняется незначительно. Результаты данной работы показывают, что это реализуется, когда доля прямого перехода не превосходит 50%. Поэтому термоциклирование через первую половину интервала прямого перехода сопровождается очень незначительным изменением функциональных свойств и необратимой деформацией. Поскольку плотность дефектов меняется слабо, то и внутренние напряжения невысоки, поэтому суммарное напряжение (внешнее и внутреннее) меняется незначительно, как результат, эффект тренировки не наблюдается. На завершающем этапе упругая аккомодация невозможна, локальные напряжения очень высоки и превосходят дислокационный предел текучести в аустенитном состоянии. Это приводит к интенсивному размножению и движению дислокаций, что значительно увеличивает плотность дефектов [37,48,98,99]. Поэтому на завершающем этапе прямого перехода происходит самое интенсивное накопление пластической деформации и изменения функциональных свойств. Увеличение плотности дефектов приводит к увеличению внутренних напряжений, которые складываясь с внешними напряжениями увеличивают эффективное напряжение, действующее при термоциклировании, поэтому проявляется эффект тренировки. Таким образом, результаты работы показали, что исключение последней половины прямого перехода при охлаждении позволяет стабилизировать свойства сплава NiTi при термоциклировании. Однако, при этом существенно падает

обратимая деформация и совершенная работа, что может быть неприемлемо для применения. Если необходимо увеличить обратимую деформацию и при этом минимизировать изменения функциональных свойств при термоциклировании, необходимо увеличить действующее напряжение и исключить последнюю четверть прямого перехода.

2.2. Термоциклирование сплава Ni₅₀Ti₅₀ под нагрузкой при неполном обратном мартенситном превращении

В отличие от влияния доли прямого перехода на изменение свойств при термоциклировании, которое было хотя бы в некоторой степени исследовано до настоящего исследования, влияние доли обратного превращения на изменение функциональных свойств сплава NiTi при термоциклировании ранее не изучали. В диссертационной работе впервые проведены такие исследования для сплава Ni₅₀Ti₅₀. Для этого образцы сплава NiTi (состав, термообработка и мартенситные превращения такие же как в разделе 2.1) нагревали до температуры 180°C, при которой сплав находился в аустенитном состоянии, нагружали до 50 МПа или 200 МПа и охлаждали до температуры 30°C, при которой сплав находился в мартенситном состоянии. Далее образец нагревали до температур T₁, T₂(T₃), вычисленных по следующей методике. По данным, описанным в разделе 1.2, в котором представлены результаты изменения свойств сплава при термоциклировании через полные интервалы переходов под напряжением 50 или 200 МПа, определяли температуры A_s, A_f в первом цикле под соответствующим напряжением, и вычисляли температурный интервал обратного превращения $\Delta A = A_f - A_s$. После этого вычисляли значения 0,25·ΔA, 0,5·ΔA и 0,75·ΔA для термоциклов под напряжением 50 МПа и 0,25·ΔA, и 0,5·ΔA для термоциклов под напряжением 200 МПа (термоциклирование через 75% доли обратного перехода под напряжением 200 МПа не исследовали, поскольку в этом случае в образце накапливалась большая пластическая деформация, близкая к тому, что наблюдали при термоциклировании через полный интервал превращения). Температуры, при которых прерывали нагревание, выбрали равными T₁ = A_s+0,25ΔA, T₂ = A_s+0,5ΔA и T₃ = A_s+0,75ΔA для термоциклирования под напряжением 50 МПа, и T₁ = A_s+0,2ΔA, и T₂ = A_s+0,5ΔA для термоциклирования под напряжением 200 МПа (значения данных температур представлены в таблице 2). После того, как образец был нагрет до соответствующей температуры T_i, его подвергали

термоциклированию в интервале температур $T_i - 30^\circ\text{C}$ под соответствующим напряжением.

Таблица 2. Значения температур, при которых прерывали нагрев, во время термоциклирования в неполном температурном интервале обратного мартенситного превращения под нагрузкой 50 и 200 МПа.

σ , МПа	A_s , $^\circ\text{C}$	A_f , $^\circ\text{C}$	T_1 , $^\circ\text{C}$	T_2 , $^\circ\text{C}$	T_3 , $^\circ\text{C}$
50	87	101	90	94	97
200	138	174	147	156	-

На рисунке 48 представлена зависимость деформации от температуры, полученная в сплаве NiTi при охлаждении через температурный интервал прямого перехода (от 180 до 30°C), нагревании до температуры $T_2 = 94^\circ\text{C}$ и в первом цикле $T_2 \div 30^\circ\text{C}$ под напряжением 50 МПа, в котором было реализовано 50% температурного интервала обратного мартенситного превращения. Видно, что накопление деформации при охлаждении от температуры 94°C начинается при более высоких температурах, чем при охлаждении от 180°C . Окончание накопления деформации при охлаждении не зависит от того, какая доля обратного перехода была реализована перед этим охлаждением. Видно, что в первом цикле деформация не восстанавливается полностью при нагревании, т.е. в сплаве накапливается необратимая деформация. По зависимостям $\varepsilon(T)$, полученным при термоциклировании сплава NiTi под напряжением 50 и 200 МПа вычислили величины эффекта памяти формы (ε^{SM}), пластической деформации (ε_{pl}) и значение температуры, при которой начиналось накопление деформации во время охлаждения (M_s) как показано на рисунке 48

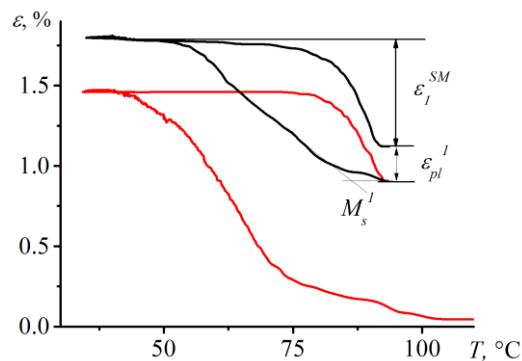


Рисунок 48. Зависимость деформации от температуры, полученная при охлаждении сплава NiTi от 180°C до 30°C под напряжением 50 МПа, нагреве до 94°C (красная линия), –и в первом термоцикле в интервале температур 94÷30°C (черная линия).

На рисунке 49 представлены зависимости $M_s(N)$, полученные при термоциклировании сплава Ni₅₀Ti₅₀ под нагрузкой 50 МПа и 200 МПа через различную долю температурного интервала обратного мартенситного превращения.

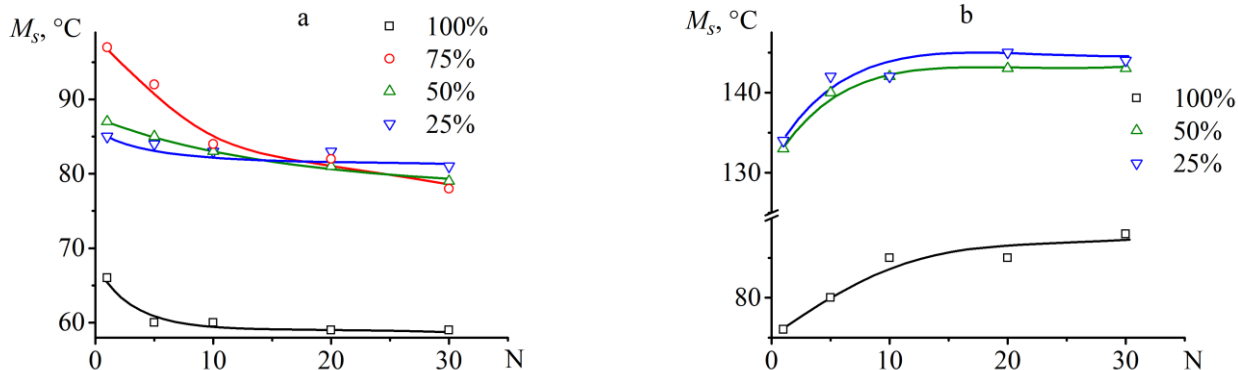


Рисунок 49. Зависимости $M_s(N)$, полученные при термоциклировании сплава Ni₅₀Ti₅₀ под нагрузкой 50 МПа (а) и 200 МПа (б) через различную долю температурного интервала обратного мартенситного превращения (указана в легенде).

Как было отмечено выше, при термоциклировании через неполный интервал обратного перехода, температура M_s существенно выше, чем при термоциклировании в полном интервале температур. Так, при термоциклировании под напряжением 50 МПа, температура M_s в первом цикле

составляла 66°C и 85 - 97°C – в первых термоциклах через интервал неполного обратного превращения. При термоциклировании под напряжением 200 МПа, температура M_s составила 76°C в первом полном цикле и 133-136°C в первых неполных циклах. Увеличение температуры начала прямого перехода в неполных циклах, по сравнению с полными циклами связано с тем, что в начале охлаждения мартенсит уже существует в объёмах сплава, не претерпевших обратного мартенситного превращения, поэтому нет необходимости тратить энергию на зарождение мартенсита. При охлаждении не превращённые при неполном обратном переходе мартенситные кристаллы увеличивают свои размеры, для чего необходим значительно меньший термодинамический стимул, чем для образования новых кристаллов из аустенитной фазы. При термоциклировании под нагрузкой 50 МПа температура M_s уменьшается вне зависимости от доли обратного перехода. Минимальные изменения температуры M_s наблюдали, если при нагревании реализовывали не более 50% обратного перехода. При термоциклировании под нагрузкой 200 МПа температура M_s увеличивалась не зависимо от доли обратного перехода.

На рисунке 50 представлены зависимости величин ЭПФ от номера термоцикла, полученные при термоциклировании сплава $Ni_{50}Ti_{50}$ под нагрузкой через различную долю температурного интервала обратного мартенситного превращения. Видно, что с уменьшением доли температурного интервала обратного мартенситного превращения величина ϵ^{SM} уменьшалась. Так при термоциклировании сплава $Ni_{50}Ti_{50}$ под нагрузкой 50 МПа величина ЭПФ была равна 1,7% в полном первом цикле и 0,7% в первом цикле, в котором было реализовано 50% обратного перехода. Снижение величины ϵ^{SM} связано с уменьшением доли материала, испытывающего мартенситные превращения при термоциклировании. При увеличении числа термоциклов эффект тренировки (увеличение значения ϵ^{SM}), вновь наблюдали только если доля обратного перехода, которая была реализована при нагреве превосходила 50% (Рисунок 50а). Если доля температурного интервала обратного превращения не превышала 50%, то обратимая деформация возрастала только в первые 2-5 циклов, и далее не

менялась или немного уменьшалась (Рисунок 50а, б) вне зависимости от доли обратного превращения.

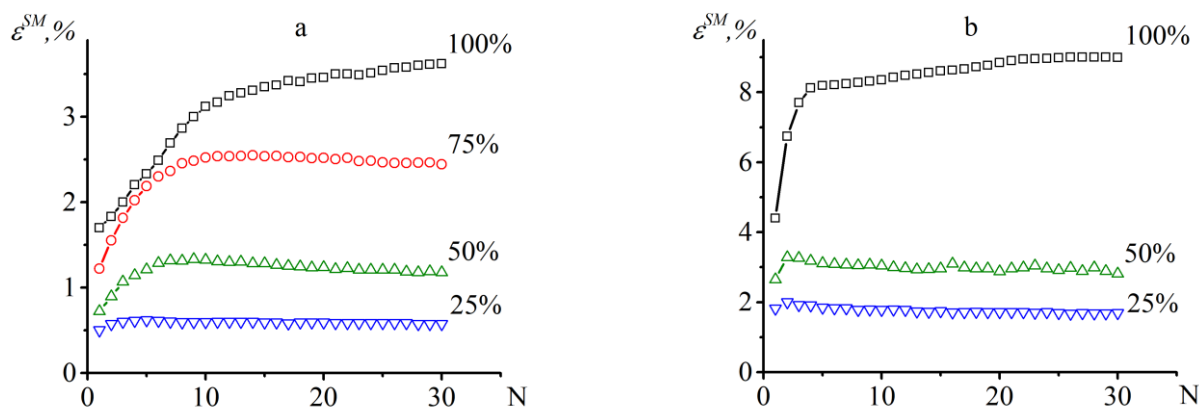


Рисунок 50. Зависимости $\varepsilon^{SM}(N)$ при термоциклировании сплава $Ni_{50}Ti_{50}$ под нагрузкой 50 МПа (а) и 200 МПа (б) через различную долю температурного интервала обратного мартенситного превращения (указана у кривых).

Возврат деформации при нагревании не был полным, то есть от цикла к циклу в сплаве накапливалась необратимая деформации. На рисунке 51 представлены зависимости суммарной пластической деформации ε_{pl} от числа термоциклов под нагрузкой 50 МПа и 200 МПа. На этих зависимостях нулевому циклу приписана пластическая деформаций, накапливающаяся при охлаждении через полный интервал прямого перехода, который предшествовал термоциклированию в неполном интервале обратного превращения (см. Рисунок 48 и описание методики). Зависимости $\varepsilon_{pl}(N)$ были нелинейными, вне зависимости от доли температурного интервала обратного перехода и действующего при термоциклировании напряжения. Максимальное накопление необратимой деформации наблюдали в том, случае, если доля температурного интервала обратного перехода превышала 50%. Так при термоциклировании под напряжением 50 МПа за 30 циклов накопилось 1,4% при реализации 50% обратного перехода и 3,1%, если при нагревании обратный переход полностью завершался. При термоциклировании под нагрузкой 200 МПа за 30 циклов накопился 12,2% при реализации 50% обратного перехода и 41%, если нагревали через полный температурный интервал обратного превращения. Видно, что

снижение величины пластической деформации было значительно больше при термоциклировании под нагрузкой 200 МПа, так если термоциклирование через 50% интервала под нагрузкой 50 МПа уменьшило пластическую деформацию в 2,2 раза (снижение с 3,1% до 1,4%), то под нагрузкой 200 МПа при реализации 50% интервала пластическая деформация уменьшилась в 3,4 раза (снижение с 41% до 12,2%).

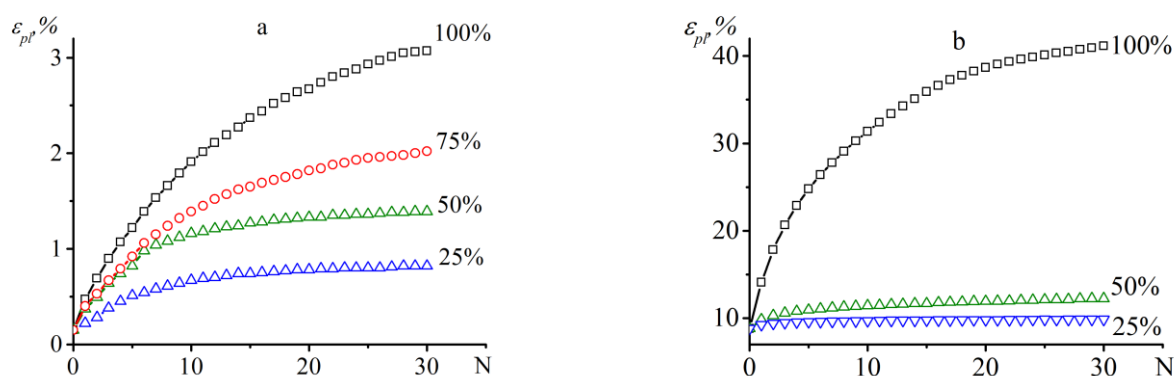


Рисунок 51. Зависимости величин $\varepsilon_{pl}(N)$ при термоциклировании сплава $Ni_{50}Ti_{50}$ под нагрузкой 50 МПа (а) и 200 МПа (б) через различную долю температурного интервала обратного мартенситного превращения (указана у кривых).

По значениям величины эффекта памяти формы и напряжения, действующего в цикле вычислили работу, совершаемую сплавом при нагреве по формуле, указанной в 2.1. Зависимости величин $A(N)$, полученные при термоциклировании сплава $Ni_{50}Ti_{50}$ под нагрузкой через различную долю температурного интервала обратного мартенситного превращения представлены на рисунке 52. Поскольку напряжением при нагревании не менялось, то величина работы меняется при термоциклировании аналогично изменению обратимой деформации. С уменьшением реализуемой доли интервала величина работы уменьшалась, поскольку снижается доля материала, испытывающего мартенситные превращения, а, следовательно, и обратимая деформация. Однако, уменьшение доли температурного интервала обратного превращения значительно повысило стабильность работы при термоциклировании. Так при

термоциклировании под нагрузкой 50 МПа и реализации 50% интервала величина совершаемой работы выросла с 0,36 МДж/м³ в первом цикле до 0,67 МДж/м³ в 10-ом цикле, а с 10-го по 30-ый цикл величины работы снизилась до 0,59 МДж/м³ в 30-ом. Тогда как при термоциклировании в полном интервале под нагрузкой 50 МПа совершаемая работа увеличилась с 0,85 МДж/м³ до 1,81 МДж/м³, более чем в два раза, причём значительные изменения происходили на протяжении всех 30 циклов. При термоциклировании под нагрузкой 200 МПа при реализации 50% интервала величина наблюдали минимальные изменения величины совершаемой работы, так A была равной 5,3% в первом цикле и 5,6% в 30-ом. При этом во время термоциклирования в полном интервале работа выросла с 8,8 МДж/м³ до 18 МДж/м³.

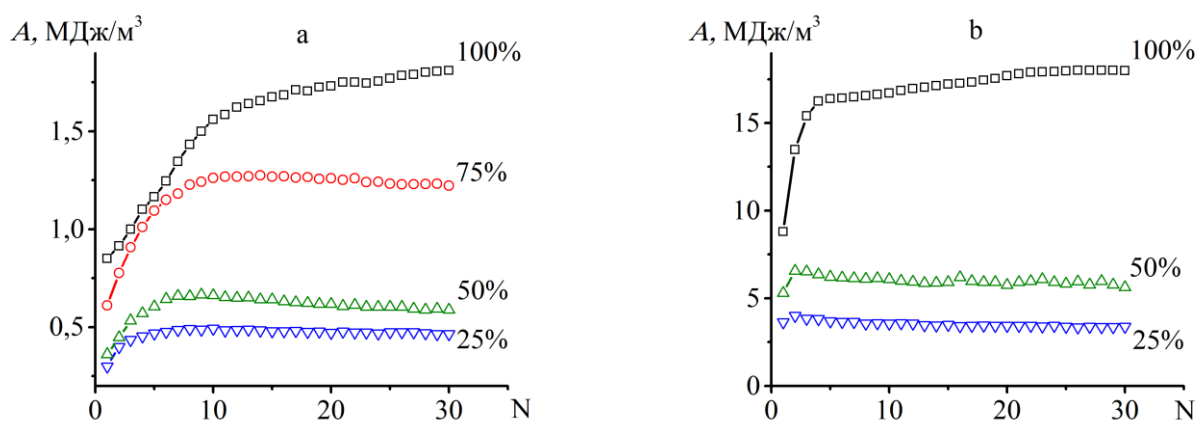


Рисунок 52. Зависимости величин $A(N)$ при термоциклировании сплава $Ni_{50}Ti_{50}$ под нагрузкой 50 МПа (а) и 200 МПа (б) через различную долю температурного интервала обратного мартенситного превращения (указана у кривых).

Таким образом, результаты работы позволили впервые установить, влияние доли температурном интервале обратного превращения на изменения величины ЭПФ, работы, совершаемой при нагревании, и накопление необратимой деформации при термоциклировании под постоянным напряжением. Показано, что если при нагревании реализуется не более 50% обратного превращения, то изменение функциональных свойств наблюдается только в первых нескольких циклах, необратимая деформация невелика и, в большое степени, определяется

деформаций, накопленной при первом охлаждении под нагрузкой через неполный интервал обратного перехода. Эффект тренировки проявляется незначительно. Если при термоциклировании реализуется более 50% температурного интервала обратного перехода, то изменения функциональных свойств существенные, накапливается большая пластическая деформация и проявляется эффект тренировки.

Можно было бы предположить, что причины влияния доли обратного превращения на изменение функциональных свойств при термоциклировании аналогичны причинам влияния доля прямого перехода, описанные в разделе 2.1. Однако, при охлаждении растут кристаллы мартенсита, которые создают высокие напряжения, что и вызывает рост плотности дефектов и изменение всех свойств. При нагревании обратное превращение реализуется путем движения межфазной границы без образования зародышей аустенита, т.е. при нагревании кристаллы мартенсита схлопываются, поэтому нет причин для возникновения высоких напряжений. В этом случае возникает вопрос о том, что является причиной накопления дефектов и пластической деформации при реализации обратного превращения? Поскольку обратное превращение происходит при увеличении температуры, то логично предположить, что это сопровождается процессами релаксации дислокационной структуры, что уменьшает плотность дефектов. Ранее уже высказывались предположения о существовании факторов разупрочнения, действующих во время обратного мартенситного превращения при термоциклировании сплавов с памятью формы через температурный интервал мартенситных превращений. В [61,152] авторы обратили внимание на то, что при термоциклировании, начиная с некоторого термоцикла, скорость накопления пластической за цикл становится постоянной, но не равной нулю, и накопление пластической деформации происходит до разрушения образца [26,36,74]. Поскольку при охлаждении через интервал прямого перехода плотность дефектов возрастает, то это упрочняет сплав, а, следовательно, подавляет пластическую деформации. В этом случае, начиная с некоторого цикла скорость изменения пластической деформации должна быть равна нулю, однако,

это никогда не наблюдается в экспериментах. Поэтому авторы [61,152] предположили, что во время обратного перехода происходит процесс разупрочнения сплава, то есть уменьшение плотности дефектов, накопленных при предшествующем охлаждении. Если величина упрочнения, приобретаемая сплавом во время прямого перехода, становится равной величине разупрочнения, происходящего во время обратного перехода, то скорость накопления пластической деформации становится постоянной. Именно процессами разупрочнения можно объяснить влияние доли обратного перехода на накопление пластической деформации и изменение функциональных свойств сплава NiTi при термоциклировании. Если доля обратного перехода невелика, то при нагревании достигается меньшая температура, чем при нагревании через полный интервал превращения. В этом случае процессы возврата незначительны, а значит, величина плотности дислокаций, сформированных в результате первого охлаждения через температурный интервал прямого перехода, не изменится, сплав останется упрочненным, и при втором охлаждении плотность дислокаций не изменится. Следовательно, при термоциклировании в таком температурном интервале плотность дефектов не возрастает, изменение пластической деформации определяется только деформацией, накопленной при первом охлаждении, и она слабо меняется при последующих циклах. Изменение свойств сплава при термоциклировании незначительное, а эффект тренировки не проявляется, поскольку не меняются внутренние напряжения. Чем больше доля обратного перехода, тем выше температура, до которой нагревают сплав в каждом цикле, тем интенсивнее процессы возврата и тем сильнее падает плотность дефектов при нагревании. Следовательно, тем сильнее она может увеличиться при следующем охлаждении, что и приводит к росту пластической деформации, изменению функциональных свойств и проявлению эффекта тренировки. Таким образом, в диссертационной работе показано, что, уменьшая долю обратного перехода, реализуемого во время нагрева, можно снизить интенсивность накопления пластической деформации и повысить стабильность функциональных свойств сплава NiTi.

2.3. Влияния доли температурного интервала прямого и обратного мартенситного превращения на изменение свойств сплава NiTi при термоциклировании под нагрузкой

Результаты диссертационной работы показали, что при термоциклировании под нагрузкой в температурном интервале неполного прямого или обратного мартенситного превращения значительно повышается стабильность величины ЭПФ, работы, совершаемой при нагреве, и снижается накопление пластической деформации. Возникает вопрос о том, термоциклирование в каком режиме наиболее предпочтительнее для улучшения стабильности сплава NiTi. Для решения данного вопроса, в работе вычисляли изменения функциональных свойств и пластической деформации за тридцать циклов и анализировали влияние доли прямого и обратного переходов на эти значения. Таким образом, в работе были вычислены изменение температуры начала прямого перехода, как $\Delta M_s^{30} = M_s^1 - M_s^{30}$; изменение величины эффекта памяти формы, как $\Delta \varepsilon^{SM} = \varepsilon^{SM}_1 - \varepsilon^{SM}_{30}$; суммарную пластическую деформацию, накопленную за 30 циклов ε_{pl}^{30} , и изменение работы, как $\Delta A^{30} = A^1 - A^{30}$, где индекс 1 соответствует значениям, измеренным в 1 цикле, а индекс 30 – значениям в 30 цикле.

На рисунке 53 представлены зависимости ΔM_s^{30} от доли температурного интервала прямого или обратного мартенситного превращения, при термоциклировании под напряжениями 50 и 200 МПа. Видно, что изменение температуры M_s зависит от того, долю какого перехода (прямого или обратного) меняли при термоциклировании. При термоциклировании под напряжением 50 МПа через неполный интервал прямого перехода, значение ΔM_s^{30} линейно уменьшается при увеличении доли прямого перехода (Рисунок 53а). Если термоциклирование под нагрузкой 50 МПа проводили в интервале неполного обратного превращения, то значение ΔM_s^{30} нелинейно зависит от доли перехода. Максимальные изменения величины M_s^{30} наблюдали, если при термоциклировании было реализовано 75 % обратного перехода в этом случае

температуры за 30 циклов снизились на 19°C , тогда как при реализации 50% интервала величина ΔM_s^{30} равна -4°C , а в полном интервале -6°C .

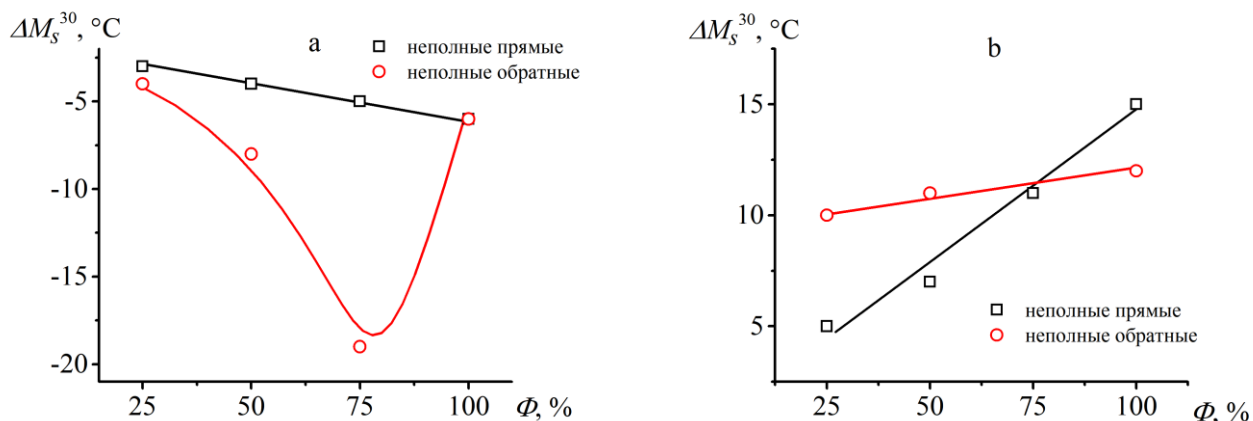


Рисунок 53. Изменение температур M_s в сплаве $\text{Ni}_{50}\text{Ti}_{50}$ после 30 термоциклов под нагрузкой 50 МПа (а) и 200 МПа (б) через различную долю температурного интервала прямого или обратного мартенситного превращения.

При термоциклировании под напряжением 200 МПа, величина ΔM_s^{30} линейно зависела от доли как прямого, так и обратного превращений. Различие заключалось лишь в наклоне линии $\Delta M_s^{30}(\Phi)$. Уменьшение доли прямого перехода существенно уменьшало величину ΔM_s^{30} , чем доли обратного перехода (Рисунок 53b). Таким образом, результаты исследования показали, что уменьшению доли прямого перехода приводит к лучшей стабилизации температур переходов, чем уменьшение доли обратного перехода. Это связано с тем, что накопление дефектов происходит во время прямого перехода. Растущие мартенситные кристаллы создают высокие напряжения, превышающие дислокационный предел текучести, что приводит к увеличению плотности дефектов. Поэтому чем меньше доля прямого перехода, тем меньше образуется кристаллов мартенсита и тем меньше увеличение плотности дефектов и тем меньше изменение температур переходов. При нагревании процессы релаксации отвечают за изменение плотности дефектов при последующем охлаждении. Поскольку температуры, до которых нагревали образцы немного отличаются друг от друга и невысоки (не превышают 200°C), то процессы релаксации идут

медленно, поэтому и изменение температур при термоциклировании меньше зависит от доли обратного перехода.

Изменение величин ε^{SM} при термоциклировании под напряжением 50 МПа линейно зависит от доли превращения вне зависимости от того, ограничивали ли долю прямого или обратного переходов (Рисунок 54а). Чем меньше реализуемая доля интервала, тем меньше изменение величин ε^{SM} . При термоциклировании под напряжением 200 МПа зависимость $\varepsilon^{SM}(\Phi)$ нелинейная и слабо зависит от того, долю какого превращения ограничивали при термоциклировании. Уменьшение доли обоих переходов до 50% значительно уменьшает значения $\Delta\varepsilon^{SM}_{30}$. Тот факт, что изменение величины эффекта памяти формы при термоциклировании не зависит от того, долю какого перехода (прямого или обратного) ограничивали, объясняется тем, что величина эффекта памяти формы зависит только от доли сплава, испытывающего мартенситное превращение, а она была одинаковой как при неполных прямых, так и при неполных обратных переходах.

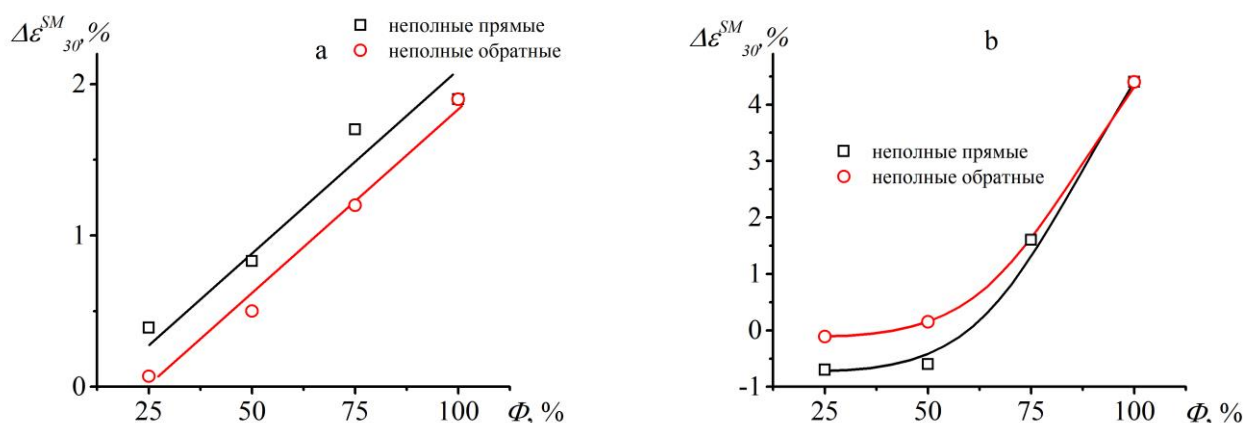


Рисунок 54. Зависимость величин $\Delta\varepsilon^{SM}_{30}$ в сплаве $Ni_{50}Ti_{50}$, измеренной за 30 термоциклов под нагрузкой 50 МПа (а) и 200 МПа (б), от доли температурного интервала прямого или обратного мартенситного превращения.

Величина пластической деформации, накопленной после 30 термоциклов в различных условиях, нелинейно зависела от доли интервала (Рисунок 55). Вне зависимости от напряжения, действующего при термоциклировании, уменьшение доли как прямого, так и обратного переходов уменьшало пластическую деформацию, причем основные изменения наблюдаются при уменьшении доли до

50 %. Видно, что уменьшение доли прямого перехода сильнее уменьшает пластическую деформацию, чем уменьшение обратного перехода. Это связано с тем, что увеличение плотности дефектов, ответственное за изменение пластической деформации, имеет место при прямом превращении, когда растут кристаллы мартенсита. Чем меньше доля мартенсита появляется при охлаждении, тем меньше изменение плотности дефектов, и тем меньше пластическая деформация. Тот факт, что уменьшение интервала прямого перехода до 50 % снижает интенсивность накопления пластической деформации в 4-5 раз, позволяет заключить, что основное увеличение плотности дефектов происходит на завершающем этапе прямого превращения.

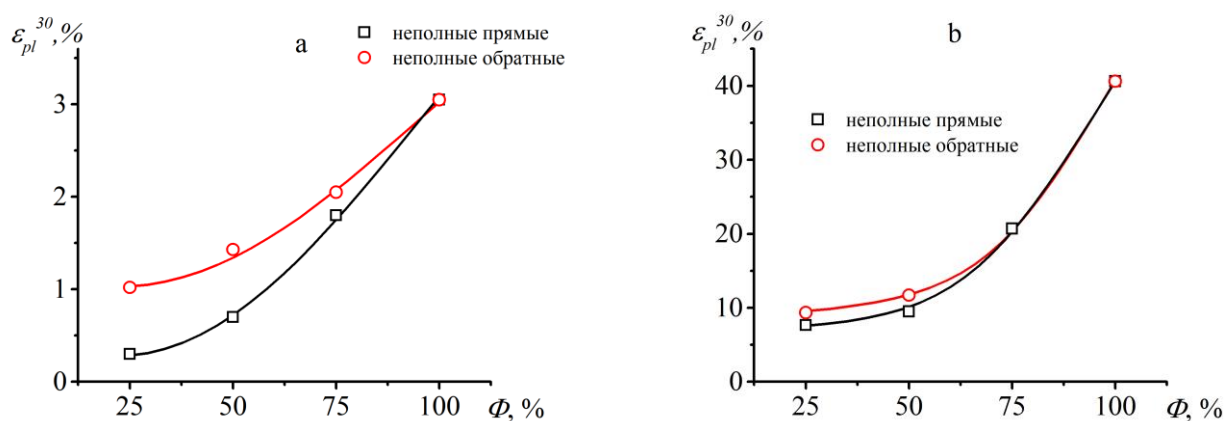


Рисунок 55. Зависимость величин ε_{pl} , измеренных в сплаве NiTi после 30 циклов под нагрузкой 50 МПа (а) и 200 МПа (б) через различную долю температурного интервала прямого или обратного мартенситного превращения, от реализуемой доли температурного интервала.

На рисунке 56 представлены зависимости величины ΔA^{30} от доли температурного интервала. Видно, что при термоциклировании под напряжением 50 МПа зависимости $\Delta A^{30}(\Phi)$ линейны и не зависели от того, долю какого перехода ограничивали при термоциклировании. Чем больше доля, тем больше изменения совершаемой работы, так при термоциклировании через интервал неполного прямого перехода при реализации 50% интервала совершаемая работа выросла на 0,4 МДж/м³, а при реализации 100% величина ΔA^{30} была равной 0,95 МДж/м³. При термоциклировании через интервал неполного обратного

превращения величина ΔA^{30} была равной $0,6 \text{ МДж/м}^3$ при реализации 50% доли интервала. При термоциклировании под напряжением 200 МПа зависимости $\Delta A^{30}(\Phi)$ были нелинейными и величина ΔA^{30} меняла знак. При термоциклировании в интервале неполного прямого перехода за 30 циклов при реализации 50% величина совершаемой работы снизилась на $1,2 \text{ МДж/м}^3$, поскольку уменьшилась обратимая деформация. При реализации 100% величина работы, наоборот, увеличилась на $8,8 \text{ МДж/м}^3$. При термоциклировании в интервале неполного обратного перехода ($\Phi = 50\%$) величина ΔA^{30} увеличилась на $0,3 \text{ МДж/м}^3$.

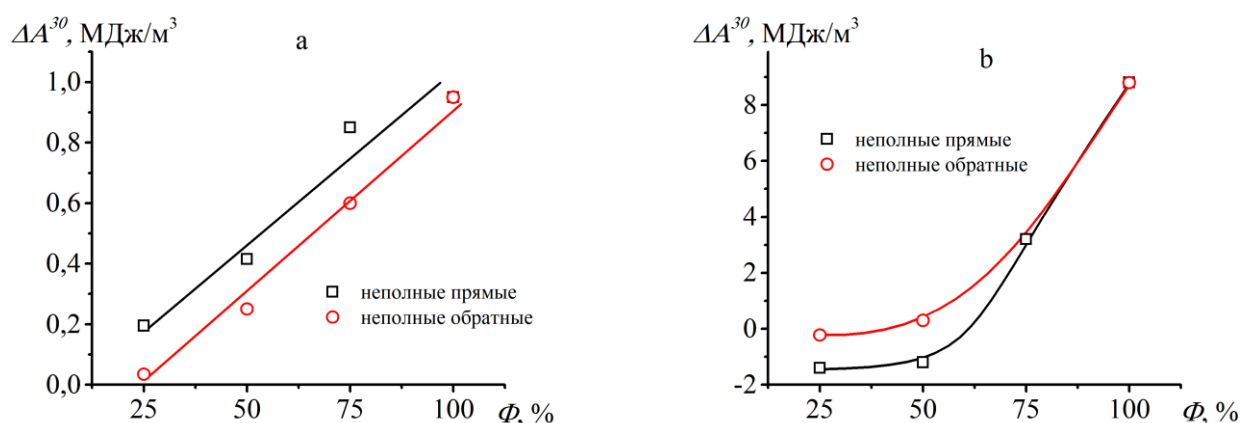


Рисунок 56. Зависимости величины изменения за 30 циклов величины совершаемой работы при нагреве от реализуемой доли температурного интервала, полученные для сплава NiTi при теплосменах под нагрузкой 50 МПа (а) и 200 МПа (б) через различную долю температурного интервала прямого или обратного мартенситного превращения.

Таким образом уменьшение доли как прямого, так и обратного переходов при термоциклировании уменьшает накопление пластической деформации, изменение величин ЭПФ и работы, совершаемой при нагреве, что улучшает стабильность функциональных свойств сплава NiTi. Результаты исследования показали, что уменьшение доли прямого перехода более эффективно для улучшения стабильности функциональных свойств, чем уменьшение доли обратного превращения. Это связано с тем, что основное накопление дефектов происходит именно при прямом переходе, когда растут мартенситные пластины, поэтому ограничение доли прямого перехода оказывает большее влияние на

изменение свойств сплава NiTi при термоциклировании, чем доля обратного перехода, которая контролирует лишь интенсивность процесса релаксации структуры, влияющего на накопление дефектов при последующем охлаждении.

2.4. Заключение к главе 2

По результатам, представленным в главе 2, можно сделать следующие выводы:

1. Уменьшение доли температурного интервала как прямого, так и обратного превращения уменьшает изменение температур МП, величины обратимой деформации и работы, совершенной при нагревании, а также величину пластической деформации, накапливаемой при термоциклировании сплава NiTi под напряжением. Установлено, что если при термоциклировании температурный интервал прямого перехода не превосходит 50% от полного интервала, то функциональные свойства изменяются только в первых 3-5 циклах, а далее не меняются. Показано, что изменение функциональных свойств сплава при термоциклировании под напряжением имеет место только в том случае, когда температурный интервал прямого перехода превосходит 50%.

2. Влияние доли прямого перехода на изменение функциональных свойств сплава NiTi при термоциклировании связано с особенностями изменения плотности дефектов при прямом переходе. На начальном этапе прямого перехода ($\Phi \leq 50\%$) аккомодация напряжений, создаваемых растущей мартенситной пластиной, происходит упруго, что не сопровождается изменением плотности дефектов, поэтому изменения температур МП, обратимой и необратимой деформации незначительны. На завершающем этапе прямого мартенситного перехода ($\Phi > 50\%$) величина локальных напряжения превосходит дислокационный предел текучести, что инициирует размножение и скольжение дислокаций. В результате увеличивается плотность дефектов, накапливается пластическая деформация и меняются функциональные свойств при термоциклировании.

3. Влияние доли обратного перехода на изменение функциональных свойств сплава NiTi при термоциклировании обусловлено процессами возврата, которые имеют место при нагревании и способствуют зарождению и движению дефектов при последующем охлаждении. Чем больше доля обратного перехода, тем выше

температура, до которой нагревают образец в цикле и тем интенсивнее реализуются процессы возврата, в результате которых уменьшается плотность дислокаций. Это приводит к тому, что при последующем охлаждении через температурный интервал прямого перехода, плотность дислокаций в сплаве увеличится, что приведет к увеличению пластической деформации и вызовет изменения температур МП и обратимой деформации.

4. Эффект тренировки – увеличение обратимой деформации при термоциклировании связан с возможностью сплава накапливать пластическую деформацию при многократных теплосменах. Этот эффект наблюдается тогда, когда доля прямого или обратного перехода при термоциклировании превышает 50%. В этом случае, при термоциклировании под напряжением в сплаве активно накапливается необратимая деформация, что сопровождается увеличением внутренних напряжений. Эти напряжения, складываясь с внешними увеличивают эффективное напряжение, действующее при термоциклировании, поэтому возрастает доля ориентированного мартенсита, который появляется при охлаждении и исчезает при нагревании, что и приводит к увеличению обратимой деформации.

5. Уменьшение доли прямого перехода при термоциклировании под напряжением приводит к лучшей стабилизации функциональных свойств сплава NiTi, чем уменьшение доли обратного перехода. Это обусловлено тем, что основные изменения плотности дефектов происходят при прямом переходе, поэтому ограничение доли этого превращения позволяет лучше контролировать изменение плотности дефектов и управлять функциональными свойствами сплава NiTi.

6. Уменьшение доли, как прямого, так и обратного перехода понижают обратимую деформацию и работу, совершаемую при нагревании, однако позволяет существенно выиграть в стабильности этих свойств и уменьшить необратимую деформацию, что важно для устройств многократного действия. Так, уменьшение доли прямого перехода со 100 до 50% при термоциклировании

сплава под напряжением 50 МПа уменьшает обратимую деформацию в 2,3 раза, а пластическую в 5 раз.

7. Увеличение напряжения, действующего при термоциклировании, приводит к изменению температур МП, величин обратимой деформации и накопленной необратимой деформации, но не влияет принципиально на вид зависимостей этих величин от доли температурного интервала прямого и обратного мартенситных переходов.

Глава 3. Управление функциональными свойствами при термоциклировании сплава NiTi в режиме привода

Стабильность свойств сплавов с эффектом памяти формы, в первую очередь, важна для силовых приводов – устройств, совершающих повторяющиеся действия при охлаждении и нагревании. Особенностью данных устройств является то, что в них рабочий элемент из сплава с памятью формы подвергается термоциклам под переменным напряжением, создаваемым упругим контртелом. Это необходимый элемент конструкции привода, обеспечивающий его многократное срабатывания. Для многократного срабатывания привода, предварительно деформированный элемент из СПФ соединяют с упругим контртелом. Во время первого нагрева в рабочем элементе из СПФ деформации восстанавливается, что приводит к деформации контртела, которое выступает в роли накопителя упругой энергии. При дальнейшем охлаждении, во время прямого мартенситного превращения, накопленная контртелом потенциальная энергия расходуется на деформацию рабочего элемента. При нагреве снова происходит восстановление деформации в элементе из СПФ и деформирование контртела, и вся описанная выше процедура повторяется [24–28,58,59,153]. Для того, чтобы привод работал стабильно, без необходимости коррекции режима его работы, свойства элемента из сплава с памятью формы не должны меняться при термоциклировании. В главе 2 было показано, что для сплавов на основе NiTi стабилизации свойств можно добиться за счет уменьшения доли прямого и/или обратного превращения. Однако все результаты в главе 2 были получены при термоциклировании под постоянной нагрузкой. Вместе с тем, как было отмечено выше, в режиме привода, при охлаждении элемента из сплава с памятью формы напряжение уменьшается, а при нагревании – увеличивается. Иными словами, термоциклирование осуществляется при изменении напряжения. В главе 2 было показано, что изменение свойств при термоциклировании зависит не только от доли прямого или обратного перехода, но и от напряжения. Изменение

напряжение при термоциклировании сплава NiTi в режиме привода может оказывать дополнительное влияние на изменение функциональных свойств при многократных теплосменах. Кроме этого, для работы привода важными параметрами являются жёсткость контртела, температурный интервал срабатывания, способ предварительной деформация элемента из СПФ. Все эти факторы влияют на изменение напряжения при термоциклировании, а значит могут влиять и на изменение свойств сплава NiTi. В литературе отсутствует систематические исследования влияния этих параметров на изменение свойств элемента из сплава с памятью формы при термоциклировании в режиме привода, что затрудняет разработку оптимальных режимов работы привода, при которых изменение его рабочих характеристик будет минимальным. В связи с этим важной задачей является исследование изменение свойств сплава NiTi при термоциклировании в режиме привода. Данная задача была решена в диссертационной работе и результаты опубликованы в работах [62–65].

3.1. Влияние жесткости контртела, способа предварительного деформирования и упрочнения на изменение свойств сплава NiTi при термоциклировании в режиме привода

3.1.1. Образцы и методики исследования свойств СПФ при термоциклировании в режиме привода

Исследования, представленные в разделе 3.1, 3.2 и 3.3 выполнены на литых образцах сплава Ni₅₀Ti₅₀ диаметром $4,0 \pm 0,5$ мм и длиной $30,0 \pm 3$ мм, которые были закалены в воде от температуры 900°C в течение 15 минут и подвергнуты отжигу при 500°C в течение 2 часов. После термической обработки сплав претерпевал мартенситные превращения B2 ↔ B19' при температурах $M_s = 59^\circ\text{C}$, $M_f = 37^\circ\text{C}$, $A_s = 67^\circ\text{C}$ и $A_f = 90^\circ\text{C}$.

На рисунке 57 показана экспериментальная установка для исследования свойств СПФ в режиме привода. Данная установка состоит из электродвигателя (1) с редуктором (3), используемого для приложения момента к образцу (12), который установлен в вал с захватами (5). Диск со шнуром (7) прикреплен к платформе с грузом и используется для приложения постоянной нагрузки (напряжения) к образцу при охлаждении и нагреве. Угол закручивания двух частей вала регистрируется оптическими датчиками (9), а момент силы измеряется маятниковым динамометром (10). Значение напряжения оценивается во внешнем волокне с использованием приближения идеальной пластичности согласно уравнению:

$$\tau = \frac{1,5 \cdot M_0 \sin \varphi}{\pi \cdot r^3}, \quad (3.1)$$

где r - радиус образца, а φ - угол подъема рычага динамометра, и $M_0 = m \cdot g \cdot h$, где m - масса, прикрепленная к рычагу динамометра, g - ускорение свободного падения, и h - длина рычага (Рисунок \# \057). Деформацию рассчитывали во внешнем волокне согласно уравнению (2):

$$\gamma = \frac{\varphi \cdot r}{l} \cdot 100\%, \quad (3.2)$$

где l - длина образца. Роль упруго контртела выполняет маятниковый динамометр.

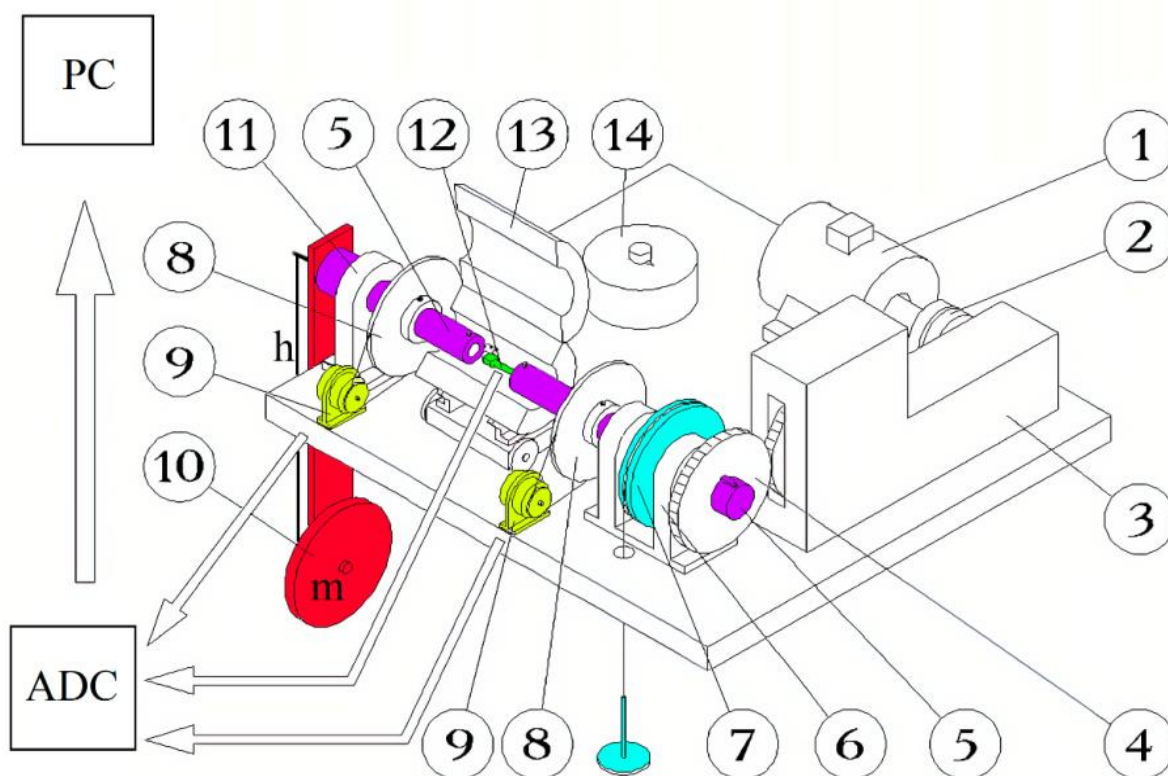


Рисунок 57. Экспериментальная установка для испытаний в режиме кручения. 1 – электрический двигатель, 2 – редуктор, 3 – коробка передач, 4 – ведущий зубчатый венец, 5 – вал с захватами, 6, 11 – стойки с подшипниками, 7 – диск с шнуром, используемый для приложения постоянной нагрузки на образец, 8 – диски, служащие для передачи угловых перемещений на датчики угла, 9 – оптические датчики угловых перемещений, 10 – маятниковый динамометр с грузом (m), 12 – образец, 13 – термокамера, 14 – управление термокамерой.

Поскольку увеличение напряжения (τ_h) при нагревании пропорционально восстановленной деформации (γ_h), то можно записать, что $\tau_h = K \cdot \gamma_h$, где K - линейный коэффициент, характеризующий жесткость системы, которую можно вычислить с использованием уравнений (3.1) и (3.2). Тогда при малых углах закручивания, получим следующее выражение:

$$K = \frac{1,5 \cdot M_0}{\pi \cdot r^4} \quad (3.3)$$

Уравнение (3.3) показывает, что жесткость (K) зависит от момента (M_0), значение которого меняется с массой (m), прикрепленной к рычагу динамометра. Таким

образом, выбор жесткости K можно осуществить путём изменения массы m , прикрепленной к рычагу динамометра.

Для работы привода образец из сплава NiTi должен быть предварительно продеформирован. Для изучения влияния метода предварительной деформации на параметры привода (восстанавливаемая деформация, восстановительное напряжение и работа), предварительное деформирование осуществляли за счет активного деформирования или путем охлаждения под напряжением. Активное деформирование образца (Рисунок 58a) происходит с помощью электродвигателя (1), который через систему передач создаёт крутящий момент на валу (5). Для того, чтобы продеформировать образец за счет охлаждения под напряжением (Рисунок 58b), образец нагревали до температуры, при которой сплав находится в аустенитном состоянии, и нагружали до выбранного напряжения прикладывая массу на тарелочку, соединенную с диском (7). После этого образец охлаждали под этим грузом через температурный интервал прямого перехода (до комнатной температуры) и разгружали (снимали груз с тарелки).

При использовании первой схемы (Рисунок 58a) образцы сплава NiTi деформировали до 7% при комнатной температуре (в мартенситном состоянии), затем разгружали. После разгрузки в образцах измеряли остаточную деформацию ($\gamma_{res} = 5,1 \pm 0,2\%$). При использовании второй схемы (Рисунок 58b) образцы нагружали при температуре 180°C (аустенитное состояние) до 62 МПа. Затем образец охлаждали при постоянном напряжении 62 МПа в интервале температур прямого мартенситного превращения и затем разгружали. Значение постоянно действующего напряжения - 62 МПа было выбрано так, чтобы обеспечить значения остаточной деформации (измеряемой после разгрузки при комнатной температуре), близкой к величине γ_{res} , наблюдаемой после активной деформации в состоянии мартенсита.

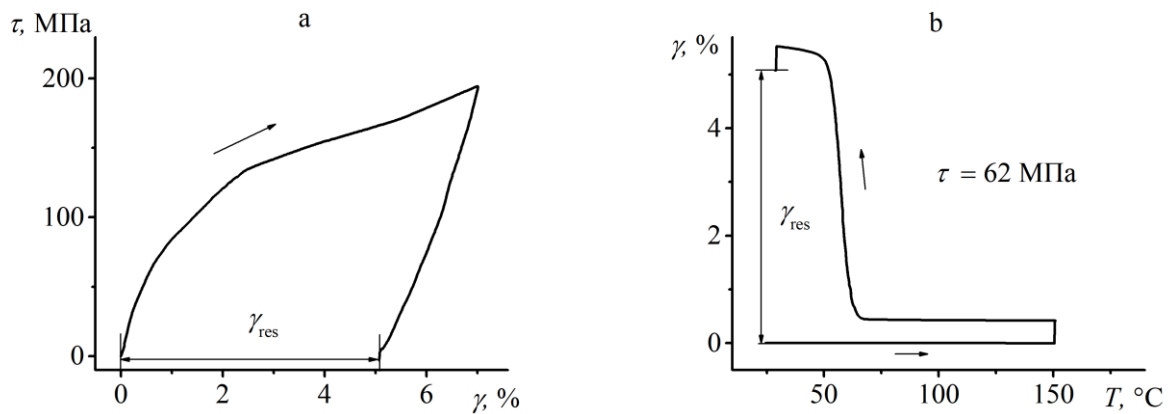


Рисунок 58. Две схемы предварительной деформации образца: активная деформация в мартенситном состоянии (а) и охлаждение под постоянным напряжением (b).

Для того, чтобы инициировать изменение деформации и напряжения при термоциклировании в режиме привода, после предварительного деформирования тем или другим способом, образец соединяли с динамометрическим маятником (10), а правую часть вала (5), в которую закреплен второй конец образца, фиксировали за счёт стопорения зубчатого венца (4). Контроль температуры осуществляли термопарой, закреплённой в центре рабочей части образца. Образец нагревали до 180°C и подвергали циклам охлаждения-нагрева в интервале температур $180 \div 30^{\circ}\text{C}$. При нагревании в образце восстанавливалась деформации, что приводило к отклонению рычага динамометра (10) от вертикального положения, что создавало момент, в результате чего напряжения в образце возрастали. При охлаждении, под действием напряжений, сгенерированных на этапе нагревания, образец деформировался в интервале температур прямого перехода, а положение штанги возвращалось к вертикальному. При следующих термоциклах вся описанная процедура повторялась.

3.1.2. Влияние жёсткости контртела на изменение функциональных свойств сплава NiTi

Величина генерируемых при нагревании напряжений напрямую зависит от жесткости контртела. Для исследования влияния жесткости контртела на изменение свойств сплава NiTi при термоциклировании в режиме привода выбрали 7 значений жесткости, которые представлены в таблице 3. Как было отмечено выше, жесткость меняли, изменяя массу на динамометре. Образцы, предварительно продеформированные до 7 %, термоциклировали при всех выбранных значениях жесткости. В таблице 3 представлены значения остаточной деформации, после разгрузки. Видно, что остаточная деформация во всех образцах составляет $5,1 \pm 0,2\%$, т.е. перед термоциклирование в режиме привода, все образцы были в одинаковых условиях.

Таблица 3 Жёсткость контртела (K), момент M_0 , и значения остаточной деформации в образцах (γ_{res}), подвергнутых различным процедурам предварительной деформации.

Образец №	M_0 , Н*м	K , ГПа	Остаточная деформация γ_{res} , %	
			после деформирования до 7 %	после охлаждения под 62 МПа
1	3.6	3.2	5,0	5.1
2	6.7	6.3	5.2	5.3
3	12.2	11.3	5.1	5.3
4	23.2	23.5	5.0	5.1
5	34.2	34.4	5.1	5.3
6	50.7	51.4	5.0	5.3
7	61.7	70.7	4.9	5.0

На рисунке 59 показаны зависимости $\gamma(T)$ и $\tau(T)$, полученные во время первого нагрева и следующего термоцикла ($K = 11,3$ ГПа) образца, предварительно деформированного на 7 %. Дополнительно представлено изменение деформации и напряжения в десятом термоцикле. Видно, что восстановление деформации при нагреве сопровождается генерацией напряжения (синяя линия). При последующем охлаждении прямое превращение из

аустенитной фазы в мартенсит происходит под напряжением, созданным предыдущим нагревом. При таком охлаждении образуется ориентированный мартенсит, что приводит к накоплению деформации и релаксация напряжения (красная линия). Во время следующего нагрева в интервале температур обратного превращения происходит восстановление деформации и генерация напряжения (красная линия). При дальнейшем термоциклировании, все описанные этапы повторяются, в десятом цикле (зеленая линия) изменения деформации и напряжения происходят также, как и в первом цикле, однако величины эффекта памяти формы и реактивных напряжений меняются. Видно, что восстановление деформации при нагревании неполное и наблюдается незамкнутость на зависимости $\gamma(T)$, т.е. в циклах накапливается пластическая деформация (Рисунок 59a). Вместе с тем напряжение никогда полностью не релаксирует при охлаждении (Рисунок 59b), и минимальное значение напряжения составляет 25 ± 5 МПа.

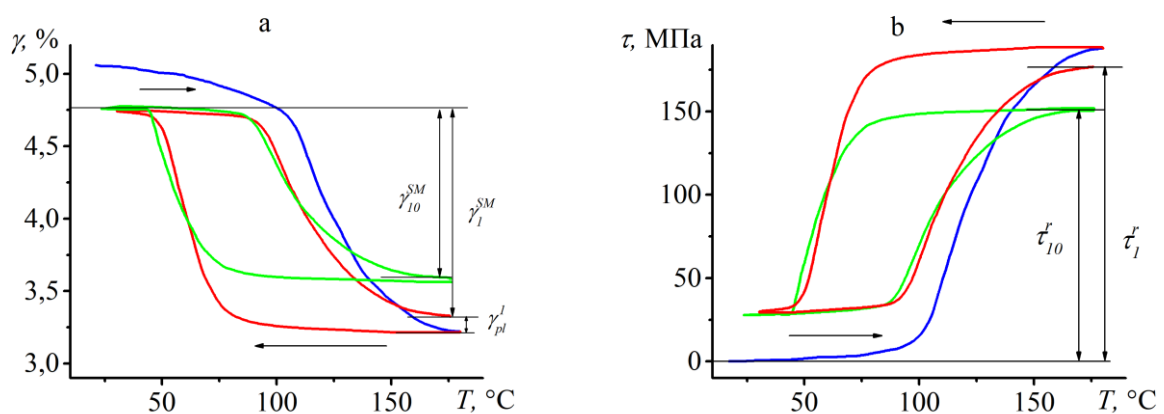


Рисунок 59. Зависимости деформации (a) и напряжения (b) от температуры, полученные во время первого нагрева после деформации (синяя линия), первого (красная линия) и десятого (зеленая линия) циклов с жесткостью $K = 11,3$ ГПа для образца, активно продеформированного в мартенситном состоянии. Нижние индексы указывают номер термоцикла.

По полученным кривым $\gamma(T)$ и $\tau(T)$ измеряли величины эффекта памяти формы (γ^{SM}), необратимой деформации (γ_{pl}) и реактивных напряжений (τ), как показано на рисунке 59. Видно, что при первом нагреве деформированного образца восстанавливается 1,8% деформации (синяя линия), во время следующего

нагрева (красная линия) восстановилось 1,4% деформации (Рисунок 59 а). Различие в величине восстановленной деформации при первом нагреве и в первом цикле обусловлено различием в механизме формирования ориентированного мартенсита: перед первым нагревом ориентированный мартенсит формировался путём переориентации мартенситных вариантов при активном деформировании в мартенситном состоянии. Перед нагревом в первом и последующих циклах ориентированный мартенсит формировался при охлаждении под переменным напряжением, в результате которого накапливалось меньше деформации, чем при активном деформировании. Обратимая деформация пропорциональна доле ориентированного мартенсита, чем меньше доля, тем меньше обратимая деформация. Поскольку первый нагрев, который реализовывали сразу после предварительного деформирования, необходим только для «взведения» привода, то изменение свойств при этом нагреве не сравнивали с изменением свойств в термоциклах (в дальнейшем будем первый нагрев "нулевым" циклом).

На рисунке 60 а показано изменение величины эффекта памяти формы γ^{SM} в образцах продеформированных в мартенситном состоянии до 7% и подвергнутых термоциклированию с различной жёсткостью. Видно, что величина эффекта памяти формы уменьшается при термоциклировании по-разному, в зависимости от жёсткости контртела. Минимальное изменение обратимой деформации при термоциклировании наблюдали жёсткости 3,2 ГПа, а максимальное – при жёсткости 71 ГПа. На рисунке 60b видно, что наименьшее изменение величины реактивных напряжений при термоциклировании наблюдали при наименьшей жёсткости. Увеличение жёсткости контртела с 3,6 до 23,5 ГПа приводит к увеличению реактивных напряжений в первом цикле. Если жёсткость контртела превышает 23,5 ГПа, то величина реактивных напряжений и их изменение при термоциклировании не зависит от жёсткости системы.

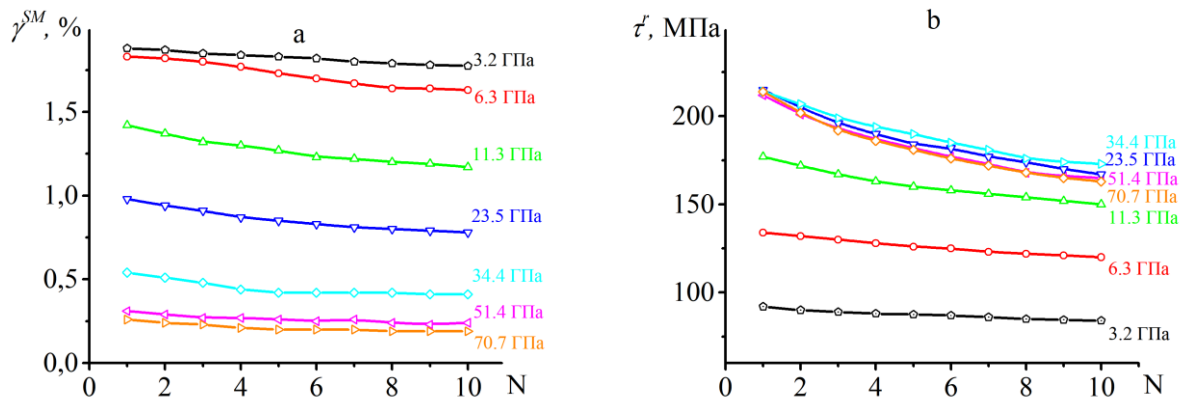


Рисунок 60. Зависимости величин эффекта памяти формы γ^{SM} (a) и максимального напряжения τ^r (b) от номера термоцикла (N), полученные для образцов, активно продеформированных в мартенситном состоянии.

На рисунке 61 представлены зависимости величин эффекта памяти формы и реактивных напряжений от жёсткости системы, полученные в первом и десятом циклах. Показано, что восстанавливаемая деформация (γ^{SM}) уменьшается с увеличением жёсткости контртела (Рисунок 61 а). Реактивные напряжения увеличиваются с ростом жесткости до 23,5 ГПа и далее не меняются (Рисунок 61 б). Насыщение на зависимости $\tau_r(K)$ связано с тем, что при генерации

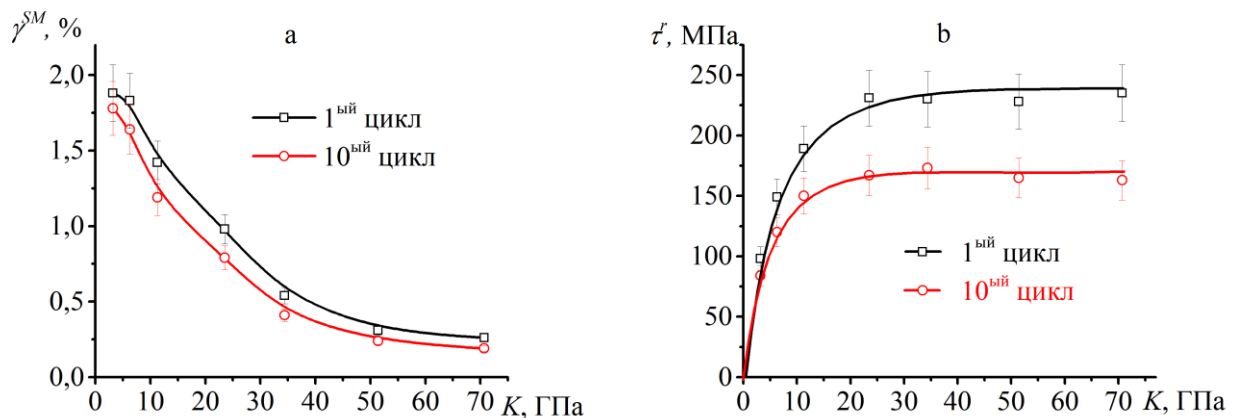


Рисунок 61. Зависимости γ^{SM} (a) и τ^r (b) от эффективной жёсткости K , полученные для образцов, которые были продеформированы в мартенситном состоянии.

напряжения достигли предела дислокационного скольжения, поэтому напряжение не растет, а в сплаве накапливается пластическая деформация.

Термоциклирование уменьшает как величину эффекта памяти формы, так и реактивные напряжения.

Ранее полагали, что максимальные реактивные напряжения следует ожидать при условии жёсткой заделки, при которой жёсткость можно считать бесконечной, а максимальное значение восстанавливаемой деформации должно происходить при условии отсутствия напряжений, т.е. при жесткости равной нулю. Как правило, зависимость реактивных напряжений от γ^{SM} получают соединяя прямой две крайние точки (изменение деформации при нагреве без напряжения и генерацию напряжения при нагреве при бесконечной жесткости) [12,15]. Результаты данного исследования показывают, что зависимость $\tau^r(\gamma^{SM})$ нелинейная, как для первого, так и для десятого термоцикла (Рисунок 62 а). Видно, что при восстанавливаемой деформации менее 1% реактивные напряжения постоянны и уменьшаются при $\gamma^{SM} > 1\%$. Полученные результаты хорошо согласуется с данными [12,15,18,22,154].

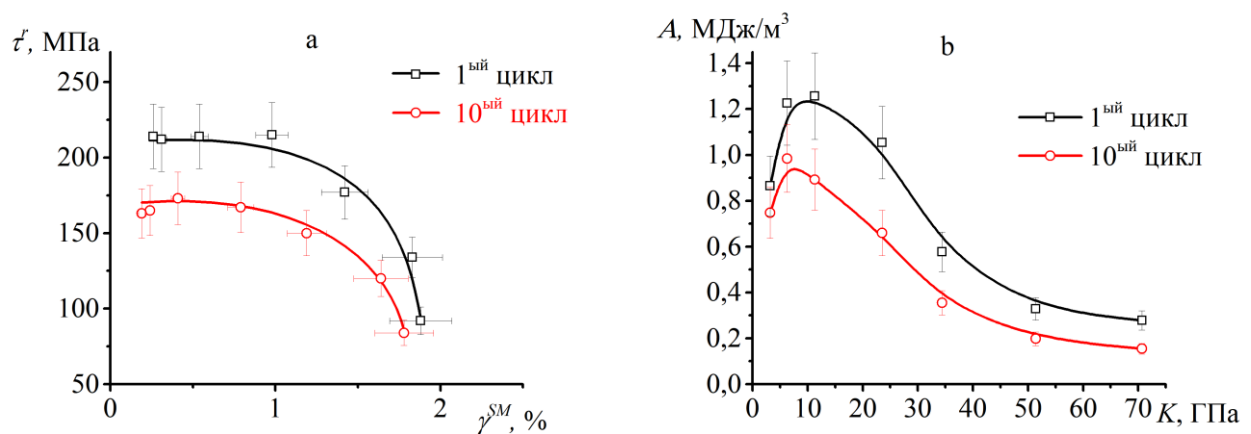


Рисунок 62. Соотношение между величиной эффекта памяти формы γ^{SM} и реактивных напряжений τ^r (а). Зависимость работы A от жёсткости системы K (б), полученные для образцов, которые были активно предварительно деформированы в мартенситном состоянии.

Для определения оптимальной жёсткости системы, обеспечивающей максимальную работоспособность привода, необходимо оценить работу, произведенную при нагреве, которую можно рассчитать по формуле (3.4):

$$A = \frac{\Delta\tau \gamma^{SM}}{2}, \quad (3.4)$$

где $\Delta\tau$ изменение реактивного напряжения при нагреве, γ^{SM} – величина эффекта памяти формы. На рисунке 62 б показаны зависимости работы, совершенной при нагреве, от жёсткости системы, рассчитанные для первого и десятого циклов. Видно, что максимальная работа производится, когда жёсткость контртела составляет 6-10 ГПа. С увеличением числа термоциклов работоспособность падает, но положение максимума не меняется.

Необратимая деформация (γ_{pl}) возникает как во время первого нагрева, так и при последующем термоциклировании. Очевидно, что пластическая (необратимая) деформация, накопленная в процессе предварительной деформации и "нулевого" цикла (первого нагрева), влияет на последующее изменение обратимой и необратимой деформации при термоциклировании, так как приводит к упрочнению сплава. Однако, в данном случае величина предварительной деформации была одинаковой для всех образцов. Суммарная величина пластической деформации γ_{pl} вычислена как сумма γ_{pl}^N , измеренных в каждом цикле и ее изменение при термоциклировании показано на рисунке 63. Видно, что γ_{pl}^0 , измеренная в "нулевом" цикле, была больше, чем суммарная γ_{pl} , накопленная в следующих 10 термоциклах. Увеличение жёсткости системы увеличивает γ_{pl} , измеренную в "нулевом" цикле, но уменьшает накопление пластической деформации при последующем термоциклировании. Это вызвано тем, что пластическая деформация, накопленная во время предварительного деформирования и первого нагрева (γ_{pl}^0), приводит к упрочнению сплава, уменьшая изменения плотности дефектов при последующем термоциклировании и, как следствие, уменьшая накопление γ_{pl} . Чем больше жесткость системы, тем больше пластическая деформация в "нулевом" цикле, тем больше упрочнение сплава и тем ниже интенсивность накопления пластической деформации во время термоциклирования. Так при термоциклировании с $K = 70,7$ ГПа в "нулевом" цикле пластическая деформация составила 4,7%, а в следующих 10 термоциклах - 0,1%. При $K = 3,2$ ГПа эти значения составляют соответственно 2,1% и 0,6%.

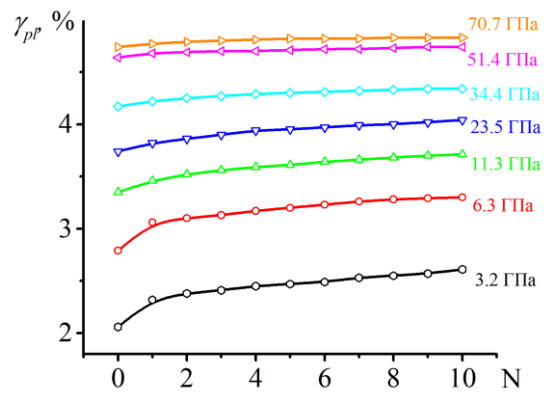


Рисунок 63. Изменение необратимой деформации при термоциклировании с разной жесткостью, измеренный в образцах сплава NiTi продеформированных в мартенситном состоянии.

3.1.3. Влияние способа предварительного деформирования на изменение функциональных свойств сплава NiTi при термоциклировании в режиме привода

Во второй серии исследований были изучены изменения обратимой деформации, реактивных напряжений, производства работы и изменение пластической деформации при термоциклировании в режиме привода образцов, предварительно деформированных охлаждением при постоянном напряжении 62 МПа (выбор напряжения объяснен в 3.1.1.). Зависимости $\gamma(T)$ и $\tau(T)$ были получены и проанализированы так же, как в первой серии. На рисунке 64 показаны зависимости γ^{SM} , максимального реактивного напряжения и производимой работы от жёсткости, полученные в первых термоциклах.

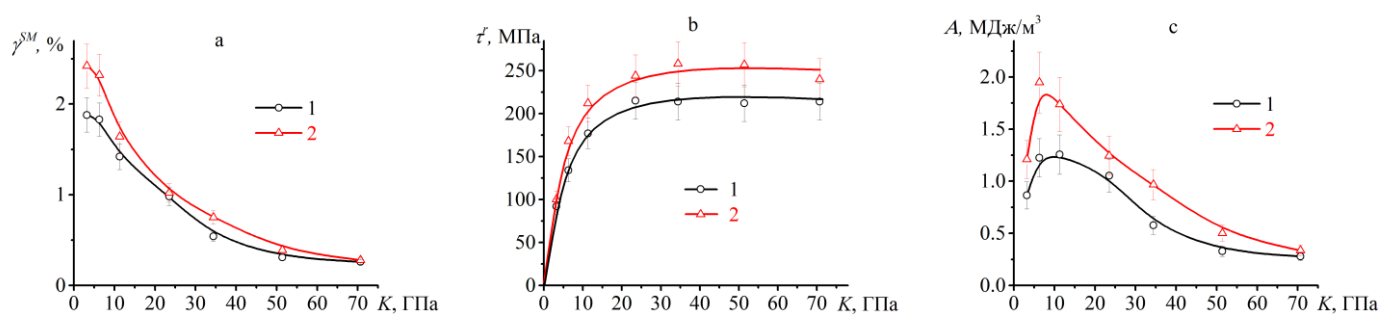


Рисунок 64. Зависимости обратимой деформации (а), реактивных напряжений (б) и работы (с) от жесткости контртела, полученные в первом термоцикле, для образцов, предварительно деформированных в мартенситном состоянии (1) или охлаждением под постоянным напряжением (2).

Видно, что все параметры, измеренные в образцах, предварительно деформированных за счет охлаждения под напряжением (второй метод), были выше, чем у образцов, предварительно деформированных в состоянии мартенсита (первый метод). Например, при $K = 6,3$ ГПа, работоспособность образца, предварительно деформированного охлаждением под напряжением, была на 40% выше, чем в образце, предварительно деформированном в состоянии мартенсита. При этом в обоих случаях наблюдали немонотонную зависимость работоспособности от жёсткости (Рисунок 64 с), максимум работоспособности достигался при значениях жёсткости от 6 до 10 ГПа. С увеличением числа

термоциклов разница в величинах обратимой деформации, реактивных напряжениях и работоспособности сплава, между образцами, предварительно деформированными разными методами, уменьшается (Рисунок 65).

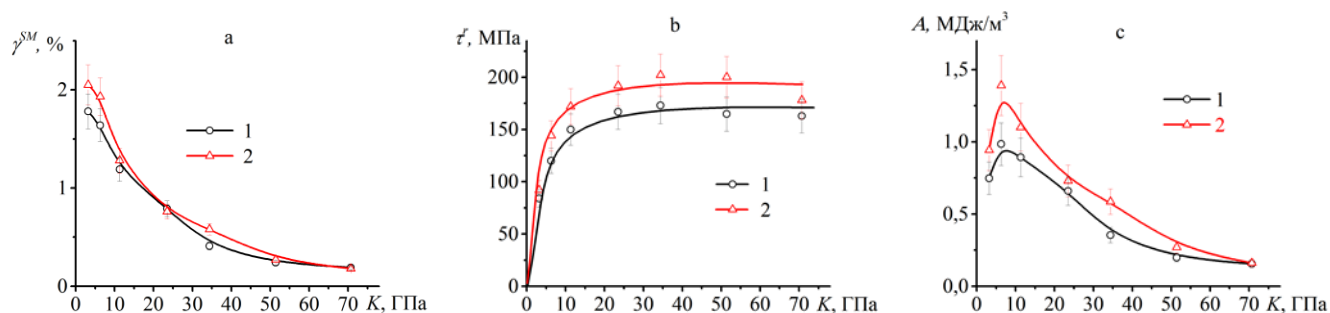


Рисунок 65. Зависимости обратимой деформации (а), реактивных напряжений (б) и работы (с) от жесткости контртела, полученные в десятом термоцикле, для образцов, предварительно деформированных в мартенситном состоянии (1) или охлаждением под постоянным напряжением (2).

На рисунке 64b и 65b видно, что при увеличении жёсткости до 23,5 ГПа реактивные напряжения растут, достигая максимального значения, после чего при $K > 23,5$ ГПа остаются постоянными вне зависимости от способа предварительной деформации. Чтобы объяснить это явление, проанализируем изменения напряжения и деформации во время первого нагрева предварительно деформированного образца. На рисунке 66 представлена диаграмма деформирования, полученная при температуре 180°C (в аустенитном состоянии) и точки, координаты которых равны значениям деформаций и напряжений, измеренных после первого нагрева с разной жесткостью (значения жесткости K указаны около точек). Красные точки соответствуют значениям, полученным в образцах, предварительно деформированных охлаждением под постоянным напряжением, а зелёные значениям, полученным для образцов, предварительно деформированных в состоянии мартенсита. Видно, что при небольшой жесткости ($K \leq 11,3$ ГПа) напряжения после нагрева значительно меньше, чем напряжение, соответствующее кривой $\sigma(\varepsilon)$. Увеличение жёсткости, при которой происходит нагрев, увеличивает величину напряжений, и точки приближаются к кривой $\sigma(\varepsilon)$. При больших значениях жёсткости генерируемое образцом напряжение достигает

предела текучести, в образце происходит пластическая деформация, а реактивное напряжение не меняется. Данный результат хорошо согласуется с работой [155], где авторы указывают, что величина реактивных напряжений ограничена соответствующим значением напряжения на диаграмме деформирования СПФ в аустенитном состоянии.

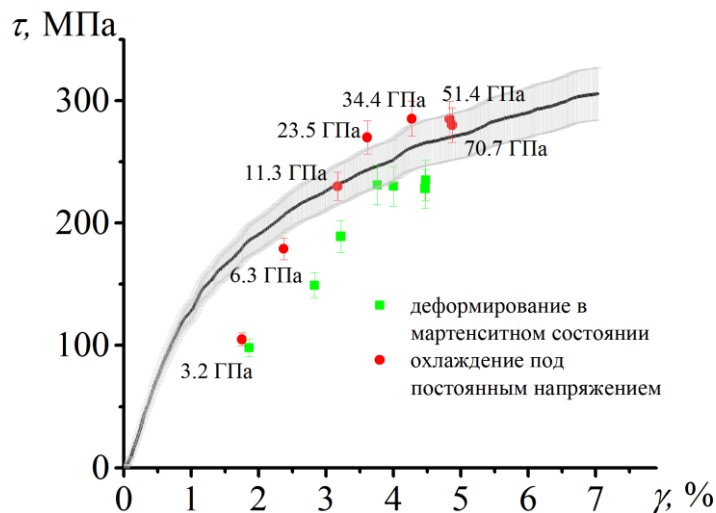


Рисунок 66. Диаграмма деформирования, полученная при 180°C (в полностью аустенитном состоянии) сплава NiTi в режиме кручения. Точками указаны значения деформации и напряжений в образцах после первого нагрева. Серая область показывает статистический разброс для кривой напряжения-деформации.

Влияние жёсткости на необратимую деформацию после десяти термоциклов, измеренную в образцах, предварительно деформированных различными способами, показано на рисунке 67. Видно, что если $K < 30$ ГПа, то необратимая деформация в образце, предварительно деформированном охлаждением под напряжением, немного меньше, чем в образцах, предварительно деформированных в мартенситном состоянии. Если $K > 30$ ГПа, величина γ_{pl} не зависела от метода предварительной деформации.

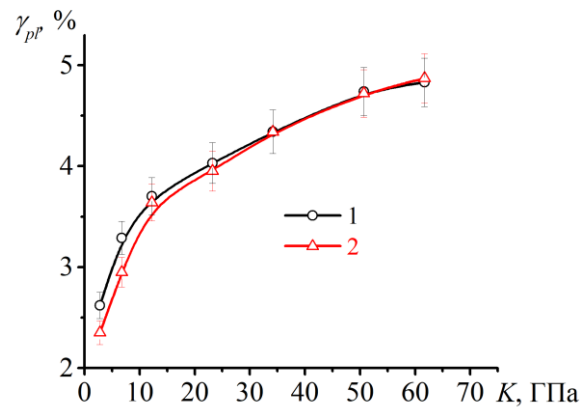


Рисунок 67. Влияние жёсткости на величину необратимой деформации, измеренной после десяти термоциклов, в образцах, предварительно деформированных в мартенситном состоянии или охлажденных под постоянным напряжением.

Сравнение зависимостей $\gamma^{SM}(K)$, $\tau'(K)$ и $A(K)$, $\gamma_{pr}(K)$ на рисунках 64 и 67 показало, что предварительная деформация охлаждением под постоянным напряжением обеспечивает более высокие значения восстанавливаемой деформации, реактивных напряжений и работы, и приводит к меньшему накоплению пластической деформации при малых значениях жёсткости, по сравнению с активным деформированием в мартенситном состоянии. Это связано с тем, что неупругая деформация в СПФ может быть как обратимой, так и необратимой. Обратимая деформация вызвана формированием ориентированного мартенсита, эта деформация восстанавливается, когда мартенсит исчезает при нагреве вследствие обратного превращения. Необратимая деформация обусловлена дислокационным скольжением, которое происходит во время предварительной деформации. Остаточная деформация, наблюдаемая после деформации, представляет собой сумму этих двух вкладов. Сравнение двух способов предварительного деформирования проводили при условии, что в образцах после деформирования остаточная деформации была одинаковой, однако, вклад обратимой и необратимой деформации мог быть разным. Известно, что процесс формирования ориентированного мартенсита при охлаждении под напряжением сопровождается меньшей необратимой деформацией, чем переориентация вариантов мартенсита во время деформации в состоянии мартенсита [156]. В этом случае, после предварительной деформации

охлаждением под напряжением, величина обратимой деформации (γ^{SM}) будет больше, чем после активной деформации в мартенситном состоянии, что приводит к большим величинам реактивных напряжений, а, следовательно, и работы, совершаемой при нагреве. При термоциклировании, вне зависимости от способа предварительного деформирования, мартенсит образуется при охлаждении под переменными напряжениями, поэтому с циклами зависимость функциональных свойства от способа предварительного деформирования пропадает.

Таким образом, результаты работы показали, что существует сложная, нелинейная зависимость между величинами восстанавливаемой деформации и максимальными реактивными напряжениями вне зависимости от способа предварительного деформирования сплава NiTi. Это связано с тем, что уровень генерируемых напряжений ограничен величиной предела дислокационного скольжения в аустенитном состоянии. Нелинейная зависимость величины эффекта памяти формы и генерируемых усилий от жесткости контртела приводит к тому, что зависимость работы, совершенной при нагреве, от жесткости становится немонотонной. Максимум совершенной работы наблюдается при величине жесткости контртела от 6 до 10 ГПа. Предварительная деформация охлаждением под постоянным напряжением повышает функциональные свойства сплава по сравнению с предварительным деформированием в мартенситном состоянии. Это связано с влиянием способа деформирования на величину обратимой деформации. Однако с циклами различие становится незначительным, поскольку в каждом цикле деформирование сплава происходит одинаково - при охлаждении под переменным напряжением через температурный интервал прямого перехода. На основании этого можно заключить, что при создании приводов можно использовать оба способа предварительного деформирования.

3.1.4. Влияние предварительной деформации в аустенитном состоянии на изменение функциональных свойств сплава NiTi при термоциклировании в режиме привода

Результаты, представленные в разделах 3.1.2 и 3.1.3, показали, что при нагревании в режиме привода величина максимальных реактивных напряжений ограничена напряжением, которое соответствует минимальной деформации (наблюдаемой после нагрева) на диаграмме деформирования, полученный в аустенитном состоянии. Это напряжение можно повысить за счет упрочнения сплава, поэтому можно предположить, что для увеличения реактивных напряжений необходимо увеличить напряжение течения аустенита, что достигается упрочнением сплава. Существуют различные способы упрочнения, такие как холодная прокатка, интенсивная пластическая деформация или предварительная нагрузка, и все они успешно использовались для повышения реактивных напряжений [157–159]. Однако, в упомянутых работах исследовали влияние упрочнения на реактивные напряжения при нагревании образца в условиях жесткой заделки, т.е. при бесконечной жесткости. Вместе с тем, как показано в разделах 3.1.2 и 3.1.3, жесткость контртела влияет на величину реактивных напряжений и их изменение при термоциклировании. Поэтому в диссертационной работе изучили влияние предварительной пластической деформации, заданной в аустенитном состоянии, на реактивные напряжения, величину эффекта памяти формы и работу, совершенную при нагревании и одном цикле в режиме привода с разной жесткостью.

Образцы, размеры и термообработка которых представлены в 3.1.3, предварительно деформировали до 10% или 20% при температуре 200°C (аустенитное состояние) и разгружали. Затем образцы нагружали до 250 МПа при жесткости контртела 8 ГПа, и охлаждали до комнатной температуры. При охлаждении через температурный интервал прямого мартенситного превращения образец накапливал деформацию, что приводило к релаксации напряжения

(Рисунок 68). При комнатной температуре образец разгружали, меняли жесткость контртела на выбранную величину (4,6 ГПа, 8 ГПа, 49,2 ГПа или 88,7 ГПа) и подвергали одному термоциклу в интервале $180 \div 30^\circ\text{C}$.

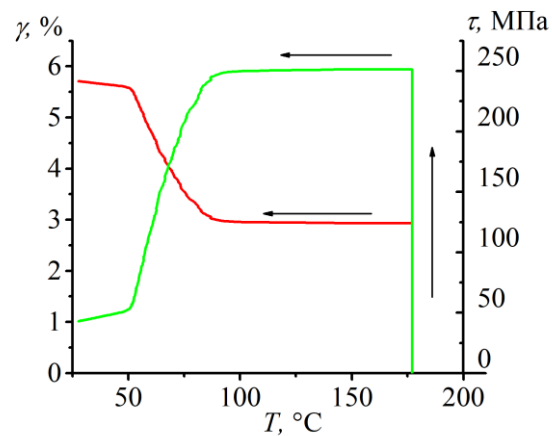


Рисунок 68. Зависимости напряжения (зелёная линия) и деформации (красная линия) во время первого охлаждения (а) при жесткости 8 ГПа.

По зависимостям $\gamma(T)$ и $\tau(T)$ определяли величину эффекта памяти формы и максимального реактивного напряжения так, как показано на Рисунке 58. На рисунке 69 представлены зависимости величин ЭПФ и реактивных напряжений от жёсткости, полученные в первом термоцикле для образцов с разной предварительной деформацией в аустенитном состоянии (0, 10 и 20 %). Видно, что предварительная деформация до 10% или 20% не оказывает влияния на реактивные напряжения при жесткости 4,6 ГПа, а при 8 ГПа (Рисунок 69а), при этом уменьшается величина обратимой деформации (Рисунок 69b), что повлечет за собой уменьшение работы, совершенной сплавом при нагреве. В то же время предварительная деформация в аустенитном состоянии существенно увеличивает величину максимальных реактивных напряжений при высоких значениях жесткости (49,2 ГПа и 88,7 ГПа). Например, при жесткости контртела 49,2 ГПа реактивные напряжения увеличились с 245 МПа до 271 МПа после предварительной деформации 10%, и до 294 МПа после предварительной деформации 20%, при этом величина эффекта памяти формы – не изменилась. Различное влияние пластической деформации на реактивные напряжения при различной жесткости связано с тем, что при малых жесткостях максимальное

реактивное напряжение не достигает напряжения течения аустенита (см. Рисунок бб), поэтому увеличение предела дислокационного скольжения не оказывает влияния на реактивное напряжение. При высоких жесткостях контртела, максимальное реактивное напряжение достигает напряжения течения аустенита, поэтому его изменение за счет упрочнения влияет на максимальное реактивное напряжение.

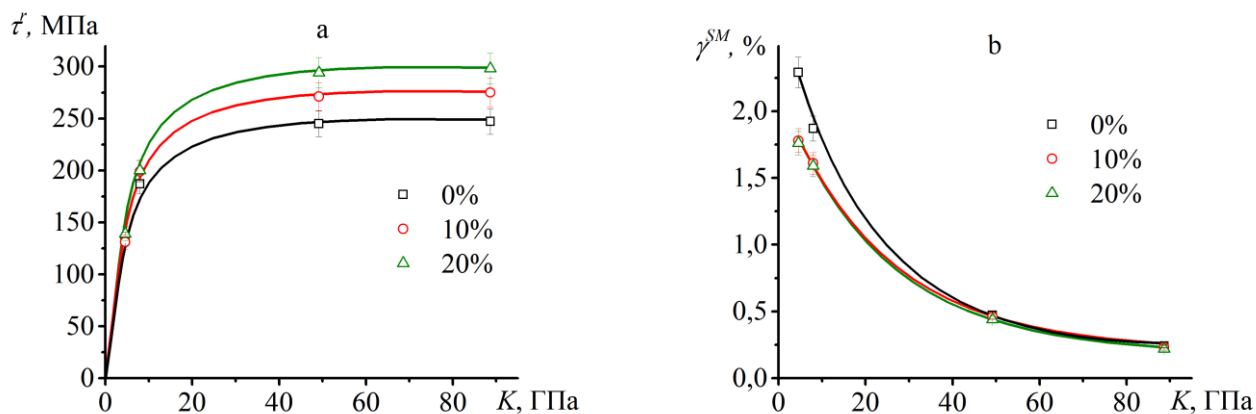


Рисунок 69. Зависимости величин реактивных напряжений (а) и ЭПФ (б) от жёсткости, полученные в образцах, предварительно деформированных в аустенитном состоянии до 0%, 10% и 20% в первом термоцикле.

Изменение реактивного напряжения и обратимой деформации приводит к изменению работы, зависимости которой от жёсткости в первом цикле представлены на рисунке 70. Видно, что максимальная работа, совершаемая сплавом при жесткости 8 ГПа составила 1,75 МДж/м³ в образце без предварительной деформации и 1,6 МДж/м³ в образце, предварительно продеформированном на 20% в аустенитном состоянии. При жесткости 88,7 ГПа совершаемая сплавом работа была равной 0,29 МДж/м³ без предварительной деформации и 0,33 МДж/м³ в образце, предварительно продеформированном на 20% в аустенитном состоянии. Таким образом, результаты работы показали, что упрочнение аустенитной фазы за счёт предварительной деформации в аустенитном состоянии позволяет увеличить реактивные напряжения и совершаемую работу в термоциклах при высоких значениях жёсткости.

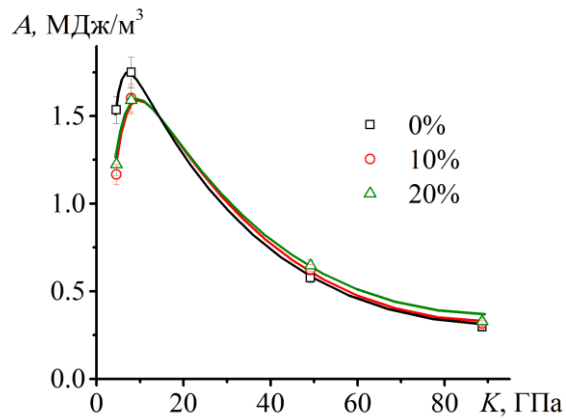


Рисунок 70. Зависимости величин совершаемой работы от жёсткости, полученные в образцах, предварительно деформированных в аустенитном состоянии до 0%, 10% и 20% в первом термоцикле.

Вместе с тем, увеличение обратимой деформации при таких жесткостях мало, поэтому даже несмотря на высокие реактивные напряжения работа, совершенная при нагревании, будет меньше, чем в сплаве NiTi без предварительной деформации, которые термоциклируют в режиме привода с малой жесткостью.

3.2. Влияние доли превращения, реализуемой при термоциклировании в режиме привода, на изменения функциональных свойств сплава NiTi

В Главе 2 показано, что термоциклирование через неполный интервал мартенситного перехода (как прямого, так и обратного) позволяет существенно улучшить стабильность свойств сплава NiTi и снизить накопление пластической деформации. Однако, в Главе 2 результаты были получены для термоциклирования под постоянным напряжением. Вместе с тем, в приводах элемент из сплава NiTi соединен с упругим контртелом, которое и обеспечивает многократность срабатывания устройства. В этом случае, нагревание элемента из сплава NiTi осуществляется при увеличивающемся напряжением, а охлаждение – под уменьшающимся. Ранее установлено, что изменение свойств при термоциклировании зависит не только от доли превращения, но и от величины действующего напряжения. Поскольку напряжения в приводе меняются при охлаждениях и нагреваниях, то и изменения свойств при термоциклировании элемента из сплава NiTi в приводе будут иными по сравнению с изменениями его свойств при термоциклировании под постоянным напряжением. Таким образом, необходимо изучить влияние доли прямого и обратного перехода на изменение свойств сплава NiTi при термоциклировании в режиме привода. Данное исследование было выполнено в настоящей работе и результаты опубликованы в [64,65].

Схема установки и объекты исследования описаны в разделе 3.1.1. Поскольку в разделе 3.1.3. было показано, что способ взведения не оказывает влияния на изменение функциональных свойств при термоциклировании сплава NiTi в режиме привода, то в данном исследовании образцы предварительно деформировали в мартенситном состоянии. Уровень генерируемых при нагревании напряжений определяется жесткостью контртела и величиной обратимой деформации, которая, в свою очередь, зависит от величины

предварительной деформации образца. В свою очередь, величина реактивных напряжений может влиять на изменения свойств сплава NiTi при термоциклировании в режиме привода. Для того, чтобы изучить влияние предварительной деформации на изменение функциональных свойств сплава NiTi в режиме привода, в настоящем исследовании образцы из сплава NiTi деформировали в мартенситном состоянии до разных значений предварительной деформации 3, 5 или 7%. После предварительной деформации образцы разгружали, соединяли с контртелом и нагревали до 180°C. Масса на рычаге была выбрана такой, чтобы обеспечить жесткость 8 ГПа (выбрано на основе данных, представленных в разделе 0). В таблице 4 приведены значения остаточной деформации после разгрузки, величины эффекта памяти формы, пластической деформации и максимального сгенерированного напряжения в нулевом цикле (при первом нагреве). Видно, что чем больше заданная деформация, тем больше все значения. Так увеличение заданной деформации с 3% до 7% привело к увеличению γ_0^{SM} с 0,9% до 2,2%, а величина τ'_0 возросла с 73 МПа до 180 МПа.

Таблица 4. Остаточная деформация, измеренная после предварительной деформации (γ_{res}), величина эффекта памяти формы (γ_0^{SM}) при первом нагреве, пластическая деформация (γ_{pl}^0) и реактивные напряжения, измеренные при первом нагреве (τ'_0).

γ_{giv} , %	γ_{res} , %	γ_0^{SM} , %	γ_{pl}^0 , %	τ'_0 , МПа
3	1.6±0.1	0.9±0.1	0.7±0.1	73±3
5	3.3±0.1	1.5±0.1	1.8±0.1	120±5
7	5.1±0.2	2.2±0.2	2.9±0.1	180±5

Чтобы исследовать влияние доли прямого и обратного превращения на изменение параметров привода использовали два режима термоциклирования в интервале неполных превращения и термоциклирование в интервале полных переходов. В Режиме I образцы подвергали охлаждению и нагреву в интервале температур от 180°C до T_c , которую выбирали внутри температур прямого перехода ($M_f < T_c < M_s$), т.е. меняли долю прямого превращения (Рисунок 71 а). В Режиме II образцы охлаждали и нагревали в интервале от T_h до 25°C, при этом величину T_h выбирали внутри интервала температур обратного превращения

($A_s < T_h < A_f$), т.е. меняли долю обратного превращения. Для этого образцы нагревали до 180°C , охлаждали до 25°C (через полный интервал прямого превращения), и нагревали до температуры T_h . Далее образец подвергали термоциклированию в интервале температур от T_h до 25°C (Рисунок 71 б)

Значения T_c и T_h выбирали так, чтобы в первом неполном цикле производство работы (A_I^*), составило 25, 50, 75 или 90 % от величины работы, совершенной в первом полном цикле (A_I^{full}). Значения температур T_c и T_h были найдены на основе данных, полученных во время термоциклирования в полном интервале, при котором образцы охлаждали и нагревали в режиме привода в интервале температур от 180 до 25°C .

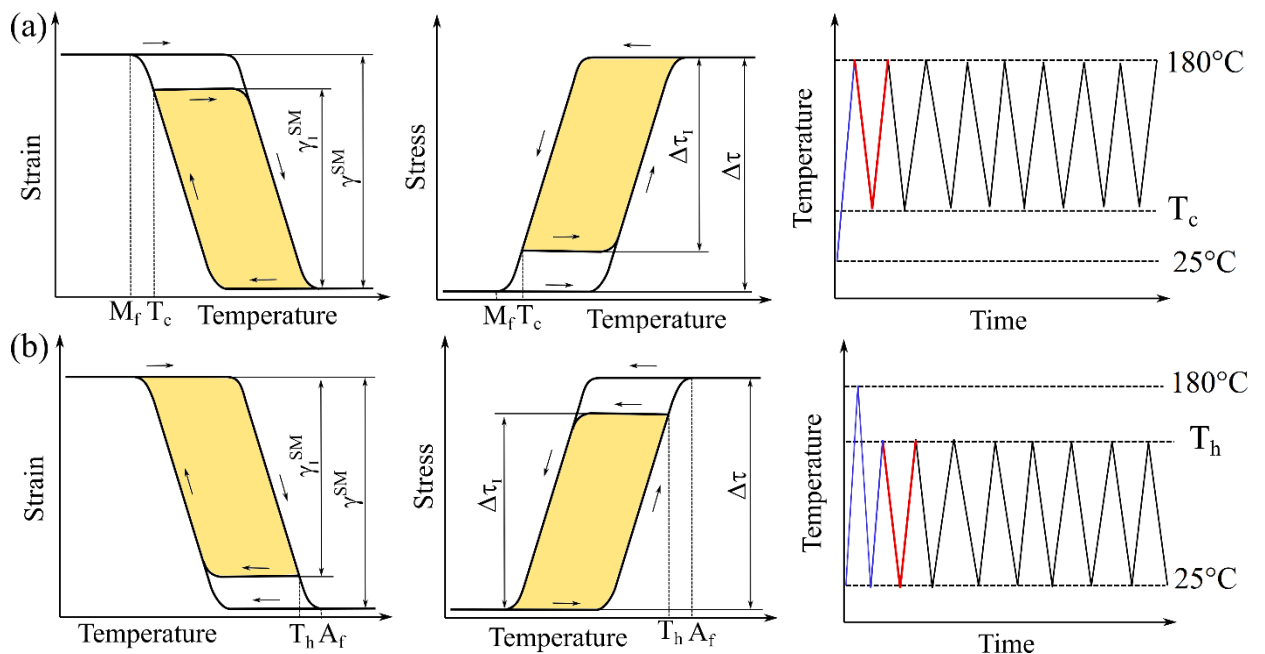


Рисунок 71. Схемы термоциклирования в режиме I (а) и в Режиме II (б). Красные линии показывают первый цикл.

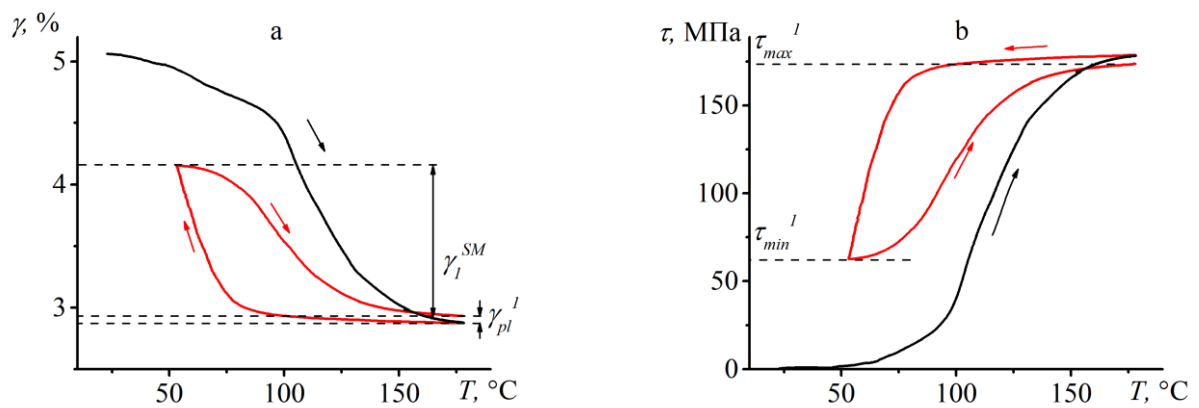
В таблице 5 представлена маркировка образцов в соответствии с величиной предварительной деформации, режимом термоциклирования и долей работы, реализованной в первом цикле. Например, образец “7-0.75с” был продеформирован до 7% и подвергнут термоциклированию в Режиме I при реализации 75% доли.

Таблица 5. Маркировка образцов в соответствии со значением предварительной деформации, используемым режимом и долей работы, реализованной в первом цикле. Метка "full" относится к образцам, которые подвергли термоциклированию в полном температурном интервале мартенситных превращений.

$\gamma_{giv}, \%$	$\Phi = A_1^* / A_1^{full}$ (доля работы в первом цикле)								
	1	Режим I				Режим II			
		90%	75%	50%	25%	90%	75%	50%	25%
3	3-full	3-0.9c	3-0.75c	3-0.5c	3-0.25c	3-0.9h	3-0.75h	3-0.5h	3-0.25h
5	5-full	5-0.9c	5-0.75c	5-0.5c	5-0.25c	5-0.9h	5-0.75h	5-0.5h	5-0.25h
7	7-full	7-0.9c	7-0.75c	7-0.5c	7-0.25c	7-0.9h	7-0.75h	7-0.5h	7-0.25h

На рисунке 72 представлены зависимости $\gamma(T)$ и $\tau(T)$, полученные при первом нагреве (черная линия) и во время первого термоцикла (красная линия) в обоих режимах для образцов, предварительно деформированных на 7%. В Режиме I охлаждение было прервано при температуре T_c , которая была выше M_f , после чего образец нагревали до температуры 180°C , что было выше температуры A_f (рисунок 72 a,b). В Режиме II охлаждение проводили до температуры 25°C , что ниже температуры M_f , а нагрев прекращали до завершения обратного превращения при температуре T_h (рисунок 72 c,d). При нагреве в температурном интервале обратного превращения наблюдали восстановление деформации (γ_1^{SM}), в том же интервале происходила генерация напряжения до τ_{max}^1 . Вне зависимости от выбранного режима, восстановление деформации не было полным, то есть наблюдали необратимую деформацию (γ_{pl}^1). По зависимостям $\gamma(T)$ и $\tau(T)$ измеряли величину обратимой деформации (γ^{SM}), минимальное (τ_{min}) и максимальное (τ_{max}) напряжение при нагреве и необратимую деформацию (γ_{pl}) в каждом цикле, как показано на рисунке 72.

Режим I



Режим II

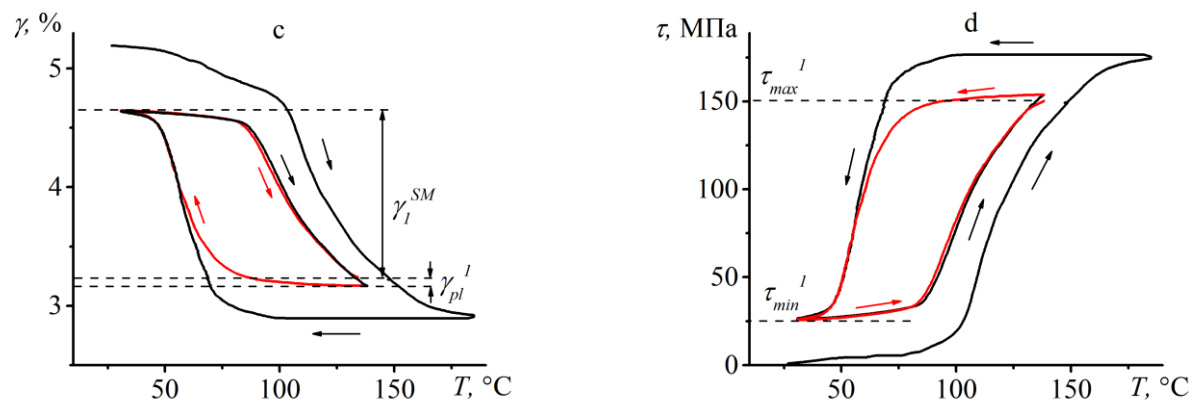


Рисунок 72. Изменения деформации (а, с) и напряжения (b, d) при нагреве образцов, предварительно деформированных на 7%, и подвергнутых нагреву и первому термоциклу в Режиме I (а, b) или Режиме II (с, d).

На рисунке 73 показаны изменения значений γ^{SM} , τ_{max} , τ_{min} , A^* и γ_{pl} при термоциклировании образцов, предварительно деформированных на 7%. Видно, что изменение восстанавливаемой деформации (γ^{SM}) при термоциклировании зависит от доли перехода и режима термоциклирования (рисунок 73 а,б). Чем меньше доля прямого или обратного перехода реализована в первом цикле, тем меньше

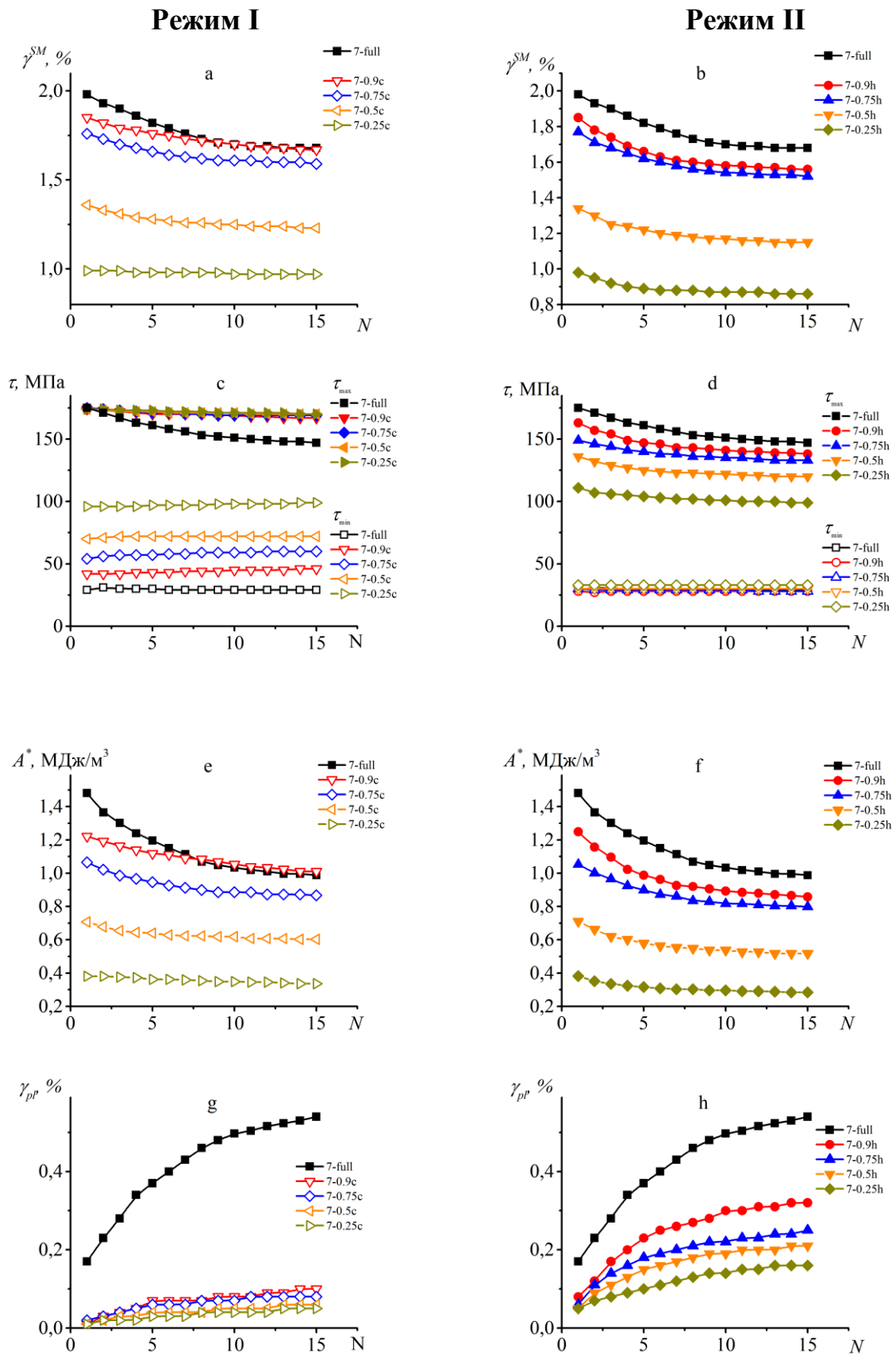


Рисунок 73. Изменения величин γ^{SM} (a, b), τ_{min} (c, d), τ_{max} (c, d), A^* (e, f) и γ_{pl} (g, h) при многократном термоциклировании сплава NiTi в режимах I и II. Предварительная деформация составляла 7%.

изменения величин γ^{SM} . Например, за 15 термоциклов в полном интервале γ^{SM} уменьшилась с 2% до 1,7%, тогда как при 25 % доли в Режиме I γ^{SM} уменьшилась с 0,99% до 0,97%. Уменьшение величины γ^{SM} с увеличением числа термоциклов в Режиме I было значительно меньше, чем в Режиме II. Так, после пятнадцати термоциклов величина γ^{SM} уменьшилась на 0,17% в режиме I (образец 7-0.9с) и на 0,3% в полном цикле или режиме II (образцы 7-full или 7-0,9h).

На рисунке 73 с,d представлены зависимости минимального и максимального напряжения от номера термоцикла. Если термоциклирование осуществляли в полном интервале температур мартенситного превращения или в Режиме II, то минимальное напряжение не менялось в процессе термоциклирования и находилось в интервале от 28 до 33 МПа. Если термоциклирование осуществляли в Режиме I, то минимальное напряжение не менялось в процессе термоциклирования, и его значение зависело от доли прямого перехода: чем меньше доля, тем больше минимальное напряжение (рисунок 73 с). Максимальное напряжение всегда уменьшалось с увеличением номера термоцикла, однако, изменения τ_{max} при термоциклировании в Режиме I были меньше, чем в Режиме II. Так, за 15 термоциклов максимальное напряжение уменьшилось с 175 до 169 МПа в Режиме I (образец 7-0.75с) и со 149 до 133 МПа в Режиме II (образец 7-0.75h).

Изменения величин эффекта памяти формы, максимального и минимального напряжений при термоциклировании влечёт за собой изменение работы, совершаемой сплавом при нагревании. На рисунках 73 e,f видно, что изменение работы при термоциклировании в Режиме I меньше, чем в Режиме II. Так, в Режиме I величина A уменьшилась с 1,22 до 1,0 МДж/м³ (в образце 7-0.9с), а в Режиме II - с 1,22 до 0,85 МДж/м³ (в образце 7-0.9h).

Зависимости пластической деформации от номера термоцикла, полученные при термоциклировании в различных режимах, представлены на рисунках 73 g,h. Видно, что термоциклирование в Режиме I сопровождается меньшим изменением

пластической деформации, чем в полных циклах или в режиме II. Термоциклирование в Режиме II сопровождалось менее интенсивным накоплением пластической деформации по сравнению с полными циклами, но оно было значительно больше, чем в Режиме I. Так величина пластической деформации была равной 0,1% после 15 циклов в Режиме I (образец 7-0,9с) и это в три раза меньше, чем в Режиме II (образец 7-0,9h) и в пять раз меньше, чем в полном цикле (образец 7-full).

Для того, чтобы установить влияние предварительной деформации на изменение свойств при термоциклировании в неполных интервалах мартенситных переходов, анализировали изменение величины A_{15}^*/A_1^* (отношение работы (A_{15}^*), измеренной в 15-м цикле, к работе A_1^* , измеренной в первом цикле) при изменении доли перехода в обоих режимах (Рисунок 74).

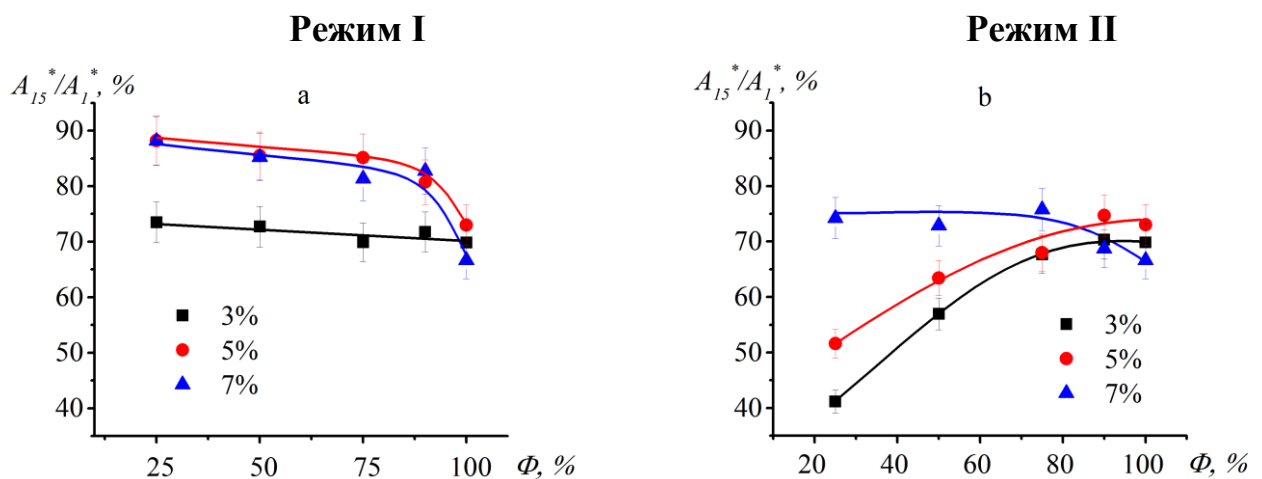


Рисунок 74. Зависимости изменения работоспособности A^* после 15 термоциклов в режиме I (a) или II (b) от параметра Φ (доля работы, реализованной в первом цикле) в образцах, предварительно деформированных в мартенситном состоянии.

Видно, что с увеличением доли перехода при термоциклировании в Режиме I величина A_{15}^*/A_1^* уменьшается в образцах, предварительно деформированных на 5 или 7%, и слабо меняется в образцах предварительно деформированных на 3% (Рисунок 74a). Уменьшение величины A_{15}^*/A_1^* при увеличении доли вызвано тем, что чем больше доля тем больше накопление пластической деформации. В свою очередь накопление пластической деформации приводит к изменению величин ЭПФ и реактивных напряжений. При термоциклировании в Режиме II, величина

A_{15}^*/A_1^* увеличивалась с ростом доли перехода в образцах, предварительно деформированных на 3 или 5%, и уменьшалась в образцах, предварительно деформированных на 7% (Рисунок 74b). Сравнение результатов, полученных в двух режимах для образцов с одинаковым значением Φ , показывает, что термоциклирование в Режиме I приводит к меньшему изменению совершенной работы, чем термоциклирование в Режиме II. Например, значение A_{15}^*/A_1^* равно 83 % в Режиме I (образец 7-0.9с) и 68 % в Режиме II (образец 7-0.9h).

Поскольку изменение величины ЭПФ, реактивных напряжение и совершенной работы при термоциклировании связана с пластической деформацией, рассмотрим, как она меняется в зависимости от реализуемой доли. На рисунке 75 представлены соотношения между величиной пластической деформации после 15 термоциклов в неполном температурном интервале мартенситных превращений и при термоциклировании в полном цикле в зависимости от доли Φ .

Видно, что при термоциклировании в Режиме I, уменьшение параметра Φ значительно уменьшает пластическую деформацию независимо от величины предварительной деформации. Так, уменьшение значения Φ со 100 до 90% уменьшает пластическую деформацию в 5 раз. Дальнейшее уменьшение значения Φ практически не влияет на пластическую деформацию (Рисунок 75 а). При термоциклировании в Режиме II уменьшение параметра Φ уменьшает пластическую деформацию по-разному в зависимости от предварительной деформации. Чем больше предварительная деформация, тем сильнее пластической деформации уменьшается при уменьшении значения Φ .

Таким образом, результаты работы показали, что изменение функциональных свойств и накопление необратимой деформации при термоциклировании сплава NiTi в режиме привода зависит от того долю какого превращения прямого или обратного уменьшали. В Режиме I (неполное прямое превращение) уменьшение значения доли со 100 до 90 % в 5 раз уменьшило

накопление пластической деформации, вне зависимости от предварительной деформации (Рисунок 75 а).

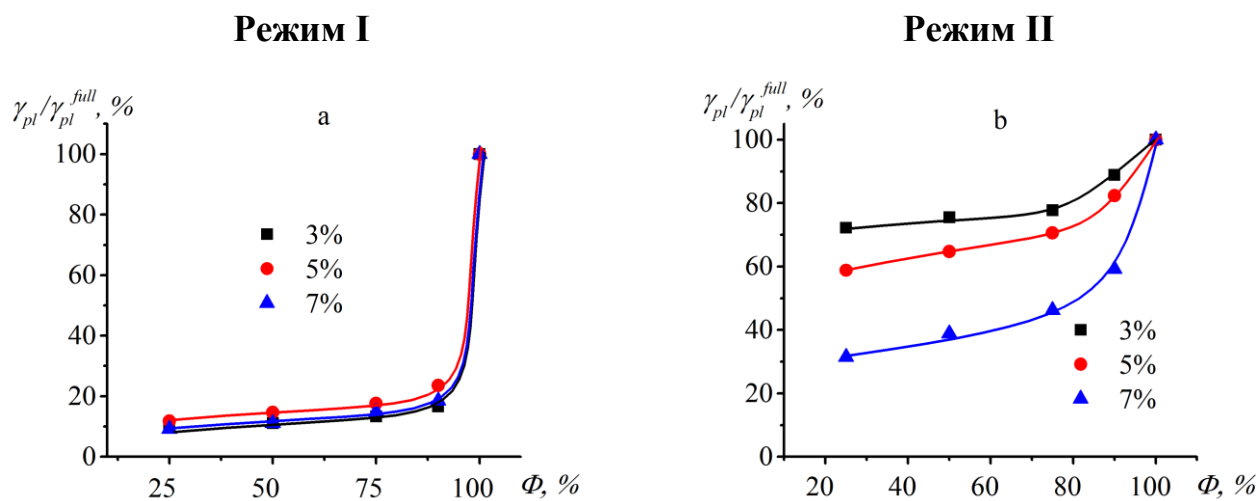


Рисунок 75. Соотношение между величиной пластической деформации, накопленной за 15 термоциклов в режиме I (а) или II (б) и пластической деформацией, накопленной в процессе термоциклирования в полном интервале, в зависимости от реализуемой доли работоспособности.

В образцах, предварительно деформированных до 5 и 7 %, за 15 термоциклов работа уменьшалась на 30-35%, если $\Phi = 100\%$, и на 20%, если $\Phi = 90\%$ (Рисунок 74а). При термоциклировании в Режиме II (неполное обратное превращение) изменение пластической деформации от доли обратного перехода зависит от величины предварительной деформации. Максимальные изменения наблюдаются в образце, в котором предварительная деформация составляла 7 %. В этом образце, уменьшение доли обратного перехода со 100 до 90 % уменьшило пластическую деформацию всего в 2 раза (Рисунок 75 б). Более того, ни при каком значении доли обратного перехода пластическая деформация не уменьшалась в 5 раз, как это было обнаружено в Режиме I. Изменение величины совершенной работы при термоциклировании при $\Phi = 90\%$ практически такое же, как при $\Phi = 100\%$ (Рисунок 74б). Это означает, что уменьшение доли обратного перехода на 10 % не улучшает стабильности функциональных свойств сплава. При всех значениях доли обратного перехода, уменьшение совершенной работы за 15 термоциклов было более 20% (Рисунок 74б). Таким образом, результаты,

представленные в Главе 3, аналогично тому, что было представлено в Главе 2, показывают, что для улучшения стабильности свойств сплава NiTi более эффективным является уменьшение доли прямого перехода. Это объясняется тем, что именно при прямом превращении увеличивается плотность дефектов, поэтому ограничение этого процесса за счет уменьшению доля прямого перехода, позволяет контролировать стабильность функциональных свойств сплава при термоциклировании в режиме привода.

Результаты, представленные в Главе 2, в которой образцы термоциклировали через неполные интервалы превращения под постоянной нагрузкой, показали, что основное изменение плотности дефектов наблюдается по второй половине прямого перехода, поэтому исключение этой части превращения позволяет стабилизировать свойства сплава. Результаты, представленные в Главе 3 показали, что при термоциклировании в режиме привода исключение лишь последних 10% прямого превращения позволяет существенно понизить пластическую деформацию (в 5 раз) и улучшить стабильность свойств. Это различие связано с тем, что при термоциклировании в режиме привода напряжением уменьшается при охлаждении. Вместе с тем, как было показано в Главе 2, чем меньше напряжения при котором образуются кристаллы мартенсита, тем меньше изменение плотности дефектов и изменение пластической деформации, а значит и более стабильные функциональные свойства при термоциклировании.

3.3. Влияние положения температур цикла относительно температур мартенситных переходов на изменение функциональных свойств сплава NiTi при термоциклировании в режиме привода в неполном интервале температур

Результаты, представленные в разделе 3.2, показали, что изменение параметров привода (обратимой деформации, генерируемых усилий, работоспособности) и накопление пластической деформации зависит от доли прямого и обратного превращения, которая реализуется при охлаждении или нагреве. Однако, одну и ту же долю превращения можно реализовать при различных положениях максимальной и минимальной температуры в цикле относительно температур мартенситных переходов. Так в предыдущем разделе показано, что уменьшение доли прямого превращения при охлаждении путем увеличения минимальной температуры цикла (T_c) при постоянной максимальной температуре цикла позволяет значительно повысить стабильность свойств сплава NiTi. При этом в том же разделе показано, что и уменьшение доли обратного превращения при нагреве путем уменьшения температуры T_h при постоянной нижней границе термоциклирования тоже улучшает стабильность свойств NiTi и уменьшает накопление необратимой деформации. Таким образом, можно предположить, что существует оптимальный температурный интервал $T_{max} \div T_{min}$, в котором минимальная температура T_{min} выше M_f , а температура T_{max} меньше A_f , при термоциклировании в котором изменение свойств сплава NiTi будет минимальным. Поэтому одной из задач диссертационной работы явилось исследование влияния положения максимальной и минимальной температуры в цикле относительно температур мартенситных переходов на изменения величины эффекта памяти формы, реактивных напряжений, работы, совершенной при нагревании, и необратимой деформации при термоциклировании. Температуры T_{min} и T_{max} подбирали таким образом, чтобы обеспечить цикл, в котором работа составляла половину от работы в полном цикле, величина которой равна 1,4

МДж/м³. Было выбрано 6 температурных интервалов, максимальная и минимальная температура в которых представлена в таблице 6. Дополнительно в этой таблице указан образец 7, который термоциклировали в интервале температуры полных переходов, т.е. от 180 до 25°C. Величина предварительной деформация элемента из сплава NiTi была 7 %, масса контртела была выбрана так, чтобы жесткость системы составила 8 ГПа.

Таблица 6. Максимальные и минимальные температуры интервалов термоциклирования (Температуры мартенситных переходов по данным ДСК $M_s = 59^\circ\text{C}$, $M_f = 37^\circ\text{C}$, $A_s = 67^\circ\text{C}$ and $A_f = 90^\circ\text{C}$).

Образец, №	1	2	3	4	5	6	7
$T_{\max}, ^\circ\text{C}$	120	123	130	133	137	180	180
$T_{\min}, ^\circ\text{C}$	25	44	47	49	51	55	25

Методика исследования была следующей:

1. Образец предварительно деформировали на 7% при комнатной температуре, соединяли с контртелом.
2. Образец нагревали до 180°C в режиме привода (одна сторона образца зафиксирована, другая соединена с динамометрическим маятником).
3. Образец 15 термоциклировали в интервале температур $T_{\min} - T_{\max}$, значения которых представлены в таблице 6.

На рисунке 76 показаны зависимости деформации от температуры, полученные для образцов 1 и 5 в 1 и 15 циклах, а также для первого цикла в образце 7 (чёрная кривая). Видно, что после пятнадцати термоциклов в образце 1, величина ЭПФ значительно уменьшилась (рисунок 76 а), в то время как в образце 5 этот параметр не изменился. По $\gamma(T)$ и $\tau(T)$, были определены величины γ^{SM} , необратимой деформации γ_{pl} , максимальных τ_{max} и минимальных τ_{min} напряжений в цикле, аналогично тому, как это было сделано в разделе 3.2. (рисунок 72). Величина пластической деформации γ_{pl} была вычислена как суммарная необратимая деформация, накопленная к окончанию текущего цикла.

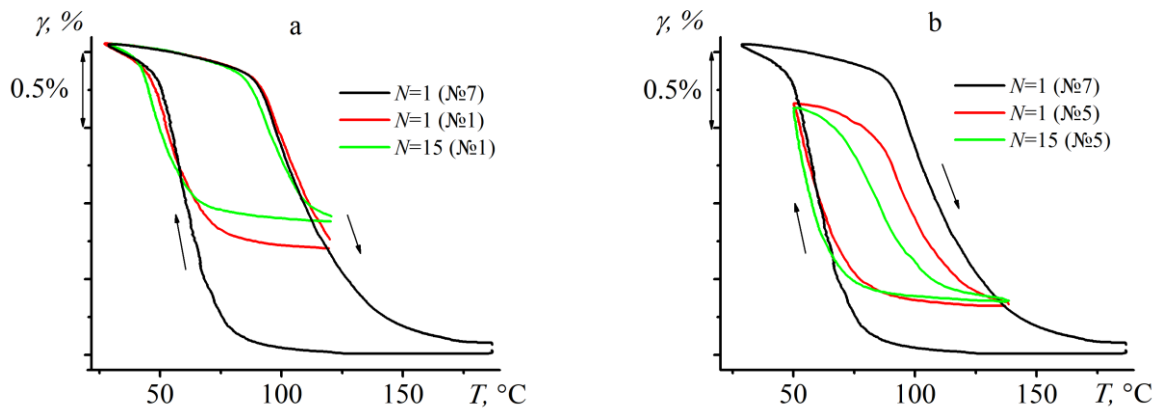


Рисунок 76. Зависимости деформации от температуры, полученные во время первого (красная кривая) и пятнадцатого (зеленая кривая) термоцикла для образца 1 в интервале $120 \div 25^\circ\text{C}$ (а) и образца 5 ($137 \div 51^\circ\text{C}$) (б). Черная кривая зависимость $\gamma(T)$ в образце 7 ($180 \div 25^\circ\text{C}$).

На рисунке 77 показаны зависимости величин ЭПФ, пластической деформации и максимальных и минимальных напряжений от номера термоцикла при термоциклировании в различных температурных интервалах. Видно, что с увеличением числа термоциклов величина γ^{SM} уменьшается во всех образцах независимо от интервала термоциклирования (рисунок 77 а). Однако изменение величины ЭПФ за один цикл зависит от положения температурного интервала относительно температур мартенситного перехода. Наибольшее изменение γ^{SM} за 15 циклов наблюдали в образце №1 ($T_{\max} = 120^\circ\text{C}$ и $T_{\min} = 25^\circ\text{C}$). Наименьшее изменение значения γ^{SM} обнаружено при термоциклировании в интервале $137 \div 51^\circ\text{C}$ (образец №5). Увеличение значений T_{\max} и T_{\min} свыше 137°C и 51°C соответственно ($T_{\max} = 180^\circ\text{C}$, $T_{\min} = 55^\circ\text{C}$) ухудшает стабильность величины ЭПФ при термоциклировании (образец б).

Зависимости накопленной пластической деформации от номера термоцикла показаны на рисунок 77 б. Видно, что накопление пластической деформации коррелирует с изменением величин ЭПФ. Максимальное накопление пластической деформации наблюдали в образце 1, в то время как минимальное изменение величины γ_{pl} обнаружено в образце 5. Так, за 15 термоциклов в температурном интервале от $137 \div 51^\circ\text{C}$ пластическая деформация увеличилась

всего на 0,04 % (образец 5). Если же термоциклирование проводили в интервале 120÷51°C, то изменение пластической деформации составило 0,2 %.

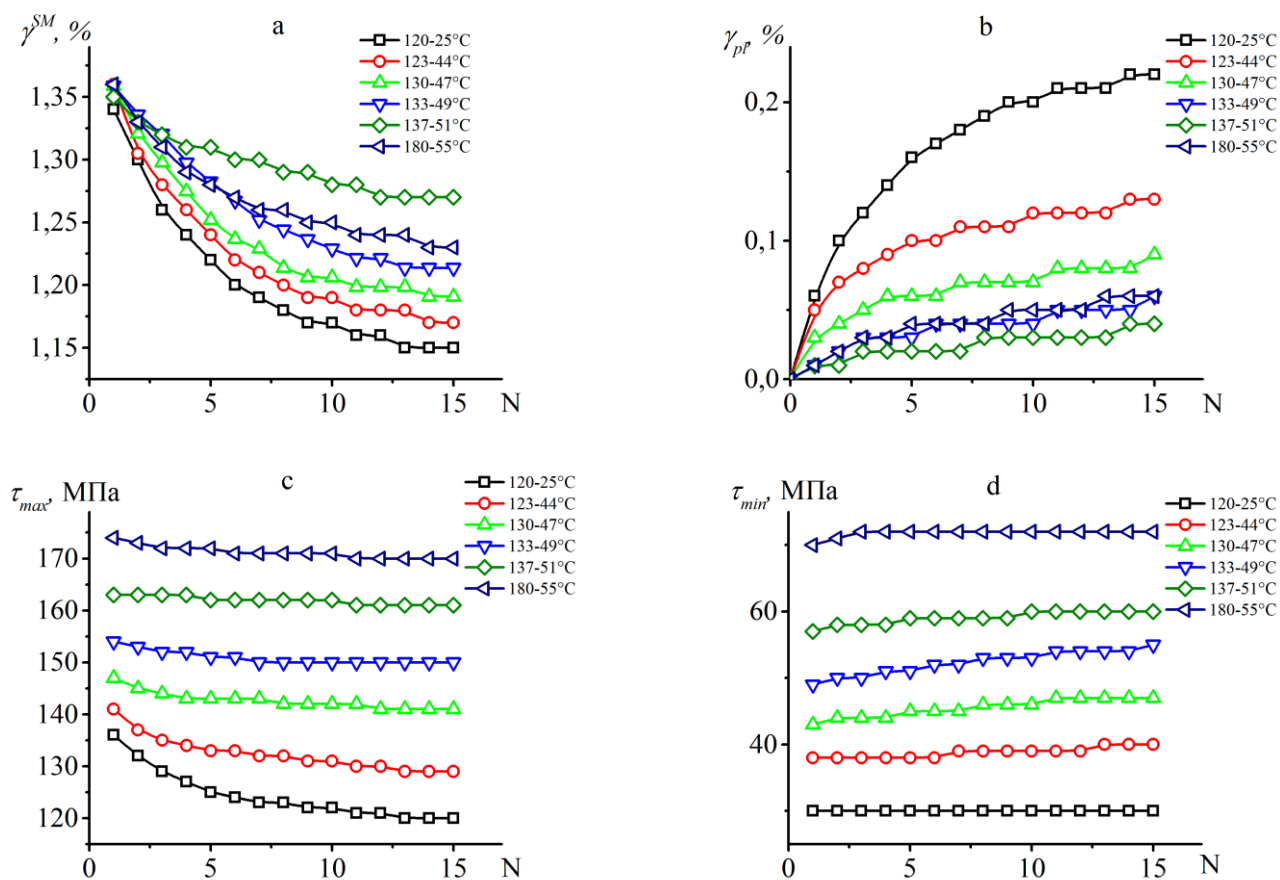


Рисунок 77. Зависимости γ^{SM} (а), γ_{pl} (б), τ_{max} (с), τ_{min} (д) от номера термоцикла (N), полученные при термоциклировании в различных температурных интервалах. Значения T_{max} и T_{min} указаны в легенде.

На рисунках 77 с и d показаны зависимости максимального и минимального напряжения от номера термоцикла, полученные при термоциклировании образцов сплава NiTi в разных температурных интервалах. Минимальное изменение реактивных напряжений наблюдали в образце 5 (137÷51°C).

Изменение работы A при термоциклировании в различных температурных интервалах показано на рисунке 78 а. С увеличением числа термоциклов работа уменьшается во всех образцах. Наибольшее изменение совершенной работы обнаружено при термоциклировании образца 1 (120÷25°C), при котором величина A уменьшилась с 0,7 МДж/м³ в первом цикле до 0,5 МДж/м³ в пятнадцатом.

Наименьшее изменение величины A с $0,72 \text{ МДж/м}^3$ в первом цикле до $0,64 \text{ МДж/м}^3$ в 15-м цикле имело место при термоциклировании образца 5 в интервале температур $137\div 51^\circ\text{C}$. Увеличение значения T_{\max} выше A_f (образец 6) ухудшает стабильность совершенной работы при термоциклировании. На рисунке 78 б представлены работа и пластическая деформация, измеренные в 15-м цикле для каждого температурного интервала. Видно, что после пятнадцати циклов максимальная работа и минимальная пластическая деформация наблюдаются при термоциклировании в интервале температур $137\div 51^\circ\text{C}$.

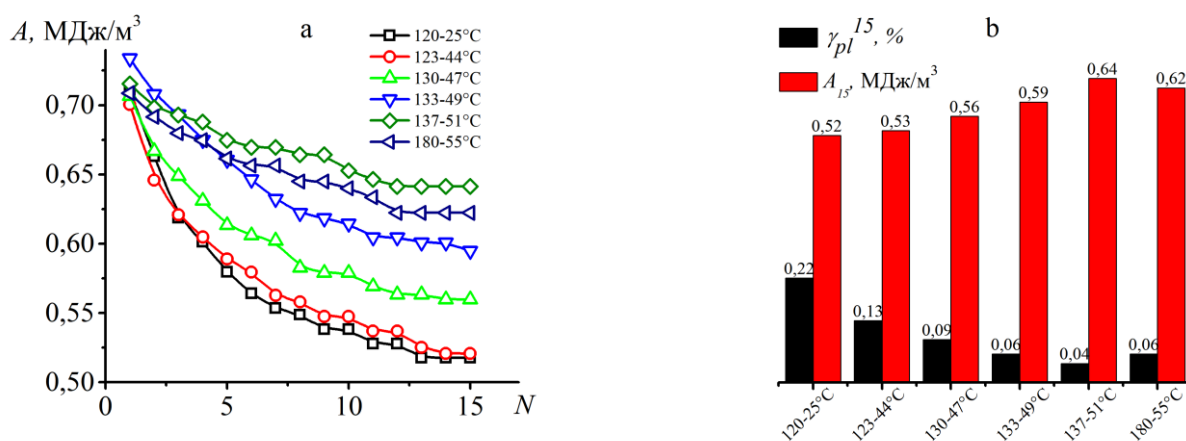


Рисунок 78. Зависимости работоспособности (A) от номера термоцикла (N), полученные при термоциклировании образцов сплава NiTi в разных температурных интервалах (а). Работоспособность и пластическая деформация, измеренные в 15-ом цикле (б) при термоциклировании образцов сплава NiTi в разных температурных интервалах.

Результаты исследования показали, что изменение функциональных свойств и накопление пластической деформации при термоциклировании сплава NiTi зависят не только от доли прямого и обратного переходов, но и от положения температур T_{\max} и T_{\min} в цикле относительно температур начала и конца мартенситных превращений. Увеличение температуры T_{\min} с 25°C до 51°C одновременно с увеличением значения T_{\max} со 120°C до 137°C привело к улучшению стабильности функционального поведения сплава. Дальнейшее увеличение значения T_{\min} с 51°C до 55°C и температуры T_{\max} со 137°C до 180°C привело к ухудшению стабильности функциональных свойств. Это обусловлено

тем, что увеличение T_{\min} от 25 до 51°C приводит к тому, что интервал термоциклирования захватывает только первую половину прямого превращения, тогда как основное накопление пластической деформации происходит на завершающем этапе. Так термоциклирование образца 1 сопровождалось наибольшим накоплением пластической деформации, так как в этом случае температура T_{\min} была меньше температуры M_f , то есть интервал термоциклирования включал в себя вторую половину прямого превращения. В случае образца 5 температура T_{\min} была намного выше температуры M_f , поэтому вторая половина прямого перехода практически не затрагивалась, следствием чего явилось минимальное изменение пластической деформации. Изменение T_{\max} со 120 до 137°C не интенсифицирует процессы возврата при нагревании, поэтому плотность дефектов не меняется. Если T_{\max} превышала температуру A_f (в образце б), то стабильность свойств снижалась, поскольку при нагреве интенсифицировались процессы возврата. В результате этого снижалась плотность дефектов, что делало сплав восприимчивым к накоплению пластической деформации при следующем охлаждении, поэтому пластическая деформация увеличивалась при термоциклировании.

Таким образом, можно выделить две зависимости пластической деформации от температуры, одна из которых определяется долей прямого перехода. В этом случае, величина γ_{pl} возрастает при уменьшении температуры T_{\min} относительно M_s . Другая зависимость определяется интенсивностью процессов возврата при нагревании, поэтому γ_{pl} возрастает при увеличении T_{\max} . Схематически эти зависимости могут быть представлены так, как показано на рисунке 79. Видно, что существует оптимальное положение температур T_{\max} и T_{\min} , при котором накопление пластической деформации будет минимальным. При термоциклировании сплава NiTi в режиме привода в таком интервале изменением его функциональных свойств будет минимальным.

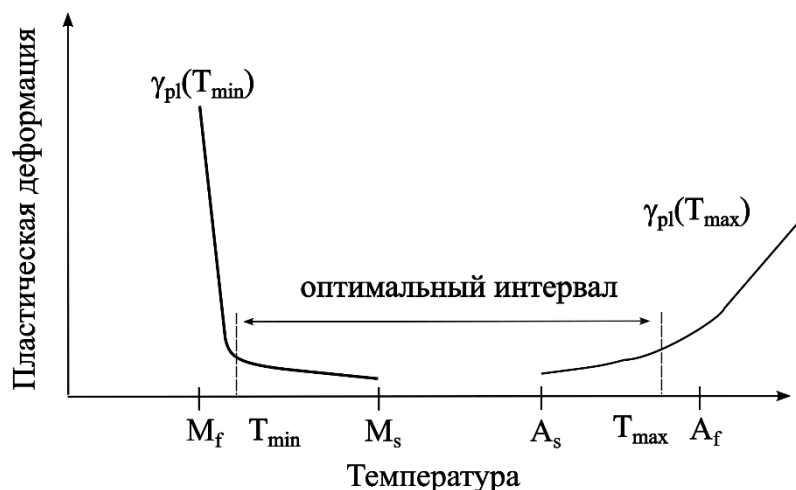


Рисунок 79. Оптимальное положение температурного интервала термоциклирования по отношению к температурам мартенситных превращений.

По результатам диссертационной работы можно сформулировать рекомендации по выбору оптимальных температурных, деформационных и силовых режимов для привода из сплава NiTi.

1. Предварительное деформирование элемента из сплава NiTi может быть осуществлено, как за счет активного деформирования, так и путем охлаждения под напряжением. Величина предварительной деформации должна составлять 5-7 %.

2. Контртело необходимо выбрать таким образом, чтобы обеспечить жесткость 6-10 ГПа.

3. Термоциклирование привода необходимо осуществлять таким образом, чтобы при охлаждении исключить завершающую часть прямого превращения. Чем меньше вторая половина прямого перехода будет задействована при охлаждении, тем лучше будет наблюдаться стабильность параметров привода при термоциклировании. Максимальную температуру в цикле необходимо выбрать чуть ниже температуры A_f , чтобы уменьшить вклад разупрочнения в процесс накопления дефектов.

3.4. Изменения функциональных свойств торсионного привода с элементом из сплава NiTi при большом числе теплосмен

Результаты исследования, описанные в 3.3. показали, что существует оптимальный интервал термоциклирования, эксплуатация привода в котором сопровождается наименьшим изменением рабочих характеристик устройства. Однако, эти данные были получены при термоциклировании с малым количеством циклов ($N = 15$). Для большинства прикладных задач необходимо, чтобы приводы на основе СПФ надёжно срабатывали на протяжении тысяч циклов [9,16]. Кроме того, известно, что функциональные свойства сплавов с памятью формы могут изменяться не монотонно в зависимости от числа термоциклов [26,160]. Для того, чтобы понять, насколько результаты, полученные при термоциклировании с малым количеством циклов, могут быть применимы для приводов, работающих в реальных условиях (свыше 1000 циклов), в работе были проведены исследования изменения обратимой деформации, реактивных напряжений, работоспособности и пластической деформации при термоциклировании в 1000 циклов.

Для решения этой задачи был создан торсионный привод, работающий в автоматическом режиме. На рисунке 80 представлен общий вид привода. Рабочее тело из СПФ NiTi (1) закреплено между частями разрезного вала (2), одна часть которого имеет жёсткую заделку, а к другой прикреплён рычаг с массой и цифровой инклинометр. Автоматическую работу обеспечивал измеритель-регулятор ТРМ-201 (4), по команде регулятора подаётся ток в цепь индукционного нагревателя (5), как только температура достигает необходимого значения, цепь размыкается и образец охлаждается до заданной температуры. Как только при охлаждении достигается выбранная температура, регулятор вновь подаёт ток в электрическую цепь

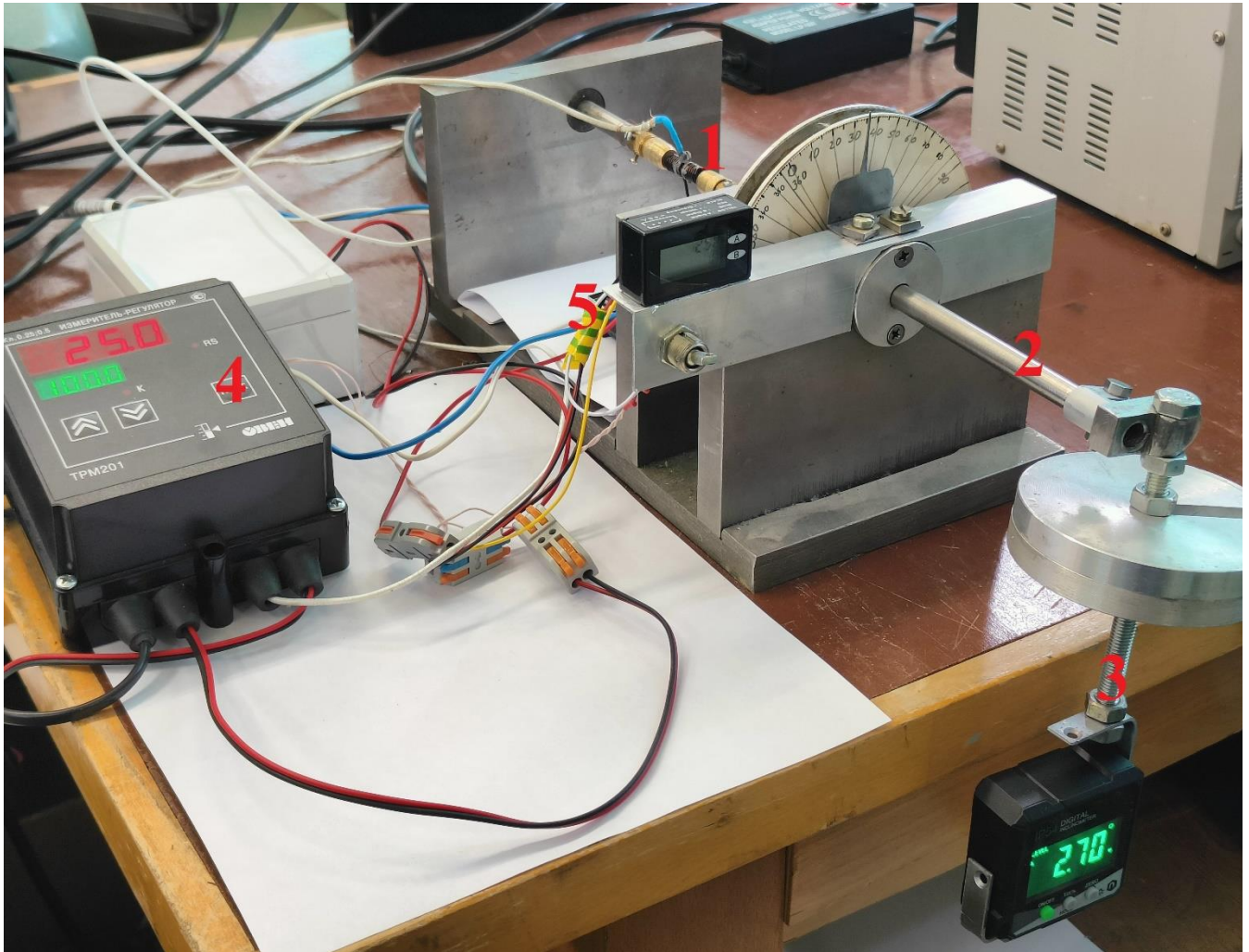


Рисунок 80. Фотография привода на основе СЭПФ NiTi. Рабочее тело из СЭПФ NiTi (1), разрезной вал (2), рычаг с массой и цифровой инклинометр (3), измеритель-регулятор ТРМ-201 (4), индукционный нагреватель (5).

Чтобы исключить риск анизотропии температурного поля по сечению образца при индукционном нагреве, частота тока была подобрана так, чтобы реализовать режим объёмного (глубинного) нагрева. Этот режим реализуется в случае, если глубина проникновения тока равна половине диаметра образца. Для расчёта глубины проникновения токов применяли следующую формулу:

$$Z_a = 503 \sqrt{\frac{\rho}{\mu f}}, \quad (3.5)$$

где ρ - удельное электрическое сопротивление материала проводника (60÷90 мкОм*см для сплава NiTi), μ - относительная магнитная проницаемость

(1.002), f - частота тока. Если принять необходимую глубину проникновения тока за 1 мм, то используя формулу 3.5, найдём значение $f = 210$ кГц.

В качестве рабочего элемента привода применяли образцы квадратного сечения размером $2 \times 2 \times 40$ мм, вырезанные с помощью электроэрозионного станка из пластины сплава NiTi. Образцы подвергали закалке от 900°C в течение 20 мин и отжигу при 500°C в течении 500°C . После данной термообработки сплав претерпевал $B2 \leftrightarrow B19'$ превращения при температурах $M_s=80^\circ\text{C}$, $M_f=38^\circ\text{C}$, $A_s=79^\circ\text{C}$, $A_f=108^\circ\text{C}$ (по данным ДСК). Образцы устанавливали в захваты и деформировали (кручением) до 7% при комнатной температуре (в мартенситном состоянии) и разгружали, остаточная деформация составила $4,7 \pm 0,1\%$ (Рисунок 81).

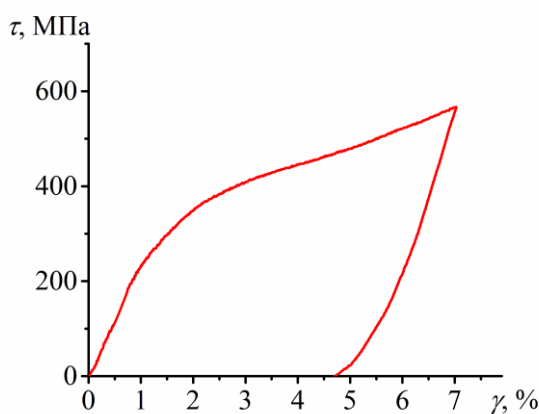


Рисунок 81. Диаграмма деформирования сплава NiTi, полученная в режиме кручения при комнатной температуре (23°C).

После разгрузки образцы подвергали термоциклированию в режиме привода, при этом регистрировали максимальный и минимальный угол отклонения (φ) рычага. Для того чтобы проверить влияние скорости нагрева/охлаждения на изменение параметров рабочего тела привода, два образца подвергли 25 термоциклам в полном температурном интервале мартенситных превращений $180 \div 25^\circ\text{C}$ с разной скоростью. Первый образец термоциклировали со средней скоростью нагрева/охлаждения $7^\circ\text{C}/\text{мин}$, а второй со скоростью нагрева $350^\circ\text{C}/\text{мин}$ и скоростью охлаждения $150^\circ\text{C}/\text{мин}$. На рисунке 82 представлены зависимости величин эффекта памяти формы от номера термоцикла полученные

при термоциклировании образцов сплава NiTi с низкой и высокой скоростью изменения температуры. Видно, что величина ЭПФ возрастает в обоих случаях, а различие между кривыми не превосходит 0,15 %. Таким образом, нагревание и охлаждение с высокими скоростями не влияет на изменение свойств при термоциклировании, что позволяет использовать быстрое охлаждение и нагревание элемента из сплава NiTi в приводе.

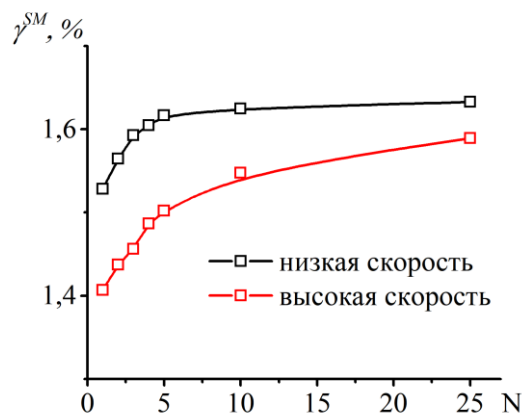


Рисунок 82. Зависимости величин эффекта памяти формы от номера термоцикла, полученные при термоциклировании в температурном интервале $180 \div 25^\circ\text{C}$ сплава NiTi с разными скоростями нагрева/охлаждения.

Для того чтобы исследовать изменение функциональных свойств сплава NiTi при термоциклировании через температурный интервал неполных мартенситных превращений, образцы подвергли 1000 термоциклам в различных температурных интервалах. Первый образец подвергли термоциклированию в полном интервале мартенситных превращений от 180 до 25°C , в первом цикле совершенная работа составила $0,45 \text{ МДж/м}^3$ (обозначим образец как A_{full}). Два других образца подвергли термоциклированию в интервалах неполных мартенситных превращений. Для этого, пользуясь рекомендациями по выбору оптимального интервала (раздел 3.3.) определили два интервала $115 \div 58^\circ\text{C}$, в котором в первом цикле совершенная работа составила $0,22 \text{ МДж/м}^3$ - половину от работы в полном цикле (обозначим этот образец как $A_{0,5}$) и $115 \div 51^\circ\text{C}$, в котором работа в первом цикле составила $0,33 \text{ МДж/м}^3$ - 75 % от работы в полном цикле (обозначим образец как $A_{0,75}$).

На рисунке 83 представлены зависимости величин ЭПФ от номера термоцикла при термоциклировании сплава NiTi в различных интервалах.

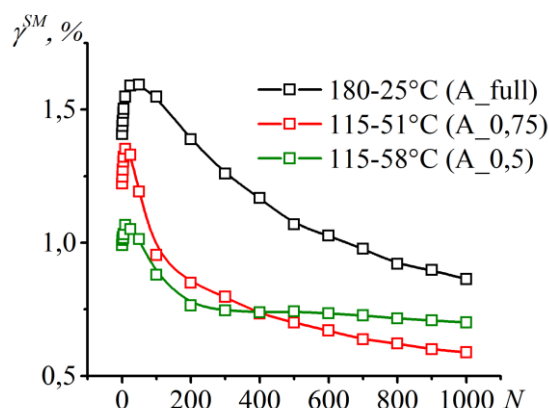


Рисунок 83. Зависимости величин эффекта памяти формы от номера термоцикла, полученные при термоциклировании в различных температурных интервалах сплава NiTi.

Видно, что величины γ^{SM} во всех образцах меняются немонотонно с увеличением числа термоциклов. При увеличении числа циклов до 10-50 величина γ^{SM} растёт, а затем уменьшается. Так в образце A_full величина γ^{SM} была равной 1,4% в первом цикле, достигла максимума в 50-ом (1,6%) и снизилась до 0,86% в 1000-ом. В образце A_0,75 величина γ^{SM} возросла с 1,22% до 1,35% к десятому циклу, после чего снизились до 0,6% к 1000-му термоциклу, при термоциклировании в интервале 115÷58°C величина γ^{SM} также достигла максимума к десятому циклу, увеличившись с 1% до 1,1%, и снизилась до 0,7% в 1000-ом. На всех представленных зависимостях наблюдали линейный участок снижения величины γ^{SM} после пятисотого термоцикла, для которого вычислили угол наклона. Для образца A_full наклон равен $-4,07 \times 10^{-4}$ %/цикл, для интервала 115÷51°C он составил $-2,02 \times 10^{-4}$ %/цикл, а наименьшее снижение величины γ^{SM} с циклами наблюдали в образце A_0,5 для которого наклон составил $-0,87 \times 10^{-4}$ %/цикл. Следует заметить, что из-за меньшей скорости снижения величин γ^{SM} при термоциклировании в интервале 115÷58°C, в 1000-ом термоцикле величина γ^{SM} в образце A_0,5 была больше, чем в образце A_0,75.

Увеличение величин γ^{SM} в первых циклах может быть связано с “тренировкой”, который вызван тем, что увеличение плотности дефектов приводит к формированию ориентированных внутренних напряжений, которые суммируются с внешней нагрузкой и повышают эффективное напряжение, что и увеличивает обратимую деформацию.

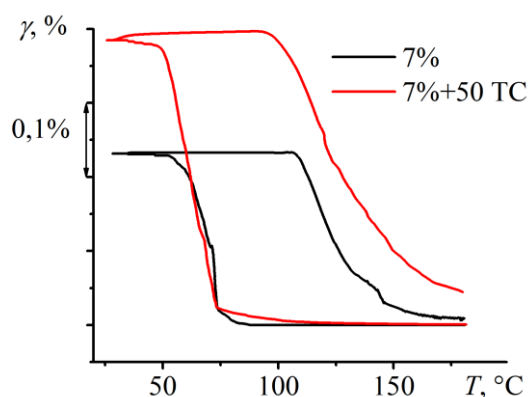


Рисунок 84. Изменение деформации при термоциклировании в свободном состоянии (без нагрузки) образцов сплава NiTi после предварительной деформации в мартенситном состоянии 7% (чёрная линия) и после деформирования с последующим термоциклированием (красная линия).

Чтобы проверить данную гипотезу один образец, продеформированный до 7% в мартенситном состоянии, подвергли нагреву и одному термоциклу в интервале $180 \div 25^\circ\text{C}$, а второй образец после деформирования до 7 % подвергли 50 термоциклам в режиме привода ($180 \div 25^\circ\text{C}$) после чего образец нагрели, охладили, нагрели. При этом наблюдали изменение деформации образца при охлаждении и нагревании в свободном состоянии, то есть эффект обратной памяти формы (Рисунок 84). Видно, что в образце подвергнутом 50 термоциклам величина эффекта обратной памяти формы равна 0,35%, что на 0,14% больше, чем в образце, не подвергнутом 50 термоциклам. Так как причиной проявления эффекта обратной памяти формы, как и эффекта тренировки, являются поля ориентированных внутренних напряжений, то увеличение значения ЭОПФ свидетельствует об увеличении величины внутренних напряжений, которые в свою очередь вызывают рост величины эффекта памяти формы в первых циклах.

На рисунке 85 представлены зависимости величин минимального - τ_{min} (a) и максимального τ_{max} (b) напряжений при нагреве. Для всех образцов зависимости $\tau_{min}(N)$ имеют сложный вид.

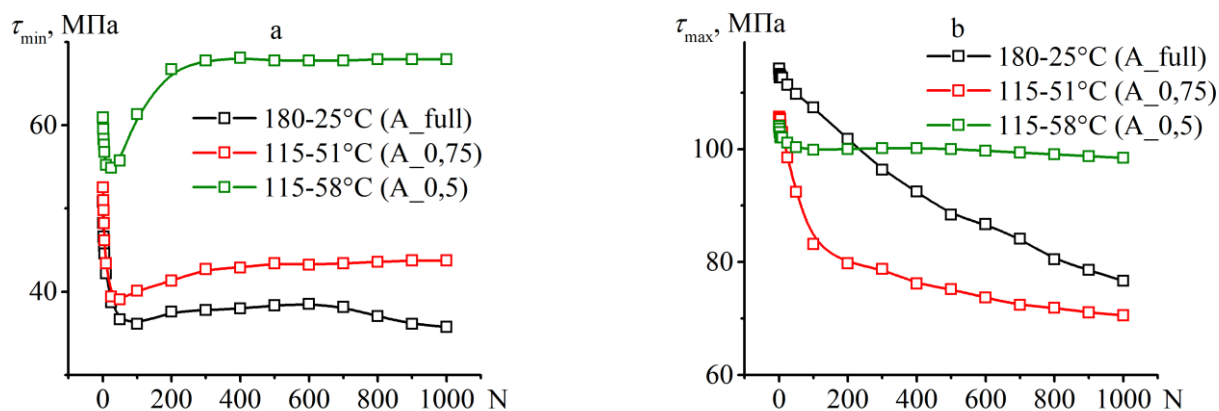


Рисунок 85. Зависимости величин минимального (a) и максимального напряжения (b) от номера термоцикла, полученные при термоциклировании в различных температурных интервалах сплава NiTi.

В начале термоциклирования величины τ_{min} уменьшаются во всех образцах до достижения минимума. Затем в образцах A_0,75 и A_0,5 величины τ_{min} увеличивались с ростом числа термоциклов до насыщения. В образце, подвергнутом термоциклированию в полном интервале, величина τ_{min} уменьшалась с 1-го по 100-ый цикл, росла с 100-го по 600-ый цикл и вновь перешла к снижению после 600-го цикла. На рисунке 85b видно, что величина τ_{max} уменьшалась во всех образцах с увеличением номера термоцикла и чем больше доля температурного интервала, тем сильнее снижение максимального реактивного напряжения при термоциклировании.

На рисунке 86 представлено изменение работы при термоциклировании через различные интервалы температур. Во всех образцах работа увеличивалась в начале термоциклирования, а затем снижалась. Для сравнения интенсивностей снижения работы при термоциклировании вычислили наклон линейного участка (при $N > 500$) зависимости $A(N)$. Наименьший наклон наблюдали в образце A_0,5, в котором это значение составило $-0,26 \times 10^{-4}$ МДж/м³ за цикл. В образце A_full это

значение составило $-1,76 \times 10^{-4}$ МДж/м³ за цикл. Благодаря меньшей интенсивности снижения работы в образце A_0,5 ее значение в 500-ом цикле превысила величину работы в образце A_0,75.

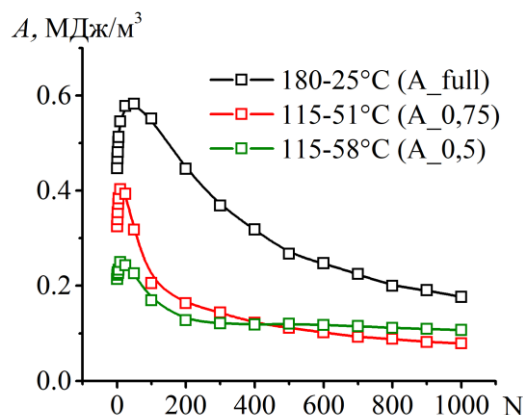


Рисунок 86. Зависимости величин работоспособности от номера термоцикла, полученные при термоциклировании в различных температурных интервалах сплава NiTi.

Таким образом, в работе были апробированы результаты, полученные на малой базе циклов (см. 3.3) для работы торсионного привода из сплава NiTi на базе в 1000 циклов. Показано, что оптимальные режимы термоциклирования, которые были выбраны по рекомендациям, представленным в 3.3., позволили существенно улучшить стабильность характеристик привода в условиях, приближенных к эксплуатационным. На основании этого можно утверждать, что результаты настоящей работы применимы для разработки и создания приводов многократного действия с элементами из сплавов с памятью формы на основе NiTi. Показано, что при термоциклировании образцов NiTi в интервале температур неполных мартенситных превращений стабильность функциональных свойств рабочего тела привода была выше, чем в случае термоциклирования в полном интервале.

3.5. Заключение к главе 3

По результатам, представленным в третьей главе, можно сделать следующие выводы:

1. Нелинейные зависимости величины эффекта памяти формы и реактивных напряжения от жесткости контртела приводят к тому, что зависимость работы, совершаемой при нагреве, от жесткости контртела является немонотонной. Максимальная работа совершается сплавом NiTi, если жесткость контртела составляет 6-10 ГПа.

2. Максимальные реактивные напряжения, сгенерированные при нагревании сплава NiTi, нелинейно связаны с величиной деформации, восстанавливаемой при нагревании. Это обусловлено тем, что увеличение жесткости контртела свыше 23,5 ГПа не влияет на уровень максимальных реактивных напряжений. Ограничение максимальных реактивных напряжений при нагревании связано с тем, что как только они достигают дислокационного предела текучести, их рост прекращается.

3. Жесткость контртела не влияет на характер изменения величин эффекта памяти формы, реактивных напряжений и совершенной работы, которые уменьшаются при термоциклировании. Влияние жесткости контртела на изменение пластической деформации обусловлено не самой жесткостью, а пластической деформацией, которую приобретает образец в «нулевом» цикле (при первом нагреве). Чем больше пластическая деформация в «нулевом» цикле, тем меньше ее изменение при термоциклировании.

4. Способ предварительной деформации, которая необходима для «взведения» привода, оказывает влияние на функциональные свойства только в первых циклах. Это связано с тем, что от способа предварительного деформирования (активная деформация в мартенситном состоянии или охлаждение под напряжением) зависят вклады обратимой и необратимой деформации в общую остаточную деформацию. После охлаждения под

напряжением доля обратимой деформации выше, чем после активного деформирования, поэтому при первом нагревании в режиме привода восстанавливается большая деформация, а значит и уровень реактивных напряжений будет выше, чем после активного деформирования в мартенсите. Это окажет влияние на изменение деформации и напряжения при последующем охлаждении. С циклами влияние способа предварительного деформирования сплава NiTi на функциональные свойства ослабевает и к 10 циклу становится незначительным, поскольку начиная с первого цикла мартенсит формируется при охлаждении под переменным напряжением. Поэтому после 10-го термоцикла изменения деформации и реактивного напряжения происходят одинаковым образом при всех способах предварительного деформирования сплава.

5. Упрочнение аустенитной фазы за счет предварительного деформирования при высокой температуре увеличивает максимальные реактивные напряжения только при высоких жесткостях контртела. Поскольку обратимая деформация после предварительного деформирования остается низкой, то величина работы, совершаемой при нагревании с высокой жесткостью в упрочненных образцах меньше, чем при нагревании с малой жесткостью в неупрочненных образцах сплава NiTi.

6. Влияние доли прямого и обратного перехода на изменение функциональных свойств сплава NiTi и изменение его пластической деформации при термоциклировании в режиме привода аналогично тому, что наблюдали при термоциклировании под постоянным напряжением. Уменьшение доли прямого перехода более эффективно для стабилизации свойств сплава, чем уменьшение доли обратного перехода. При термоциклировании сплава NiTi в режиме привода, уменьшение доли прямого перехода на 10 % позволяет уменьшить накапливаемую пластическую деформацию в 5 раз при том же числе термоциклов, что улучшает стабильность свойств сплава. Уменьшение доли обратного перехода даже на 75 % не позволяет уменьшить величину необратимой деформации более чем в три раза.

7. Величина предварительной деформации, необходимой для «взведения» привода, влияет на характеристики привода только в «нулевом» цикле, однако практически не оказывает влияния на изменение этих свойств при термоциклировании в режиме привода через неполный интервал прямого мартенситного перехода. При термоциклировании через неполный интервал обратного перехода, чем больше предварительная деформация, тем сильнее влияние доли обратного превращения на изменение функциональных свойств.

8. Существует оптимальный температурный интервал рабочего цикла привода, при котором минимальная температура такова, что исключается вторая половина прямого перехода при охлаждении, а максимальная температура не превышает температуры A_f , чтобы максимально подавить процессы возврата при нагревании.

9. Разработаны рекомендации по температурным, деформационным и силовым характеристикам привода, которые минимизируют изменение рабочих параметров устройства при термоциклировании.

10. Результаты работы, полученные на базе в 15 циклов, апробированы при работе прототипа торсионного привода на базе в 1000 циклов. Показано, что выбор оптимальных температур цикла на основе рекомендаций, сделанных на малой базе циклов, позволил существенно улучшить стабильность рабочих параметров торсионного привода.

Заключение

В рамках диссертационной работы выполнено комплексное исследование изменения функциональных свойств сплава NiTi при термоциклировании в различных температурных, деформационных и силовых условиях. Термоциклирование сплава NiTi проводили без напряжения, под постоянным напряжением или в режиме привода, при котором напряжение уменьшалось при охлаждении и увеличивалось при нагревании. При термоциклировании меняли долю прямого и обратного переходов, как по отдельности, так и согласованно, кроме этого варьировали положение температур цикла относительно температур мартенситного перехода. Предварительная деформация образцов отличалась как по величине, так и по способу реализации (активное деформирование или охлаждение под напряжением) и температуре деформирования. При всех режимах термоциклирования исследовали изменение функциональных свойств сплава NiTi. По диссертационной работе можно сделать следующие выводы:

1. В работе установлена взаимосвязь между изменением температур мартенситных переходов и плотностью дефектов, которая является нелинейной. Показано, что изменение плотности дефектов, которое определяется двумя процессами – увеличением плотности дефектов при прямом мартенситном переходе и уменьшением плотности дефектов в процессе возврата, напрямую влияет на изменение температур и последовательности мартенситных переходов в сплаве NiTi. Интенсификация процессов возврата за счет увеличения максимальной температуры в цикле или при изотермической выдержке позволяет понизить плотность дефектов и тем самым восстановить температуры и последовательность мартенситных переходов в сплаве. Вместе с тем уменьшение плотности дефектов за счет процессов возврата приводит к увеличению способности накапливать дефекты при следующем охлаждении. Дефектная структура, сформированная при термоциклировании, является нестабильной и меняется при изменении максимальной температуры в цикле, выдержке или

изменении напряжения. Это связано с тем, что при термоциклировании дислокации формируются в аустенитной фазе, в которой дислокационный предел текучести меньше, чем в мартенситной. Мартенситная фаза наследует дислокационную структуру аустенитной фазы, что приводит к возникновению высоких внутренних напряжений, которые релаксируют при изменении максимальной температуры в цикле или выдержках, что приводит к изменению температур переходов.

2. Прямые исследования движения межфазных границ при охлаждении и нагревании сплава NiTi в колонне электронного микроскопа показали, что при термоциклировании отожженного сплава NiTi отсутствует соответствие между последовательностями появления кристаллов при охлаждении и их исчезновения при нагревании. Более того, не наблюдается микроструктурная память, т.е. структура мартенсита не воспроизводится при термоциклировании. Это может быть вызвано перераспределением дефектов, что приводит к изменению внутренних напряжений и дополнительно влияет на изменение температур переходов. Если в сплаве сформирована дислокационная структура при активном деформировании, то наблюдается микроструктурная память и наблюдается соответствие между последовательностями появления кристаллов мартенсита при охлаждении и их исчезновения при нагревании.

3. Уменьшение доли температурного интервала как прямого, так и обратного превращения способствует уменьшению скорости изменения температур МП, величины обратимой деформации и работы, совершенной при нагревании, а также величины пластической деформации, накапливаемой при термоциклировании сплава NiTi под напряжением. Установлено, что если при термоциклировании температурный интервал прямого перехода не превосходит 50% от полного интервала, то функциональные свойства изменяются только в первых 3-5 циклах, а далее не меняются. Показано, что уменьшение доли прямого перехода при термоциклировании под напряжением приводит к лучшей стабилизации функциональных свойств сплава NiTi, чем уменьшение доли

обратного перехода. Это обусловлено тем, что основные изменения плотности дефектов происходят при прямом переходе.

4. Эффект тренировки – увеличение обратимой деформации при термоциклировании связан с возможностью сплава накапливать пластическую деформацию при многократных теплосменах. Этот эффект наблюдается тогда, когда доли прямого или обратного перехода при термоциклировании превышают 50%. В этом случае, при термоциклировании под напряжением в сплаве активно накапливается необратимая деформация, что сопровождается увеличением внутренних напряжений. Эти напряжения, складываясь с внешними увеличивают эффективное напряжение, действующее при термоциклировании, в результате чего возрастает доля ориентированного мартенсита, который появляется при охлаждении и исчезает при нагревании, что и приводит к увеличению обратимой деформации.

5. Уменьшение долей, как прямого, так и обратного переходов, включенных в интервал термоциклирования, понижает обратимую деформацию и работу, совершаемую при нагревании, однако позволяет существенно выиграть в термоциклической стабильности этих свойств и уменьшить необратимую деформацию, что важно для устройств многократного действия. Так, уменьшение доли прямого перехода со 100 до 50% при термоциклировании сплава под напряжением 50 МПа уменьшает обратимую деформацию в 2,3 раза, а пластическую в 5 раз.

6. Установлено влияние жесткости контртела, способа предварительного деформирования и упрочнения аустенитной фазы на изменение свойств сплава NiTi при термоциклировании в режиме привода. Показано, что нелинейные зависимости величины эффекта памяти формы и реактивных напряжения от жесткости контртела приводят к тому, что зависимость работы, совершаемой при нагреве, от жесткости контртела является немонотонной и максимум наблюдается при жесткости равной 6-10 ГПа. Установлено, что жесткость контртела не влияет на характер изменения величин эффекта памяти формы, реактивных напряжений и совершенной работы, которые уменьшаются при термоциклировании. Показано,

что способ предварительной деформации, которая необходима для «взведения» привода, оказывает влияние на функциональные свойства только в первых циклах. Это связано с тем, что от способа предварительного деформирования зависит величина обратимой деформации, от которой напрямую зависит максимальное реактивное напряжение. После охлаждения под напряжением величина обратимой деформации выше, чем после активного деформирования, поэтому при первом нагревании в режиме привода восстанавливается большая деформация, а значит и уровень реактивных напряжений будет выше, чем после активного деформирования в мартенсите. С циклами влияние способа предварительного деформирования сплава NiTi на функциональные свойства ослабевает и к 10 циклу становится незначительным. Упрочнение аустенитной фазы за счет предварительного деформирования при высокой температуре увеличивает максимальные реактивные напряжения только при высоких жесткостях контртела и не оказывает влияния на уровень реактивных напряжений, которые формируются при нагревании с оптимальной жесткостью.

7. Диаграмма «реактивные напряжения-обратимая деформация» является нелинейной вследствие того, что при жесткости контртела свыше 23,5 ГПа реактивные напряжения практически не возрастают после того, как они достигнут напряжения течения аустенитной фазы.

8. Влияние долей прямого и обратного переходов, включенных в температурный интервал термоциклирования, на изменение функциональных свойств сплава NiTi и изменение его пластической деформации при термоциклировании в режиме привода аналогично тому, что наблюдается при термоциклировании под постоянным напряжением. Уменьшение доли прямого перехода более эффективно стабилизирует свойства сплава при термоциклировании, чем уменьшение доли обратного перехода. При термоциклировании сплава NiTi в режиме привода, уменьшение доли прямого перехода на 10% позволяет уменьшить накапливаемую пластическую деформацию в 5 раз при том же числе термоциклов, что указывает на улучшение

стабильности свойств сплава. Уменьшение доли обратного перехода даже на 75% не позволяет уменьшить величину необратимой деформации более чем в три раза.

9. Для достижения удовлетворительных величин обратимой деформации и реактивных напряжений в сочетании с хорошей термоциклической стабильностью свойств необходимо использовать оптимальный температурный интервал рабочего цикла привода, при котором минимальная температура такова, что исключается вторая половина прямого перехода при охлаждении, а максимальная температура не превышает температуры A_f .

10. Разработаны рекомендации по температурным, деформационным и силовым характеристикам привода, которые минимизируют изменение рабочих параметров устройства при термоциклировании. Показано, что выбор оптимальных температур цикла на основе рекомендаций, сделанных на малой базе циклов, позволил существенно улучшить стабильность рабочих параметров торсионного привода, который выработал 1000 циклов.

Список литературы

1. Курдюмов Г.В., Хандрос Л.Г. О термоупругом равновесии при мартенситных превращениях // Доклады Академии наук СССР. 1949. Vol. 66, № 2. P. 211–214.
2. Курдюмов Г.В. Бездиффузионные (мартенситные) превращения в сплавах // Журнал технической физики. 1948. Vol. 18, № 8. P. 999–1025.
3. Otsuka K., Ren X. Physical metallurgy of Ti–Ni-based shape memory alloys // Prog. Mater. Sci. Elsevier Ltd, 2005. Vol. 50, № 5. P. 511–678.
4. Pelton A.R., Stöckel D., Duerig T.W. Medical Uses of Nitinol // Proc. Int. Symp. Shape Mem. Mater. 1999. 2000. Vol. 327–328. P. 63–70.
5. Duerig T., Pelton A., Stöckel D. An overview of nitinol medical applications // Mater. Sci. Eng. A. 1999. Vol. 273–275. P. 149–160.
6. Stoeckel D. Shape memory actuators for automotive applications // Mater. Des. 1990. Vol. 11, № 6. P. 302–307.
7. Humphreys A., Wicks N., Mckinley G.H. Intelligence in Novel Materials // Oilf. Rev. 2008. P. 32–41.
8. Fu Y. et al. TiNi-based thin films in MEMS applications: A review // Sensors Actuators, A Phys. 2004. Vol. 112, № 2–3. P. 395–408.
9. Mohd Jani J. et al. A review of shape memory alloy research, applications and opportunities // Mater. Des. Elsevier Ltd, 2014. Vol. 56. P. 1078–1113.
10. Shape Memory Alloy Market Report – Forecast (2022-2027)” by IndustryARC [Electronic resource]. URL: <https://www.industryarc.com/Report/16235/shape-memory-alloy-market.html%0A>.
11. Rossi C. et al. SMA-Based Muscle-Like Actuation in Biologically Inspired Robots: A State of the Art Review // Smart Actuation Sens. Syst. - Recent Adv. Futur. Challenges. 2012.
12. Ostropiko E.S., Razov A.I. Functional properties of TiNi conical working elements in the holding and release device // Cybern. Phys. 2018. Vol. 7, №

- Volume 7, 2018, Number 4. P. 216–219.
13. Ostropiko E., Razov A., Cherniavsky A. Investigation of TiNi shape memory alloy for thermosensitive wire drive // MATEC Web Conf. / ed. Schryvers N., Van Humbeeck J. 2015. Vol. 33. P. 03021.
 14. Concilio A., Ameduri S. Influence of structural architecture on linear shape memory alloy actuator performance and morphing system layout optimisation // J. Intell. Mater. Syst. Struct. 2014. Vol. 25, № 16. P. 2037–2051.
 15. Ameduri S., Concilio A. A shape memory alloy torsion actuator for static blade twist // J. Intell. Mater. Syst. Struct. 2019. Vol. 30, № 17. P. 2605–2626.
 16. Ameduri S. et al. A Shape Memory Alloy Application for Compact Unmanned Aerial Vehicles // Aerospace. 2016. Vol. 3, № 2. P. 16.
 17. Suzuki Y., Kagawa Y. Dynamic tracking control of an SMA wire actuator based on model matching // Sensors Actuators, A Phys. Elsevier B.V., 2019. Vol. 292. P. 129–136.
 18. Kim Y. et al. Bidirectional rotating actuators using shape memory alloy wires // Sensors Actuators, A Phys. Elsevier B.V., 2019. Vol. 295. P. 512–522.
 19. Huang W. On the selection of shape memory alloys for actuators // Mater. Des. 2002. Vol. 23, № 1. P. 11–19.
 20. Follador M. et al. A general method for the design and fabrication of shape memory alloy active spring actuators // Smart Mater. Struct. 2012. Vol. 21, № 11. P. 115029.
 21. Hadi A. et al. Developing a novel continuum module actuated by shape memory alloys // Sensors Actuators, A Phys. Elsevier B.V., 2016. Vol. 243. P. 90–102.
 22. Conrad K. et al. Staggered nitinol wire actuator array for high linear displacement and force-to-mass ratio // Crit. Rev. Biomed. Eng. 2019. Vol. 47, № 2. P. 121–129.
 23. Хусаинов М.А. et al. СИЛОВЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ СФЕРИЧЕСКИХ СЕГМЕНТОВ ИЗ СПЛАВОВ Ti-Ni С ПАМЯТЬЮ ФОРМЫ // Вестник ТГУ. 2010. Vol. 15, № 3. P. 3–7.
 24. Li Y.F. et al. Constrained recovery properties of NiTi shape memory alloy wire

- during thermal cycling // *J. Alloys Compd.* 2014. Vol. 588. P. 525–529.
25. Benafan O. et al. Constant-Strain Thermal Cycling of a Ni_{50.3}Ti_{29.7}Hf₂₀ High-Temperature Shape Memory Alloy // *Shape Mem. Superelasticity*. Springer International Publishing, 2016. Vol. 2, № 2. P. 218–227.
 26. Furuya Y., Park Y.C. Thermal cyclic deformation and degradation of shape memory effect in Ti-Ni alloy // *Nondestr. Test. Eval.* 1992. Vol. 8–9, № 1–6. P. 541–554.
 27. Benafan O. et al. Thermomechanical cycling of a NiTi shape memory alloy-macroscopic response and microstructural evolution // *Int. J. Plast.* Elsevier Ltd, 2014. Vol. 56. P. 99–118.
 28. Belyaev S.P. et al. Cyclic shape memory and the operating capacity of titanium nickelide // *Strength Mater.* 1989. Vol. 21, № 6. P. 748–752.
 29. Poncet P. Applications of superelastic nitinol tubing [Electronic resource] // Memory corporation, USA. 1994. URL: http://www.memry.com/sites/default/files/documents/Applications_Superelastic-NiTi_tube.pdf (accessed: 04.02.2014).
 30. Fadlallah S.A. et al. An overview of NiTi shape memory alloy: Corrosion resistance and antibacterial inhibition for dental application // *J. Alloys Compd.* Elsevier B.V., 2014. Vol. 583. P. 455–464.
 31. Matsumoto H. Irreversibility in transformation behavior of equiatomic nickel-titanium alloy by electrical resistivity measurement // *J. Alloys Compd.* 2004. Vol. 368, № 1–2. P. 182–186.
 32. Lin H., Wu S. Strengthening effect on shape recovery characteristic of the equiatomic TiNi alloy // *Scr. Metall. Mater.* 1992. Vol. 26, № c. P. 59–62.
 33. Stachowiak G.B., McCormick P.G. Shape memory behaviour associated with the R and martensitic transformations in a NiTi alloy // *Acta Met.* 1988. Vol. 36. P. 291–297.
 34. Tanaka K. et al. Analysis of thermomechanical behavior of shape memory alloys // *Mech. Mater.* 1992. Vol. 13, № 3. P. 207–215.
 35. LI Y. et al. Effects of thermomechanical cycling on the shape memory behavior

- and transformation temperatures of a Ni_{50.2}Ti_{49.8} alloy // *Rare Met. The Nonferrous Metals Society of China*, 2008. Vol. 27, № 5. P. 522–525.
36. Eggeler G. et al. Structural and functional fatigue of NiTi shape memory alloys // *Mater. Sci. Eng. A*. 2004. Vol. 378, № 1–2. P. 24–33.
 37. Miyazaki S., Igo Y., Otsuka K. Effect of thermal cycling on the transformation temperatures of TiNi alloys // *Acta Met.* 1986. Vol. 34. P. 2045–2051.
 38. Jones N.G., Dye D. Martensite evolution in a NiTi shape memory alloy when thermal cycling under an applied load // *Intermetallics*. Elsevier Ltd, 2011. Vol. 19, № 10. P. 1348–1358.
 39. Belyaev S., Resnina N., Zhuravlev R. Deformation of Ti–51.5at.%Ni alloy during thermal cycling under different thermal-mechanical conditions // *J. Alloys Compd.* Elsevier B.V., 2013. Vol. 577. P. S232–S236.
 40. Tong Y. et al. Thermal cycling stability of ultrafine-grained TiNi shape memory alloys processed by equal channel angular pressing // *Scr. Mater.* 2012. Vol. 67. P. 1–4.
 41. Tang W., Sandström R. Analysis of the influence of cycling on TiNi shape memory alloy properties // *Mater. Des.* 1993. Vol. 14, № 2. P. 103–113.
 42. Zheng Y., Li J., Cui L. Repeatable temperature memory effect of TiNi shape memory alloys // *Mater. Lett.* Elsevier B.V., 2009. Vol. 63, № 11. P. 949–951.
 43. Wayman C.M., Cornelis I., Shimizu K. Transformation behavior and the shape memory in thermally cycled TiNi // *Scr. Metall.* 1972. Vol. 6, № 2. P. 115–122.
 44. Wasilewski R. Martensitic transformation and fatigue strength in TiNi // *Scr. Metall.* 1971. Vol. 5, № 3. P. 207–211.
 45. Wayman C.M., Cornelis I., Shimizu K. Transformation behaviour and the shape memory in thermally cycled TiNi // *Scr. Metall.* 1972. Vol. 6. P. 115–122.
 46. McCormick P.G., Liu Y. Thermodynamic analysis of the martensitic transformation in NiTi—II. Effect of transformation cycling // *Acta Metall. Mater.* 1994. Vol. 42, № 7. P. 2407–2413.
 47. Resnina N., Belyaev S. Multi-stage martensitic transformations induced by repeated thermal cycling of equiatomic TiNi alloy // *J. Alloys Compd.* 2009. Vol.

- 486, № 1–2. P. 304–308.
48. Pelton A.R. et al. Effects of thermal cycling on microstructure and properties in Nitinol // *Mater. Sci. Eng. A. Elsevier B.V.*, 2012. Vol. 532. P. 130–138.
 49. Ezaz T. et al. Plastic deformation of NiTi shape memory alloys // *Acta Mater. Acta Materialia Inc.*, 2013. Vol. 61, № 1. P. 67–78.
 50. Benjamin M. Irradiation swelling, creep, thermal shock and thermal cycling fatigue analysis of cylindrical controlled thermonuclear reactor first wall // *Nucl. Eng. Des.* 1974. Vol. 28, № 1. P. 1–30.
 51. Resnina N. et al. The effect of isothermal holding on reversible and irreversible strain in TiNi shape memory alloy // *Mater. Today Proc. Elsevier Ltd*, 2017. Vol. 4, № 3. P. 4748–4752.
 52. Sibirev A., Belyaev S., Resnina N. Variation in TiNi Alloy Properties on Room Temperature Holding // *Acta Phys. Pol. A.* 2018. Vol. 134, № 3. P. 671–674.
 53. Sibirev A., Belyaev S., Resnina N. Influence of holding between the thermal cycles on recovery in martensitic transformation temperatures in TiNi alloy // *Lett. Mater.* 2019. Vol. 9, № 1. P. 103–106.
 54. Sibirev A., Belyaev S., Resnina N. Unusual Multistage Martensitic Transformation in TiNi Shape Memory Alloy after Thermal Cycling // *Mater. Sci. Forum.* 2013. Vol. 738–739. P. 372–376.
 55. Sibirev A., Resnina N., Belyaev S. Relationship between the variation in transformation temperatures, resistivity and dislocation density during thermal cycling of Ni50Ti50 shape memory alloy // *Int. J. Mater. Res.* 2019. Vol. 110, № 5. P. 387–392.
 56. Sibirev A. et al. In situ transmission electron microscopy study of martensite boundaries movement on cooling and heating of the NiTi shape memory alloy // *Mater. Lett. Elsevier B.V.*, 2022. Vol. 319. P. 132267.
 57. Resnina N. et al. In situ TEM observation of the martensite interface movement on heating – cooling – heating of the pre-deformed NiTi shape memory alloy // *Mater. Lett. Elsevier B.V.*, 2023. Vol. 347, № November 2022. P. 134641.
 58. Belyaev S., Resnina N., Sibirev A. Peculiarities of residual strain accumulation

- during thermal cycling of TiNi alloy // *J. Alloys Compd.* Elsevier B.V., 2012. Vol. 542. P. 37–42.
59. Belyaev S., Resnina N., Sibirev A. Accumulation of Residual Strain in TiNi Alloy During Thermal Cycling // *J. Mater. Eng. Perform.* 2014. Vol. 23, № 7. P. 2339–2342.
 60. Sibirev A., Belyaev S., Resnina N. Softening process during reverse martensitic transformation in TiNi shape memory alloy // *J. Alloys Compd.* Elsevier B.V., 2016. Vol. 661. P. 155–160.
 61. Belyaev S. et al. Variation in kinetics of martensitic transformation during partial thermal cycling of the TiNi alloy // *Thermochim. Acta.* Elsevier B.V., 2014. Vol. 582. P. 46–52.
 62. Sibirev A., Belyaev S., Resnina N. The influence of counter-body stiffness on working parameters of NiTi actuator // *Sensors Actuators A Phys.* Elsevier B.V., 2021. Vol. 319, № 112568.
 63. Sibirev A. V., Belyaev S.P., Resnina N.N. Influence of preliminary straining on the recovery stress in tini shape memory alloy working element // *Lett. Mater.* 2021. Vol. 11, № 2. P. 209–212.
 64. Sibirev A., Belyaev S., Resnina N. Improvement of the NiTi actuator performance stability by decreasing its operating temperature range // *Sensors Actuators A Phys.* Elsevier B.V., 2023. Vol. 363. P. 114743.
 65. Sibirev A. V., Belyaev S.P., Resnina N.N. Influence of temperature range on NiTi SMA actuator performance during thermal cycling // *Lett. Mater.* 2023. Vol. 13, № 3. P. 249–254.
 66. Belyaev S. et al. Shape memory effects in [001] Ni₅₅Fe₁₈Ga₂₇ single crystal // *Smart Mater. Struct.* IOP Publishing, 2017. Vol. 26, № 9. P. 095003.
 67. Sibirev A. et al. Shape Memory Effects and Work Output of [001] Ni₅₅Fe₁₈Ga₂₇ Single Crystals in Torsion Mode // *J. Mater. Eng. Perform.* Springer US, 2020. Vol. 29, № 4. P. 2185–2189.
 68. Belyaev S. et al. Influence of Detwinning on the Shape Memory Effect in Ni₅₅Fe₁₈Ga₂₇ Single Crystals // *J. Mater. Eng. Perform.* 2019. Vol. 28, № 7. P.

- 4234–4240.
69. Chang L.C., Read T.A. Plastic deformation and diffusionless phase changes in metals-the Gold-Cadmium beta phase // *Trans. AIMS, J. Met.* 1951. Vol. 191. P. 47–52.
 70. Курдюмов Г.В. Микроструктурное исследование кинетики мартенситных превращений в сплавах медь олово // *Журнал технической физики.* 1949. Vol. 7. P. 32–36.
 71. Basinski Z.S., Christian J.W. Crystallography of deformation by twin boundary movements in indium-thallium alloys // *Acta Metall.* 1954. Vol. 2, № 1. P. 101–113.
 72. Nishida M., Wayman C.M., Honma T. Phase transformations in a Ti₅₀Ni_{47.5}Fe_{2.5} shape memory alloy // *Metallography.* 1986. Vol. 19, № 1. P. 99–113.
 73. Shimizu K. Effect of ageing and thermal cycling on shape memory alloys // *J Electron Microsc.* 1985. Vol. 34. P. 277–278.
 74. Van Humbeeck J. Cycling effects. Fatigue and degradation of shape memory alloys // *J. Phys. IV.* 1991. Vol. 1. P. C4-199.
 75. Liu Y., McCormick P.G. Factors influencing the development of two-way shape memory in NiTi // *Acta Met. Mater.* 1990. Vol. 38. P. 1321–1326.
 76. Jean R., Duh J. The thermal cycling effect on Ti-Ni-Cu shape memory alloy // *Scr. Metall. Mater.* 1995. Vol. 32, № 6. P. 885–890.
 77. Amengual A., Likhachev A., Cesari E. An experimental study of the partial transformation cycling of shape-memory alloys // *Scr. Mater.* 1996. Vol. 34, № 10. P. 1549–1554.
 78. Wang Z.G.G., Zu X.T.T., Fu Y.Q.Q. Study of incomplete transformations of near equiatomic TiNi shape memory alloys by DSC methods // *Mater. Sci. Eng. A.* 2005. Vol. 390, № 1–2. P. 400–403.
 79. Paradis A., Terriault P., Brailovski V. Modeling of residual strain accumulation of NiTi shape memory alloys under uniaxial cyclic loading // *Comput. Mater. Sci.* Elsevier B.V., 2009. Vol. 47, № 2. P. 373–383.

80. Gall K., Maier H.. Cyclic deformation mechanisms in precipitated NiTi shape memory alloys // *Acta Mater.* 2002. Vol. 50, № 18. P. 4643–4657.
81. Lin G.M., Lai J.K.L., Chung C.Y. Thermal cycling effects in Cu-Zn-Al shape memory alloy by positron lifetime measurements // *Scr. Metall. Mater.* 1995. Vol. 32, № 11. P. 1865–1869.
82. García R. Stabilization of martensite in Cu-Zn-Al shape memory alloys: effects of γ precipitates and thermal cycling // *Scr. Mater.* 2000. Vol. 42. P. 531–536.
83. Dunne D.P., Kennon N.F. The structure of martensite in a CU-ZN-AL Alloy // *Scr. Metall.* 1982. Vol. 16, № 6. P. 729–734.
84. Besseghini S., Villa E., Tuissi A. Ni- Ti- Hf shape memory alloy: effect of aging and thermal cycling // *Mater. Sci. Eng. A.* 1999. Vol. 275. P. 390–394.
85. Liang X. et al. Thermal cycling stability and two-way shape memory effect of Ni–Cu–Ti–Hf alloys // *Solid State Commun.* 2001. Vol. 119. P. 381–385.
86. Xin Y., Li Y., Liu Z. Thermal stability of dual-phase Ni₅₈Mn₂₅Ga₁₇ high-temperature shape memory alloy // *Scr. Mater. Acta Materialia Inc.*, 2010. Vol. 63, № 1. P. 35–38.
87. Uchil J., Kumara K.G., Mahesh K.K. Effect of thermal cycling on R-phase stability in a NiTi shape memory alloy // *Mater. Sci. Eng. A.* 2002. Vol. 332, № 1–2. P. 25–28.
88. Matsumoto H. Transformation behaviour with thermal cycling in NiTi alloys // *J. Alloys Compd.* 2003. Vol. 350, № 1–2. P. 213–217.
89. Salamon M.B., Meichle M.E., Wayman C.M. Premartensitic phases of Ti₅₀Ni₄₇Fe₃ // *Phys Rev B.* 1985. Vol. 31. P. 7306.
90. Wasilewski R.J., Butler S.R., Hanlon J.E. On the Martensitic Transformation in TiNi // *Met. Sci. J.* 1967. Vol. 1, № 1. P. 104–110.
91. Robertson S.W., Pelton A.R., Ritchie R.O. Mechanical fatigue and fracture of Nitinol // *Int. Mater. Rev.* 2012. Vol. 57, № 1. P. 1–37.
92. Wilson A.J.C. Recovery and recrystallization of metals edited by L. Himmel // *Acta Crystallogr.* 1964. Vol. 17, № 8. P. 1090–1090.
93. Uchil J. et al. Thermal and electrical characterization of R-phase dependence on

- heat-treat temperature in Nitinol // *Phys. B*. 1998. Vol. 253, № 1–2. P. 83–89.
94. Matsumoto H. Electrical resistivity of NiTi with high transformation temperature // *J. Alloys Compd.* 2004. Vol. 370, № 1–2. P. 244–248.
 95. Uchil J., Mahesh K., Kumara K.G. Electrical resistivity and strain recovery studies on the effect of thermal cycling under constant stress on R-phase in NiTi shape memory alloy // *Phys. B Condens. Matter*. 2002. Vol. 324, № 1–4. P. 419–428.
 96. Wu S.K., Lin H.C., Chou T.S. A study of electrical resistivity, internal friction and shear modulus on an aged Ti₄₉Ni₅₁ alloy // *Acta Metall. Mater.* 1990. Vol. 38, № 1. P. 95–102.
 97. Kaack M. et al. Ultrasonic attenuation by dislocation formation in NiTi shape memory alloys // *Mater. Sci. Eng. A*. 2004. Vol. 378, № 1–2. P. 119–121.
 98. Simon T. et al. On the multiplication of dislocations during martensitic transformations in NiTi shape memory alloys // *Acta Mater.* 2010. Vol. 58, № 5. P. 1850–1860.
 99. Seiner H. et al. Kinking as the plastic forming mechanism of B19' NiTi martensite // *Int. J. Plast.* 2023. Vol. 168, № May. P. 103697.
 100. Liu Y., McCormick P.G. Thermodynamic analysis of the martensitic transformation in NiTi—I. Effect of heat treatment on transformation behaviour // *Acta Metall. Mater.* 1994. Vol. 42, № 7. P. 2401–2406.
 101. Kocer M. et al. Measurement of Dislocation Density by Residual Electrical Resistivity // *Mater. Sci. Forum*. 1996. Vol. 210–213. P. 133–140.
 102. Kanaan A., Mazloum A., Sevostianov I. On the connections between plasticity parameters and electrical conductivities for austenitic, ferritic, and semi-austenitic stainless steels // *Int. J. Eng. Sci.* Elsevier Ltd, 2016. Vol. 105. P. 28–37.
 103. Hane K.F., Shield T.W. Microstructure in the cubic to monoclinic transition in titanium–nickel shape memory alloys // *Acta Mater.* 1999. Vol. 47, № 9. P. 2603–2617.
 104. Wang X., Verlinden B., Van Humbeeck J. Effect of post-deformation annealing on the R-phase transformation temperatures in NiTi shape memory alloys // *Intermetallics*. Elsevier Ltd, 2015. Vol. 62. P. 43–49.

105. Salzbrenner R., Cohen M. On the thermodynamics of thermoelastic martensitic transformations // *Acta Metall.* 1979. Vol. 27. P. 739–748.
106. Wollants P., Roos J.R., Delaey L. Thermally- and stress-induced thermoelastic martensitic transformations in the reference frame of equilibrium thermodynamics // *Prog. Mater. Sci.* 1993. Vol. 37, № 3. P. 227–288.
107. Zhigilei L. Dislocations: Stress field and Energy [Electronic resource] // University of Virginia, MSE 6020: Defects and Microstructure in Materials. URL: <http://people.virginia.edu/~lz2n/mse6020/notes/D-stress-energy.pdf>.
108. Morris J.W. Overview of Dislocation Plasticity [Electronic resource]. URL: [http://www.mse.berkeley.edu/groups/morris/MSE205/Extras/dislocation plasticity.pdf](http://www.mse.berkeley.edu/groups/morris/MSE205/Extras/dislocation%20plasticity.pdf).
109. Kurdyumov G.V., Khandros L.G. ON THE “THERMOELASTIC” EQUILIBRIUM ON MARTENSITIC TRANSFORMATIONS // *Dokl. Akad. Nauk SSSR.* 1949. Vol. 66, № 2. P. 211–214.
110. Sandrock G.D., Hehemann R.F. The Observation of Surface Relief during the Martensitic Transformation in TiNi // *Metallography.* 1971. Vol. 456, № 4. P. 451–456.
111. Otsuka K. et al. Characteristics of the Martensitic Transformation in TiNi and the Memory Effect // *Metall. Trans.* 1971. Vol. 2, № September 1971. P. 2585–2588.
112. Yang S. et al. Martensite stabilization and thermal cycling stability of two-phase NiMnGa-based high-temperature shape memory alloys // *Acta Mater. Acta Materialia Inc.*, 2012. Vol. 60, № 10. P. 4255–4267.
113. Belyaev S. et al. Martensite Stabilization Effect in the Ni50Ti50 Alloy After Preliminary Deformation by Cooling Under Constant Stress // *Shape Mem. Superelasticity.* Springer US, 2020. Vol. 6, № 2. P. 223–231.
114. Belyaev S. et al. Damage of the martensite interfaces as the mechanism of the martensite stabilization effect in the NiTi shape memory alloys // *J. Alloys Compd.* 2022. Vol. 921. P. 166189.
115. Tsoi K. a., Schrooten J., Stalmans R. Part I. Thermomechanical characteristics of shape memory alloys // *Mater. Sci. Eng. A.* 2004. Vol. 368, № 1–2. P. 286–298.

116. Morin M., Trivero F. Influence of thermal cycling on the reversible martensitic transformation in a Cu-Al-Ni shape memory alloy // *Mater. Sci. Eng. A*. 1995. Vol. 196, № 1–2. P. 177–181.
117. Belyaev S., Resnina N. Stability of mechanical behavior and work performance in TiNi-based alloys during thermal cycling // *Int. J. Mater. Res. Hanser*, 2013. Vol. 104, № 1. P. 11–17.
118. Urbina C., De la Flor S., Ferrando F. Effect of thermal cycling on the thermomechanical behaviour of NiTi shape memory alloys // *Mater. Sci. Eng. A*. 2009. Vol. 501, № 501. P. 197–206.
119. He X. et al. Transformation behaviour with thermal cycling in Ti50Ni43Cu7 shape memory alloy. 2006. Vol. 427. P. 327–330.
120. Filip P., Mazanec K. Influence of cycling on the reversible martensitic transformation and shape memory phenomena in TiNi alloys // *Scr. Metall. Mater.* 1994. Vol. 30, № c. P. 67–72.
121. Suresh K.S., Bhaumik S.K., Suwas S. Effect of thermal and thermo-mechanical cycling on the microstructure of Ni-rich NiTi shape memory alloys // *Materials Letters*. Elsevier, 2013. Vol. 99. P. 150–153.
122. Belyaev S. et al. Influence of chemical composition of NiTi alloy on the martensite stabilization effect // *J. Alloys Compd.* Elsevier B.V, 2019. Vol. 787. P. 1365–1371.
123. Atli K.C. et al. The effect of training on two-way shape memory effect of binary NiTi and NiTi based ternary high temperature shape memory alloys // *Mater. Sci. Eng. A*. Elsevier, 2013. Vol. 560. P. 653–666.
124. Tobushi H., Date K., Miyamoto K. Characteristics and Development of Shape-Memory Alloy Heat Engine // *J. Solid Mech. Mater. Eng.* 2010. Vol. 4, № 7. P. 1094–1102.
125. Belyaev S.P., Kuz'min S.L., Likhachev V. a. Ability of the composite 50 Ti-47 Ni-3 Cu to transform heat energy into mechanical work upon cyclic temperature change // *Strength Mater.* 1984. Vol. 16, № 6. P. 863–866.
126. Belyaev S., Resnina N., Zhuravlev R. Work production and variation in shape

- memory effects during thermal cycling of equiatomic TiNi alloy // *J. Mater. Eng. Perform.* 2014. Vol. 23, № 7. P. 2343–2346.
127. Resnina N. et al. Efficiency and work performance of TiNi alloy undergoing B2 ↔ R martensitic transformation // *Int. J. Mater. Res.* 2014. Vol. 105, № 5. P. 440–449.
128. Oikawa K. et al. Magnetic and martensitic phase transitions in ferromagnetic Ni-Ga-Fe shape memory alloys // *Appl. Phys. Lett.* 2002. Vol. 81, № 2002. P. 5201–5203.
129. Heczko O. et al. Thermodynamic, kinetic, and magnetic properties of a Ni₅₄ Fe₁₉ Ga₂₇ magnetic shape-memory single crystal // *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* 2008. Vol. 77, № 17. P. 1–7.
130. Efstathiou C. et al. Fatigue response of NiFeGa single crystals // *Scr. Mater.* 2007. Vol. 57. P. 409–412.
131. Efstathiou C. et al. Full-field strain evolution during intermartensitic transformations in single-crystal NiFeGa // *Acta Mater.* 2008. Vol. 56. P. 3791–3799.
132. Chumlyakov Y. et al. Shape memory effect and high-temperature superelasticity in high-strength single crystals // *J. Alloys Compd. Elsevier B.V.*, 2013. Vol. 577, № SUPPL. 1. P. S393–S398.
133. Font J. et al. Thermal stability and ordering effects in Ni-Fe-Ga ferromagnetic shape memory alloys // *Mater. Sci. Eng. A.* 2008. Vol. 481–482, № 1-2 C. P. 262–265.
134. Hamilton R.F. et al. Thermal and stress-induced martensitic transformations in NiFeGa single crystals under tension and compression // *Scr. Mater.* 2006. Vol. 54. P. 465–469.
135. Sehitoglu H., Wang J., Maier H.J. Transformation and slip behavior of Ni₂FeGa // *Int. J. Plast.* 2012. Vol. 39. P. 61–74.
136. Yu H.J. et al. Effect of annealing and heating/cooling rate on the transformation temperatures of NiFeGa alloy // *J. Alloys Compd.* 2009. Vol. 470. P. 237–240.
137. Zhu Y., Dui G. Micromechanical modeling of stress-strain behaviors with

- intermartensitic transformation in NiFeGa alloys // *Mech. Mater.* Elsevier Ltd, 2010. Vol. 42, № 4. P. 429–434.
138. Yu H.J. et al. Phase transformations and magnetocaloric effect in NiFeGa ferromagnetic shape memory alloy // *J. Alloys Compd.* 2009. Vol. 477. P. 732–735.
 139. Morito H. et al. Effects of partial substitution of Co on magnetocrystalline anisotropy and magnetic-field-induced strain in NiFeGa alloys // *J. Magn. Magn. Mater.* 2005. Vol. 290-291 PA. P. 850–853.
 140. Hamilton R.F. et al. Mechanical response of NiFeGa alloys containing second-phase particles // *Scr. Mater.* 2007. Vol. 57. P. 497–499.
 141. Yu H.J. et al. Effect of Ge addition on the martensitic transformation temperatures of Ni-Fe-Ga alloys // *Mater. Sci. Eng. A.* 2009. Vol. 507. P. 37–41.
 142. Bachagha T., Suñol J.-J. All-d-Metal Heusler Alloys: A Review // *Metals (Basel)*. 2023. Vol. 13, № 1. P. 111.
 143. Gruner M.E. et al. Modulations in martensitic Heusler alloys originate from nanotwin ordering // *Sci. Rep.* 2018. Vol. 8, № 1. P. 8489.
 144. Kaufmann S. et al. Modulated martensite: why it forms and why it deforms easily // *New J. Phys.* 2011. Vol. 13, № 5. P. 053029.
 145. Timofeeva E.E. et al. Development of thermoelastic martensitic transformations in ferromagnetic [011]-oriented NiFeGa single crystals in compression // *Russ. Phys. J.* 2012. Vol. 54, № 12. P. 1427–1430.
 146. Belyaev S.P., Resnina N.N., Volkov A.E. Influence of irreversible plastic deformation on the martensitic transformation and shape memory effect in TiNi alloy // *Mater. Sci. Eng. A.* 2006. Vol. 438–440. P. 627–629.
 147. Liu Y. et al. Partial thermal cycling of NiTi // *J. Alloys Compd.* 2008. Vol. 449, № 1–2. P. 144–147.
 148. Lahoz R., Puértolas J. Training and two-way shape memory in NiTi alloys: influence on thermal parameters // *J. Alloys Compd.* 2004. Vol. 381. P. 130–136.
 149. Rehman S.U. et al. Effect of precipitation hardening and thermomechanical training on microstructure and shape memory properties of Ti₅₀Ni₁₅Pd₂₅Cu₁₀

- high temperature shape memory alloys // *J. Alloys Compd.* Elsevier B.V., 2014. Vol. 616. P. 275–283.
150. Atli K.C., Karaman I., Noebe R.D. Work output of the two-way shape memory effect in Ti_{50.5}Ni_{24.5}Pd₂₅ high-temperature shape memory alloy // *Scr. Mater. Acta Materialia Inc.*, 2011. Vol. 65, № 10. P. 903–906.
151. Prokoshkin S.D. et al. Crystal lattice of martensite and the reserve of recoverable strain of thermally and thermomechanically treated Ti-Ni shape-memory alloys // *Phys. Met. Metallogr.* 2011. Vol. 112, № 2. P. 170–187.
152. Волков А.Е. Микроструктурное моделирование деформации сплавов при повторяющихся мартенситных превращениях // *Изв. Академии Наук. Сер. Физическая.* 2002. Vol. 66, № 9. P. 1290–1297.
153. Sibirev A. et al. Simulation of plastic strain accumulation during thermal cycling of TiNi alloy // *Mater. Today Proc.* 2017. Vol. 4, № 3. P. 4743–4747.
154. Hong K.-N. et al. Recovery Behavior of Fe-Based Shape Memory Alloys under Different Restraints // *Appl. Sci.* 2020. Vol. 10, № 10. P. 3441.
155. Georges T., Brailovski V., Terriault P. Experimental Bench for Shape Memory Alloys Actuators Design and Testing // *Exp. Tech.* 2013. Vol. 37, № 6. P. 24–33.
156. Лихачев В.А., Кузьмин С.Л., Каменцева З.П. Эффекты памяти формы. 1987. 216 p.
157. Filip P., Mazanec K. The influence of thermal and mechanical treatment on the reactive stresses in TiNi shape memory alloys // *J. Mater. Process. Technol.* 1995. Vol. 53, № 1–2. P. 139–146.
158. Filip P., Mazanec K. Influence of work hardening on the reactive stress in a TiNi shape memory alloy // *Mater. Sci. Eng. A.* 1994. Vol. 174, № 2. P. L41–L43.
159. Lim Y.G. et al. Enhancement of recovery stresses of the Ni-50.2Ti alloy by severe plastic deformation using a high-ratio differential speed rolling technique // *Scr. Mater. Elsevier Ltd*, 2016. Vol. 124. P. 95–98.
160. Abuzaid W., Sehitoglu H. Functional fatigue of Ni_{50.3}Ti₂₅Hf_{24.7} – Heterogeneities and evolution of local transformation strains // *Mater. Sci. Eng. A.* Elsevier B.V., 2017. Vol. 696. P. 482–492.