



**МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ  
ФЕДЕРАЦИИ**  
**ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ  
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ**  
**«МОСКОВСКИЙ АВИАЦИОННЫЙ ИНСТИТУТ**  
**(национальный исследовательский университет)»**

На правах рукописи

**ВИНОГРАДОВ РОМАН ЕВГЕНЬЕВИЧ**

**ТЕРМОМЕХАНИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ  
МЕТАЛЛ-ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ,  
АРМИРОВАННЫХ НИКЕЛИДОМ ТИТАНА**

Специальность 2.6.17 - Материаловедение (технические науки)

**ДИССЕРТАЦИЯ**

на соискание ученой степени кандидата технических наук

Научный руководитель: доктор технических наук, доцент  
Гусев Дмитрий Евгеньевич

Москва – 2022

## Содержание работы

Введение.....	3
Глава 1. Состояние вопроса и постановка задач исследований.....	10
1.1 Функциональные композиционные материалы с армирующим наполнителем из сплава с ЭЗФ.....	10
1.2 Структура и свойства сплавов на основе никелида титана.....	14
1.3 Полимерные материалы и композиционные полимерные материалы, применяемые для создания ФКМ путем армирования сплавами с эффектом запоминания формы.....	26
1.4 Заключение по литературному обзору и постановка задач исследования.....	52
Глава 2. Объекты и методы исследования.....	54
2.1 Объекты исследования.....	54
2.2 Методы исследования.....	58
Глава 3. Разработка металл-полимерных композиционных материалов с повышенными упругими и сверхупругими свойствами.....	70
3.1 Функциональные композиционные материалы с матрицей из силиконовой резины, армированной проволокой из сплава на основе никелида титана.....	70
3.2 Механическое поведение ФКМ «углепластик – никелид титана» в сверхупругом состоянии.....	95
Выводы по главе 3.....	115
Глава 4. Функциональные свойства композиционного материала «силиконовая резина – никелид титана» с однократным и обратимым ЭЗФ.....	116
4.1 Функциональные композиционные материалы с однократным ЭЗФ.....	116
4.2 Композиционные материалы с обратимым эффектом запоминания формы.....	136
Выводы по главе 4.....	146
Глава 5. Рекомендации по проектированию и изготовлению изделий из функциональных композиционных материалов.....	148
5.1 Разработка рекомендаций по изготовлению функциональных металл-полимерных композиционных материалов с заданным уровнем свойств.....	148
5.2 Разработка функциональных протезно-ортопедических изделий из композиционных материалов «полимер – никелид титана».....	163
Выводы по главе 5.....	185
Выводы по работе.....	186
Список литературы.....	188
Приложение.....	202

## Введение

### Актуальность темы исследования

Сплавы на основе никелида титана, проявляющие эффект запоминания формы (ЭЗФ), являются перспективным материалом для использования во многих областях науки и техники при создании функциональных конструкций [1, 2]. Однако их недостатками являются высокая стоимость и сложность управления их структурой и свойствами при крупносерийном производстве полуфабрикатов [3, 4], а также сложность их сварки и механической обработки [5, 6]. Поэтому на протяжении последних 20-30 лет ведутся исследования по созданию композиционных материалов, состоящих из полимерной матрицы и армирующего наполнителя из никелида титана [7].

Разработкой композиционных металл-полимерных материалов с использованием сплавов на основе никелида титана занимаются многие ведущие лаборатории по всему миру, что подтверждает актуальность темы настоящей диссертационной работы. Основной целью введения никелида титана в различные полимерные матрицы является создание функционального композиционного материала (ФКМ), в котором можно реализовать ЭЗФ [8, 9] и/или сверхупругие свойства [10, 11].

Стоимость композитов с ЭЗФ может быть существенно ниже по сравнению с изделиями из монокристаллических сплавов, так как для их изготовления используются более дешевые полимерные матрицы, а в роли армирующего наполнителя может выступать проволока из никелида титана, промышленная технология получения которой в настоящее время достаточно хорошо отлажена. Полимерная матрица должна обеспечивать возможность проявления армирующим наполнителем значительной термически и/или механически обратимой деформации и в то же время обеспечивать сплошность и конструкционную прочность композита. Этого можно добиться, если матрица обладает низким модулем упругости ( $E$ ) и способна накапливать необходимую по величине деформацию. Для реализации ЭЗФ в таком композите температуры начала и конца мартенситного превращения в никелиде титана должны лежать в интервале рабочих температур полимерной матрицы. При этом различают простые ФКМ, когда матрицей композита служит однородный полимерный материал, и гибридные ФКМ, когда никелидом титана армируют

композит на полимерной основе. Большое влияние на свойства ФКМ оказывает также архитектура армирования композита, под которой следует понимать выбор формы, размеров и характера расположения в матрице армирующих элементов.

Наиболее высокие характеристики ЭЗФ при удовлетворительном уровне прочности и относительно низкой стоимости могут проявлять композиционные материалы на основе эластомеров, например силиконовой резины, из-за способности накапливать значительные упругие деформации (десятки и сотни процентов) [12-14]. Кроме того, значительно более низкая плотность эластомеров (у силиконовой резины она равна  $1,16 \text{ г/см}^3$ ) по сравнению с никелидом титана ( $6,45 \text{ г/см}^3$ ) позволяет создать легкие трансформирующиеся конструкции.

ФКМ могут быть использованы для разработки принципиально новых функциональных конструкций, способных изменять форму заданным образом и проявлять сверхупругое поведение, а также улучшать характеристики уже существующих изделий, например улучшать демпфирующую способность и повышать трещиностойкость [15-16]. В том числе, такие ФКМ могут использоваться для изготовления протезно-ортопедических медицинских изделий [17]. Например, для широко востребованных углепластиковых тугоров и стоподержателей повышение прочности и долговечности в настоящее время обеспечивается за счет увеличения числа слоев углеволокна и критических размеров изделий, что приводит к значительному возрастанию жесткости и снижению упругой деформации. Эти изменения конструкции нарушают его функциональность - упругое демпфирование нагрузки при ходьбе. В качестве альтернативного способа повышения циклической долговечности при сохранении регламентированной жесткости и упругой деформации протезов можно предложить гибридные композиционные материалы, в которых происходит армирование углепластика проволокой из никелида титана. В этом случае по уровню механических и функциональных свойств композиционные материалы «силиконовая резина - никелид титана» и «углепластик - никелид титана» представляют собой два противоположных варианта композитов «полимер - никелид титана», которые могут иметь важное практическое применение.

Однако применение таких композитов сдерживается из-за сложности прогнозирования и управления их функциональными свойствами. В этой связи



изучение закономерностей механического поведения функциональных композиционных материалов, разработка методик их испытаний, методов расчета характеристик их работоспособности, а также разработка технологических рекомендаций по их изготовлению несомненно является актуальной научной задачей, имеющей важное практическое значение.

Работа выполнена в рамках государственного задания №FSFF-2020-0017 «Теоретические и экспериментальные исследования в области получения и обработки перспективных металлических и композиционных материалов на основе алюминиевых и титановых сплавов».

**Цель диссертационной работы** состояла в установлении закономерностей влияния архитектуры армирования и свойств компонентов на термомеханическое поведение композиционных материалов с полимерной матрицей, армированной никелидом титана, и разработка на этой основе рекомендаций по изготовлению функциональных композиционных конструкций с заданным уровнем характеристик работоспособности.

Для достижения поставленной цели необходимо было решить **задачи**:

- 1) установить закономерности влияния химического состава и структурного состояния армирующих элементов из сплавов на основе никелида титана на температурные и деформационно-силовые характеристики ЭЗФ функциональных композиционных материалов «силиконовая резина – никелид титана»;
- 2) разработать методы прогнозирования механического поведения и деформационных характеристик ЭЗФ функциональных композиционных материалов «силиконовая резина – никелид титана»;
- 3) исследовать закономерности влияния объёмной доли армирующих элементов и строения матрицы на характеристики упругого и сверхупругого поведения гибридного композиционного материала «углепластик – никелид титана»;
- 4) разработать принципы проектирования функциональных композиционных материалов «силиконовая резина – никелид титана», проявляющих односторонний и обратимый ЭЗФ;
- 5) сформулировать научно-обоснованные методы проектирования и применения композиционных материалов с полимерной и гибридной матрицей,

армированной никелидом титана, в качестве материала для протезно-ортопедических изделий с повышенными функциональными характеристиками.

### **Научная новизна**

1) Установлены закономерности влияния химического состава и структуры армирующих элементов из никелида титана, а также архитектуры ФКМ «силиконовая резина – никелид титана» на условия проявления различных видов ЭЗФ и их характеристики. Введено понятие критической деформации ( $\varepsilon_{кр}^{ФКМ}$ ) композиционного материала при изгибе, при достижении которой в материале армирующих элементов начинает интенсивно развиваться дислокационное скольжение, приводящее к неполному восстановлению формы. Разработан метод расчета критической деформации ( $\varepsilon_{кр}^{ФКМ}$ ) по величине критической деформации  $\varepsilon_{кр}^{0,2}$  используемых армирующих элементов ФКМ.

2) Установлено, что в ФКМ «силиконовая резина – никелид титана» матрица не оказывает существенного влияния на температурные характеристики ЭЗФ, которые определяются температурами восстановления формы материала армирующих элементов. В то же время критические деформации  $\varepsilon_{кр}^{0,2 TiNi}$  в армирующих элементах ФКМ при деформации изгибом увеличиваются на  $0,3 \div 1,5\%$ .

3) Сформулирован и обоснован новый принцип реализации обратимого ЭЗФ и способ создания ФКМ «силиконовая резина – никелид титана», который включает в себя этапы придания требуемой формы армирующим элементам, их последующей деформации в пределах критической степени деформации при температурах ниже  $A_n$ , а также формообразования ФКМ с полимеризацией силиконовой матрицы при этих температурах. Разработана математическая модель расчёта обратимой деформации ФКМ «силиконовая резина – никелид титана» в зависимости от его архитектуры и критических деформаций армирующего наполнителя. Достоверность модели подтверждена экспериментально. Установлено, что при термоциклировании обратимая деформация в ФКМ может достигать 10%.

4) Экспериментально установлено, что в зависимости от архитектуры армирования проволокой из никелида титана и количества слоев углеволокна жёсткость гибридных ФКМ с углепластиковой матрицей в 2-20 раз больше, чем у неармированного углепластика. При сравнении ФКМ с многослойными углепластиковыми матрицами (не менее 5 слоев), имеющих в результате армирования равную жёсткость, отмечено расширение области их упругой (сверхупругой) деформации (в 1,3-1,5 раз) и повышение деформационной циклоустойкости (в 2-10 раз) при увеличении объёмной доли (до 12-20%) и характеристического размера (до  $\varnothing 2,5$  мм) армирующих элементов из никелида титана.

### **Теоретическая и практическая значимость**

1) Разработана методика измерения деформационных и температурных характеристик ЭЗФ в ФКМ с силиконовой матрицей, армированной никелидом титана, при деформации изгибом. Предложены критерии определения допуска на невозстановленную деформацию в ФКМ «силиконовая резина – никелид титана», измеряемую в поверхностных слоях матрицы. По его величине должна быть ограничена максимально-допустимая полная деформация ФКМ  $\varepsilon_{кр}^{фкм}$ .

2) Разработаны методы прогнозирования механического поведения ФКМ «силиконовая резина – никелид титана» при деформации изгибом, в которых в качестве исходных данных используются геометрические характеристики и физико-механические свойства компонентов композита.

3) Сформулированы научно-обоснованные методы проектирования, изготовления, испытания и применения ФКМ с полимерной и гибридной матрицами, армированными никелидом титана, для реализации одностороннего, обратимого ЭЗФ и сверхупругости для функциональных конструкций. Методы опробованы при изготовлении опытных образцов протезно-ортопедических изделий с повышенными характеристиками работоспособности.

4) Получены патенты РФ на новый способ создания обратимого ЭЗФ в ФКМ «силиконовая резина – никелид титана» (№RU2710681C1) и на новый тип функционально-косметического протеза кисти с высокой деформационной

циклостойкостью из ФКМ «силиконовая резина – никелид титана» (№RU2775647C1).

### **Методология и методы исследования**

Методологической основой исследования послужили работы ведущих российских и зарубежных учёных, государственные стандарты РФ.

Диссертационная работа выполнена с использованием современных методов исследования: металлографический и рентгеноструктурный анализы, механические статические (испытания на трехточечный изгиб) и циклические усталостные испытания, испытания свойств ЭЗФ армирующих элементов и образцов композиционных материалов.

### **Степень достоверности результатов**

Все результаты получены на поверенном оборудовании с использованием лицензионного программного обеспечения. Испытания и исследования проводились в соответствии с требованиями научно-технической документации, действующей на территории РФ (ГОСТ и ISO).

### **Апробация результатов**

Материалы диссертационной работы доложены на 7 научно-технических конференциях, в том числе: XLV, XLVI, XLVII Международных молодежных научных конференциях «Гагаринские чтения», г. Москва, 2019, 2020, 2021 гг.; 18-й, 19-й и 20-й Международных конференциях «Авиация и космонавтика», г. Москва, 2019, 2020, 2021 гг.; II-й Международной конференции «Композитные материалы и конструкции», г. Москва, 2021 г. Получены патент №RU2710681C1 на ФКМ с обратимым ЭЗФ и патент № RU 2775647C1 на функционально-косметический экзопротез кисти руки человека из ФКМ «силиконовая резина – никелид титана».

**Положения, выносимые на защиту**

1) Влияние состава и структуры армирующих элементов из сплавов на основе никелида титана на механическое поведение функциональных композиционных материалов с матрицей из силиконовой резины при изгибе;

2) Закономерности изменения эффективного модуля упругости, предела пропорциональности, максимально допустимых усилий и деформаций, а также характера разрушения в зависимости от способа армирования и объемной доли армирующих элементов в гибридных композитах «углепластик – никелид титана» со сверхупругими армирующими элементами;

3) Новый принцип управления характеристиками обратимого ЭЗФ, реализуемого в композиционном материале «силиконовая резина – никелид титана». Основные факторы, влияющие на характеристики обратимого ЭЗФ;

4) Методы разработки ФКМ, а также методы проектирования, испытания и характеристики работоспособности пассивно-функционального экзопротеза кисти человека из композита «силиконовая резина – никелид титана» и стоподержателей из композита «углепластик – никелид титана».

## **Глава 1. Состояние вопроса и постановка задач исследований**

### **1.1 Функциональные композиционные материалы с армирующим наполнителем из сплава с ЭЗФ**

Функциональные материалы – это материалы (в том числе и композитные), обладающие уникальными физико-химическими свойствами (магнитными, электрическими, оптическими, теплофизическими, пьезоэлектрическими, сверхпроводящими, способностью запоминать форму и др.), которые обеспечивают использование этих материалов в качестве рабочего исполнительного элемента в определенном устройстве, приборе или конструкции. В отличие от конструкционных материалов в функциональных материалах механические свойства не являются определяющими, хотя они и остаются существенными, как на стадии производства, так и при эксплуатации готовых изделий [18].

Функциональные композиционные материалы (ФКМ) — это композиционные материалы, эксплуатационные характеристики которых, за исключением механических, не могут быть достигнуты для каждой из их составляющих, взятых по отдельности [19].

К наиболее известным группам функциональных композитов относятся композиты со специальными электрическими, магнитными и оптическими свойствами. К функциональным композитам можно отнести и многие биоматериалы, в которых основные функциональные компоненты защищены от взаимодействия со средой организма при помощи биосовместимых покрытий. К ФКМ можно отнести композиционные материалы, в которых армирующий наполнитель или матрица (или оба компонента композита), способны проявлять эффекты запоминания формы.

С момента открытия эффекта запоминания формы, материалы, способные восстанавливать свою форму находят все большее применение в различных областях промышленности. Сплавы были успешно используются при создании конструкций в строительстве, медицине, и в авиакосмической промышленности. Так сплавы с ЭЗФ успешно применяются для контроля амплитуды вибраций мостов, в качестве имплантатов для остеосинтеза или для создания стентов для расширения кровеносных сосудов [20]. Однако сплавы на основе никелида титана имеют ряд недостатков, которые были обозначены выше, в частности это

сложность создания габаритных конструкций из-за высокой стоимости полуфабрикатов и трудности с механической обработкой полуфабрикатов из никелида титана.

Для решения этой проблемы было предложено два подхода [21]:

- 1) Создание новых полимерных материалов, обладающих ЭЗФ [22].
- 2) Создание композиционных материалов, в которых матрица и/или АЭ обладают ЭЗФ.

Как правило, ФКМ армированные никелидом титана используют для создания конструкций в авиационной технике, для простых роботизированных конструкций, медицинских изделий, а также для создания самовосстанавливающихся материалов, которые могут найти применение в строительстве.

При создании композитов с ЭЗФ могут быть использованы различные сочетания материалов, отличающихся друг от друга по структуре и уровню физико-механических свойств. Обычно в качестве матрицы таких композитов используют конструкционные (металлические, полимерные, керамические) материалы или полимеры с ЭЗФ, а в качестве армирующего наполнителя используют полуфабрикаты (волокна, проволоку, фольгу, листы, гранулы и т.д.) из сплавов с ЭЗФ.

Разработка таких композитов началась еще в конце 1980-х, когда Роджерс и Робертшоу [23] впервые создали композит с памятью формы, внедрив никелид титана в композит с ламинированной полимерной матрицей. Они классифицировали этот материал, как «адаптивный» композитный материал, который содержит волокна (или пленки) из сплава с запоминания формы, что позволяло контролировать свойства материала путем нагрева.

В качестве матрицы ФКМ могут служить различные группы материалов. На рисунке 1.1 показаны примеры микроструктуры композиционных материалов с полимерной, металлической и керамической матрицей, а также пористых образцов с различной архитектурой армирования, под которой следует понимать тип полуфабриката (проволоки, фольги, листы, волокна и др.), а также объемную долю армирования.

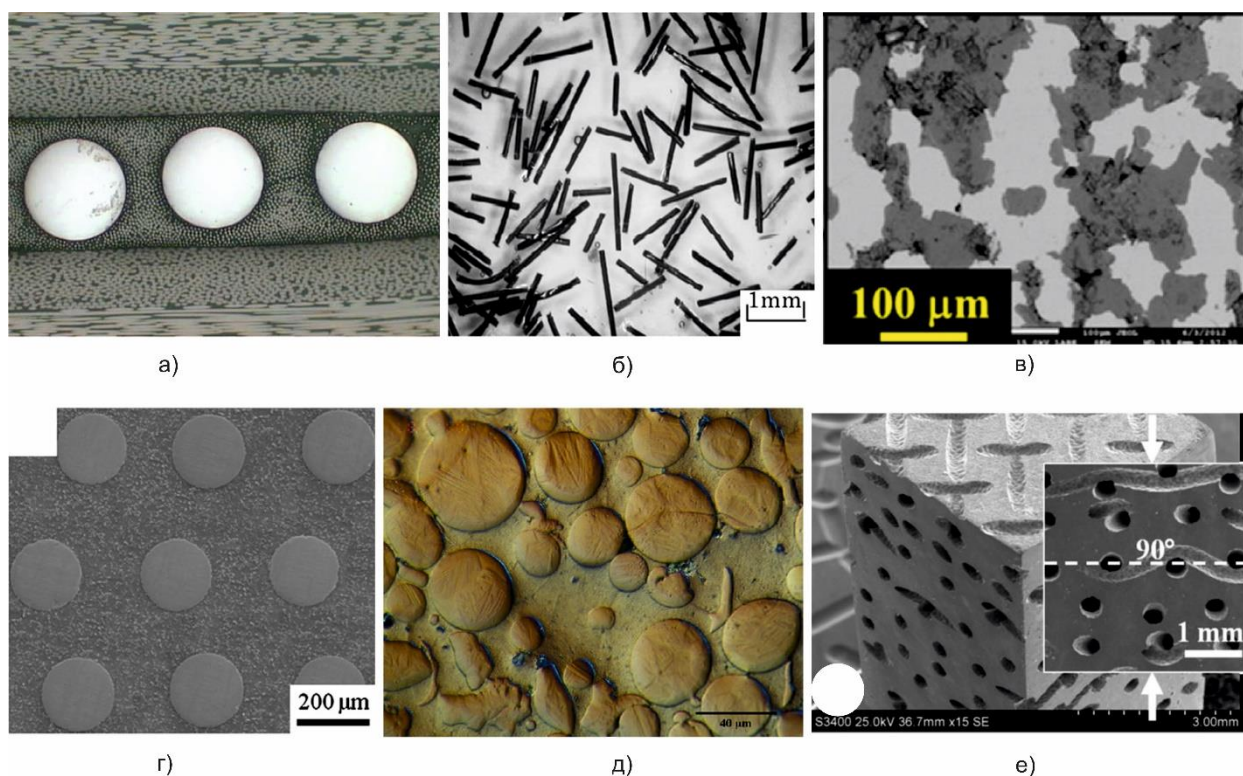


Рисунок. 1.1 – Примеры различных композитных систем с полимерными (а, б), керамическими (в) и металлическими (г, д) матрицами, армированных сплавами с памятью формы, а также пористый композит из никелида титана (е). а) - композит, состоящий из углепластиковой матрицы с армирующими элементами (АЭ) из проволок никелида титана диаметром 0,25 мм [24]; б) - композит с матрицей из эпоксидной смолы ER3, армированный короткими ( $\approx 2$  мм) волокнами из TiNi [25]; в) - структура композита TiNi - Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>, который получили методом плазменного спекания [26]; г) - структура Al матрицы (усиленной частицами SiC), армированной волокнами TiNi [27]; д) - композит с матрицей из Индия, усиленный частицами CuAlNi [28]; е) - показана структура пористого композита из никелида титана [29].

Первые композиты, армированные никелидом титана, создавали с использованием проволоки в качестве армирующих элементов (АЭ) [30]. Такой выбор архитектуры армирования связан с простотой изготовления проволок из сплава на основе никелида титана. За счет мартенситного превращения, которое протекает в сплаве, которое приводит к проявлению ЭЗФ, можно обеспечить улучшение вибрационных, демпфирующих и других свойств полимерной матрицы [31-33].



За прошедшие годы изделия, состоящие из композитов с АЭ, обладающими ЭЗФ, прошли путь от простых изделий (образцов с простой архитектурой армирования, в которых в качестве АЭ использовались полуфабрикаты из никелида титана, уложенные в средней плоскости образца) до конструкций, в которых применяется сложная схема армирования, где армирующие элементы располагаются в нескольких плоскостях или используются различные полуфабрикаты одновременно.

## 1.2 Структура и свойства сплавов на основе никелида титана

### 1.2.1 Эффект запоминания формы и сверхупругость

1) В классическом виде под ЭЗФ понимают способность материала устранять в процессе обратного мартенситного превращения (МП) наведенную в мартенситном состоянии деформацию. В более широком плане ЭЗФ следует рассматривать как комплекс эффектов неупругого поведения, связанных со способностью материалов возвращать накопленную в процессе термомеханического или механотермического воздействия значительную по величине деформацию. В основе этих эффектов лежит МП как превращение, сопровождающееся деформацией формы. Однако для обеспечения полного возврата деформации необходимо выполнение совокупности следующих трех условий. Эти условия сформулированы в работах [34, 35].

1. МП должно быть кристаллографически обратимо.
2. МП должно быть термически обратимо.
3. Все деформационные процессы должны быть механически обратимы, что предполагает отсутствие дислокационного скольжения как способа аккомодационной деформации при МП.

Основным параметром, характеризующим ЭЗФ, является обратимая деформация, предельная величина которой определяется деформацией решетки при МП и мартенсит-мартенситных превращениях (ММП). Текущая величина восстановленной деформации ( $\epsilon_v$  при деформации растяжением или сжатием и  $\gamma_v$  при кручении) при восстановлении формы (ВФ) определяется механизмами накопления и возврата деформации и внешними параметрами - температурой  $T$  и механическим напряжением [36-39]. В зависимости от того, изменение какого параметра является определяющим в процессе возврата накопленной деформации, все эффекты, связанные с ВФ, можно разделить на две группы.

I. Эффекты ЭЗФ, связанные с восстановлением формы путем нагрева выше  $A_c$  - температуры конца аустенитного превращения (обратного мартенситного превращения). В зависимости от способа наведения и механизма накопления деформации можно выделить среди них следующие:

1. Односторонний, или необратимый ЭЗФ (рис 1.2). Классическим вариантом необратимого ЭЗФ является восстановление формы при нагреве после

деформации образца со структурой мартенсита ( $T_d < M_k$ ) или со структурой мартенсита напряжения ( $A_k > T_d > M_n$ ) [40]. Другим вариантом необратимого ЭЗФ является эффект, при котором накопление деформации происходит за счет пластичности МП при охлаждении в интервале  $M_n^\sigma - M_k^\sigma$  в присутствии внешних напряжений [41].

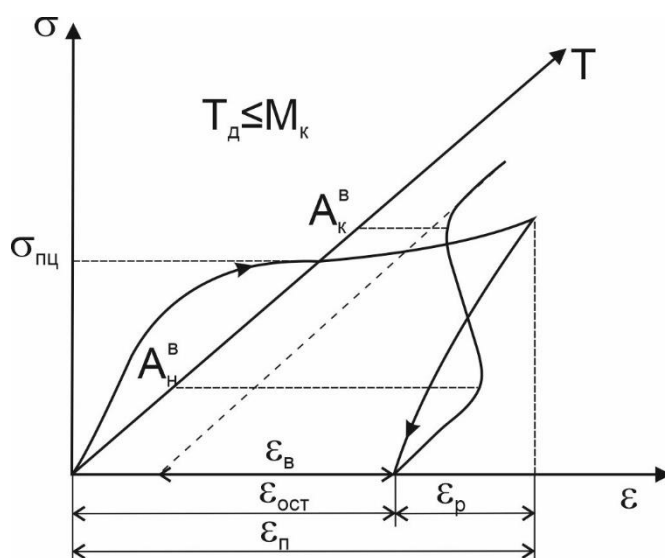


Рисунок 1.2 – Диаграмма, иллюстрирующая накопление и восстановление деформации при термомеханическом возврате.  $\epsilon_n$  - полная деформация;  $\epsilon_p$  – деформация, восстановленная при разгрузке;  $\epsilon_v$  – деформация, восстановленная при нагреве;  $\epsilon_{ост}$  – остаточная деформация [45].

Данный тип ЭЗФ является необратимым, потому что для его повторной реализации нужно повторно накопить деформацию, проведя нагружение образца еще раз.

Основными характеристиками необратимого ЭЗФ являются

$\epsilon_n$  ( $\gamma_n$ ) – наведенная деформация,

$\epsilon_v$  ( $\gamma_v$ ) – восстановленная деформация,

степень ВФ ( $СВФ = (\epsilon_v / \epsilon_n) \cdot 100\%$ ) и температуры начала и конца ВФ ( $A_n^B$  и  $A_k^B$ ).

Такая зависимость температур мартенситного превращения от степени деформации приводит к необходимости введения дополнительных понятий, таких как температуры восстановления формы ( $A_n^B$  и  $A_k^B$ ). При нагреве деформированного материала форма восстанавливается в диапазоне температур  $A_n^B$  и  $A_k^B$ . Причем с

увеличением степени деформации и напряжений, интервал температур восстановления формы также увеличивается (Рис. 1.3) [42].

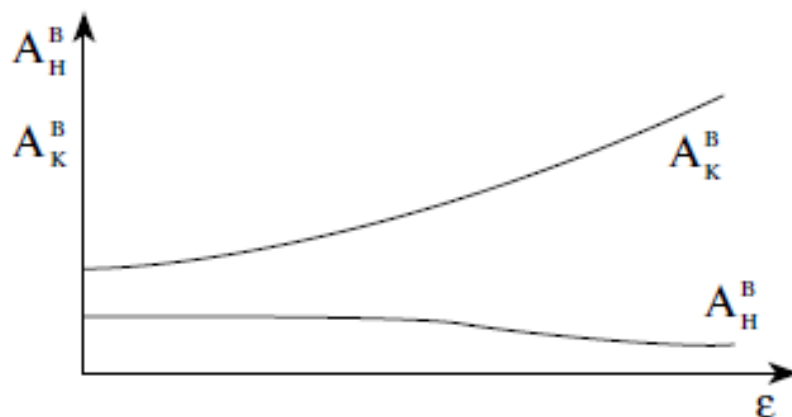


Рисунок 1.3 – Зависимость температур восстановления формы от степени деформации материала.

Для описания деформационно-силовых свойств ЭЗФ сплавов помимо упомянутых характеристик предложено использовать понятие о критических напряжениях и деформациях, по достижении которых в материале происходит переход от мартенситного механизма формоизменения к смешанному, включающему интенсивное развитие скольжения дислокаций, которое приводит к накоплению механически и термически невосстанавливаемой деформации. Точность измерения этих критических величин зависит от допуска на невосстановленную деформацию, в качестве которого предложено использовать деформацию, равную 0,2 % (при растяжении, сжатии и изгибе) или 0,3 % (при кручении). Такие критические напряжения (деформации) обозначают  $\sigma_{кр}^{0,2}$  ( $\epsilon_{кр}^{0,2}$ ) и  $\tau_{кр}^{0,3}$  ( $\gamma_{кр}^{0,3}$ ), соответственно [43].

Величина критических деформаций зависит от соотношения в сплаве напряжений МП и напряжений, вызывающих скольжение. Методика их определения при заданной температуре испытаний, заключающаяся в последовательном нагружении и разгрузении образца при этой температуре с последующим его нагревом в свободном состоянии.

Нагружение-разгружение-нагрев предложено проводить «ступенями» с заданным приращением полной деформации  $\epsilon_n$  (рис. 1.4, а) до тех пор, пока

невосстановленная деформация ( $\epsilon_{нв}$ ) в образце превысит заданный допуск (рис. 1.4, б). Критические напряжения  $\tau_{кр}^{0,3}$  ( $\sigma_{кр}^{0,2}$ ) следует определять по диаграмме деформации, как это показано на рис. 1.4, а [43].

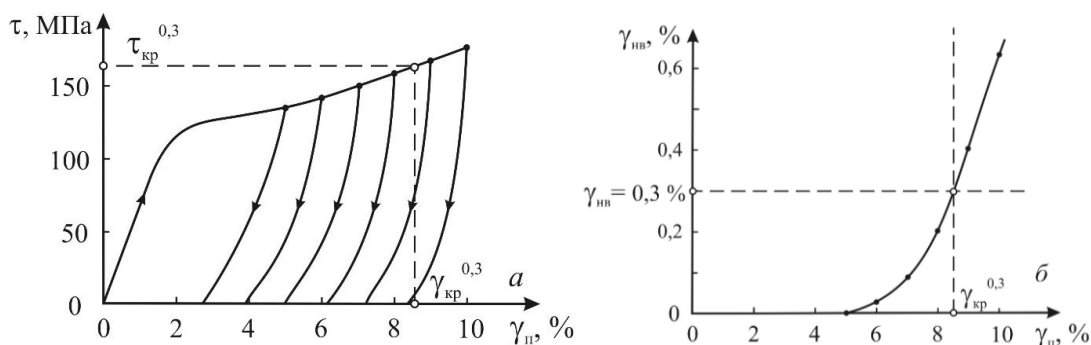


Рисунок 1.4 – методика определения критических напряжений и деформаций при кручении [43].

2. Обратимый (двухсторонний) ЭЗФ реализуется при термоциклировании через интервал, охватывающий прямое и обратное МП. Обратимый ЭЗФ описывается теми же характеристиками, что и необратимый, а также температурами начала  $M_n^\sigma$  и конца  $M_k^\sigma$  МП при охлаждении в нагруженном состоянии (рис. 1.5).

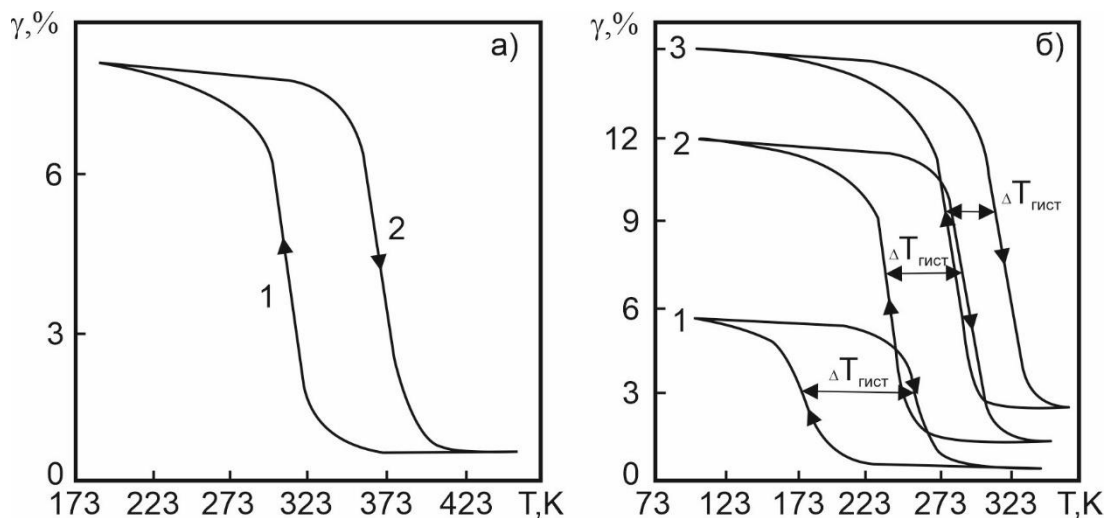


Рисунок 1.5 – Закономерности накопления (1, а) и возврата (2, а) деформации при термоциклировании под напряжением 100МПа, а также закономерности развития и возврата деформации сплава  $Ti_{50}Ni_{50}$  при осуществлении прямого и обратного МП под напряжением 50(1, б), 150(2, б) и 350 МПа(3, б) [44].

Существует два основных способа проявления обратимого ЭЗФ. Первый способ состоит в термоциклировании в условиях действия внешнего напряжения, когда накопленная за счет реализации пластичности прямого МП деформация полностью или частично возвращается при нагреве при действии того же внешнего напряжения (рис 1.5 а). Второй способ заключается в предварительном воздействии на материал, в результате которого создаются внутренние ориентированные напряжения, обеспечивающие реализацию пластичности МП и возврат накопленной деформации при обратном МП (рис 1.5 б). Если нагрузить пластину из материала, обладающего памятью форму, изгибающим моментом, то при термоциклировании в интервале МП она будет многократно сгибаться и разгибаться, совершая определенную механическую работу. Если металл охлаждать из аустенитного состояния, то вначале до температуры  $M_n$ , никаких фазовых преобразований не происходит. Ниже этой точки появляются первые кристаллы мартенсита. Превращение идет до температуры  $M_k$ . Последующий нагрев вызывает, начиная с температуры  $A_n$ , зарождение и рост кристаллов аустенита, которые заполняют весь объем при температуре  $A_k$  [44].

Степень деформации также влияет на характеристические температуры МП. Это объясняется тем, что с увеличением степени деформации со временем исчерпывается количество кристаллов, наиболее благоприятно ориентированных по отношению к направлению нагрузки. Чтобы превращение продолжалось при последующей деформации, необходимо увеличивать напряжения в материале, что приводит к повышению температуры мартенситного превращения.

Таким образом, температуры  $M_n$ ,  $M_k$  и  $A_n$ ,  $A_k$  характеризуют свойства материала с ЭЗФ при нормальном давлении (в отсутствие действия напряжений) без предварительной деформации. В противном случае в качестве характеристик ЭЗФ следует использовать температуры, при которых начинается и заканчивается процесс накопления деформации при охлаждении ( $M_n^\sigma$  и  $M_k^\sigma$ ) под действием приложенного напряжения  $\sigma$  или температуры восстановления формы ( $A_n^B$  и  $A_k^B$ ), если сплав был предварительно деформирован. Эти характеристики определяются условиями, при которых полуфабрикат или изделие было охлаждено, деформировано, а затем нагрето.

Поэтому целесообразно рассматривать температурные свойства материала ( $M_n$ ,  $M_k$ ,  $A_n$ ,  $A_k$ ) отдельно от характеристик изделия ( $M_n^\sigma$ ,  $M_k^\sigma$ ,  $A_n^B$ ,  $A_k^B$ ). Температурные свойства материала, определяемые без предварительной деформации при нормальном давлении, необходимы для понимания поведения материала при той или иной температуре эксплуатации. В это же время свойства готовых изделий следует изучать в условиях, при которых они будут работать. Это прежде всего силовые и усталостные свойства, которые влияют на работоспособность изделия [42].

II. Эффекты связанные с возвратом накопленной при нагружении деформации при уменьшении или изменении знака деформирующего напряжения. Ярким примером таких эффектов является *Сверхупругость*, обусловленная образованием мартенсита напряжения. Полный возврат накопленной деформации происходит только при условии, что  $M_n^\sigma > T_d > A_k$  (рис. 1.7). При  $A_k > T_d > A_n$  только часть деформации устраняется за счет СУ, а при  $T_d < A_n$  эффект сверхупругости полностью подавляется.

Рентгенографические исследования показали [45], что за аномальную упругость отвечает мартенсит ромбоэдрической модификации, который под действием нагрузки монодоменизируется.

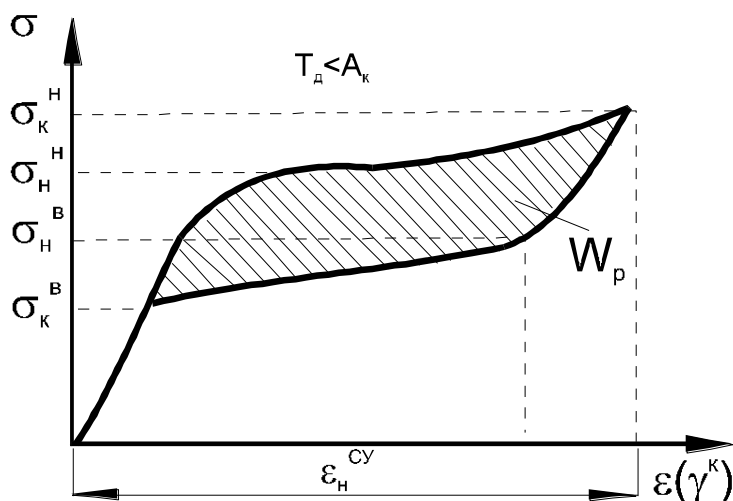


Рисунок 1.6 – Проявление эффекта сверхупругости.

### 1.2.2 Фазовые превращения в никелиде титана

На рисунке 1.7 изображена диаграмма состояния Ti-Ni. Никелид титана имеет две полиморфные модификации:

Высокотемпературная, которая обладает кубической объемно-центрированной решеткой, упорядоченную по типу В2 (CsCl), и может образовывать твердые растворы замещения в области гомогенности. Эту модификацию принято называть В2-фазой. Область гомогенности В2-фазы находится в интервале от 49,5 ат. % при 1025 °С до 55-57 ат.% Ni при 1100 °С, однако с понижением температуры происходит сужение этой области, особенно со стороны сплавов богатых Ni [38].

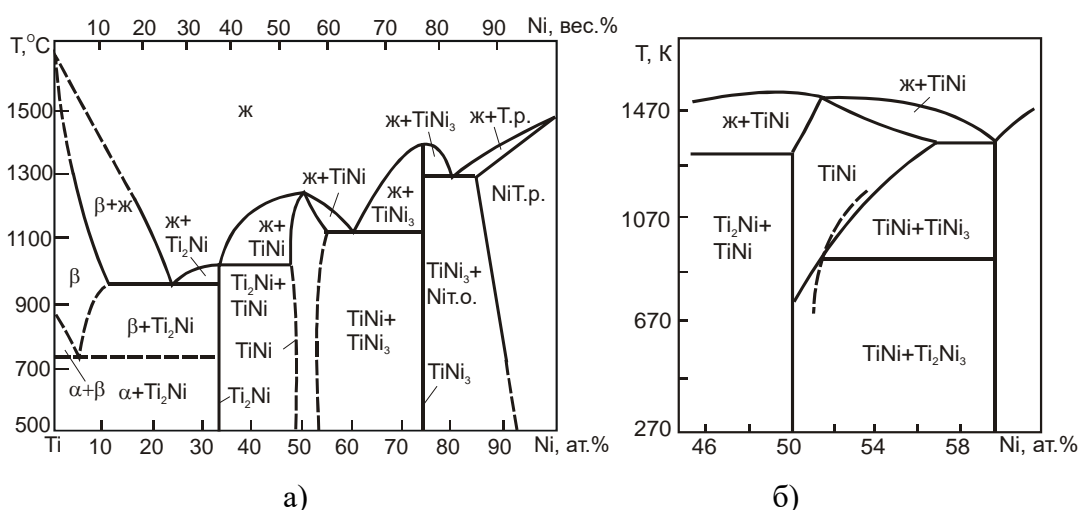


Рисунок 1.7 – Диаграмма состояния TiNi (а), увеличенная часть диаграммы TiNi в эквиатомной области (б) [46].

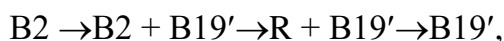
Равновесный состав интерметаллида TiNi содержит 49 ат.% Ti и 51 ат.% Ni, но Василевский приводит данные, что соединение может иметь стехиометрический эквиатомный состав ( $50,00 \pm 0,25$  ат.%) [48].

Низкотемпературная модификация никелида титана обладает ромбической решеткой, которая упорядочена по типу В19, с моноклинным искажением. Ее также называют В19'-фазой. Полиморфное превращение В2 → В19' в никелиде титана эквиатомного состава протекает как МП с характеристическими температурами, которые, по различным данным, могут находиться в диапазоне от 40 до 100 °С. МП  $B2 \leftrightarrow B19'$  может протекать из-за действия приложенной нагрузки.



В никелиде титана эквиатомного состава возможно  $B2 \rightarrow R$ -превращение, которое можно описать как полиморфное. В явном виде оно происходит при легировании никелида титана никелем, железом и кобальтом [47], а также всестороннем сжатии. R-фаза является ромбической деформированной B2-решеткой.

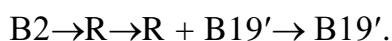
В хорошо отожженном сплаве эквиатомного или обогащённого титаном состава мартенстиное превращение происходит по схеме:



МП начинается при  $M_n$  с образования моноклинной структуры B19', затем внутри двухфазной области происходит формирование ромбоэдрической фазы R при  $T_g$ .

При увеличении содержания титана количество исходной фазы B2, которое участвует в превращении в R-структуру, уменьшается и в сплаве с 51,5 ат.% Ti составляет не более 7—10 % от общего объема.

В сплавах с богатым содержанием никеля, схема структурных фазовых переходов иная. МП начинается с формирования R-фазы, которая быстро охватывает весь объем материала, после чего образуется моноклинная структура:



МП  $B2 \rightarrow R$  характеризуется узким (3-5 К) гистерезисом и областью двухфазности, т.е. является фазовым переходом I рода, который близок к переходу II рода. Формирование R-фазы приводит к росту электрического сопротивления сплава.

Таким образом, было выявлено, что в никелиде титана формируются две мартенситные фазы R и B19', последовательность образования которых зависит от состава и термомеханической обработки сплава.

Изменение содержания титана и никеля по отношению к эквиатомному составу позволило создать целую группу сплавов, у которых диапазон температур восстановления формы может варьироваться от -120 до 150 °C [46].

Химический состав, а также термические и термомеханические обработки оказывают сильное влияние на механические свойства TiNi и сплавы могут иметь предел прочности до 2000 МПа, так же способны развивать значительные

реактивные напряжения до 800 МПа при изменении формы без разрушения при многократном механическом воздействии (более 20 млн. циклов при знакопеременной деформации на 6%) [48].

### *1.2.3 Влияние технологии обработки на структуру и свойства сплавов на основе никелида титана*

В зависимости от предназначения, а также от условий нагрева и охлаждения полуфабрикатов термическую обработку сплавов на основе никелида титана можно разделить на следующие виды: отжиг, закалка, старение.

Отжиг предназначен для приведения структуры сплава в равновесное состояние или, по крайней мере, к состоянию максимально приближенному к равновесному. В зависимости от процессов, протекающих в материале, можно выделить следующие разновидности отжига сплавов на основе никелида титана:

- гомогенизационный отжиг, предназначенный для выравнивания химического состава полуфабриката и/или для растворения (полного или частичного) неравновесных интерметаллидных фаз; - отжиг для снятия внутренних напряжений, которому подвергают полуфабрикаты или готовые изделия после обработки давлением; - полигонизационный отжиг; - рекристаллизационный отжиг.

- Полигонизационный отжиг и отжиг для снятия внутренних напряжений не требуют применения высоких температур, которые, как правило, не превышают 450÷500 °С. Поэтому их обычно проводят в печах с воздушной атмосферой.

- Гомогенизационный и рекристаллизационный отжики требуют нагрева до более высоких температур (выше 600 °С), при которых поверхность полуфабриката интенсивно взаимодействует с окружающей атмосферой, что приводит к образованию толстого слоя грубой и рыхлой окалины [49-55], которую впоследствии достаточно сложно удалить с поверхности. Тем не менее, гомогенизационный отжиг обычно проводят в воздушной атмосфере, т.к. он используется для устранения дефектов и неоднородности литой структуры и применяется, как правило, на слитках, которые после термической обработки подвергают механической обработке (обточке) для удаления поверхностных слоев и окалины. В случае рекристаллизационного отжига деформируемых

полуфабрикатов или заготовок изделий из сплавов на основе никелида титана по возможности целесообразно использовать вакуумные электропечи.

По чувствительности к термической обработке двойные сплавы на основе никелида титана можно разделить на две группы: 1) сплавы, в которых не происходят процессы старения, и 2) сплавы, в которых возможно растворение и выделение частиц интерметаллидов, богатых Ni. Концентрационную границу между этими группами сплавов предложено считать критической концентрацией ( $x_{кр1}$ ) [56].

Первая группа сплавов невосприимчива к термической обработке, однако на характеристики ВФ можно влиять путем изменения структурного состава В2-фазы с помощью термомеханической [55] или термоциклической [56] обработки.

Так, в сплавах с содержанием Ni в В2-фазе менее 51,7 ат.% процессы старения не протекают, и поэтому температуры ВФ (рис 1.8), в них не могут существенно изменяться методами термической обработки. Таким образом в работе установлено, что  $x_{кр1} = 51,7$  ат.% Ni [56].

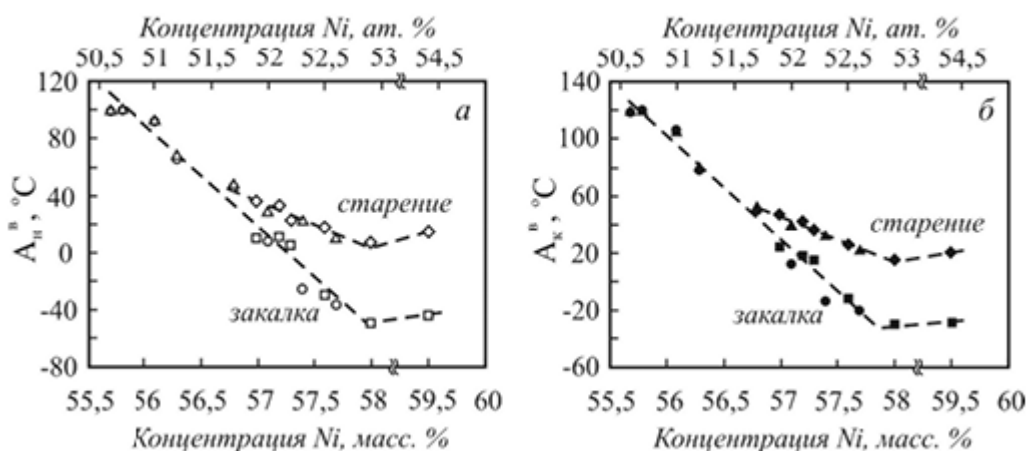


Рисунок 1.8 - Влияние содержания Ni в закаленной В2-матрице на температуры ВФ листов из сплавов, полученных методом ВДПНЭ (○, ● и Δ, ▲) и проволоки из сплавов, полученных методом ВИП и ГРЭ+ВДП (□, ■ и ◇, ◆) после закалки от 800-900 °С и последующего старения при 450 °С (1 ч.): а –  $A_n^B$ , б -  $A_K^B$  [56].

При концентрации Ni в закаленной В2-фазе выше  $x_{кр1}$  температурами ВФ можно управлять, изменяя температурно-временные режимы термической

обработки. Количество выделившихся при старении частиц фазы  $Ti_3Ni_4$  можно приблизительно оценить по формуле:

$$\beta = \frac{(x_{Ni}^{B2})_{зак} - x_{Ni}^{B2}}{x_{Ni}^{Ti_3Ni_4} - x_{Ni}^{B2}} \quad (1.1)$$

где  $\beta$  - объемная доля фазы  $Ti_3Ni_4$ ,  $x_{Ni}^{B2}$  - атомная доля Ni в B2-фазе,  $(x_{Ni}^{B2})_{зак}$  - атомная доля Ni в B2-фазе в закаленном состоянии,  $x_{Ni}^{Ti_3Ni_4}$  - атомная доля Ni в фазе  $Ti_3Ni_4$ , равная 57,14 ат. %. Содержание Ni в B2-матрице после различных режимов термической обработки можно рассчитать по соответствующей температуре  $A_K^B$ , используя формулу 1.2.

$$x_{Ni}^{B2} = 52,287 - 0,0132 \cdot A_K^B \quad (1.2)$$

Результаты, обобщенные на рис. 1.8, показывают, что существует вторая критическая концентрация ( $x_{кр2} = 52,9 \div 53,0$  ат. % Ni), оказывающая влияние на процессы структурообразования в сплавах. При ее превышении снижение температур ВФ у закаленных сплавов останавливается. В результате последующего старения в сплавах с концентрацией Ni более  $x_{кр2}$  резко увеличивается объемная доля фазы  $Ti_3Ni_4$  ( $\beta$ ), которая может достигать пятидесяти и более процентов [56].

Изменение  $x_{Ni}^{B2}$  и  $\beta$  при старении определяется по линии сольвуса, описывающей равновесие между фазами B2 и  $Ti_3Ni_4$  (рис. 1.9): величина  $\beta$  уменьшается при повышении температуры старения и увеличивается при ее понижении. Двухступенчатое старение при  $500 \div 550$  °C и  $450 \div 470$  °C может приводить к формированию бимодальной структуры частиц  $Ti_3Ni_4$ , если достаточно крупные частицы, образовавшиеся на первой ступени, не успевают полностью раствориться и/или изменить свою морфологию при старении на второй ступени, для которой характерно образование более дисперсных частиц.

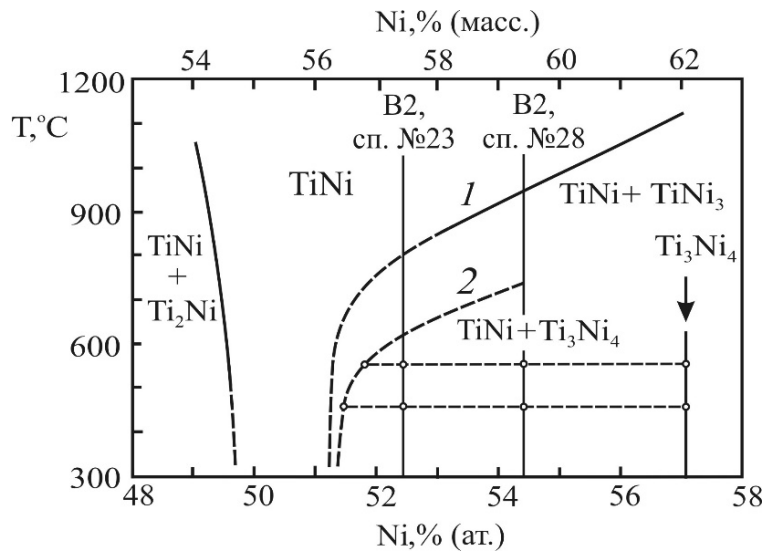


Рисунок 1.9 - Фрагмент диаграммы состояния Ti-Ni и схема, иллюстрирующая изменение содержания Ni в B2-матрице при старении (1 – линия сольвуса, описывающая равновесие B2 ↔ TiNi<sub>3</sub>, 2 – линия сольвуса, описывающая равновесие B2 ↔ Ti<sub>3</sub>Ni<sub>4</sub>).

Как и при изотермическом старении, морфология выделяющихся при ступенчатом старении частиц зависит как от температурно-временных условий старения, так и от усредненного химического состава сплава и объемной доли фазы Ti<sub>2</sub>Ni (α), которые оказывают влияние на концентрацию  $(x_{Ni}^{B2})_{зак}$ . В сплавах, с обедненной никелем матрицей, процессы выделения частиц Ti<sub>3</sub>Ni<sub>4</sub> протекают с меньшей скоростью. Поэтому в них бимодальная структура при ступенчатом старении может не образовываться.

При выборе режимов старения сплавов на основе никелида титана необходимо учитывать и количество интерметаллидной фазы Ti<sub>2</sub>Ni (Ti<sub>4</sub>Ni<sub>2</sub>O), всегда присутствующей в структуре сплава. Поскольку объемная доля этой фазы оказывает существенное влияние на количество и морфологию частиц интерметаллидов, богатых никелем, таких как Ti<sub>3</sub>Ni<sub>4</sub>, выделяющихся при старении, то это объясняет причину того, что сплавы, имеющие близкий или даже совершенно идентичный химический состав, после одной и той же обработки могут существенно различаться по своим эксплуатационным характеристикам.

### **1.3 Полимерные материалы и композиционные полимерные материалы, применяемые для создания ФКМ путем армирования сплавами с эффектом запоминания формы**

#### *1.3.1 Виды полимерных и композиционных матриц*

При создании функциональных композиционных материалов (ФКМ), армированных никелидом титана в качестве матрицы могут применяться синтетические полимеры различных групп (термопластичные и термореактивные, в том числе, эластомеры) различного химического состава, а также композиционные полимерные материалы. Практически каждый из этих типов материалов является перспективным для армирования сплавом с памятью формы для придания ему новых свойств, что показано в ряде работе [8-11]. В диссертационной работе были рассмотрены ФКМ с матрицами из силиконовой резины (эластомер) и углепластика (полимерный композиционный материал), армированные никелидом титана, поэтому данные типы матриц будут рассмотрены более подробно.

#### **а) Термопластичные полимеры**

Основным свойством термопластичных полимеров является то, что при нагреве они размягчаются, даже плавятся, а при охлаждении затвердевают. Этот процесс является обратимым, благодаря тому что связь между макромолекулами таких полимеров осуществляется с помощью слабых сил Ван-Дер-Ваальса. Для термопластов характерно отсутствие трёхмерной сшитой структуры и переход в текучее состояние, что делает возможным термоформовку, литьё и экструзию изделий из них. К данной категории полимерных материалов относятся полиметилметакрилат (органическое стекло), полиэтилен, полипропилен и другие.

- Полиметилметакрилат ((C<sub>5</sub>O<sub>2</sub>H<sub>8</sub>)<sub>n</sub>) (органическое стекло) – жесткий, прочный, имеющий высокую стойкость к ползучести материал, однако обладает плохой ударной вязкостью, а так же высокой адгезией по отношению ко многим материалам. Температуры эксплуатации данного полимера достаточно широкие и составляют от -40 °С до +80 °С [57].

- Полиэтилен (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)<sub>n</sub> – является инертным, гидрофобным пластиком, недеградируемым в организме. Низкомолекулярный полиэтилен (НМПЭ) имеет наименьший модуль упругости и применяется, в основном, для изготовления

упаковки. Вследствие низкого коэффициента трения сверхвысокомолекулярный полиэтилен (СВМПЭ) главным образом применяется в качестве элементов трения в протезах суставов человека [58]. Температура размягчения этого материала находится в интервале  $80 \div 120$  °С. Температура плавления низкомолекулярного полиэтилена составляет  $+100 \div +108$  °С, а высокомолекулярного  $+120 \div +135$  °С. Температура эксплуатации высокомолекулярного полиэтилена в условиях действия нагрузки до  $+50$  °С [58, 59].

- Полипропилен ( $C_3H_6$ )<sub>n</sub> – является биологически инертным материалом, во многом схожим по механическим свойствам с высокомолекулярным полиэтиленом. Преимуществом полипропилена являются более высокие температуры плавления ( $160-170$  °С), а также более высокие температуры эксплуатации – максимальная рабочая температура составляет  $+95$  °С. Другим преимуществом полипропилена является возможность создания структуры, обеспечивающей высокую усталостную долговечность [57].

#### **б) Термореактивные полимеры**

Термореактивные полимеры при нагреве подвергаются необратимому химическому разрушению без плавления. Молекулы термореактивных полимеров имеют нелинейную структуру, полученную путём сшивки цепных полимерных молекул. Между молекулами термореактивных полимеров возникают силы химической связи. Наиболее распространены реактопласты на основе фенолформальдегидных, полиэфирных, эпоксидных и карбамидных смол. Вследствие низкой ударной вязкости эти материалы не нашли широкого применения в медицинских изделиях, но нашли свое применение в различных областях в качестве утеплителей.

В отдельную группу термореактивных полимерных материалов можно отнести эластомеры, отличительной особенностью которых является наличие высокой упругости, т.е. способности обратимо восстанавливать значительные деформации после снятия нагрузки. Это полимерные материалы, имеющие высокоэластичные свойства, то есть обладающие способностью удлиняться при растяжении на величину в несколько раз превышающую первоначальную длину, и при снятии напряжения возвращаться к исходному размеру и форме. Иногда в обиходе эластомеры называют резинами. Типичными эластомерами являются

каучуки, резины, полиуретан [57]. Именно эластомеры нашли широкое применение для производства медицинских изделий.

- Полиуретан – высокопористый пластик. Данный класс эластомеров характеризуется особыми физико-механическими свойствами. Так в зависимости от вида соединения полиуретановые эластомеры могут быть сравнимы по твердости со сталью или же быть схожими по упругости с каучуком, а по износостойкости превосходить многие марки чугуна. В зависимости от технологии получения и добавок может представлять собой твердую или эластичную пену. Имеет достаточно высокую адгезию ко многим материалам. Рабочие температуры от -60 до +80 °С [60].

- Полидиметилсилоксан (силиконовая резина) – обладает высокой эластичностью и химической инертностью, однако, имеет низкую прочность на разрыв. Визуально полидиметилсилоксан представляет собой бесцветную жидкость, которая меняет свои физические характеристики в зависимости от температуры.

При снижении или повышении температуры полимер меняет длину цепи в химической структуре, что делает его более или менее вязким. Соответственно изменяются свойства вещества и возможность его практического использования.

По механическому поведению силиконовая резина сравнима с поведением мышц и мягких тканей. Используется для протезов сосудов, имплантатов молочной железы.

Силиконовые эластомеры состоят в основном из полимера, наполнителя и вулканизатора (эти три компонента обычно называют основной смесью); далее прибавляют красители, антиоксиданты и некоторые специальные добавки. Варьируя компоненты и их количества, можно изменять свойства конечного продукта в очень широких пределах.

*Полимеры.* От свойств полимера в значительной степени зависит термостойкость эластомера, поведение при низких температурах, стойкость к коронирующему разряду, озону и атмосферным факторам.

В зависимости от типа полимера может изменяться также адгезия к органическим материалам, стойкость к растворителям и маслам и способность смеси вулканизоваться. Из силиконовых полимеров наиболее широко применяются



линейные диметилполисилоксаны. Кроме метильных радикалов, эластомеры могут содержать и другие алифатические заместители, этильные, пропильные, бутильные радикалы, галоидированные заместители—хлорэтил- и фторметильные радикалы [61], а также галоидированные и негалоидированные фенильные радикалы [62, 63].

*Наполнители.* Свойства наполнителей оказывают существенное влияние на усиление смеси [64]. Особенно большое значение имеет удельная поверхность наполнителя (большая поверхность обуславливает большее усиление смеси), размер частиц (с уменьшением размера частиц повышается предел прочности на растяжение и удлинение), конечно, при предположении, что полимер смачивает всю поверхность наполнителя. Вредное влияние может оказывать склонность частиц наполнителя к агломерации, при агломерации частиц понижается удельная поверхность наполнителя и ухудшаются механические свойства.

По химическому составу применяемые для силиконовых эластомеров наполнители можно разделить на две основные группы: в первую входят природные и искусственные силикатные наполнители, а во вторую самые разнообразные соединения, в основном окислы и карбонаты металлов. В настоящее время чаще всего применяют кремнеземистые наполнители. Они позволяют достичь наилучших механических и электрических свойств, структурной прочности и стойкости к атмосферным условиям.

На рис. 1.10 показано различие в твердости эластомеров, приготовленных из одного и того же полимера, но с разными наполнителями.

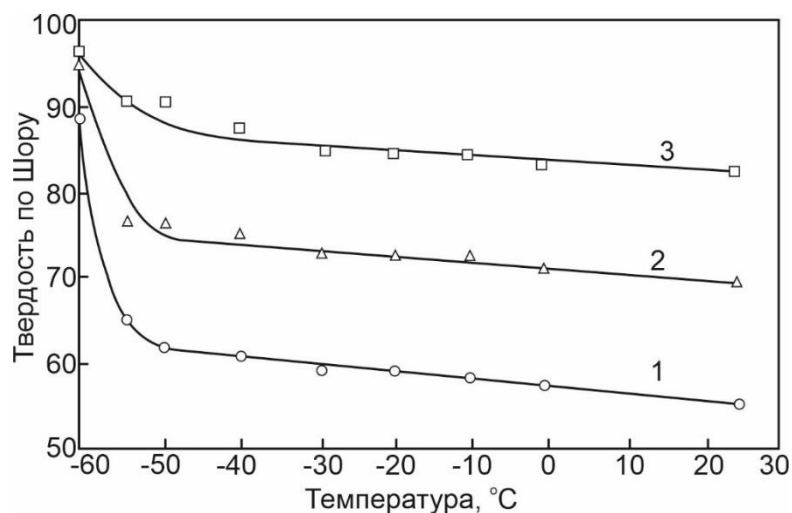


Рисунок 1.10 – Зависимость твердости силиконовых эластомеров от типа наполнителя при низких температурах: 1—30% ZnO + 30% TiO<sub>2</sub>; 2—60% TiO<sub>2</sub>; 3—30% SiO<sub>2</sub> + 30% TiO<sub>2</sub> [65].

*Вулканизаторы.* Силиконовые эластомеры можно отверждать различными способами, которые в значительной степени отличаются друг от друга в химическом отношении. Согласно наиболее старому способу, применявшемуся еще в начале исследования силиконовых эластомеров, «вулканизацию» проводили частичным окислением метильных радикалов в печи с циркулирующей воздуха при температуре 200—300 °C. Со временем были открыты другие способы вулканизации силикона, что позволило снизить температуру и время вулканизации.

Для силиконовых эластомеров, также как и для остальных силиконовых продуктов, типично то, что большинство их свойств мало изменяются с изменением температуры [66]. Их удельный вес (учитывая, что практически удельный вес полимера постоянен) зависит от количества и вида примененного наполнителя; меняя наполнитель, можно одновременно изменять твердость (усиливающие наполнители, которых прибавляют меньше, например аэрогель двуокиси кремния и окись алюминия, образуют сравнительно мягкие вулканизаты; для получения вулканизата с более высокой твердостью необходимо прибавлять неактивные наполнители, например окись титана).

Таблица 1.1 – Механические характеристики силиконовой резины при нормальной температуре [65].

Свойство	Значение
Плотность, г/см <sup>3</sup>	1,3-2,1
Твердость по Шору	10-95
Предел прочности при растяжении, кг/см <sup>2</sup>	30-70
Удлинение, %	70-300
Модуль упругости, МПа	2-5

У силиконовых эластомеров при нормальной температуре предел прочности при растяжении значительно меньше, чем у органических эластомеров; при более высокой температуре (выше 110 °С) наблюдается обратное явление.

Силиконовые эластомеры продолжительное время могут выдерживать температуру до 150 °С. Выше 180 °С в результате окисления происходит постепенное отщепление метильных радикалов, а выше 250 °С наступает медленная термическая деполимеризация; однако в течение двух дней и при этой температуре свойства изменяются мало, а потеря в весе за этот срок составляет менее 3%; поэтому силиконовые эластомеры можно вполне надежно применять в пределах 200—250 °С в течение двух месяцев, причем допустимы кратковременные перегревы до 300 °С.

Силиконовые эластомеры остаются упругими и при низких температурах (приблизительно до -60 °С), имеются специальные типы (содержащие небольшое количество фенильных радикалов), сохраняющие упругость и до -90 °С. При температурах около -30 °С постепенно увеличивается твердость эластомеров и остаточная деформация, а удлинение уменьшается. Вплоть до температуры перехода второго рода изменения свойств обратимы.

Силиконовые эластомеры применяют на практике главным образом благодаря их стойкости при очень высоких и низких температурах. В стекольной промышленности эти свойства удобны при использовании силиконовых эластомеров для покрытия деталей металлического инструмента, соприкасающихся с горячим стеклом, поскольку эластомер переносит кратковременные перегревы до 300 °С. В пищевой промышленности стали применять транспортеры из

проволочной сетки, покрытой силиконовым эластомером. На лентах этих транспортеров можно проводить непрерывную сушку пищевых продуктов при температурах до 180 °С [65, 67].

Особые свойства силиконовой резины, например, устойчивость к вольтовой дуге, радиации, вакууму и электрическим полям, способствуют ее широкому использованию в электротехнике. Помимо этого, ряд характеристик этого эластомера позволяют использовать его в условиях, когда другие резиновые материалы не могут быть применены. Сюда же стоит отнести ее инертность ко многим физиологическим процессам и нетоксичность. Большое значение при этом имеет высокая стойкость эластомера к воде, пресной, морской либо кипящей, а также маслам, перекиси водорода, растворам солей, слабым кислотам или щелочам.

#### **в) Композиционные материалы на основе полимеров**

Композиционные материалы на основе полимеров представляют собой полимерную матрицу с различными армирующими наполнителями. Большая часть таких композиционных материалов изготавливается на основе матрицы из термореактивных полимеров (эпоксидных, полиэфирных, фенолоформальдегидных и кремнийорганических смол) вследствие того, что после отверждения все термореактивные полимеры без наполнителей имеют низкую ударную вязкость (таблица 1.2). Наиболее часто в качестве наполнителей используются стеклянные, углеродные, полимерные волокна. Однако, в последнее время появляются композиционные материалы на основе термопластичных полимеров.

Таблица 1.2 – Свойства полимерных композиционных материалов при 20 °С.

Материал	Плотность, г/см <sup>3</sup>	$\sigma_b$ , МПа	$\delta$ , %	Модуль упругости при растяжении, Е, ГПа
- стеклопластики	2,0-2,1	1100-2100	1-3	35-70
- углепластики	1,5	600-1500	1-2	80-140
-органопластики на основе арамидных волокон (кевлар)	1,35	1200-5500	-	до 180 МПа

По форме наполнители могут представлять собой порошок (порошковые пластмассы), волокна (волокниты), жгуты. Однако, наибольшее распространение получили армирующие элементы в виде тканей, пленок, лент (слоистые полимерные композиционные материалы – стеклопластики, углепластики, органопластики) [68,69].

- Стеклопластики. Наиболее широко для получения полимерных композиционных материалов используются армирующие наполнители на основе стеклянного волокна. Химический состав стекла влияет на свойства армирующих элементов и в конечном итоге на свойства композиционных материалов. Основу стекол, используемых для производства волокон, составляют оксиды кремния, алюминия, магния, кальция. Кроме того, для достижения специальных свойств в стеклянную массу добавляют в небольших количествах оксиды бора, натрия, циркония и др. Выбор стекловолокна определяется назначением стеклопластика и технологией его переработки. Увеличение объемной доли стекловолокна до 50-60% в эпоксидной и полиэфирной матрице приводит к увеличению предела длительной прочности при растяжении до 1100 – 2100 МПа, а ударной вязкости до 500 кДж/м<sup>2</sup>, сравнимой с вязкостью среднеуглеродистой стали. К недостаткам стеклопластиков относится низкая (по сравнению с углепластиковыми и органопластиковыми) усталостная долговечность [68].

- Органопластики – полимерные композиты, в которых армирующей фазой являются полимерные волокна. Свойства полимер-полимерных композитов определяются особенностями химического и физического строения полимерных

волокон. Для их изготовления могут применяться карбо- и гетероцепные полимеры (полиамид, полипропилен и др.). Однако применение этих полимеров ограничено вследствие низких прочностных свойств получаемых на их основе композитов.

Более широко для получения армирующих волокон используются высокопрочные высокомодульные полимеры. Предельно ориентированные арамидные волокна на основе ароматических полиамидов выпускаются в разных странах под различными названиями. В России — это СВМ, в США - кевлар. Из таких волокон изготавливают комплексные нити, жгуты, ленты, ткани, нетканые материалы и другие армирующие наполнители.

Высокомодульные органические волокна в силу своего химического строения и надмолекулярной организации обладают чрезвычайно высокой прочностью (до 5,0-5,5 ГПа) и модулем упругости (до 160-180 ГПа), что придает высокие прочностные свойства композитам на их основе (таблица 1.2).

Главным достоинством органопластов является способность к пластической деформации без хрупкого разрушения, обусловленная полимерной природой волокнистого наполнителя. В органопласте, армированном полимерными волокнами, происходит диффузия полимерного связующего в поверхностные слои волокон с образованием промежуточного межфазного слоя. Такой развитый межфазный слой в органопластах принципиально отличает эти материалы от угле- и стеклопластиков – органопласты обладают более высокими ударной вязкостью, вибропрочностью, эрозионной стойкостью и усталостной прочностью.

- Углепластики. Уникальными свойствами обладают армирующие материалы на основе углерода. Так, углеродные волокна обладают высокими прочностными характеристиками, низкой плотностью, тепло- и электропроводностью, химической стойкостью, низким температурным коэффициентом линейного расширения, высокой устойчивостью к ионизирующему излучению, низким коэффициентом трения и др.

Благодаря этому армированные углеродными волокнами полимеры (углепластики) нашли применение в ракетостроении и химическом машиностроении, авиационной и космической технике, в производстве спортивного инвентаря и медицинских изделий. Лучшие марки отечественного углеродного волокна имеют прочность при растяжении свыше 4,0 ГПа и модуль

упругости около 240 ГПа при плотности 1,75 г/см<sup>3</sup>, что выгодно отличает их от других армирующих наполнителей. Известны углеродные высокомодульные волокна со значениями этих характеристик 3,3 ГПа, 500 ГПа и 1,95 г/см<sup>3</sup> соответственно.

Для производства углепластиков используют дискретные углеродные волокна, углеродные нити, ленты и тканые материалы. В зависимости от вида армирующего углеродного материала углепластики подразделяются на углеволокниты, углетекстолиты и углепрессволокниты. Углеволокниты изготавливаются с применением непрерывных углеродных нитей и жгутов. Углетекстолиты изготавливают с использованием тканей или тканых лент различного переплетения. Углепрессволокниты производят на основе дискретных волокон.

Наиболее широко применяют два способа получения углеродной матрицы:

1) карбонизация полимерной матрицы заранее сформированной углепластиковой заготовкой путем высокотемпературной обработки в неокисляющейся среде;

2) осаждение из газовой фазы пироуглерода, образующегося при термическом разложении углеводородов в порах углеволокнистого каркаса.

Свойства углепластиков, так же, как и стеклопластиков, зависят от характеристик армирующих материалов, вида и текстуры волокна, степени наполнения, свойств полимерной матрицы и т.д. Оптимальное содержание углеродных армирующих материалов в углепластике составляет 52-60 % по массе в зависимости от его вида [68,69].

Отличительные особенности углепластиков, которыми они обладают благодаря углеродным волокнам (рис 1.11), - высокая прочность при чрезвычайно высоком модуле упругости и низких плотности и ползучести. Кроме того, у них очень высокая теплостойкость и устойчивость к термическому старению. Они длительно (500-1000 ч) выдерживают механические напряжения при одновременном воздействии температур до 200 °С. Эти материалы обладают в 2-3 раза более высокой усталостной прочностью, чем стеклопластики.

Углепластиковые композиты имеют самый широкий спектр армирования: хаотично армированные, ориентированные в двух направлениях и

многонаправленные. Многонаправленные образования относят к пространственно армированным структурам (ПАС), а составляющие их элементы – элементами пространственно армирующих структур (ЭПАС). Количество направлений армирования обозначают 3Д, 4Д, 5Д и т.д. Кроме линейных, существуют криволинейные схемы армирования (аксиально-радиально-окружная, аксиально-спиральная и др.) [70].

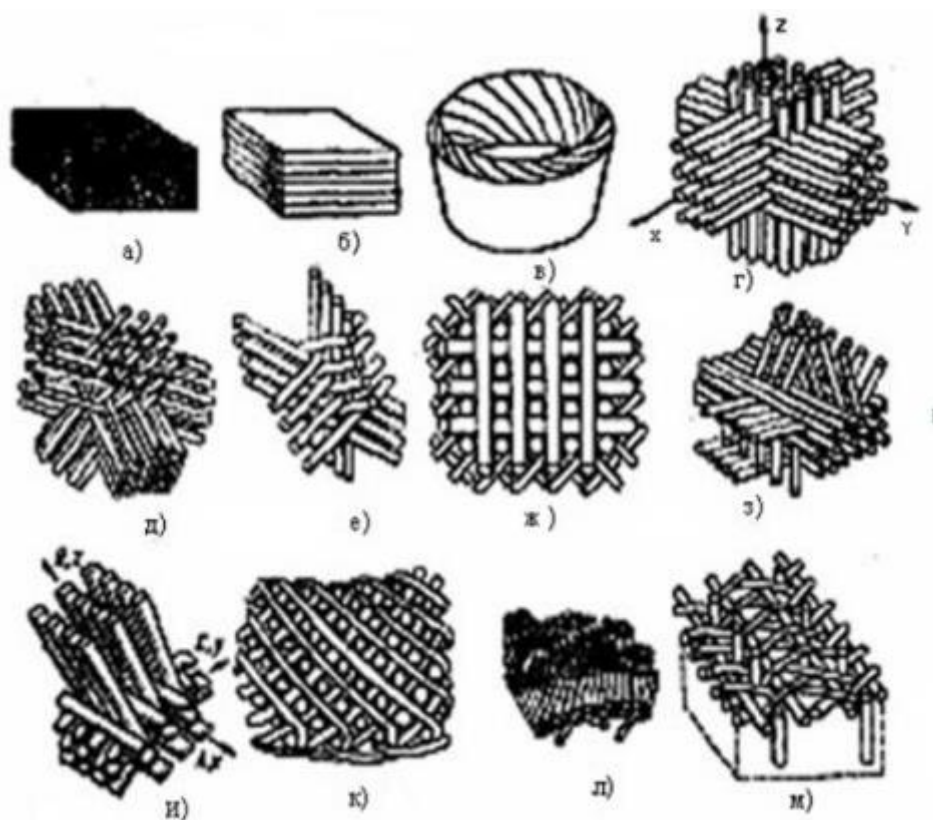


Рисунок 1.11 – Принципиальные схемы расположения волокон в УУКМ (Углерод - углеродные композиционные материалы): а) - хаотичная; б) - слоистая; в) - розеточная; г) - ортогональная 3Д; д) - Д; е) - 4 Д-Л; ж) - 5Д-Л; з) - 5Д; и) - аксиально-радиально-окружная; к) - аксиально-спиральная; л) - радиально-спиральная; м) - аксиально-радиально-спиральная.

Характерной особенностью углепластиков является высокая анизотропия всех механических и электрофизических свойств, которая в 2-3 раза выше анизотропии свойств стеклопластиков (таблица 1.3), что необходимо учитывать при проектировании структуры углепластиков и изделий из них.

Другим принципиальным недостатком углепластиков является меньшая, по сравнению с другими армированными пластиками, удельная ударная вязкость,



недостаточная трещиностойкость и более высокая чувствительность к концентрации напряжения.

Таблица 1.3 – Анизотропия углепластиков.

Свойство	Направление нагрузки	Значение свойства
Предел прочности при растяжении, МПа	Вдоль волокон	1500
	Поперек волокон	32
Предел прочности при сжатию, МПа	Вдоль волокон	1200
	Поперек волокон	140
Модуль упругости при растяжении, ГПа	Вдоль волокон	140
	Поперек волокон	9

Наибольшее применение в медицине нашли углепластики. Эти материалы используются для изготовления ортезов – туторов голеностопного сустава. Данные изделия функционируют в условиях умеренных механических нагрузок и должны обеспечивать контролируруемую подвижность сустава. Преимуществом углепластика в данном случае является низкий вес конструкции по сравнению с металлическими аналогами и достаточно высокая прочность в сравнении с традиционными термопластичными материалами (полиэтиленом, полипропиленом).

Не оказалось успешным применение углепластиков для изготовления эндопротезов тазобедренного сустава вследствие низкой усталостной долговечности.

### *1.3.2 Армирование сплавами с памятью формы полимерных и полимерных композиционных материалов*

Теперь стоит отдельно рассмотреть две группы ФКМ на основе полимеров. Первая состоит из полимерных матриц, армированных сплавами с ЭЗФ. Вторая – это полимерные композиционные материалы (слоистые материалы или ламинаты с волокнами полимеров), армированные сплавами с ЭЗФ. В зарубежной литературе последний случай иногда называют гибридными композитами с памятью формы (SMAHCs). Для ясности, название «PM-SMA» используется для обозначения

полимерных материалов, усиленных сплавами с памятью формы, тогда как «РС-SMA» обозначает случай полимерных матричных композитов, усиленных сплавами с памятью формы. Эти два класса будут в совокупности называться «на основе полимеров». Использование термина «гибридные композиты» должно быть ограничено более общим случаем системы материалов, состоящей из двух или более различных композитов. Такие композиты были исследованы для целого ряда применений, таких как актуаторы, с повышенной стойкостью к повреждениям.

Результаты работ [71] показывают возможность придания функциональному композиционному материалу на основе реактопластов, стекло- и углепластиков сверхупругости при введении элементов из никелида титана, о чем свидетельствует появление гистерезиса на кривой напряжение-деформация при испытаниях таких материалов. Кроме этого, наличие такого гистерезиса расценивается и как предпосылка повышения демпфирующей способности материала, его трещиностойкости вследствие затруднения распространения образовавшихся трещин. Однако не всегда экспериментальные данные это подтверждают. Так, результаты работ Raghavan [72-74] свидетельствуют о повышении вязкости разрушения термореактивной смолы, в то время как другие авторы указывают даже на ухудшение трещиностойкости и прочностных характеристик при введении волокон из никелида титана. При этом, результаты всех авторов показывают, что разрушения композиционного материала по границе раздела АЭ из никелида титана/матрица доминируют. Авторы, обнаружившие снижение прочностных свойств композиционного материала при введении никелида титана, также выявили множественные поры на границе раздела матрица/АЭ, которые способствовали появлению трещин.

Поэтому можно предположить, что технология получения образцов и изделий из функционального композиционного материала с армирующими элементами из никелида титана будет иметь большое значение. Для производства таких материалов необходимо будет выбрать методы изготовления, обеспечивающие минимальное количество дефектов на границе раздела полимерная матрица/армирующие элементы.

Эффективность работы композитов, армированных никелидом титана, особенно композитов с полимерными матрицами, долгое время рассматривались

лишь для применения в качестве исполнительных механизмов, и поэтому были описаны их свойства возврата формы при различных условиях нагружения.

Наибольшее внимание уделено изучению характеристик ЭЗФ в ФКМ, армированных никелидом титана [75, 76]. Когда матрица имеет большую жесткость и способна выдерживать меньшие деформации, чем способен восстанавливать никелид при нагреве, правильнее армировать матрицу сверхупругими проволоками. Анализ результатов показывает, что варьирование объемной доли элементов из никелида титана, их формы и взаимного расположения позволяет реализовать эффект запоминания формы в термопластах и эластомерах [75], также ЭЗФ изучался и в терморезактивных смолах, стеклопластах и углепластах, однако восстановление формы армирующего элемента приводит к разрушению матрицы, вследствие чего данное направление нельзя назвать перспективным (рис 1.12) [76]. В работе [76] была изучена способность проявлять ЭЗФ у плоских композиционных образцов различной длины с матрицей из эпоксидного стекла, армированного проволоками из никелида титана диаметром 0,5 мм, которым в процессе термической обработки придали изогнутую форму (наведенная деформация составила примерно 5,5%) и для изготовления ФКМ их выпрямляли. Объемная доля армирования составила 4,1%. Образцы были консольно закреплены в захвате испытательной машины. Нагрев осуществляли с помощью пропускаемого электрического тока, силу которого варьировали от 0,5 до 2А. Увеличение силы тока уменьшало время срабатывания композита и приводило к тому, что образец быстрее стремился восстановить изогнутую форму. Авторами было показано, что АЭ из никелида титана способны изгибать свободный конец балки ФКМ при единичном цикле нагрев-охлаждение, однако малоцикловые испытания (до 20 циклов) приводили к преждевременному разрушению образцов, что связано с большой жесткостью матрицы.

Поиск компромисса между жесткостью и степенью деформации, достижимой в композитном материале, с АЭ, проявляющими ЭЗФ, является важной темой многих исследований, посвященных ФКМ. Анализ литературных источников, позволяет сделать вывод о том, что слишком жесткий полимерный материал может ограничить общую величину деформации, тогда как материал,

который слишком податлив, может выдерживать только минимальную механическую нагрузку.

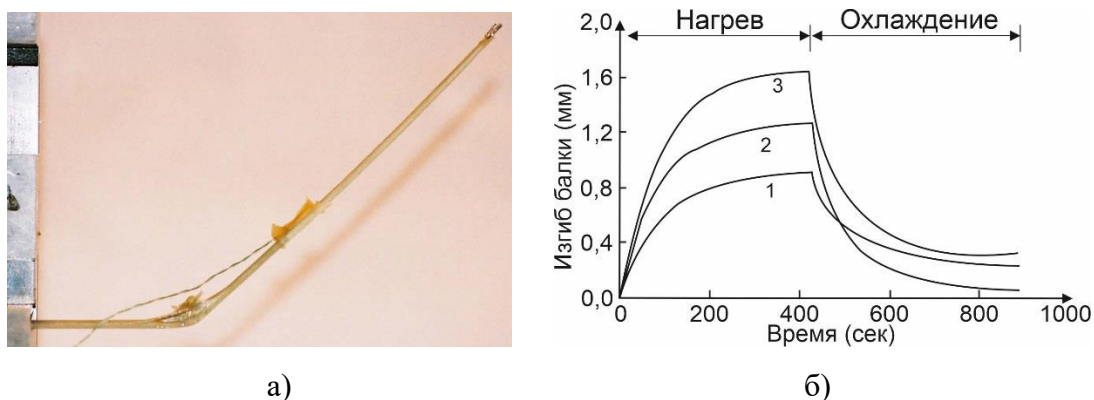


Рисунок 1.12 – Разрушение эпоксидной матрицы при восстановлении формы никелида титана(а) и график изменения прогиба свободного конца балки в зависимости от ее длины (б) (Длина образца (1 – 130 мм, 2 – 180 мм, 3 – 250 мм) [76].

КМ с ЭЗФ часто испытывают на изгиб. Существует несколько международных стандартов [77-79] для изучения полимерных композитов, которые действуют на территории РФ в виде ГОСТ [80-82]. Но они не подходят при изучении композиционных материалов с ЭЗФ по причине того, что не учитывают сверхупругих свойств, которые может придавать материалу армирование, однако из этих методик можно подчерпнуть общие методы испытаний и расчета ряда свойств композиционных материалов. Результаты испытаний ламинированных слоистых композитов показывают [83], что поведение образцов при изгибе сильно зависит от объемной доли сплава никелида титана в сверхупругом состоянии и архитектуры армирования. Так малое количество проволок в жесткой матрице вроде органического стекла приводит к более высоким значениям предела прочности (рис. 1.14 и табл. 1.5), но при увеличении объемной доли проволока оказывает негативный эффект на поведение композиционного материала из-за ухудшения границы раздела в материале, что приводит к растрескиванию материала [84]. Поэтому при проектировании ФКМ, армированных никелидом титана необходимы четкие критерии выбора объемной доли и архитектуры армирования композита.

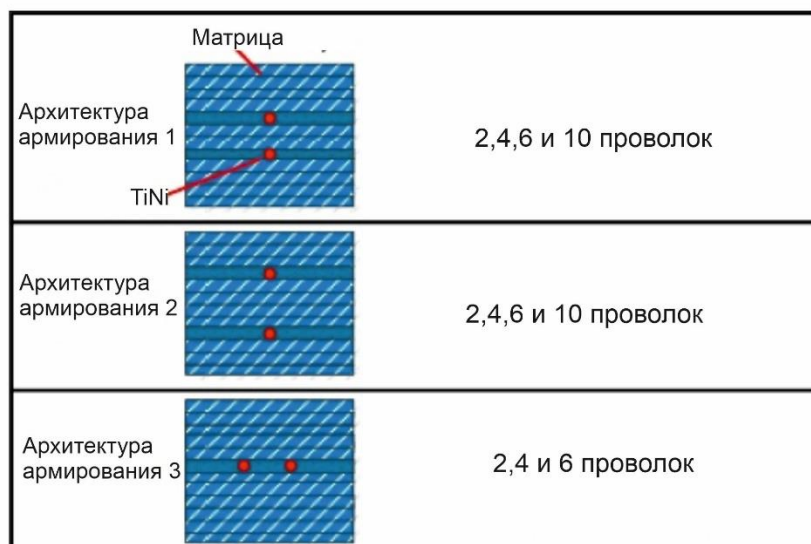


Рис 1.15 Виды архитектуры армирования слоистого композита [83].

Таблица 1.5 – Эффективный модуль упругости ФКМ с различной архитектурой армирования ( $E_{эф}$ , ГПа) [89]

Тип Архитектуры армирования	Количество АЭ				
	0	2	4	6	10
1	22,7	23,81	23,91	22,42	22,11
2		23,61	23,73	22,38	21,66
3		22,74	23,74	22,21	-

Так же было изучено механическое поведение при испытаниях на трехточечный изгиб композиционных материалов с полиуретановой матрицей, армированной проволоками из сплава на основе никелида титана. Важно отметить, что в данном случае и матрица, и АЭ проявляли ЭЗФ. Температура конца обратного мартенситного превращения ( $A_k$ ) в проволоке была равна 52 °С, а температура стеклования матрицы -54 °С, такие температуры были выбраны для того, что матрица, и АЭ могли проявлять ЭЗФ при нагреве после испытаний. Испытания проводили по методике трехточечного изгиба. Было показано, что при испытаниях при нормальной температуре уже при малых прогибах появляется остаточная деформация, однако после испытаний при нагреве ФКМ восстанавливает практически всю остаточную деформацию (порядка 98%), которую определяли через радиус кривизны образца (рис 1.15 и рис 1.16) [85].

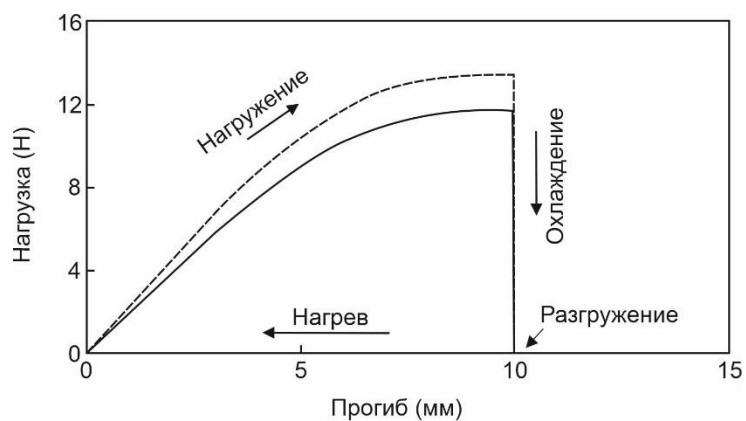


Рисунок 1.13 - Зависимость нагрузки от прогиба (а) и температуры (б) при испытаниях на изгиб [85].

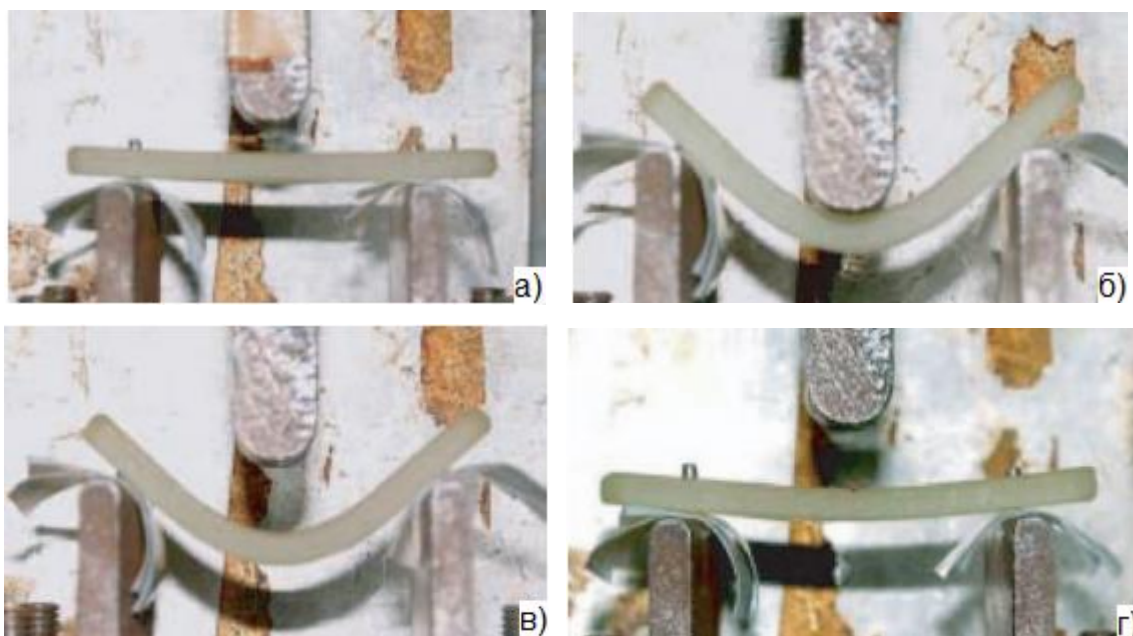


Рисунок 1.14 – функциональный композиционный материал «полиуретан – никелид титана» с ЭЗФ а) в исходном состоянии до испытаний; б) в деформированном состоянии при максимальной наведенной деформации; в) после снятия нагрузки; г) после нагрева [85].

На работоспособность ФКМ влияет межфазовая (адгезионная) прочность на границе раздела матрица /АЭ, поэтому настоящее время адгезионная прочность на границе раздела матрица/ АЭ достаточно хорошо изучена для ФКМ с матрицей из эластомеров. Адгезионная прочность на границе раздела матрица/АЭ зависит от предела прочности матрицы и может варьироваться в широком интервале в зависимости от типа матрицы и шероховатости поверхности АЭ. Испытания на

адгезионную прочность проходят путем вырыва проволоки никелида титана из матрицы. На рисунке 1.13 изображены различные типы образцов на основе силиконовой резины для вырыва проволоки [86-88]. Оптимизация технологии производства функциональных композиционных материалов на основе матриц из термопластов и эластомеров в определенной степени позволяют улучшить адгезионную прочность между матрицей и волокном. С целью увеличения адгезионной прочности применяются поверхностная обработка никелида титана: пескоструйная, травление, введение специальных промежуточных слоев между матрицей и никелидом титана, снижение остаточных напряжений на границе раздела, а также отработка температурных режимов формования для предотвращения срабатывания элементов из никелида на технологическом этапе. В таблице представлены данные [89], показывающие влияние обработки поверхности на адгезионную прочность АЭ из никелида титана в силиконовой матрице. Другие исследователи проводили схожие исследования, где так же изучалась адгезионная прочность на шлифованной поверхности и поверхности после травления. Так адгезионная прочность после шлифовки составляет примерно 0,25 МПа, а после травления – 0,32 МПа, что ниже значений, представленных таблице. Однако в обоих случаях авторы не приводят точное значение шероховатости поверхности после обработки, поэтому сравнивать результаты напрямую некорректно [90]. Таким образом, можно сделать вывод, что адгезионная прочность в ФКМ с силиконовой матрицей довольно хорошо изучена и известны общие принципы ее улучшения, поэтому в экспериментальной части диссертационной этот вопрос не изучался.

При этом проблему низкой адгезионной прочности между никелидом титана и терморезактивными смолами при реализации ЭЗФ пока преодолеть не удастся, вероятно, вследствие сильно различающихся механических характеристик этих материалов [91].

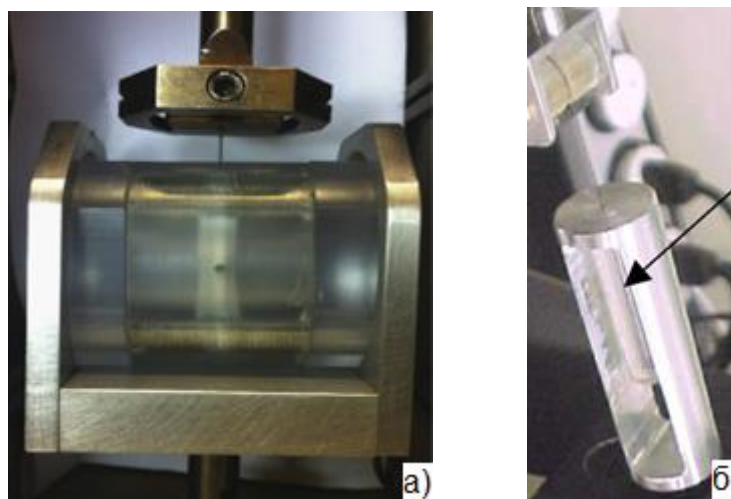


Рисунок 1.14 – Примеры образцов для испытаний на вырыв из силикона.

Таблица 1.4 – Адгезионная прочность для различных полимерных матриц [89]

КМ	Шероховатость поверхности волокна $R_a$ , мкм					
	0,16 (шлифовка)		0,11 (шлифовка + электрополировка)		0,80 (шлифовка + электрополировка + травление)	
	$\tau$ , МПа	$\varepsilon$ , %	$\tau$ , МПа	$\varepsilon$ , %	$\tau$ , МПа	$\varepsilon$ , %
Силиконовая резина–ТН1	0,488	33,4	0,754	42,7	0,649	35,4

### 1.3.3 Основные области применения функциональных композиционных материалов с эффектом памяти формы и сверхупругостью

Армирование полимерных матриц наполнителями, проявляющими ЭЗФ или сверхупругость, позволило создать функциональные композиционные материалы с целым рядом преимуществ, среди которых повышенные упругие свойства, высокая демпфирующая способность и другие свойства, однако в настоящее время такие ФКМ пока еще не нашли широкого применения в промышленности, однако ведется разработка ФКМ, армированных никелидом титана, ведется для их внедрения в авиационной промышленности, строительстве, медицинских изделиях, а также для создания роботизированных устройств.



Как уже было отмечено выше, армирование никелидом титана способно повышать демпфирующие свойства материала, что позволило создать углепластиковые лопасти, способные выдерживать высокие температуры с повышенными деформационными свойствами (рис 1.17) [92]. Углепластиковые лопасти армировали никелидом титана в двух структурных состояниях и было показано, что никелид титана в мартенситном состоянии улучшает демпфирование на 130–300 % за счет увеличения веса на 8–17 %. Сверхупругая проволока увеличивает демпфирование на 30% за счет увеличения веса на 13%.



Рисунок 1.17 – Углепластиковые лопасти, армированных никелидом титана [92].

Это происходит за счет эффектов, возникающих при мартенситном превращении, что позволяет управлять демпфированием изделий. В ряде работ было показано, что внедрение проволоки никелида титана позволяет улучшить демпфирующие способности изделий из карбона, что в свою очередь повышает и ударные свойства [93]. Целью введения никелида титана в термореактивные смолы, стеклопластики и углепластики является повышение их трещиностойкости и как следствие, долговечности [10], устойчивости к ударным разрушениям [94] и минимизации деформации ползучести [95].

В ряде работ, посвященных углеродным композитам, армированных сверхупругими проволоками никелида титана изучались ударные свойства

материала [96, 97]. Было показано, что никелид титана по сравнению с армированием стальной проволокой способен повышать ударную вязкость композита.

Недавно были разработаны самовосстанавливающиеся материалы, в которых используются заживляющие агенты и катализаторы для ремонта трещин, образовавшихся в эпоксидной матрице. Включение проволоки с ЭЗФ, поперечной направлению трещины, способно улучшить характеристики заживления за счет использования ЭЗФ для приложения сил сжатия к поверхности трещины, что улучшает качество ремонта изделия [98]. В другом исследовании было проведено изучение усталостного поведения подобного композита, армированного никелидом титана. Было показано, что образцы ФКМ способны восстанавливать материал после разрушения, а усталостная долговечность материала за счет никелида титана полностью восстанавливается, что позволяет увеличить срок службы изделия в два раза [99]. В частности, в аэрокосмической области были разработаны адаптивные шевроны реактивных двигателей [100], винты с переменным закручиванием для БПЛА [101]. Кроме того, были созданы композиты способные принимать различные формы, с помощью изменений температуры, в которых в качестве АЭ использовались полуфабрикаты (листы, проволоки, волокна и т.д.) из сплавов на основе TiNi, обладающие ЭЗФ [102].

Кроме того, сейчас активно развиваются роботы с композитами с памятью формы [103]. Подобные роботы обладают рядом преимуществ по сравнению со своими традиционными аналогами, поскольку они могут адаптивно и безопасно взаимодействовать со своей средой и с людьми, не требуя сложных и дорогостоящих систем управления, для которых могут потребоваться датчики или большая вычислительная мощность. Эти конструкции бесшумны, имеют высокую удельную мощность, а для работы достаточно только наличие электродвигателя для реализации ЭЗФ. Существует множество конструкций, но их конструктивные недостатки серьезно ограничивают их потенциал для реальных применений. На рисунке 1.18 изображен роботизированный механизм, где в качестве захвата используется композиционный материал «силиконовая резина - никелид титана». Нагрев захвата осуществляется путем пропускания электрического тока [104].

В последние годы ведутся разработки так называемых биомеметических роботов, содержащих в своей конструкции композиционные материалы с полимерной матрицей, армированной никелидом титана [105]. В них исполнительные элементы с памятью формы выполняют роль движетелей, принцип работы которых основан на копировании движения живых организмов. Например, были предложены водно-двигательные устройства (рис 1.19), имитирующие движения медуз и черепах.

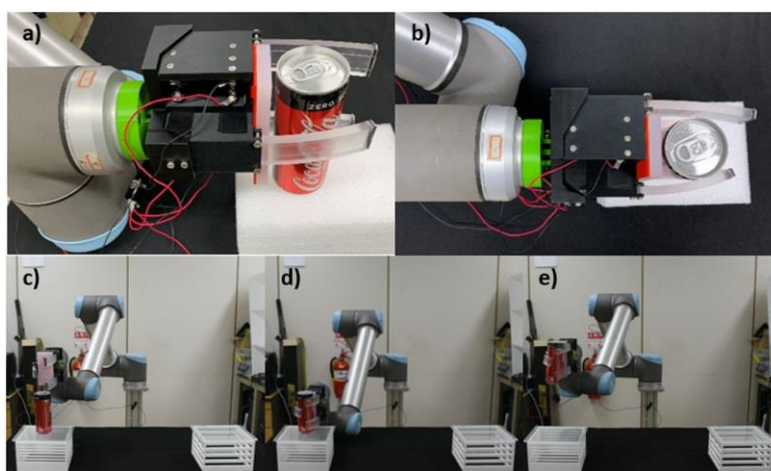


Рисунок 1.18 – Пример роботизированного захвата на основе композиционного материала с ЭЗФ [104].

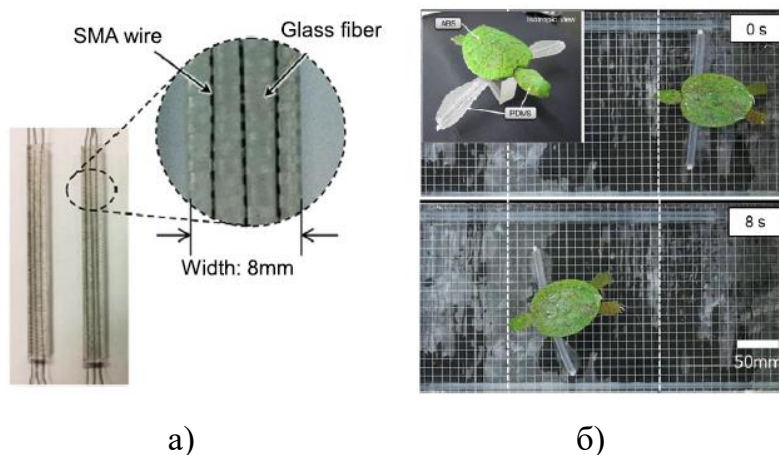


Рисунок 1.19 – Фотографии, демонстрирующие примеры устройств с никелидом титана и композитной матрицей (а) [106]. б) – робот-черепаха, созданный с использованием КМ в качестве исполнительных механизмов для движения [107].

Разрабатываются композиционные материалы, в которых в качестве матрицы используются полимеры, обладающие эффектом памяти формы. ЭЗФ в полимерных материалах может быть реализован тремя способами. Первый способ предполагает формирование образца из расплава, при необходимости в материал можно внедрить специальные агенты для формирования дополнительных поперечных связей. После этого образец деформируют выше температуры стеклования ( $T_c$ ) или температуры текучести ( $T_t$ ), затем охлаждают ниже этих температур, чтобы сохранить деформированное состояние. Восстановление формы достигается путем нагрева образца выше  $T_c$  или до  $T_t$ . Кроме того, обратимое изменение формы можно реализовать фото- или электрохимически. Известно, что некоторые молекулы преобразуются при фотооблучении в другие изомеры, которые возвращаются в исходное состояние либо термически, либо фотохимически. Третий способ включает в себя изменение формы, вызванное химическими реакциями. Наиболее широко изученными являются полиэлектролиты, которые диссоциируют на ионы при изменении pH. Когда эти полимеры соединены друг с другом с помощью сшивающих агентов, полимерные сети образуют гель или пленку, которая меняет форму при добавлении кислоты или щелочи в воду [108]. Объединяя подобные полимеры с помощью армирования со сплавами с эффектом памяти формы можно создавать композиционные материалы, проявляющие ЭЗФ, как при высоких, так и при низких температурах [109].

#### *1.3.4 Моделирование композитов с памятью формы*

Подходы применяемые для моделирования поведения ФКМ можно разделить на две категории: микромеханические и феноменологические. Оба этих подхода были исследованы в прошлые десятилетия и подробно рассмотрены в работе [110-112].

Моделирование композитов направлено на то, чтобы спрогнозировать протекание структурного превращения в сплаве с ЭЗФ с учетом неоднородности структуры композита на мезо- и макроуровне. Различные элементы структуры композита на макро-, мезо- и микромасштабах схематично представлены на рис. 1.20.

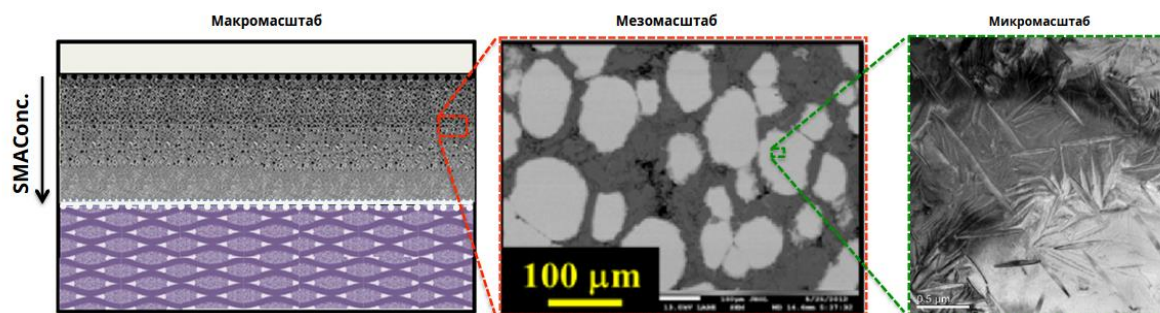


Рисунок 1.20 – Структурные масштабы при моделировании ФКМ «полимерная матрица – никелид титана» [7].

При моделировании свойств механического поведения композиционных материалов прежде всего, необходимо спрогнозировать поведение АЭ, обладающих ЭЗФ. Большинство попыток рассчитать поведение сплавов с ЭЗФ осуществляют на математических моделях, связанных с кинематикой мартенситного фазового превращения в монокристалле [113]. В других работах используется метод поликристаллического моделирования, который заключается в микромеханическом усреднении термомеханического поведения зерен в поликристалле [114; 115]. Микромеханический подход в силу своей сложности не подходит для анализа композитов большого объема или сильно развитой неоднородностью структуры структур, поэтому чаще используют метод феноменологического моделирования поликристаллических материалов с ЭЗФ, основанного на классической теории пластичности материалов. Такой подход использует аддитивное разложение приращения бесконечно малых деформаций с влиянием упругой, термической и неупругой деформации. Эти положения легли в основу для ряда моделей, которые используются при моделировании композиционных материалов, армированных никелидом титана. С этой целью были разработаны модели, учитывающие переориентацию двойников мартенсита и появление механического гистерезиса [116, 117].

Методы микромеханики, используемые в литературе по композитам, армированных никелидом титана, делятся на две категории: *методы самосогласованного поля* и *методы универсального поля*. При использовании метода самосогласованного поля используют метод Эшлби для того, чтобы

рассчитать влияние неоднородностей в материале [118, 119], в случае метода универсального поля используют метод конечных элементов [120].

Современные методы расчета поведения ФКМ часто показывают хорошую сходимость с экспериментальными результатами. Эти модели хорошо изучены и применяются для проектирования ФКМ и построения теоретических кривых деформации. Чтобы оптимально спроектировать структуру и свойства ФКМ с ЭЗФ, важно построить точную модель, описывающую взаимосвязь между микроструктурой и механическим поведением его компонентов [121]. Для расчета, представленного на рисунке 1.21, использовалось две методики. Сплошная кривая (2) – это методика расчета, в которой учитываются структурные превращения в никелиде титана в процессе деформации (3-х фазная модель). Данный метод основывается на методике Эшлби и позволяет рассчитать ФКМ как трехфазный материал (матрица, мартенситная фаза никелида титана, аустенитная фаза никелида титана). Пунктирная линия (3) – это методика, в которой используется двухфазное моделирование, при котором предполагается, что механические свойства мартенсита и аустенита одинаковы.

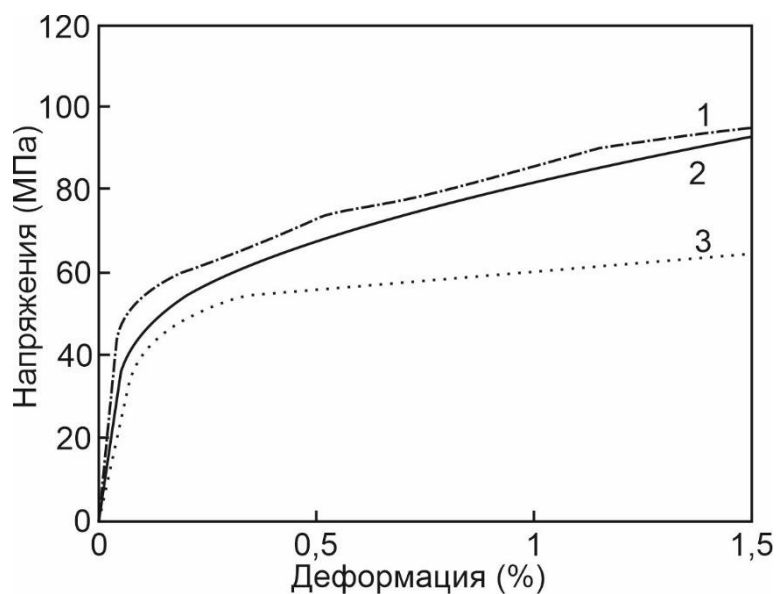


Рисунок 1.21 – Моделирование механического поведения ФКМ «эластомер – никелид титана» с помощью различных методик: 1 – экспериментальная кривая; 2 – моделирование по 3-х фазной модели; 3 – моделирование по 2-х фазной модели [121].

Главной проблемой моделирования ФКМ на микроуровне являются поры и несплошности в матрице композита по границе раздела фаз. Эти дефекты строения ФКМ часто невозможно предсказать на этапе создания композита, однако они могут принести ошибки в расчет поведения ФКМ. На данный момент, создаются модели, в которых пытаются учесть наличие пор, однако их применение сильно ограничено из-за сложности такого расчета [122].

Важно отметить, что для создания математической модели ФКМ требуется провести всестороннее изучение материала как матрицы, так и никелида титана: структурное, механическое, исследования с помощью дифференциальной сканирующей калориметрии и др.

#### **1.4 Заключение по литературному обзору и постановка задач исследования**

В главе рассмотрены современные технические и материаловедческие решения по созданию металл-полимерных ФКМ. Установлено, что большинство научных работ в этой области, в основном, посвящено: 1) изучению адгезионной прочности на межфазной границе полимерная матрица / никелид титана; 2) методам математического моделирования механического поведения ФКМ, основанных на принципах физической микро- и мезомеханики материалов с неоднородной структурой, а также уравнений термодинамики мартенситных превращений в сплавах; 3) определению характеристик ЭЗФ при испытаниях с малым количеством циклов деформации или нагрева (как правило, не более 100 циклов); 4) разработке опытных образцов роботизированных исполнительных устройств, включающих в своей конструкции композиты с полимерной матрицей, армированной элементами с ЭЗФ; 5) разработке композитов, в которых армирующие элементы с ЭЗФ играют роль амортизаторов, повышающих демпфирующую способность материала.

Показано, что благодаря армирующим элементам (АЭ) из никелида титана можно однократно реализовать ЭЗФ в термопластах и эластомерах. При определенных условиях этого можно достичь и в термореактивных смолах и стеклопластах. Однако, при многократной реализации ЭЭФ в них происходит разрушение композита по границе раздела матрица / никелид титана.

Установлено, что эффективность работы композитов «полимер - никелида титана», во многом зависит от жесткости матрицы. Слишком «жесткий» полимерный материал ограничивает общую величину деформации в композите, тогда как слишком «податливый» не может выдержать высокую эксплуатационную механическую нагрузку. Не менее важен и выбор типа АЭ, который заключается в обеспечении необходимых температурных, деформационных и силовых свойств ЭЗФ (однократного и обратимого ЭЗФ, сверхупругости) путем управления химическим составом и структурой сплава.

Однако единых подходов к выбору методов проектирования, изготовления и испытаний металл-полимерных ФКМ с требуемым уровнем характеристик работоспособности в настоящее время еще не выработано. На основе проведенного



анализа литературных источников поставлена цель работы и сформулированы конкретные задачи исследований.

**Целью данной работы** является установление закономерностей влияния архитектуры армирования и свойств компонентов на термомеханическое поведение композиционных материалов с полимерной матрицей, армированной никелидом титана, и разработка на этой основе рекомендаций по изготовлению функциональных композиционных конструкций с заданным уровнем характеристик работоспособности.

Для достижения поставленной цели необходимо было решить **задачи**:

1) установить закономерности влияния химического состава и структурного состояния армирующих элементов из сплавов на основе никелида титана на температурные и деформационно-силовые характеристики ЭЗФ функциональных композиционных материалов «силиконовая резина – никелид титана»;

2) разработать методы прогнозирования механического поведения и деформационных характеристик ЭЗФ функциональных композиционных материалов «силиконовая резина – никелид титана»;

3) исследовать закономерности влияния объёмной доли армирующих элементов и строения матрицы на характеристики упругого и сверхупругого поведения гибридного функционального композиционного материала «углепластик – никелид титана»;

4) разработать принципы проектирования функциональных композиционных материалов «силиконовая резина – никелид титана», проявляющий односторонний и обратимый ЭЗФ;

5) сформулировать научно-обоснованные методы проектирования и применения композиционных материалов с полимерной матрицей, армированной никелидом титана, в качестве материала для протезно-ортопедических изделий с повышенными функциональными характеристиками.

## Глава 2. Объекты и методы исследования

### 2.1 Объекты исследования

В работе было изучено термомеханическое поведение ФКМ с двумя типами матриц, армированных проволоками сплава на основе никелида титана. В качестве материала матрицы ФКМ использовали углепластик и силиконовую резину. Образцы композиционных материалов представлены на рисунке 2.1.

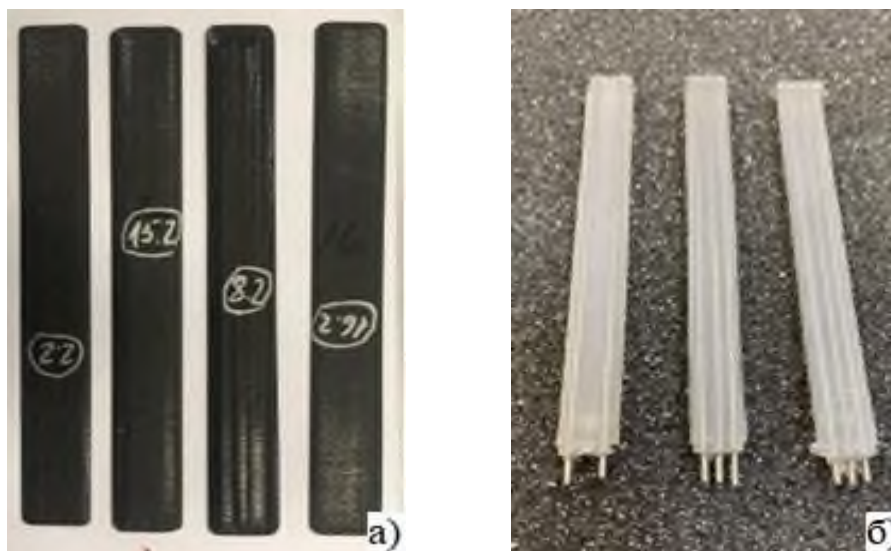


Рисунок 2.1 – Внешний вид образцов ФКМ «полимер-никелид титана» с углепластиковой (а), и силиконовой (б) матрицами.

В качестве армирующих элементов (АЭ) при изготовлении образцов ФКМ использовали проволоку ( $\varnothing$  1,0 ÷ 2,5 мм), полученную по промышленной технологии из 3-х различных сплавов на основе никелида титана (табл. 2.1).

Таблица 2.1 – Химический состав проволоки из сплавов на основе никелида титана.

Сплав	ø, мм	Содержание элементов								
		Ti	Ni	Si	Fe	Co	C	N	O	H
1	1	43,4	56,0	<0,009	<0,01	<0,01	0,034	<0,005	0,012	0,014
	2,5									
2	1,3	45,3	54,7	<0,008	<0,01	<0,01	0,023	<0,005	0,07	0,017
3	1,8	42,9	56,5	<0,15	<0,11	<0,01	0,047	<0,05	0,13	0,013

Образцы проволоки необходимой длины вырезали из бухты. В исходном состоянии (после волочения) проволока имела сильно деформированную структуру с высокой концентрацией дефектов кристаллического строения и проявляла СУ в широком интервале температур вблизи комнатной температуры. Часть проволочных заготовок подвергали рекристаллизационному отжигу при 700 °С (1 час) и старению при 500 °С, для того чтобы сформировать в сплаве структуру, благоприятную для реализации ЭЗФ, при котором восстановление формы при нагреве происходит в интервале от 35 до 60 °С. Исключение составляли заготовки из сплава 2, который из-за низкого содержания никеля не чувствителен к старению и имеет нужные характеристики ЭЗФ уже после отжига при 700 °С.

Заготовки проволоки в исходном структурном состоянии или после термической обработки, если она применялась, подвергали шлифовке галтованием для удаления загрязненных и оксидных поверхностных слоев, а также электрополировке в растворе следующего состава: 20% хлорной кислоты ( $\text{HClO}_4$ , плотность 1,6 г/см<sup>3</sup>), 80% уксусной кислоты ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ , плотность 1г/см<sup>3</sup>). Шероховатость поверхности после электрополировки составила  $R_a$ , 0,02÷0,04 мкм.

Образцы ФКМ с углепластиковой матрицей изготавливали в виде пластин размером (1÷3,5)×25×200 мм, состоящих из нескольких внутренних слоев направленного угольного волокна и двух внешних слоев из угольного препрега – плетеной углеткани (рис 2.2).

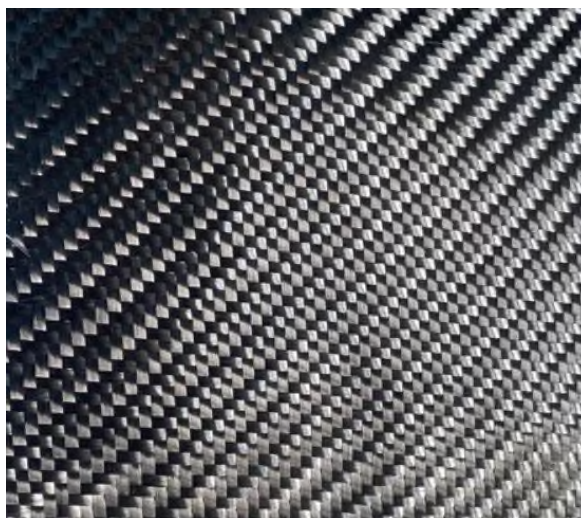


Рисунок 2.2 – Внешний вид угольного препрега.

Объемную долю армирующего наполнителя ( $V_a$ ) варьировали от 10 до 40 %. Объемную долю  $V_a$  определяли как отношение объема армирующих элементов к объему образца ФКМ. Количество слоев направленного угольного волокна изменяли от 2 до 7 (то есть общее количество слоев матрицы композита и варьировали от 4 до 9. Проволоку из никелида титана ( $\varnothing 1,0$  и  $2,5$  мм) располагали между средними слоями матрицы композита. При нечетном числе слоев ( $n=9$ ) средний слой углепластика огибал проволоку змейкой (рис. 2.3). В качестве связующего выступала эпоксидная смола, которой промазывали каждый слой углеволокна. Образцы КМ изготавливали на гипсовом позитиве с низкой влажностью (порядка 7 %), покрытом пленкой ПВХ. Заготовки образцов автоклавировали в вакууме при температуре  $140$  °С в течение 2 часов.

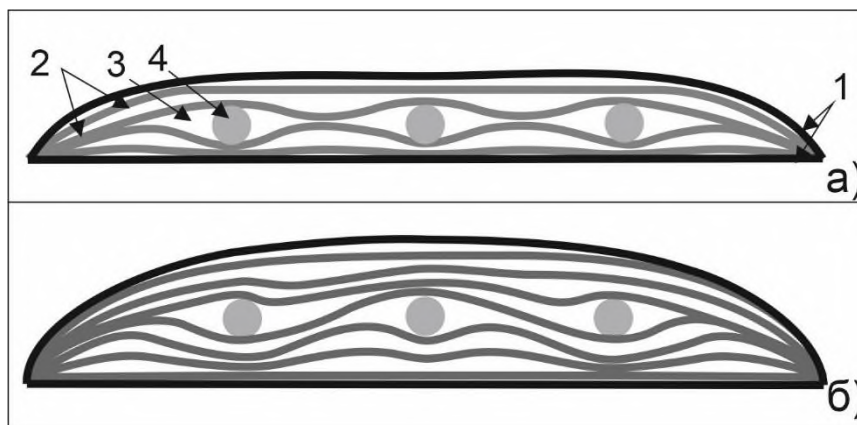


Рисунок 2.3 – Схема укладки армирующих элементов при чётном (а) и нечётном (б) числе слоев углеродных волокон (1 – препрег, 2 – углеволокно, 3 – эпоксидная смола, 4 – АЭ в виде проволок из никелида титана).

Для изготовления образцов ФКМ с матрицей из силиконовой резины проволочные заготовки ( $\varnothing 1,0-1,8$  мм) от двух до трех ( $V_a = 3-25$  %) помещали в пресс-форму размером  $9 \times 5 \times 80$  мм и заливали двухкомпонентным силиконом медицинского назначения «ПентЭласт-750», так, чтобы заготовки размещались в нейтральной плоскости (рис. 2.4). После этого форму вакуумировали для удаления воздуха из полимера и выдерживали сутки для окончания процесса полимеризации.

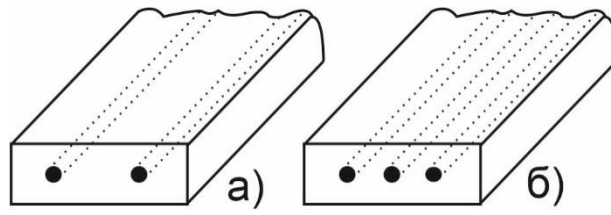


Рисунок 2.4 – Схема армирования в ФКМ «Силиконовая резина – никелид титана»  
с 2 АЭ (а) и 3 АЭ (б).

## 2.2 Методы исследования

### 2.2.1 Структурные исследования сплавов на основе никелида титана

Рентгеноструктурный анализ при нормальной температуре проводили на дифрактометре ДРОН-4.07 в фильтрованном  $K_{\alpha}$  медном излучении. При рентгеноструктурном анализе определяли качественный фазовый состав проволоочных образцов исследуемых сплавов на основе никелида титана в соответствии с методикой [123]. Съемку дифрактограмм осуществляли со скоростью 2 градуса в минуту. Интенсивность сигнала менялась в пределах  $1 \times 10^3 \div 4 \times 10^4$  импульсов в секунду. Значение угла отражения измеряли по центру массы дифракционных максимумов, а интенсивность отражений графическим методом по максимальному значению.

Для проведения рентгеноструктурного анализа проволоочные образцы резали на короткие отрезки длиной около 10 мм, укладывали их рядом в одной плоскости так, чтобы они плотно прилегали друг к другу, и заливали в эпоксидную смолу. После чего полученный «пакет» шлифовали в продольном направлении проволоки. Шлифовку производили до образования гладкой поверхности и затем подвергали химическому травлению на глубину около 0,01 мм в реактиве следующего состава: 1 часть плавиковой кислоты (HF) и 3 части азотной кислоты (HNO<sub>3</sub>).

Исследования микроструктуры проводили на оптическом микроскопе AXIO Observer.A1m (Karl Zeiss Jena, Германия) при увеличениях до 1000 крат. Подготовка образцов для металлографического исследования проволоочных образцов осуществлялась по стандартной методике [124]. Подготовка проволоочных образцов проводили следующим образом. После грубой шлифовки до половины толщины проволоки образцы зажимали в струбцину и подвергали тонкой шлифовке наждачной бумагой различных номеров, а также окончательной электрополировке в растворе следующего состава: 20% хлорной кислоты (HClO<sub>4</sub>, плотность 1,6 г/см<sup>3</sup>), 80% уксусной кислоты (CH<sub>3</sub>COOH, плотность 1г/см<sup>3</sup>). Электрополировку проводили в стеклянном водоохлаждаемом сосуде. Использовали катод из аустенитной нержавеющей стали, напряжение на электродах поддерживали в пределах 35:40 В. Последующее химическое травление для выявления структуры проводили в

стандартном растворе плавиковой и азотной кислот: 5% HF + 35% HNO<sub>3</sub> + 60% дистиллированной воды.

### *2.2.2 Методы измерения характеристик ЭЗФ проволочных образцов и образцов ФКМ «силиконовая резина – никелид титана»*

Исследования характеристик ЭЗФ проводили только для проволочных образцов никелида титана и образцов функциональных композиционных материалов «силиконовая резина – никелид титана». Это связано с тем, что композиционные материалы с углепластиковой матрицей не способны проявлять ЭЗФ из-за высокой жесткости и низкой пластичности матрицы.

Для измерения температурных характеристик ЭЗФ за основу использовали международный стандарт ASTM F2082 / F2082M-16 «Standard Test Method for Determination of Transformation Temperature of Nickel-Titanium Shape Memory Alloys by Bend and Free Recovery». Данный стандарт разработан для определения температур мартенситного превращения  $A_n$  и  $A_k$  в сплавах на основе никелида титана методом изгиба тонких образцов с последующим их нагревом в свободном состоянии. В настоящей работе на основе этой методики определяли температурные характеристики восстановления формы при реализации однократного ЭЗФ проволочными образцами из никелида титана и образцами ФКМ. Следует отметить, что согласно стандарту ASTM F2082 / F2082M-16 температуры обратного мартенситного превращения определяют после деформации изгибом на  $2 \div 2,5\%$ . Известно [38], что температура восстановления формы зависит от величины предварительной деформации, поэтому следует различать температуры мартенситного превращения ( $A_n$  и  $A_k$ ) и температуры восстановления формы ( $A_n^B$  и  $A_k^B$ ), которые в зависимости от структуры сплава и условий испытаний могут сильно отличаться от температур мартенситного превращения. В диссертационной работе деформацию при изгибе проволочных образцов варьировали от 1 до 15 %, а образцов ФКМ – от 2 до 60% с целью построения зависимости температур восстановления формы от предварительной полной деформации.

Образцы исследуемых материалов деформировали изгибом (при температуре деформации ниже температуры начала обратного мартенситного превращения  $A_n$  в

армирующем наполнителе) вокруг стальных шаблонов круглого сечения, диаметры которых обеспечивают заданные степени деформации в образцах ( $\varepsilon_{\text{п}}$ ):

$$\varepsilon_{\text{п}} = h / (h+D) \quad (2.2)$$

где  $h$  – толщина образца,  $D$  – диаметр шаблона (рис. 2.5 а).

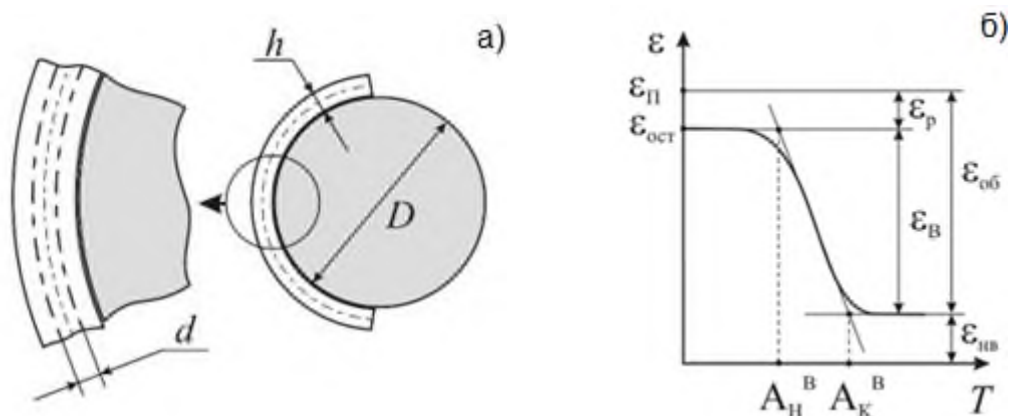


Рисунок 2.5 – Схема определения характеристик ЭЗФ: а – схема деформации образцов толщиной  $h$ , армированных проволокой диаметром  $d$ , вокруг шаблона диаметром  $D$ , обеспечивающим заданную полную деформацию ( $\varepsilon_{\text{п}}$ ) на внешней поверхности образца; б – зависимость изменения деформации образца ( $\varepsilon$ ) от температуры нагрева  $T$  ( $\varepsilon_{\text{ост}}$  – остаточная деформация,  $\varepsilon_{\text{р}}$  – деформация, восстанавливаемая при разгрузке,  $\varepsilon_{\text{в}}$  – деформация, восстанавливаемая при нагреве,  $\varepsilon_{\text{об}}$  – обратимая деформация,  $\varepsilon_{\text{нв}}$  – невосстановленная деформация).

После деформации изгибом вокруг стальных шаблонов круглого сечения образцы в свободном состоянии с помощью жидкостного термостата нагревали со скоростью  $1 \div 2$  °С в минуту с целью определения зависимости изменения деформации образца ( $\varepsilon$ ) от температуры нагрева  $T$  (см. рис. 2.5, б). Для этого использовали приспособление, показанное на рис. 2.5. Сначала деформированный образец помещали на опорные валики, погруженные в ванну термостата с дистиллированной водой. Для достижения наилучших результатов измерения валики располагали на расстоянии, равном от 80 до 95% от диаметра шаблона  $D$ . Температура жидкости в ванне была равной температуре предварительной деформации образца. Для контроля изменения формы на образец опускали шток



линейного преобразователя, как показано на рис. 2.6. При этом вес штока и измерительного устройства уравнивали противовесом.

По полученным температурным зависимостям  $\varepsilon$ -T методом проведения касательных, который описан в стандарте ASTM F2082 / F2082M-16, определяли температуры начала ( $A_H^B$ ) и конца ( $A_K^B$ ) восстановления формы (см. рис. 2.5, б). Затем для исследуемых материалов строили зависимости температур восстановления формы от величины полной деформации.

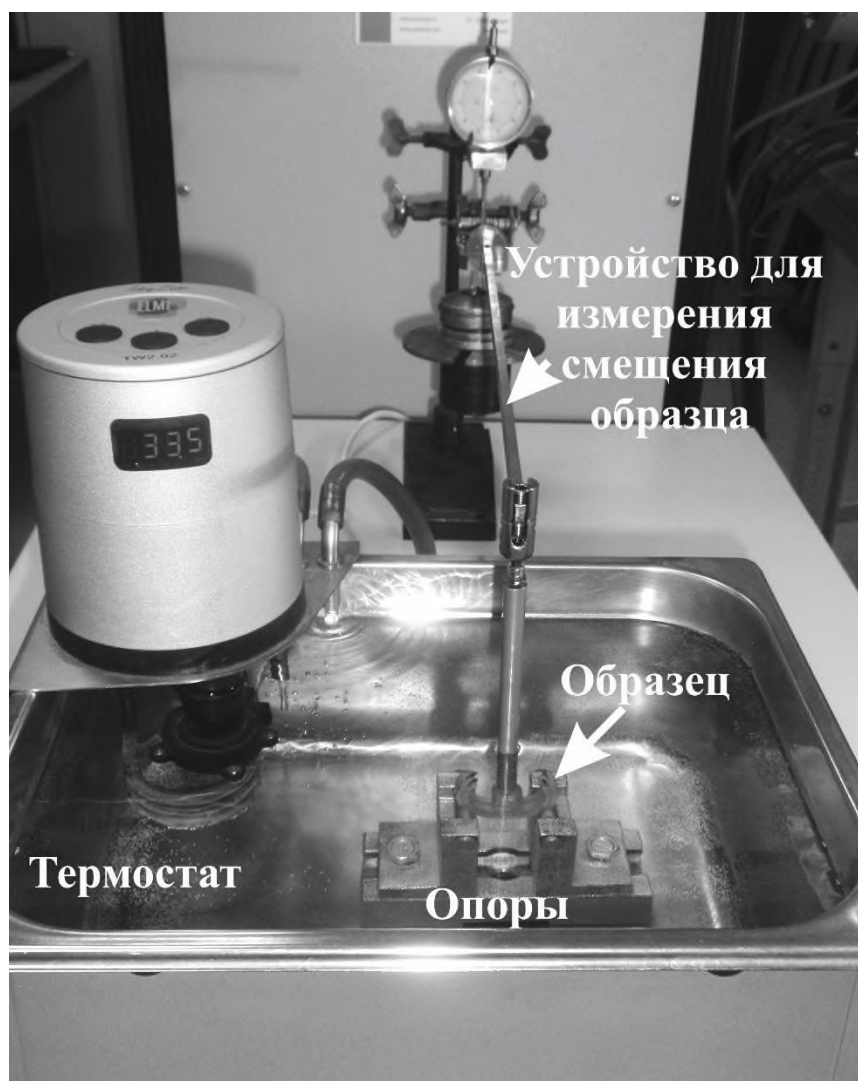


Рисунок 2.6 – Фотография испытательного устройства, используемого для построения температурной зависимости восстановления формы композиционных образцов.

Нагрев образца в жидкостном термостате останавливали после прекращения изменения величины прогиба образца, если таковое изменение наблюдалось.

Оставшуюся после нагрева образца величину деформации приравнивали к невосстановленной деформации (см. рис. 2.5, б).

Если при нагреве наблюдали частичное восстановление формы образца, то невосстановленную деформацию  $\varepsilon_{\text{нв}}$  рассчитывали по формуле:

$$\varepsilon_{\text{нв}} = h / (h + D_{\text{нв}}) \quad (2.3)$$

где  $h$  – толщина образца,  $D_{\text{нв}}$  – диаметр шаблона, описывающий кривизну внутренней поверхности деформированного образца после нагрева.

По результатам испытаний также определяли следующие деформационные характеристики однократного ЭЗФ, зависящие от величины полной деформации ( $\varepsilon_{\text{п}}$ ): деформацию, восстанавливаемую при разгрузке ( $\varepsilon_{\text{р}}$ ), деформацию, восстанавливаемую при нагреве ( $\varepsilon_{\text{в}}$ ), обратимую деформацию ( $\varepsilon_{\text{об}} = \varepsilon_{\text{р}} + \varepsilon_{\text{в}}$ ) и невосстановленную ( $\varepsilon_{\text{нв}}$ ) при нагреве деформацию (см. рис. 2.5, б). При появлении в проволочных образцах невосстановленной деформации, равной 0,2%, определяли величину критической деформации  $\varepsilon_{\text{кр}}^{0,2}$  [125], рассматриваемую как предельно допустимую деформацию при эксплуатации проволоки из сплава на основе никелида титана и обусловленную началом интенсивного развития в нем процессов дислокационного скольжения.

При испытаниях образцов ФКМ «силиконовая резина – никелид титана» аналогичным методом определяли величину критической деформации композиционного материала  $\varepsilon_{\text{кр}}^{\text{фкм}}$ , рассматриваемую как предельно допустимую при эксплуатации материала. Эта характеристика зависит как от величины критической деформации  $\varepsilon_{\text{кр}}^{0,2}_{\text{TiNi}}$  в АЭ, так и от геометрии образца и диаметра проволоки АЭ. Допуск на невосстановленную деформацию при определении величины  $\varepsilon_{\text{кр}}^{\text{фкм}}$  выбирали с учетом геометрических характеристик образцов ФКМ. Подробнее об этом можно прочесть в главе 3.

По экспериментально установленным зависимостям температур восстановления формы от величины предварительной полной деформации ( $\varepsilon_{\text{п}}$ ) определяли температуры  $A_{\text{н}}^{\text{в}}$  и  $A_{\text{к}}^{\text{в}}$ , соответствующие критической деформации  $\varepsilon_{\text{кр}}^{0,2}$  (для проволочных образцов) или  $\varepsilon_{\text{кр}}^{\text{фкм}}$  (для образцов ФКМ).

Для изучения влияния архитектуры армирования на обратимую деформацию ( $\epsilon_{об}$ ) при реализации обратимого ЭЗФ изготавливали образцы ФКМ «силиконовая резина – никелид титана» в виде незамкнутого кольца. Эти образцы различались объемной долей армирующего наполнителя, толщиной матрицы и внешним диаметром. Для реализации обратимого ЭЗФ образцы композиционного материала термоциклировали в интервале температуры от  $-16\text{ }^{\circ}\text{C}$  до  $+60\text{ }^{\circ}\text{C}$  и по изменению кривизны кольцевого образца определяли величину обратимой деформации, проявляемую в материале ФКМ и АЭ. Подробнее о методике изготовления образцов и проведении испытаний можно прочесть в главе 4.

### *2.2.3 Механические испытания на трехточечный изгиб*

Для изучения особенностей механического поведения при комнатной температуре образцы исследуемых материалов подвергали испытаниям на трехточечный изгиб (рис. 2.7) на установке TIRAtest 2300. Радиус закругления краев опор и наконечника (пуансона) испытательного устройства составлял  $(5,0 \pm 0,2)$  мм. Шероховатость поверхности опор и пуансона была не более  $R_a = 0,63$  мкм по ГОСТ 2789 «Шероховатость поверхности. Параметры и характеристики». Пуансон и опоры были изготовлены из закаленной стали с твердостью не менее 40 HRC.

В работе проводили циклическое нагружение и разгружение с постепенным увеличением прогиба на 1-2 мм при каждом цикле. Испытания завершали при достижении величины прогиба, при котором наблюдалось снижение максимальной нагрузки в цикле из-за проскальзывания образцов между опорами или из-за развития процессов разрушения. По результатам испытаний строили диаграммы деформации изгибом.

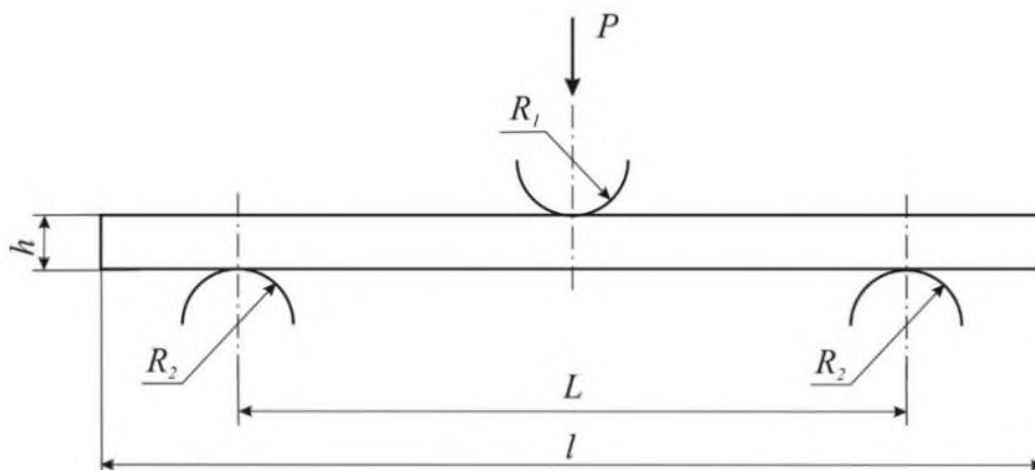


Рисунок 2.7 – Схема трехточечного нагружения образцов ФКМ:  $h$  - толщина образца;  $R_1$  - радиус закругления пуансона;  $R_2$  - радиус закругления краев опор;  $L$  - пролет между опорами;  $l$  - длина образца.

#### Механические испытания проволочных образцов

При испытаниях проволочных образцов строили зависимости нагрузки ( $P$ ) от прогиба ( $f$ ) (база испытаний 50 мм, скорость нагружения 10 мм/мин), которые пересчитывали в диаграммы напряжение ( $\sigma$ ) – деформация ( $\varepsilon$ ) по формулам:

$$\sigma = \frac{8 \cdot P \cdot L}{\pi \cdot d^3} \quad (2.4)$$

$$\varepsilon = \frac{6 \cdot f \cdot d}{L^2} \quad (2.5)$$

По результатам испытаний на трехточечный изгиб определяли предел пропорциональности (усилия  $P_{\text{пц}}$ , Н и напряжения  $\sigma_{\text{пц}}$ , МПа) и соответствующую ему деформацию (прогиб  $f_{\text{пц}}$ , мм и деформацию  $\varepsilon_{\text{пц}}$ , %), а также критические деформации ( $\varepsilon_{\text{кр}}^{0,2}$ , %) и соответствующие им критические напряжения ( $\sigma_{\text{кр}}^{0,2}$ , МПа). Определение предела пропорциональности для всех типов образцов осуществляли графическим способом в соответствии с методикой, описанной в ГОСТ 1497-84 (рис 2.8). Следует отметить, что данный стандарт распространяется на испытания металлических образцов растяжением, однако методику определения предела пропорциональности можно применять и при испытаниях на изгиб. При определении  $P_{\text{пц}}$  из начала координат (рис. 2.8) проводили прямую  $OM$ , совпадающую с начальным линейным участком диаграммы деформации. Затем на произвольном уровне проводили прямую  $AB$ , параллельную оси абсцисс, и на этой

прямой откладывали отрезок  $kn$ , равный половине отрезка  $mk$ . Через точку  $n$  и начало координат проводили прямую  $On$  и параллельно ей проводили касательную  $CD$  к диаграмме деформации. Точка касания соответствует искомому усилию  $P_{\text{пц}}$ .

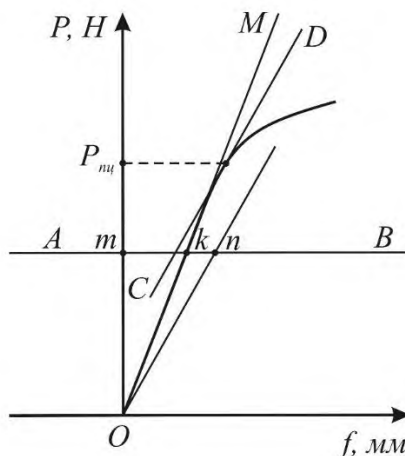


Рисунок 2.8 – Метод определения усилия  $P_{\text{пц}}$ .

Критические деформации  $\varepsilon_{\text{кр}}^{0,2}$  определяли по появлению величины невосстановленной деформации, равной 0,2%, после испытаний образцов на трехточечный изгиб и их последующего нагрева в свободном состоянии. Критические напряжения  $\sigma_{\text{кр}}^{0,2}$  определяли по величине  $\varepsilon_{\text{кр}}^{0,2}$  и полученной диаграмме деформации изгибом (см. рис. 1.4).

Модуль упругости ( $E$ , ГПа) при изгибе проволочных образцов определяли по формуле:

$$E = \frac{4\Delta P L^3}{3\pi \Delta f d^4} \quad (2.6)$$

где  $\Delta P$  – приращение нагрузки на упругом участке нагружения, соответствующее изменению прогиба  $\Delta f$ .

#### Механические испытания образцов ФКМ «силиконовая резина - никелид титана»

По результатам испытаний на изгиб строили кривые деформации нагрузка – прогиб (база испытаний 50 мм, скорость нагружения 10 мм/мин), по которым определяли величину предела пропорциональности  $P_{\text{пц}}$ . Кроме того, по первоначальному линейному участку кривых деформации определяли жесткость образцов по формуле:

$$K = \frac{\Delta P}{\Delta f} \quad (2.7)$$

Для ФКМ «силиконовая резина – никелид титана» так же определяли величину критической деформации ( $\varepsilon_{кр}^{фкм}$ ), которую определяли аналогичным методом, что и при испытаниях на трехточечный изгиб проволоки.

Механические испытания образцов гибридного ФКМ «углепластик - никелид титана»

При механических испытаниях неармированных образцов углепластика строили кривые деформации в координатах нагрузка – прогиб (база испытаний 100 мм, скорость нагружения 10 мм/мин). Для определения напряжений и деформаций, возникающих в композиционном материале, а также механических свойств (предел пропорциональности  $\sigma_{пц}$ , максимальные напряжения при изгибе  $\sigma_{max}$  и модуль упругости  $E$ ) использовали методы, изложенные в ГОСТ Р 56810-2015 «Композиты полимерные. Метод испытания на изгиб плоских образцов» и ГОСТ Р 57866-2017 «Композиты полимерные. Метод определения характеристик при изгибе». Однако в этих стандартах используются образцы композиционных материалов с прямоугольным поперечным сечением, тогда как неармированные образцы углепластика и образцы, армированные проволокой диаметром 1 мм, имели форму поперечного сечения, близкую к форме кругового сегмента (рис 2.9). Поэтому для расчета напряжений ( $\sigma_{эф}$ ) использовали следующую формулу:

$$\sigma_{эф} = \frac{M}{W} \quad (2.8)$$

где  $M$  – изгибающий момент, который определяется по формуле  $M = \frac{P \cdot L}{4}$ ,  
 $W$  – момент сопротивления кругового сегмента, который определяется по формуле:

$$W = \frac{J_x}{r - v_0} \quad (2.9)$$

где  $J_x$  - момент инерции кругового сегмента,  $r$  – радиус сегмента ( $r = \frac{h}{2} + \frac{b^2}{8 \cdot h}$ ), а  $v_0$  считается по формуле:

$$v_0 = \frac{4}{3} \frac{r \sin^2 \frac{\alpha}{2}}{\frac{\alpha \pi}{180} - \sin \alpha} \quad (2.10)$$

Чтобы определить  $J_x$  необходимо воспользоваться следующими уравнениями:

$$J_x = J_u - F \cdot v_0^2 \quad (2.11)$$

$$J_u = \frac{S \cdot r^3}{8} - \frac{r^4}{8} \cdot \sin(\alpha) \cdot \cos(\alpha) \quad (2.12)$$

где угол дуги сегмента  $\alpha = 2 \cdot \arcsin\left(\frac{b}{2 \cdot r}\right)$ ; длина дуги сегмента  $S = \frac{\alpha \cdot \pi \cdot r}{180}$ ; площадь сегмента  $F = \frac{r^2}{2} \cdot \left(\frac{\alpha \cdot \pi}{180} - \sin(\alpha)\right)$ .

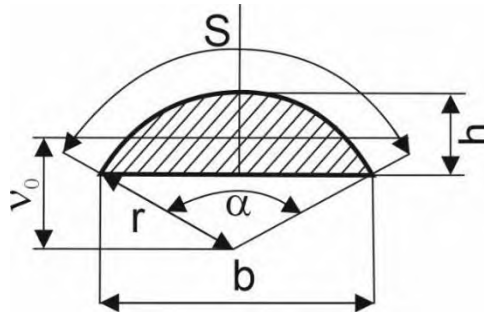


Рисунок 2.9 - Круговой сегмент, а также характеристики, описывающие его.

Следует отметить, что поскольку композит имеет сильно неоднородную структуру, то напряжения и деформации, рассчитываемые согласно методам, приведенным в ГОСТ Р 56810-2015 и ГОСТ Р 57866-2017, следует считать эффективными ( $\sigma_{эф}$ ), т.к. они не отражают реального напряженно-деформированного состояния, возникающего в материале АЭ и матрицы ФКМ. Однако эти эффективные величины могут быть использованы для оценки несущей способности композита.

У образцов, армированных АЭ диаметром 2,5 мм, эффективные напряжения не определяли из-за сложной формы их поперечного сечения, сильно отличающейся как от формы прямоугольника, так и от формы сегмента.

Деформацию, возникающую при изгибе на внешней поверхности образцов углепластика и гибридных ФКМ ( $\varepsilon_{эф}$ ) рассчитывали следующим образом:

$$\varepsilon_{эф} = \frac{6 f h}{L^2} \quad (2.13)$$

Для неармированных образцов и для образцов с АЭ диаметром 1 мм так же определяли эффективный модуль упругости:

$$E_{эф} = \Delta\sigma_{эф} / \Delta\varepsilon_{эф} \quad (2.14)$$

#### *2.2.4 Усталостные испытания ФКМ*

Усталостные испытания ФКМ «силиконовая резина – никелид титана» проводили при нагружении образцов методом трехточечного изгиба с жестко закрепленными концами. Испытания проводили при постоянной величине амплитуды деформации в цикле.

Испытания гибридных композиционных материалов «углепластик – никелид титана» проводили методом трехточечного изгиба, при котором образцы свободно лежали на нижних опорах. Образцы циклически нагружали с коэффициентом асимметрии цикла  $R_\sigma = -1$ . Максимальную нагрузку в цикле ( $P_{max}^{цик}$ ) выбирали так, чтобы для каждого типа образцов выполнялось условие  $P_{max}^{цик} = (0,5 \div 0,9) \cdot P_{шт}$ .

Подробнее об условиях проведения усталостных испытаний можно прочесть в главе 3.

#### *2.2.5 Погрешность измерения основных методов исследования, применяемых в работе*

Погрешности измерения исследуемых характеристик и измеряемых величин приведены в таблице. 2.2. В том случае, если ошибка метода определяется погрешностью прибора, то для него в таблице 2.2 приведена абсолютная ошибка, а если ошибка метода зависит от абсолютной величины измеряемого параметра – то относительная.

Полученные при исследованиях экспериментальные результаты были обработаны методами математической статистики [126, 127]. Величины абсолютной и относительной ошибки–результатов исследования, рассчитаны с доверительной вероятностью  $\alpha=0,99$ .



Таблица 2.2 – Относительная и абсолютная ошибка основных методов исследования, применяемых в работе.

Измеряемая величина	Условное обозначение	Абсолютная ошибка	Относительная ошибка, %
Технологические параметры оборудования			
Температура нагрева в печи, °С	$t_H$	5 °С	–
Температура нагрева в автоклаве, °С	$t_H$	5 °С	–
Температура нагрева термостата, °С	T	0,5 °С	–
Характеристики ЭЗФ			
Температура восстановления формы	$A_H^B, A_K^B$	1 °С	–
Полная деформация в АЭ / в ФКМ	$\epsilon_H$	0,1% / 0,5%	–
Остаточная деформация в АЭ / в ФКМ	$\epsilon_{ост}$	0,1% / 0,5%	–
Восстановленная деформация в АЭ / в ФКМ	$\epsilon_B$	0,1% / 0,5%	–
Невосстановленная деформация в АЭ / в ФКМ	$\epsilon_{HВ}$	0,1% / 0,5%	–
Критическая деформация в АЭ / в ФКМ	$\epsilon_{кр}^{0,2} / \epsilon_{кр}^{ФКМ}$	0,1% / 0,5%	–
Геометрические параметры образцов			
Диаметр проволок, мм	d	0,1 мм	–
Толщина, мм	h	0,1 мм	–
Ширина, мм	b	0,1 мм	–
Механические характеристики			
Нагрузка, Н	P	–	1%
Прогиб, мм	f	–	1%
Механические характеристики в АЭ			
Напряжения АЭ, МПа	$\sigma$	–	1,5%
Деформация АЭ, %	$\epsilon$	–	1,3%
Модуль упругости АЭ, ГПа	E	–	1,6%
Механические характеристики в ФКМ «Силиконовая резина – никелид титана»			
Жесткость	K	–	1%
Механические характеристики в ФКМ «Углепластик – никелид титана»			
Эффективные напряжения, МПа	$\sigma_{эф}$	–	1,5%
Эффективные деформации, %	$\epsilon_{эф}$	–	1,3%
Эффективный модуль упругости, ГПа	$E_{эф}$	–	1,6%

### Глава 3. Разработка металл-полимерных композиционных материалов с повышенными упругими и сверхупругими свойствами

#### 3.1 Функциональные композиционные материалы с матрицей из силиконовой резины, армированной проволокой из сплава на основе никелида титана

##### 3.1.1 Особенности разработки функциональных композиционных материалов с матрицей из силиконовой резины, армированной проволокой из сплава на основе никелида титана

Поскольку силиконовая резина способна накапливать значительные упругие деформации при низком механическом сопротивлении (предел прочности до 11 МПа, модуль упругости до 4 МПа), то ее армирование наполнителем из сплавов на основе никелида титана позволяет создавать функциональные композиционные материалы (ФКМ) с высокими характеристиками ЭЗФ и сверхупругости (СУ). В общем случае, подобные композиционные материалы и конструкции могут представлять собой объемные структуры, состоящие из различно ориентированных в пространстве слоев, имеющих одинаковое строение (рис 3.1). В каждом таком слое могут размещаться в определенном порядке армирующие элементы из сплава на основе никелида титана прямолинейной или более сложной формы. Наиболее простым и удобным видом армирующих элементов являются тонкие пластины или фольги, либо тонкая проволока или волокно.

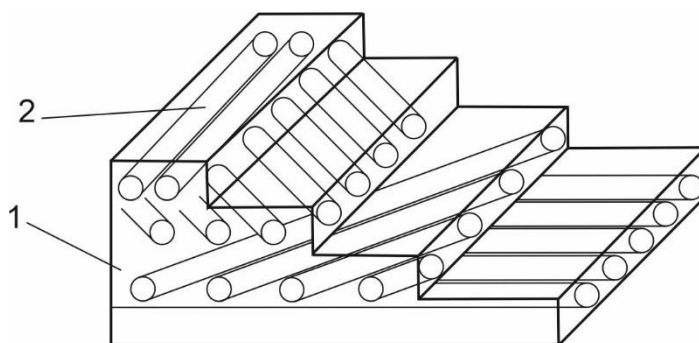


Рисунок 3.1 – Пример сложного композита с матрицей из силиконовой резины (1) и армирующего наполнителя из сплава на основе никелида титана (2).

При проектировании сложных композиционных изделий целесообразно использовать традиционные подходы, применяемые для создания металл-

полимерных композитов из конструкционных материалов, согласно которым в композиционном материале рассматривают так называемый однонаправленный слой (ОС). Он представляет собой относительно небольшой по высоте слой связующего вещества, в котором располагаются армирующие элементы, как правило, в виде волокон или проволок, ориентированные в одном направлении параллельно друг другу и расположенные на одном расстоянии от поверхности матрицы и по отношению друг к другу. Повторение этого однонаправленного слоя в направлении перпендикулярном к его плоскости позволяет создавать объёмные конструкции, а знание механических характеристик этого слоя позволяет делать расчеты свойств объёмной конструкции в целом. При этом каждый последующий слой в ФКМ может располагаться под определенным углом по отношению к предыдущему. В частном случае (в зависимости от назначения изделия) в качестве ФКМ можно рассматривать отдельно взятый ОС.

При разработке композиционных материалов необходимо определиться с величиной коэффициента армирования для изучаемого однонаправленного слоя. Согласно терминологии, принятой в материаловедении композиционных материалов, коэффициент армирования равен отношению объема, который занимает армирующий элемент, ко всему объему композиционного материала. Таким образом, коэффициент армирования по своему физическому смыслу является объемной долей армирующих элементов ( $V_a$ ). Поэтому в дальнейшем мы будем использовать это название.

Данный параметр является важной характеристикой, которую нужно учитывать при проектировании ФКМ, т.к. слишком низкая объемная доля армирования может привести к недостаточно высоким прочностным и функциональным свойствам ФКМ. Так же, как и большая доля армирования может привести снижению прочностных свойств из-за разрушения КМ в связи с большой протяженностью границ раздела фаз и стесненных условий для деформации матрицы, расположенной между армирующими элементами композита.

В однонаправленном слое композита рассматривают три основных направления, вдоль которых обычно определяют прочностные и деформационные свойства и которые обозначают цифрами 1, 2 и 3 (рис 3.2): 1 – направление вдоль армирующих элементов, 2 – направление поперек армирующих элементов, 3 –

направление перпендикулярно плоскости укладки слоев. Важно отметить, что расчет механических свойств композиционного материала, как правило, проводят в упругой области нагружения материала, где выполняется закон Гука. К характеристикам, описывающим упругие свойства ОС, характеризующегося отсутствием изотропии свойств, относятся:  $E_1, E_2, E_3$  – модули нормальной упругости в направлениях 1, 2 и 3, соответственно;  $\nu_{12}, \nu_{23}, \nu_{13}$  – продольно-поперечный, поперечный и межслойный коэффициенты Пуассона, соответственно;  $G_{12}, G_{23}, G_{13}$  – модули внутрислойного, поперечного, межслойного сдвига. Следует упомянуть также прочностные характеристики:  $\overline{\sigma}_1^+, \overline{\sigma}_1^-$  – пределы прочности при растяжении / сжатии вдоль армирующих элементов;  $\overline{\sigma}_2^+, \overline{\sigma}_2^-$  – пределы прочности при растяжении / сжатии поперек армирующих элементов;  $\overline{\tau}_{12}, \overline{\tau}_{23}, \overline{\tau}_{13}$  – пределы прочности при внутрислойном, поперечном, межслойном сдвиге. Упомянутые выше характеристики определяют либо аналитическим методом, исходя из свойств связующего и армирующего материалов, либо по результатам механических испытаний однонаправленного слоя на растяжение, сжатие и изгиб.

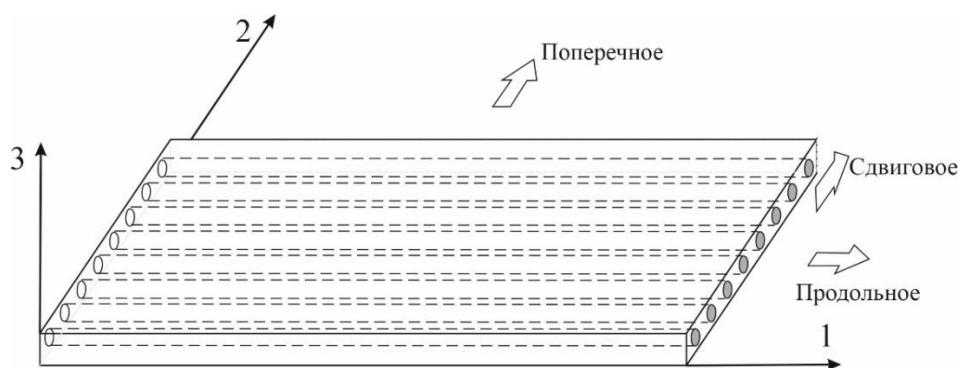


Рисунок 3.2 – Однонаправленный слой в главных осях нагружения.

Из-за отсутствия изотропии свойств в однонаправленном слое КМ закон Гука для однонаправленного слоя в главных осях нагружения записывают в матричной форме следующим образом:

$$\begin{bmatrix} \sigma_1 \\ \sigma_2 \\ \tau_{12} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} Q_{11} & Q_{12} & 0 \\ Q_{21} & Q_{22} & 0 \\ 0 & 0 & Q_{66} \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} \varepsilon_1 \\ \varepsilon_2 \\ \gamma_{12} \end{bmatrix} \quad (3.1)$$

За коэффициентами Q скрываются следующие уравнения:

$$Q_{11} = \frac{E_1}{1 - \nu_{12}\nu_{21}} \quad (3.2)$$

$$Q_{12} = \frac{\nu_{12}E_2}{1-\nu_{12}\nu_{21}} = \frac{\nu_{21}E_1}{1-\nu_{12}\nu_{21}} \quad (3.3)$$

$$Q_{22} = \frac{E_2}{1-\nu_{12}\nu_{21}} \quad (3.4)$$

$$Q_{66} = G_{12} \quad (3.5)$$

Следует отметить, что при разработке композитов из конструкционных материалов в общем случае предполагается, что этот материал может работать в условиях деформации на растяжение/сжатие, изгиб или кручение. Однако в случае разработки функциональных материалов с ЭЗФ или СУ мы будем исходить из того, что основной схемой деформации материала будет изгиб (Рис 3.3). При этом деформация растяжением/сжатием такого материала как способ эксплуатационного нагружения изделия не рассматривается. Поэтому в настоящей работе при оценке механических свойств однонаправленного слоя разрабатываемых ФКМ за основу были взяты механические характеристики, определяемые по результатам испытаний на изгиб, например, эффективный модуль упругости при изгибе, а также усилия (напряжения) и деформации, характеризующие нелинейный участок диаграммы деформации. Методика определения этих характеристик подробно описана в главе 2. Именно эти характеристики предполагается использовать при расчете ФКМ, вместо свойств, используемых в уравнениях (3.1) - (3.5).

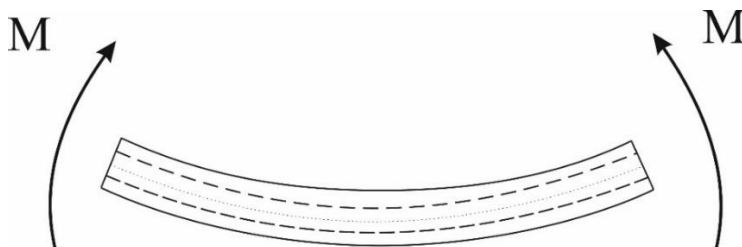


Рисунок 3.3 – Схема нагружения изгибом КМ «силиконовая резина – никелид титана».

Важным отличием разрабатываемых функциональных композиционных материалов (ФКМ) является то, что армирующие элементы из никелида титана накапливают и восстанавливают деформацию в условиях нелинейного механического поведения, а максимальная величина испытываемой армирующими элементами деформации может достигать 5-10 %. Поэтому применять к ним закон Гука можно только в ограниченных случаях, когда материал подвергается малым деформациям на начальных этапах нагружения.

Поскольку силиконовая резина обладает низким механическим

сопротивлением, то свойства ФКМ будут в большей степени определяться особенностями термомеханического поведения армирующих элементов из никелида титана. В общем случае армирующие элементы из никелида титана в зависимости от их структурного состояния при данной температуре нагружения можно разделить на две большие группы:

1) армирующие элементы в сверхупругом «аустенитном» состоянии, когда температура испытаний  $T_{исп}$  выше температуры конца обратного мартенситного превращения  $A_k$ ;

2) армирующие элементы в условно называемом «мартенситном» состоянии при  $T_{исп}$  ниже температуры начала обратного мартенситного превращения  $A_n$ , когда деформация, накопленная в результате мартенситного превращения и/или двойникования (раздвойникования) мартенсита, сохраняется после устранения внешней нагрузки.

Таким образом, в зависимости от выбора структурного состояния армирующего наполнителя, ФКМ может проявлять в заданном диапазоне температур либо ЭЗФ, либо сверхупругое поведение (рис. 3.4). В данной работе будет исследоваться термомеханическое поведение ФКМ с армирующими элементами из никелида титана в обоих структурных состояниях. Конкретный уровень характеристик работоспособности ФКМ должен зависеть от свойств матрицы, архитектуры армирования (объемной доли армирующего наполнителя и геометрии армирующих элементов), а также химического состава и структуры используемого сплава на основе никелида титана.

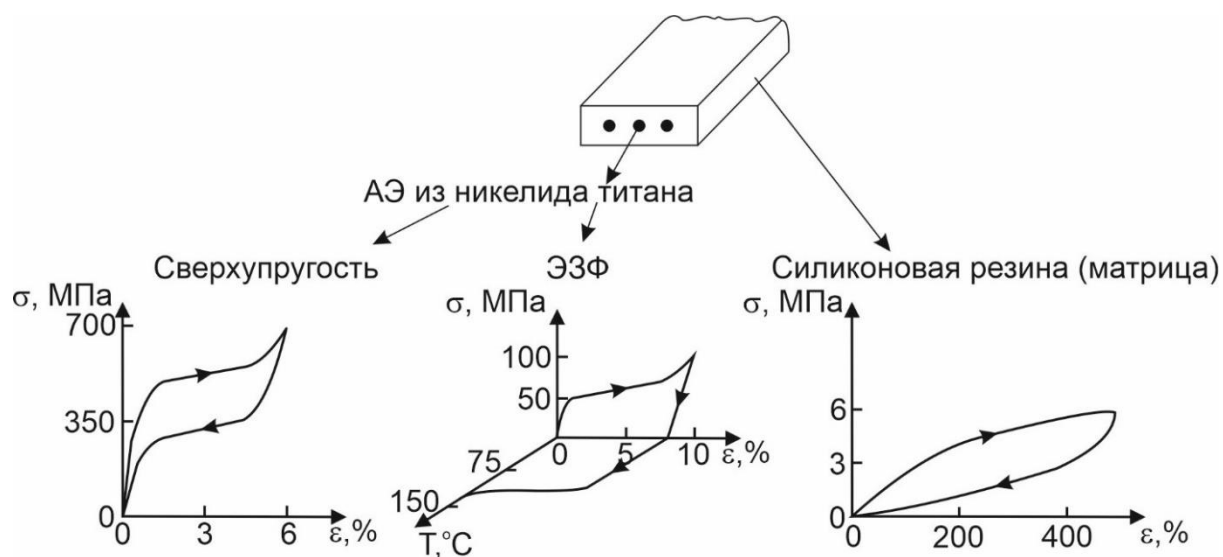


Рисунок 3.4 – ФКМ «силиконовая резина – никелид титана».

Описанные выше особенности создания ФКМ с матрицей из силиконовой резины были учтены при выборе полуфабрикатов из сплавов на основе никелида титана, используемых в качестве армирующих элементов. Термомеханическое поведение сплавов на основе никелида титана определяется химическим составом и структурным состоянием В2-фазы, а также условиями испытаний [128,129]. В зависимости от этих факторов в материале при нагружении могут последовательно или параллельно реализовываться различные механизмы формоизменения (мартенситное превращение, двойникование, раздвойникование, скольжение и др.), приводящие к накоплению обратимой и необратимой деформации. Обратимая деформация может устраняться как в процессе разгрузки материала, так и при его нагреве выше температур обратного мартенситного превращения. Реализация того или иного механизма формоизменения, а, соответственно, и характеристики рассматриваемого типа ЭЗФ будут определяться не только структурным состоянием материала, но и схемой и температурой испытания.

На первом этапе работы была исследована возможность создания ФКМ «силиконовая резина – никелид титана» с армирующими элементами, обладающими сверхупругими свойствами. Сверхупругость является одним из типов ЭЗФ. В зависимости от химического состава и структуры сплавов на основе никелида титана она может быть реализована при различных температурах, как отрицательных (до  $-10 \div -30$  °С), так и повышенных (до  $+100 \div +120$  °С). При внедрении армирующих элементов в полимерную матрицу это необходимо учитывать, т.к. условия работы ФКМ ограничиваются рабочими температурами матрицы – температурой стеклования ( $T_c$  или  $T_g$ ) – температура, при которой полимер переходит в стеклообразное состояние; - и температурой пластического течения ( $T_T$ ) – температура, при которой материал переходит в вязко-текучее состояние и в нем быстро накапливаются пластические деформации. В случае силиконовой матрицы температурный интервал ее работоспособности, как правило, лежит в пределах от  $-30$  до  $+200$  °С [130], что очень хорошо согласуется с температурным интервалом сверхупругого поведения сплавов на основе никелида титана.

### *3.1.2 Влияние химического состава и структуры на сверхупругое поведение армирующих элементов из сплавов на основе никелида титана*

Для армирования силиконовой матрицы было взято три сплава, полученных от различных производителей и отличающихся химическим составом (см. таблицу 2.1). Из них по промышленной технологии была получена проволока различного диаметра: сплав 1 -  $\varnothing 1,0$  мм, сплав 2 -  $\varnothing 1,3$  мм, сплав 3 -  $\varnothing 1,8$  мм.

Металлографические исследования показали (рис. 3.5), что структура проволочных образцов всех трех сплавов в исходном состоянии при комнатной температуре представлена деформированными зернами В2-фазы, а также частицами соединения  $Ti_2Ni$  ( $Ti_4Ni_2O$ ), наличие которых в структуре аналогичных сплавов описано в работе [131]. Как показали рентгеноструктурные исследования (рис. 3.6), в структуре сплавов 2 и 3 возможно присутствие небольшого количества мартенсита В19', который металлографическим способом не был обнаружен. Следует отметить, что наличие в исследуемых сплавах частиц соединений типа  $Ti_2Ni$  и  $Ti_3Ni_4$  рентгеноструктурные исследования не подтвердили, по-видимому, из-за их небольшой объемной доли и/или небольших размеров. О высокой концентрации дефектов кристаллического строения в исходной структуре сплавов свидетельствует большая ширина дифракционных максимумов В2-фазы.



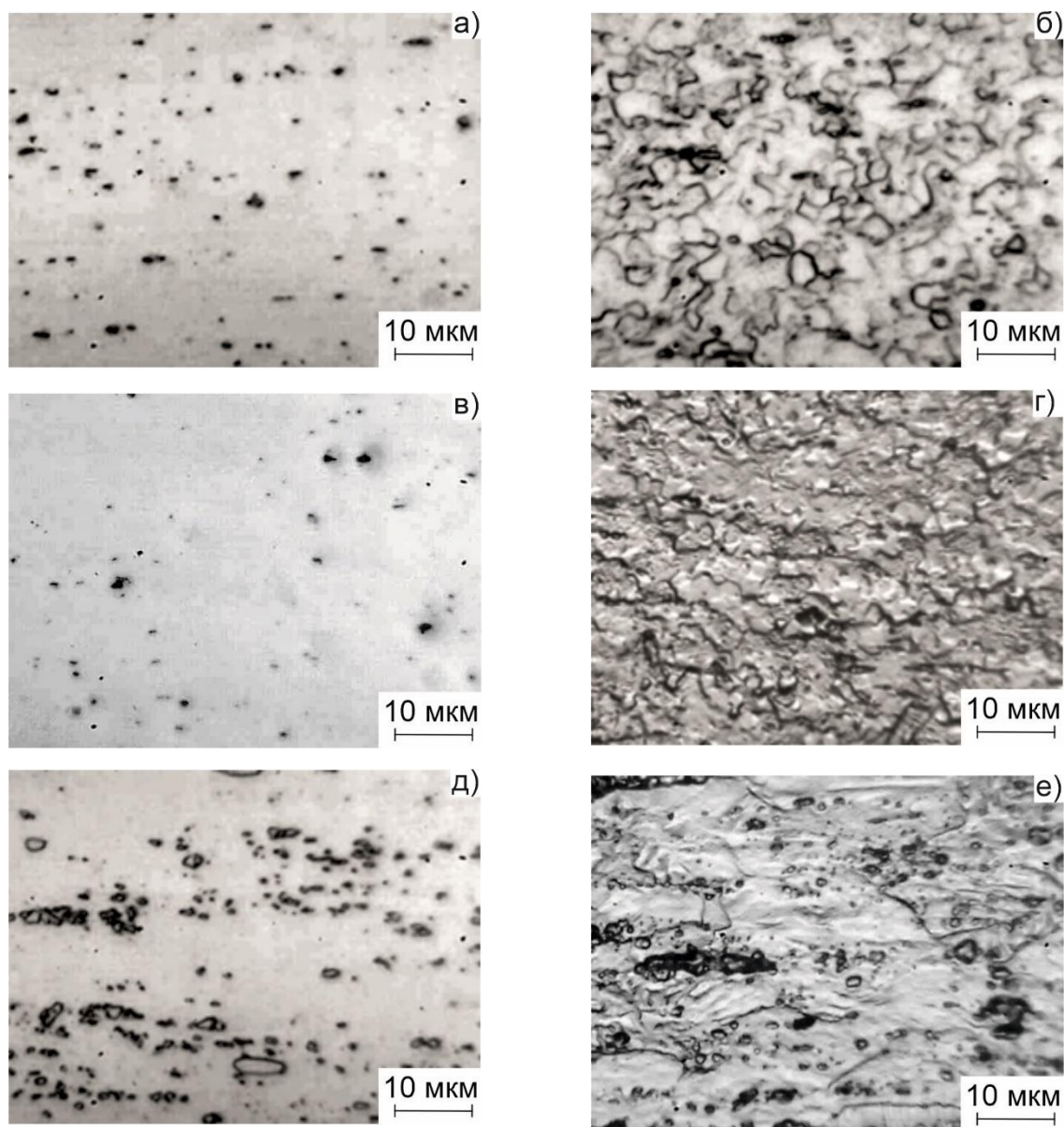


Рисунок 3.5 – Структура проволочных образцов в исходном состоянии (после волочения): а, б – сплав 1, в, г – сплав 2, д, е – сплав 3 (а, в, д – после полировки без химического травления; б, г, е – после химического травления).

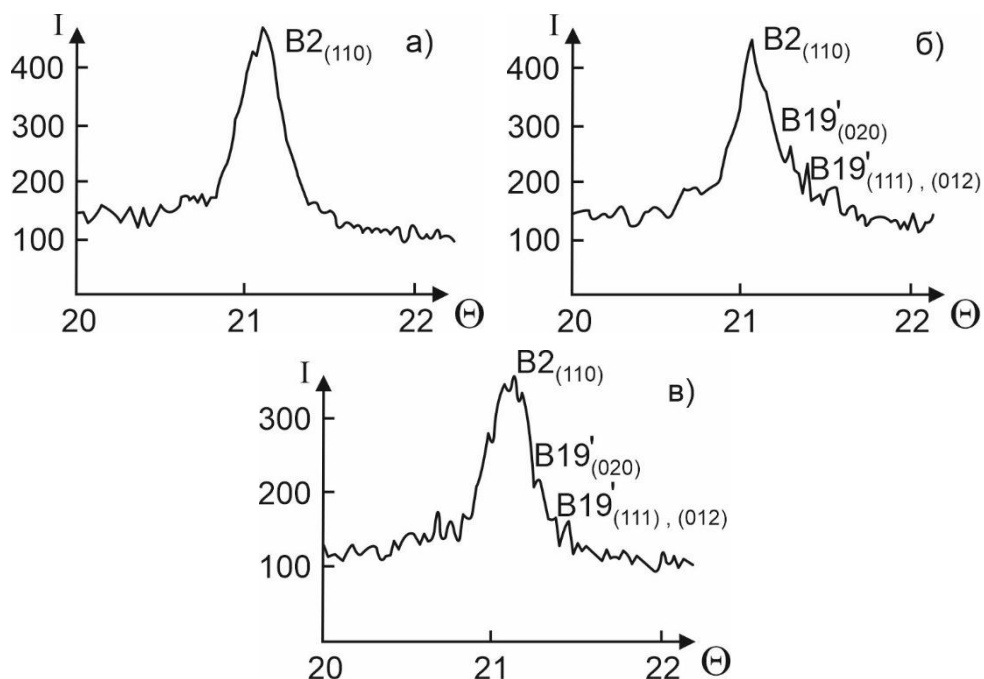


Рисунок 3.6 – Рентгенограммы трех сплавов, применяемых в работе в исходном состоянии (а – сплав 1, б – сплав 2, в – сплав 3).

Проволока с сильно деформированной структурой, содержащей высокую концентрацию дефектов кристаллического строения, проявляет СУ в широком интервале температур вблизи комнатной температуры. Поэтому ее удобно использовать в качестве армирующих элементов при создании сверхупругих ФКМ «силиконовая резина – никелид титана». На рисунке 3.7 приведены кривые деформации проволочных образцов в деформированном состоянии при испытаниях на трехточечный изгиб при комнатной температуре. Результаты испытаний показывают, что на деформационно-силовые характеристики сверхупругого поведения образцов сильно влияет не только их диаметр, но и особенности химического и фазового состава сплава.

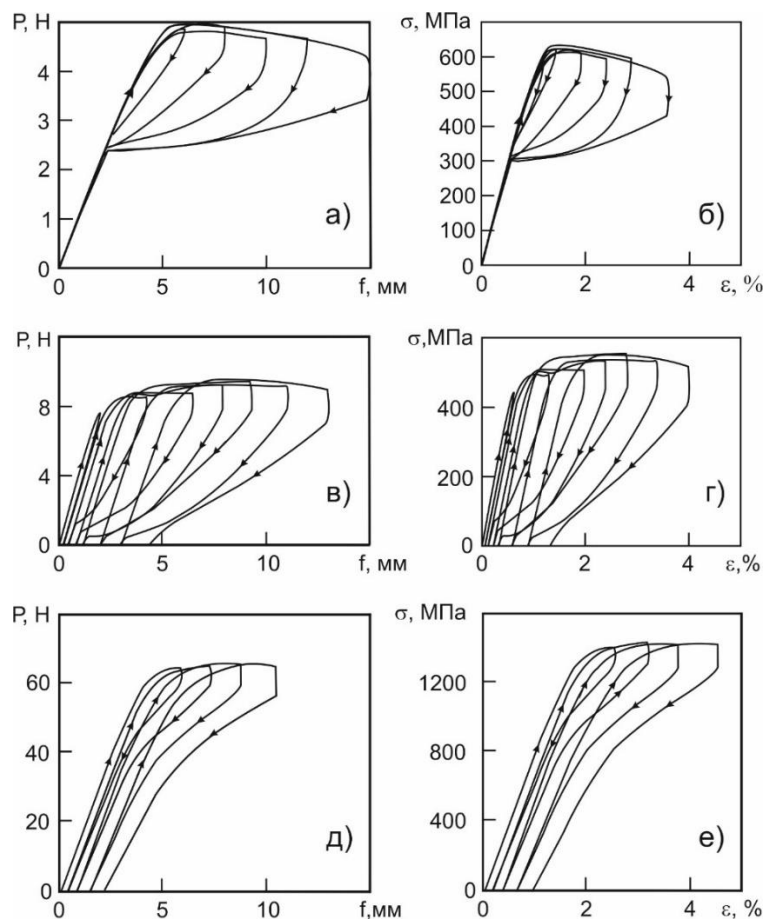


Рисунок 3.7 – Механическое поведение проволочных образцов из сплава 1 (а, б), 2 (в, г), 3 (д, е) в деформированном состоянии при испытании на трехточечный изгиб при 21°C.

Кривые деформации при нагружении-разгрузке образцов сплава 1 в сверхупругом состоянии имеют классический «флагообразный» вид. Образцы полностью восстанавливают наведенную деформацию, равную 4%. Большую деформацию при испытании образцов достичь не удалось из-за ограничений, связанных с конструкцией испытательной оснастки на трехточечный изгиб. Следует отметить, что кривые нагружения и разгрузки образцов в области малых упругих деформаций полностью совпадают. Ширина петли гистерезиса на кривых нагружения-разгрузки при увеличении максимальной деформации увеличивается и составляет около 300 МПа, а напряжения мартенситного сдвига достигают 550-600 МПа.

У образцов сплава 2 «флагообразность» сверхупругого поведения выражена значительно хуже, чем в сплаве 1. Это проявляется в первую очередь в том, что уже при первом цикле деформирования (около 0,5% наведенной деформации) начинает

накапливаться остаточная деформация. В результате кривые нагружения и разгружения образцов сплава 2 в области малых упругих деформаций не совпадают. Тем не менее, по мере увеличения прогиба образцов величина сверхупругой деформации, восстанавливаемой при разгрузке, возрастает. Причем скорость роста обратимой при разгрузке деформации опережает скорость накопления остаточной деформации, что говорит о преобладании в сплаве мартенситных механизмов деформации, обеспечивающих его сверхупругое поведение. После нагрева деформированных образцов остаточная деформация не восстанавливалась, что указывает на развитие в сплаве механизмов скольжения при относительно низких напряжениях. Напряжения мартенситного сдвига в этом сплаве составляют около 500 МПа. При этом сплав имеет более широкую петлю гистерезиса – около 400 МПа.

Такое различие в механическом поведении сплавов 1 и 2 можно объяснить тем, что в сплаве 2 содержится меньшее количество никеля. Это приводит к тому, что в сплаве 2 эффект твердорастворного упрочнения В2-фазы ниже, чем в сплаве 1 [129]. Кроме того, чем ниже в сплаве содержание никеля, тем меньше в нем может быть объемная доля соединений типа  $Ti_3Ni_4$  и, следовательно, меньше эффект дисперсионного упрочнения [129]. Следует также учитывать, что образцы сплава 1 имеют меньший диаметр проволоки. Это позволяет предполагать, что в них эффект деформационного упрочнения (наклепа) может быть выше, чем в образцах сплава 2. Таким образом, образцы сплава 1 упрочнены за счет твердорастворного, дисперсионного и деформационного эффектов упрочнения больше, чем сплава 2. В итоге это приводит к тому, что, когда мартенситное превращение под напряжением развилось достаточно полно, скольжение в сплаве 1 начинается при более высоких напряжениях.

В сплаве 3 содержится самое большое количество никеля и примесей, в первую очередь кислорода, что приводит к еще большему эффекту твердорастворного и дисперсионного упрочнения [129; 131]. Сильные искажения в структуре сплава затрудняют как скольжение, так и развитие мартенситного превращения под напряжением. Поэтому в образцах сплава 3 интенсивное накопление деформации по мартенситному механизму начинается при напряжениях выше 1300 МПа, а накопление невосстановленной деформации

начинается после деформации на 2,5% при 1400 МПа. Как и в случае сплава 2 скорость роста обратимой деформации опережает скорость накопления остаточной. Образцы нагревали после испытаний, но восстановления формы образцов не наблюдалось. Это указывает на то, что накопление остаточной деформации происходило по механизму скольжения, однако при более высоких напряжениях, чем в сплавах 1 и 2.

В таблице 3.1 приведены результаты обработки полученных кривых деформации, по которым определяли деформационно-силовые характеристики СУ сплавов. Следует отметить, что одними из наиболее важных характеристик являются критические напряжения ( $\sigma_{кр}^{0,2}$ ) и деформации ( $\varepsilon_{кр}^{0,2}$ ), при достижении которых в образцах накапливается невосстановленная деформация (0,2 %) [128].

Кроме испытаний на трехточечный изгиб, образцы исследуемых сплавов подвергали испытаниям изгибом вокруг цилиндрических оправок заданного диаметра. В результате этих испытаний были уточнены значения критических деформаций для сплавов 2 и 3, а также определена критическая деформация для сплава 1, которая составила 6%, и которую не удалось достичь при трехточечном изгибе.

Таблица 3.1 – Механические характеристики образцов из сплавов на основе никелида титана в деформированном состоянии.

Сплав	Модуль упругости при изгибе E, ГПа	Предел пропорциональности $\sigma_{пц}$ , МПа	Деформация при $\sigma_{пц}$ $\varepsilon_{пц}$ , %	$\sigma_{кр}^{0,2}$ , МПа	$\varepsilon_{кр}^{0,2}$ , % */**
1	60	575	1,0	-	-/6
2	60	445	0,7	510	2/2
3	75	1300	2,0	1400	2,5/2,5

*Примечание:* \* – критическая деформация, определенная по результатам испытаний на трехточечный изгиб; \*\* – критическая деформация, определенная методом изгиба образцов вокруг оправок заданного диаметра.

Таким образом, сочетание в сплаве 1 достаточно высокого содержания

никеля (56,0 масс. %) и низкого содержания примесей (0,012 масс. % O) оказало положительное влияние на деформационно-силовые характеристики СУ в деформированном структурном состоянии. Образцы сплава 1 демонстрируют максимальное значение критической деформации  $\varepsilon_{кр}^{0,2}$  при достаточно высоком уровне напряжений скольжения и мартенситного сдвига.

В сплаве 2 низкий уровень деформационных характеристик СУ обусловлен невысоким содержанием никеля в В2-фазе. Кроме того, объемная доля фазы  $Ti_2Ni$  ( $Ti_4Ni_2O$ ) в нем меньше, чем в сплаве 1 (см. рис. 3.5). Чем больше количество фазы  $Ti_2Ni$  ( $Ti_4Ni_2O$ ), тем сильнее В2-фаза обогащается никелем [131] и, следовательно, выше эффект ее упрочнения. Поэтому меньшее содержание никеля и меньшая объемная доля  $Ti_2Ni$  ( $Ti_4Ni_2O$ ) в сплаве 2 приводят к тому, что из трех сплавов содержание никеля в В2-фазе в этом сплаве самое минимальное. Следовательно, в сплаве 2 скольжение будет развиваться при меньших напряжениях, чем в других сплавах.

В сплаве 3 наблюдается наибольшее содержание никеля (56,5 масс. %) и примеси кислорода (0,13 масс. %). В этом сплаве самая высокая объемная доля  $Ti_2Ni$  ( $Ti_4Ni_2O$ ) (см. рис. 3.5). Поэтому и эффект упрочнения в нем наибольший. Однако сильный рост напряжений мартенситного сдвига приводит при деформации к быстрому достижению уровня напряжений, вызывающих скольжение и, следовательно, к ухудшению деформационных характеристик СУ.

### *3.1.3 Исследование сверхупругого поведения образцов композиционного материала «силиконовая резина – никелид титана»*

Для исследования сверхупругих свойств ФКМ на основе матрицы из силиконовой резины были изготовлены образцы композитов (см. рис. 2.1 б) в виде пластин размером 9×80 мм и толщиной 5 мм, содержащие два или три проволочных армирующих элемента из сплавов 1-3 (в исходном деформированном состоянии). При изготовлении образцов ФКМ варьировали объемную долю армирующего наполнителя путем выбора диаметра и количества используемых проволок. Это позволило создать композиционные материалы, отличающиеся по уровню свойств СУ. Технология изготовления образцов описана в главе 2.

Как уже было показано в предыдущем разделе, образцы исследуемых

сплавов проявляют при комнатной температуре сверхупругие свойства. При этом характеристики сверхупругого поведения армирующих элементов зависят как от химического состава и структуры сплавов, так и от диаметра проволоки. Испытания сверхупругих свойств композиционных образцов проводили так же, как и образцов из проволоки из сплавов на основе никелида титана. Примеры полученных диаграмм деформации при испытании на трехточечный изгиб (рис. 3.8) приведены на рисунке 3.9.



Рисунок 3.8 – Схема испытаний на трехточечный изгиб.

На рисунках 3.9, *а* и *б* представлены результаты испытаний ФКМ толщиной 5 мм с двумя и тремя армирующими элементами из сплава 1 (проволока диаметром 1,0 мм). В обоих случаях наблюдается классическое сверхупругое поведение материала. Образцы ФКМ при прогибе до 14 мм полностью восстанавливают наведенную деформацию. В целом кривые деформации образцов ФКМ с АЭ из сплава 1 подобны кривым деформации проволочных образцов из сплава 1, имеющим «флагообразный» вид. После линейного упругого участка кривой нагружения происходит замедление роста усилий с увеличением прогиба образцов. При разгрузке наведенная сверхупругая деформация устраняется с широким гистерезисом до достижения упругого участка диаграммы деформации. Затем оставшаяся упругая деформация изменяется при разгрузке по линейному закону.

При переходе к образцам ФКМ, армированных проволокой из сплава 2 и 3, также обнаруживается хорошее сходство между кривыми деформации, полученными при испытаниях композитов и их армирующих элементов. При этом

образцы ФКМ, армированные сплавом 2 и 3, уже при относительно небольших прогибах наведенную деформацию полностью не восстанавливали.

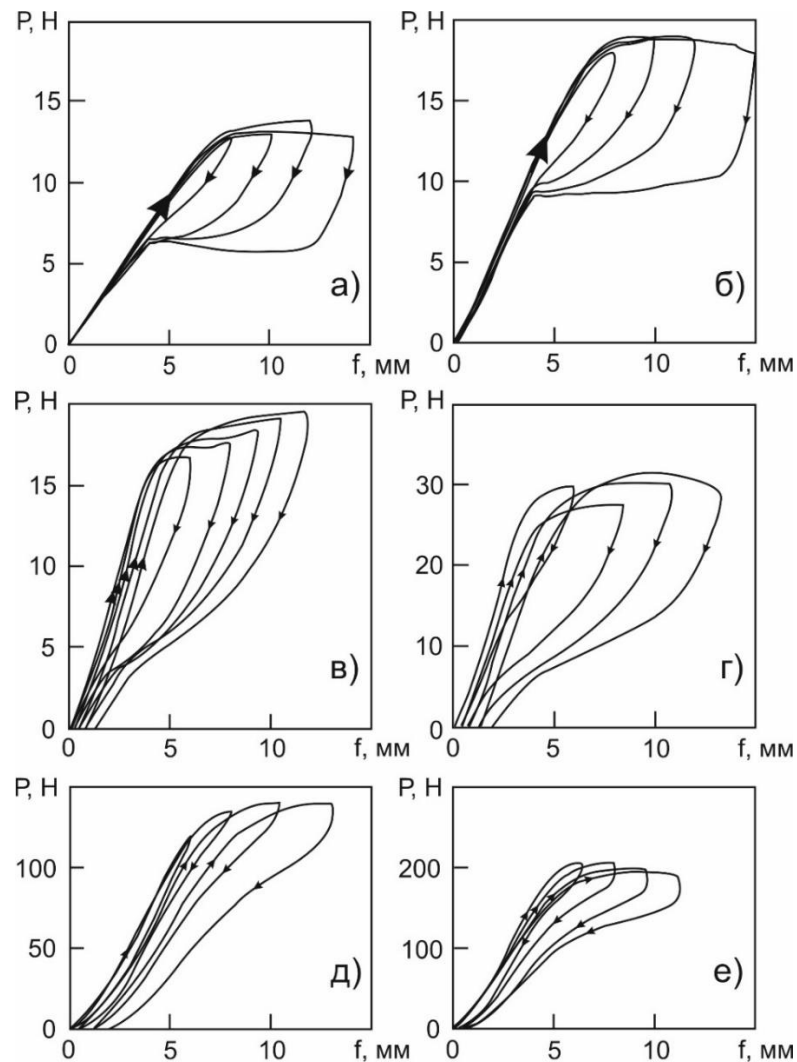


Рисунок 3.9 – Механическое поведение ФКМ «силиконовая резина – никелид

титана» в сверхупругом состоянии (толщина образцов 5 мм):

- a, б* –ФКМ, армированный двумя (*a*) и тремя (*б*) элементами из сплава 1,
- в, г* –ФКМ, армированный двумя (*в*) и тремя (*г*) элементами из сплава 2,
- д, е* –ФКМ, армированный двумя (*д*) и тремя (*е*) элементами из сплава 3.

На механическое поведение ФКМ существенно влияет архитектура армирования (табл. 3.2). Увеличение диаметра проволоки приводит к росту жесткости в упругой области ( $K$ ) и предела пропорциональности ( $P_{пц}$ ), а также максимальных усилий ( $P_{max}$ ) при изгибе образцов ФКМ (рис. 3.10). Но при этом следует учитывать, что на механическое поведение композита оказывает влияние



также химический состав и структура армирующей проволоки. Так в АЭ из сплава 3 с высоким содержанием никеля и примеси кислорода наблюдали самые высокие значения модуля упругости (75 ГПа) и предела пропорциональности (1300 МПа), характеризующего начало мартенситного превращения под напряжением, а в АЭ из сплава 2 с наименьшим содержанием никеля –  $E = 60$  ГПа и  $\sigma_{пц} = 445$  МПа.

Таблица 3.2 – Механические свойства при трехточечном изгибе и характеристики СУ в ФКМ «силиконовая резина – никелид титана» с АЭ из проволоки в состоянии после волочения.

Сплав Ø АЭ, мм	Образец	V <sub>a</sub> , %	Трехточечный изгиб			Изгиб вокруг оправок	
			P <sub>max</sub> , Н	P <sub>пц</sub> , Н	K, Н/мм	ε <sub>кр</sub> <sup>ФКМ</sup> , %	ε <sub>кр</sub> <sup>0,2 TiNi</sup> , %
Сплав 1 1,0	Проволока	-	4,9	4,5	1,1	-	6
	ФКМ с 2 АЭ	4,5	13,8	12,2	1,8	38	7,6
	ФКМ с 3 АЭ	6,5	19,0	17,95	2,7	37,5	7,5
Сплав 2 1,3	Проволока	-	9,5	7,7	4,2	-	2
	ФКМ с 2 АЭ	5,8	21,6	17,22	4	11,5	3
	ФКМ с 3 АЭ	8,6	32,7	27,3	7,3	11,9	3,1
Сплав 3 1,8	Проволока	-	67,0	60	16	-	2,5
	ФКМ с 2 АЭ	8	140,0	131	20	9,7	3,5
	ФКМ с 3 АЭ	12	207,0	193	32	10	3,6

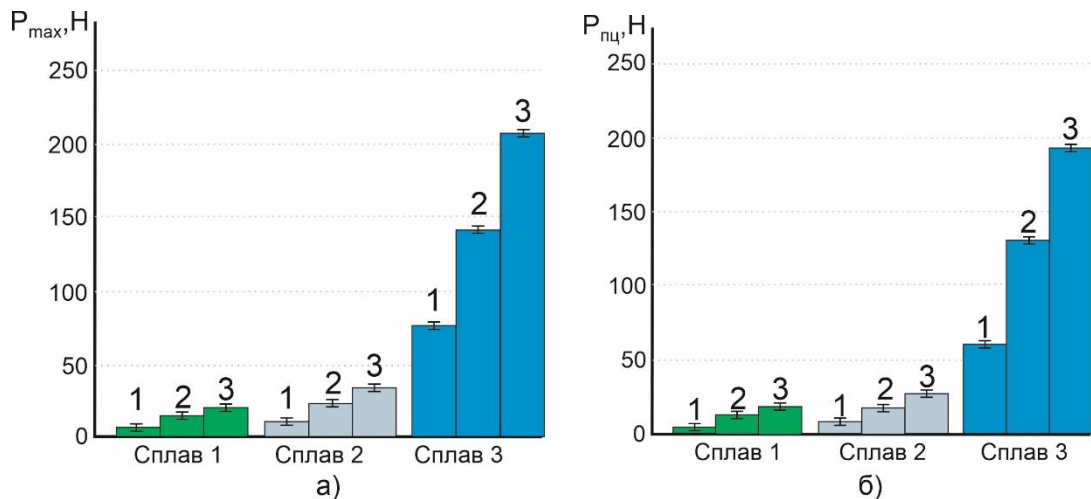


Рисунок 3.10 – Влияние сплава и диаметра армирующей проволоки из сплавов на основе никелида титана на максимальные нагрузки (P<sub>max</sub>) и предел пропорциональности (P<sub>пц</sub>) при испытаниях на трехточечный изгиб. 1 – армирующий элемент. 2 – ФКМ с 2 АЭ. 3 – ФКМ с 3 АЭ.

В качестве примера влияния архитектуры армирования и свойств компонентов композита на характеристики работоспособности ФКМ проведем сравнение механического поведения АЭ и образца ФКМ с двумя АЭ из сплава 1 (рисунок 3.11). Для корректного анализа механического поведения по оси абсцисс будем откладывать деформацию композиционного образца ( $\epsilon_{\text{ФКМ}}$ ), а фактически – его матрицы, в одном масштабе, а деформацию армирующих элементов ( $\epsilon_{\text{TiNi}}$ ) – в другом. Так, для образцов толщиной  $h = 5$  мм и с армирующими элементами диаметром  $d = 1$  мм величина  $\epsilon_{\text{ФКМ}}$  в 5 раз выше, чем  $\epsilon_{\text{TiNi}}$  (т.к.  $\epsilon_{\text{ФКМ}} = \epsilon_{\text{TiNi}} h/d$ ). В этом случае механическое поведение матрицы принимаем как результаты испытаний силиконового образца без армирования (рисунок 3.11, кривая 1). Для армирующих элементов удваиваем усилия по сравнению с испытаниями одной проволоки (рисунок 3.11, кривая 2). Сложение кривых 1 и 2 должно дать нам приблизительное расчетное поведение композиционного материала (рисунок 3.11, кривая 3), которое характеризуется заметно более низкими значениями, чем кривая механического поведения, полученная экспериментально (рисунок 3.11, кривая 4). По всей видимости, такое расхождение связано с особенностями напряженно-деформированного состояния, возникающего в структурных элементах ФКМ, которое отличается от напряженно-деформированного состояния матрицы и АЭ, если их деформировать по-отдельности.

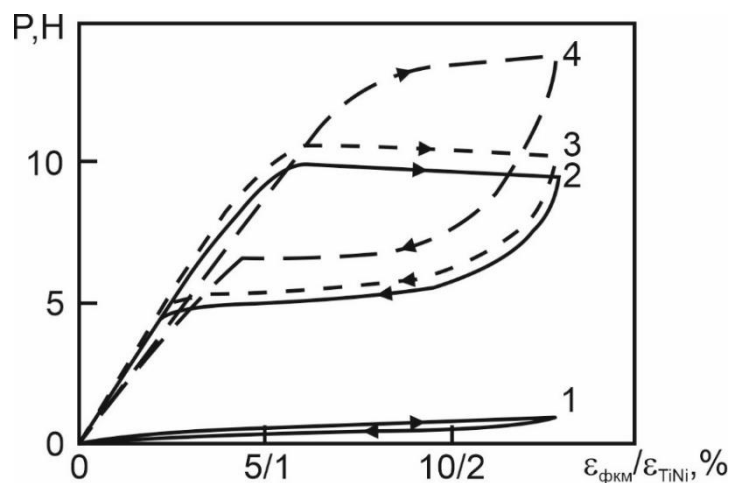


Рисунок 3.11 – Влияние степени деформации АЭ ( $\epsilon_{\text{TiNi}}$ ) и ФКМ ( $\epsilon_{\text{ФКМ}}$ ) на механическое поведение силикона (1), двух АЭ никелида титана (2) и ФКМ, армированного двумя проволоками никелида титана (3 - расчетные, 4 - экспериментальные значения).

При достижении в структурных элементах ФКМ некоторого критического уровня напряжений должна происходить смена механизмов формоизменения, определяющих упругое и/или сверхупругое поведение композита. Поскольку силиконовая резина подвергается в основном только упругим деформациям, то особенности механического поведения ФКМ будут определяться сменой механизмов формоизменения в армирующих элементах из никелида титана. Например, согласно результатам испытаний на изгиб проволочных образцов сплава 1 при деформациях до 1 % их механическое поведение является чисто упругим, а при деформациях от 1 до 10 % в них накопление деформации осуществляется по мартенситному механизму. При этом при деформации 6% они начинают накапливать невосстановленную деформацию, обусловленную развитием скольжения. Поэтому при армировании силиконовой матрицы такой проволокой предельно допустимая деформация композита должна определяться критической деформацией  $\varepsilon_{кр}^{0,2}$  в никелиде титана.

Для определения критической деформации образцы композиционных материалов огибали вокруг цилиндрических оправок заданного диаметра. ФКМ фиксировали с помощью струбцины (рис 3.12) и выдерживали в деформированном состоянии в течении 5 минут. После чего, с образца снимали внешнее воздействие и измеряли обратимую деформацию ( $\varepsilon_{об}$ ). В случае появления остаточной деформации образцы нагревали до 90 °С в баке жидкостного термостата со скоростью 2 °С/мин для измерения величины невосстановленной деформации ( $\varepsilon_{нв}$ ). На рис. 3.13 и в табл. 3.2 приведены результаты измерения деформационных характеристик сверхупругого поведения образцов ФКМ, армированных проволоками сплавов 1-3 в сверхупругом состоянии.



Рисунок 3.12 – Деформирование образцов ФКМ вокруг цилиндрической оправки.

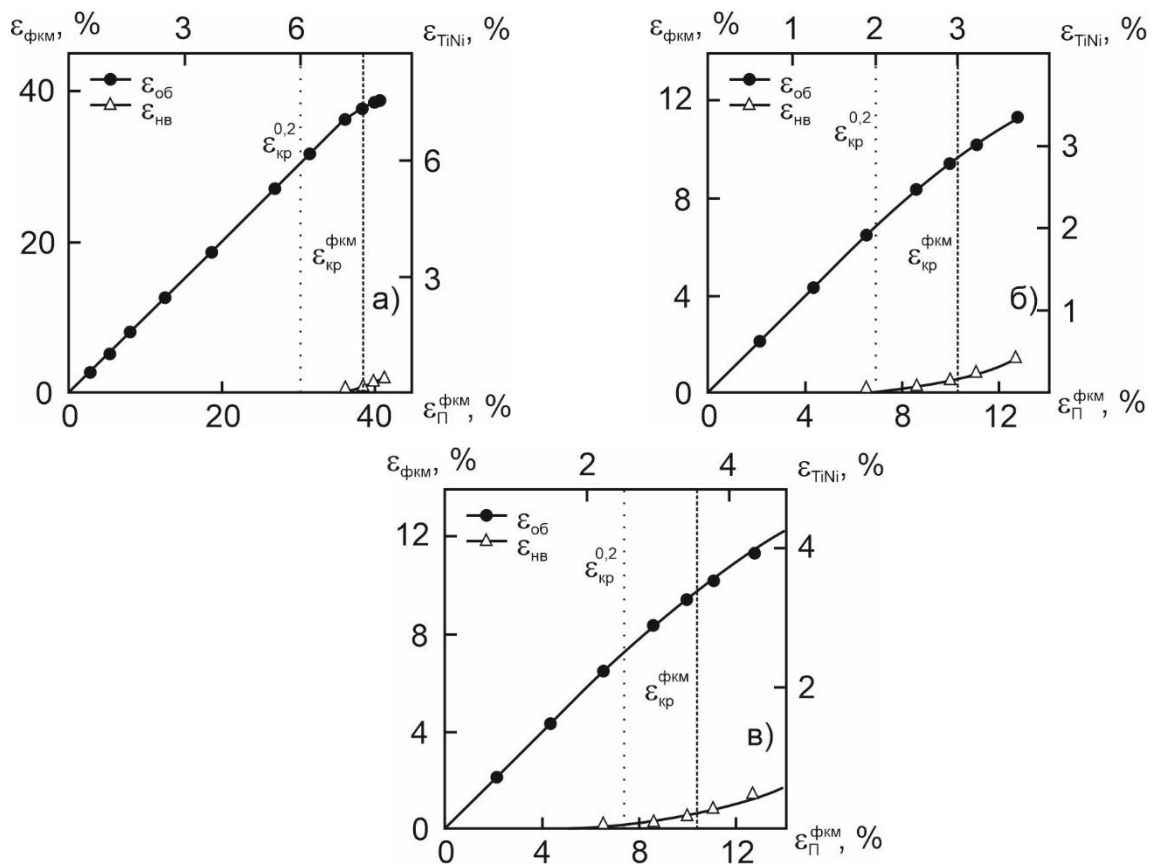


Рисунок 3.13 – Деформационные характеристики образцов ФКМ с двумя АЭ из никелида титана в сверхупругом состоянии: а – проволока из сплава 1 ( $\varnothing 1,0$  мм), б – проволока из сплава 2 ( $\varnothing 1,3$  мм), в – проволока из сплава 3 ( $\varnothing 1,8$  мм). Толщина образцов ФКМ равна 5 мм.

В отличие от монолитных однородных материалов, работоспособность композиционного материала осложняется тем, что ее следует оценивать как по величине максимальной деформации на внешней поверхности композита, так и по максимальной деформации на поверхности армирующего наполнителя, которая при эксплуатации изделий из ФКМ не должна превышать критической величины ( $\varepsilon_{кр}^{0,2}$ ), измеренной на проволочных образцах из сплавов на основе никелида титана. При изгибе образцов ФКМ максимальная деформация на внешней поверхности матрицы композита ( $\varepsilon_{ФКМ}$ ) выше максимальной деформации в армирующей проволоке ( $\varepsilon_{TiNi}$ ). Оценить эти деформации можно по формулам:

$$\varepsilon_{ФКМ} = h / (2\rho) \quad (3.6)$$

$$\varepsilon_{TiNi} = d / (2\rho) \quad (3.7)$$

где  $\rho$  – радиус кривизны нейтральной плоскости образца. В этом случае нетрудно показать, что

$$\varepsilon_{ФКМ} = \varepsilon_{TiNi} h / d \quad (3.8)$$

Из этих соотношений следует, что при постоянной величине  $\rho$  и постоянном диаметре проволоки  $d$  величина деформации  $\varepsilon_{ФКМ}$  зависит от толщины образцов ФКМ ( $h$ ), с изменением которой будет меняться и объемная доля армирующего наполнителя в композите. При этом, если армирующие элементы располагать в одной и той же плоскости (средней плоскости ФКМ), то, при сохранении величины  $h$  постоянной, деформационные характеристики композита не должны существенно зависеть от их объемной доли.

Исходя из этих соображений, можно прогнозировать максимально допустимую величину деформации  $\varepsilon_{ФКМ}$ , которая в случае ФКМ «силиконовая резина – никелид титана» будет определяться не свойствами материала матрицы, а свойствами материала армирующих элементов. Например, расчеты показывают, что образцы композиционных материалов толщиной 5 мм с армирующими элементами из сплава 1 (диаметр проволоки 1 мм) деформировать изгибом более чем на 30% не целесообразно, т.к. при дальнейшем увеличении  $\varepsilon_{ФКМ}$  деформация  $\varepsilon_{TiNi}$  в проволоке из никелида титана, расположенной в среднем слое композита, должна превысить  $\varepsilon_{кр}^{0,2} = 6 \%$ .

При накоплении в армирующих элементах невозстановленной деформации

0,2 % на внешней поверхности композита невосстановленная деформация будет больше, а ее конкретное значение будет зависеть от соотношения  $h / d$ . Поскольку при изгибе образцов ФКМ деформация в армирующих элементах не должна превышать критическую ( $\varepsilon_{кр}^{0,2}$ ), то одной из наиболее важных характеристик ЭЗФ композиционных материалов должна являться величина деформации на поверхности образца (матрицы), соответствующая допуску на невосстановленную деформацию  $[\varepsilon_{нв}] = 0,2 \%$  в армирующих элементах. При достижении этой величины невосстановленной деформации в образцах ФКМ невосстановленная деформация в проволоке должна быть равной 0,2 %. В общем, эту взаимосвязь деформаций можно описать соотношением:

$$[\varepsilon_{нв}]_{ФКМ} = [\varepsilon_{нв}]_{TiNi} h / d \quad (3.9)$$

где  $[\varepsilon_{нв}]_{TiNi}$  – допуск на невосстановленную деформацию в армирующем элементе, а  $[\varepsilon_{нв}]_{ФКМ}$  – соответствующий ему допуск на невосстановленную деформацию в ФКМ. Данное соотношение приобретает особое практическое значение по причине того, что с увеличением толщины образца ФКМ ( $h$ ) малые деформации в поверхностных слоях матрицы, порядка 0,2 %, возникают уже при очень малой кривизне ( $1/\rho$ ), которую очень сложно определять экспериментально. Поэтому с точки зрения возможности измерения малых величин деформации использовать деформацию  $[\varepsilon_{нв}]_{ФКМ} = 0,2 \%$  в качестве допуска на величину невосстановленной деформации образцов ФКМ не целесообразно. Этот допуск следует увеличить с использованием предложенного выше соотношения.

Результаты испытаний показали (табл. 3.4), что во всех исследуемых образцах ФКМ критическая деформация ( $\varepsilon_{кр}^{ФКМ}$ ) выше, чем это ожидали на основе расчетов данной величины по критической деформации в проволоке из никелида титана ( $\varepsilon_{кр}^{0,2}$ ) с использованием соотношения  $\varepsilon_{кр}^{ФКМ} = \varepsilon_{кр}^{0,2} \cdot h/d$ . Этот результат указывает на то, что при изгибе образцов ФКМ критические деформации в АЭ ( $\varepsilon_{кр}^{0,2}_{TiNi}$ ) возрастают (на  $\approx 1 \div 1,5 \%$ ) по сравнению с критическими деформациями ( $\varepsilon_{кр}^{0,2}$ ), измеренными на аналогичных проволочных образцах. Для наглядности это продемонстрировано на рис. 3.13 с помощью вертикальных пунктирных линий. Анализ полученных результатов позволяет предположить, что силиконовая матрица ФКМ создает благоприятные условия для деформации армирующих элементов, при

которых происходит повышение критической деформации в проволоке из никелида титана. Однако механизмы повышения деформационных характеристик сверхупругого поведения армирующих элементов требуют дальнейшего изучения.

Таблица 3.4 – Деформационные характеристики сверхупругого поведения образцов ФКМ. Толщина образцов  $h = 5$  мм.

Сплав	Диаметр проволоки (d), мм	$\varepsilon_{кр}^{0,2}$ , % в проволоке	Допуск на невосстановленную деформацию $[\varepsilon_{нв}]_{ФКМ}$ , %	$\varepsilon_{кр}^{ФКМ}$ , % */**	$\varepsilon_{кр}^{0,2 TiNi}$ , % в АЭ
образцы ФКМ с двумя армирующими элементами					
1	1,0	6,0	1,0	30/38	7,6
2	1,3	2,0	0,77	7,6/11,5	3,0
3	1,8	2,5	0,55	6,9/9,7	3,5
образцы ФКМ с тремя армирующими элементами					
1	1,0	6,0	1,0	30/37,5	7,5
2	1,3	2,0	0,77	7,6/11,9	3,1
3	1,8	2,5	0,55	6,9/10	3,6
Примечание: * - расчетные значения; ** - экспериментальные значения					

Сверхупругие композиционные материалы во время эксплуатации могут испытывать не только статические, но и многократные циклические нагрузки. Поэтому образцы ФКМ «силиконовая резина – никелид титана» были подвергнуты циклическим испытаниям при знакопеременном изгибе образцов с зажатými концами (рис. 3.14). Усилия прикладывали посередине образцов с жестким циклом нагружения, т.е. задавали постоянную величину амплитуды деформации в цикле нагрузка-разгрузка. Частота нагружения 1 Гц. Сведения об амплитуде деформации образцов и результатах их испытаний приведены в таблице 3.5.

Во всех случаях полного разрушения композиционного материала с образованием отдельных фрагментов образца не наблюдали. Было установлено, что характер усталостного разрушения может иметь следующий вид:

- разрушение одного или нескольких АЭ (рис. 3.15 а);
- образование пор в силиконовой матрице на границе с АЭ в месте

максимального изгибающего момента (рис. 3.15 б);

- одновременное разрушение АЭ и образование пор в матрице (рис. 3.15 в).

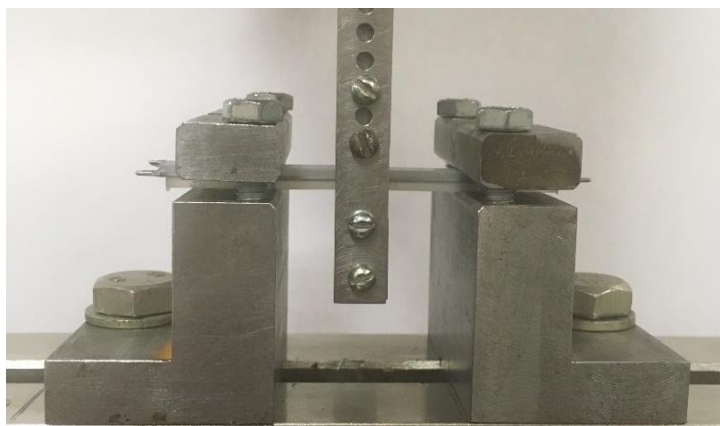


Рисунок 3.14 – Схема циклических испытаний образцов ФКМ «Силиконовая резина – никелид титана» на знакопеременный изгиб с зажатými концами.

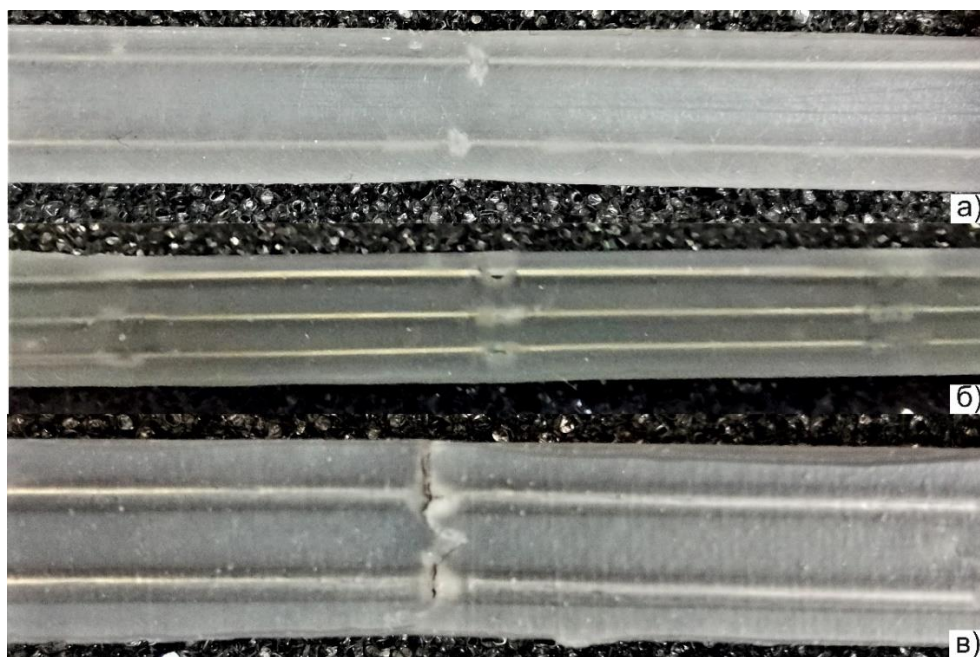


Рисунок 3.15 – Внешний вид образцов ФКМ «силиконовая резина – никелид титана» с разным характером усталостных дефектов: а – излом АЭ, б – образование пор в матрице на границе с АЭ, в – одновременный излом АЭ и образование пор в матрице.

Появление пор на границе раздела матрица/АЭ происходит быстрее с увеличением диаметра АЭ, что, по-видимому, связано с ростом деформации в матрице на границе раздела. При этом образование пор в силиконовой матрице не приводит к потере функциональных свойств ФКМ, поскольку матрица композита



сохраняет свою целостность, а армирующие элементы – работоспособность. Установлено, что предельное число циклов до разрушения образцов ФКМ, при котором происходит потеря работоспособности композита, определяется циклической долговечностью АЭ (см. таблицу 3.5).

Результаты усталостных испытаний показали, что разрушение образцов ФКМ, в основном, определяется химическим составом, структурой и механическими свойствами армирующих элементов. Это связано с тем, что на уровень деформационной долговечности сплавов на основе никелида титана существенное влияние оказывает соотношение напряжений мартенситного сдвига и напряжений скольжения [132]. Чем ниже первые и выше вторые, тем лучше усталостные свойства сплава. Однако, как было показано выше, у всех исследуемых сплавов, находящихся в деформированном состоянии, разница между напряжениями скольжения и напряжениями мартенситного сдвига не очень большая (см. табл. 3.1).

Распространенной причиной зарождения усталостных микротрещин является образование микропустот или полостей вокруг или внутри частиц интерметаллидных фаз ( $Ti_2Ni$ ,  $Ti_4Ni_2O$ ) и карбидов ( $TiC$ ) [132]. Этот механизм образования микротрещин особенно важен при производстве изделий и полуфабрикатов, полученных из крупногабаритных слитков, которые выплавляют методами дуговой или индукционной плавки, и которые содержат относительно высокую концентрацию примесей (в первую очередь — это кислород, азот и углерод). По этой причине АЭ из сплавов 1 и 3 обладают более низкой усталостной долговечностью по сравнению со сплавом 2.

Наилучшие результаты показали образцы ФКМ, армированные АЭ из сплава 2 ( $\varnothing 1,3$  мм). В них усталостное разрушение начиналось с образования пор в матрице при превышении  $\approx 9 \times 10^3$  циклов для образцов с двумя АЭ и  $\approx 2 \times 10^4$  циклов для образцов с тремя АЭ. Однако, несмотря на образующиеся поры, до достижения  $5 \times 10^4$  циклов не наблюдали каких-либо заметных изменений в механическом поведении образцов. Поскольку по достижении  $5 \times 10^4$  циклов разрушения АЭ не происходило, то образцы ФКМ снимали с испытаний. Очевидно, что высокие усталостные свойства образцов ФКМ с АЭ из сплава 2 в первую очередь обусловлены минимальной объемной долей и малыми размерами частиц

фазы  $Ti_2Ni$  ( $Ti_4Ni_2O$ ), см. рис. 3.5.

Таблица 3.5 – Результаты усталостных испытаний ФКМ «Силиконовая резина – никелид титана»

Ø АЭ, мм	Кол-во АЭ	Амплитуда деформации в АЭ	Максимальная нагрузка в цикле, Н	Кол-во циклов до разрушения	Вид разрушения
1	2	1,2	$7,6 \pm 0,3$	$11500 \pm 1500$	Разрушение АЭ, сопровождающееся образование небольших пор в силиконовой матрице.
	3	1,2	$11 \pm 0,3$	$5000 \pm 1200$	
1,3	2	1,2	$11,9 \pm 0,3$	$11800 \pm 2400$	Образование и рост пор в силиконовой матрице.
	3	1,2	$23 \pm 0,6$	$22000 \pm 1700$	Сняты с испытаний без разрушения АЭ после достижения <b>50000</b> циклов.
1,8	2	1,2	$51,5 \pm 1$	$14000 \pm 1800$	Разрушение АЭ, сопровождающееся образование небольших пор в силиконовой матрице.
	3	1,2	$83 \pm 1$	$4000 \pm 900$	

Таким образом, проведенные исследования показали, что функциональные композиционные материалы с силиконовой матрицей и армированные никелидом титана в деформированном состоянии обладают сверхупругим поведением. Величина сверхупругости (механически обратимая деформация) композиционного материала зависит от его архитектуры армирования и свойств армирующих элементов. Полученные закономерности необходимо учитывать при разработке функциональных конструкций, проявляющих сверхупругость.

### **3.2 Механическое поведение ФКМ «углепластик – никелид титана» в сверхупругом состоянии**

#### *3.2.1. Механическое поведение неармированного углепластика.*

В главе 1 было показано, что композиционные материалы, включающие в свою структуру углеволокно, являются перспективным и уже достаточно распространенным материалом. Такие материалы называют углепластиками. В них углеволокно играет роль армирующего наполнителя, а в качестве связующего вещества чаще всего используются реактопласты – эпоксидная смола и др. С каждым годом сфера применения углепластиков становится все больше из-за относительной простоты создания из них сложных конструкций, обладающих высокой удельной прочностью. Кроме высокой удельной прочности углепластики обладают высокой жесткостью и хорошей коррозионной стойкостью, но у них практически отсутствует пластичность, а также обладают низкой износостойкостью и высокой чувствительностью к поверхностным повреждениям, что часто приводит к неожиданному хрупкому разрушению изделия. Для устранения этих недостатков углепластики можно дополнительно армировать элементами из сплава на основе никелида титана, находящимися в сверхупругом состоянии. Такой материал является гибридным металл-полимерным композитом, поскольку его полимерная матрица тоже является композиционным материалом.

В этой связи для корректного понимания принципов разработки композитов «углепластик – никелид титана» необходимо изучить особенности механического поведения углепластиковой матрицы, а также определить, какие факторы влияют на их структуру и свойства. Для этого были изготовлены образцы углепластикового КМ в виде тонких полос длиной 200 мм и шириной 25 мм. Технология изготовления образцов описана в главе 2. В образцах варьировали количество слоев углеволокна, которые располагали между внешними слоями, выполненными из угольного препрега (плетенная углеткань). В качестве характеристики, описывающей строение КМ использовали величину  $n$  – общее количество слоев в углепластиковом образце, равное сумме двух внешних слоев препрега и внутренних слоев углеволокна. В зависимости от величины  $n$  изменялась толщина образца (рис. 3.16), а также характер механического поведения материала при испытаниях на трехточечный изгиб (рис. 3.17). Как видно из графика, показанного на рис. 3.17, с увеличением количества слоев  $n$  толщина образцов  $h$  увеличивается

по линейному закону.

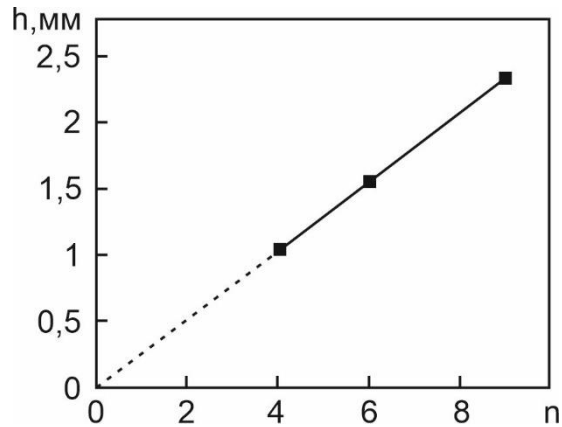


Рисунок 3.16 – Зависимость толщины образца от общего количества слоев углепластика.

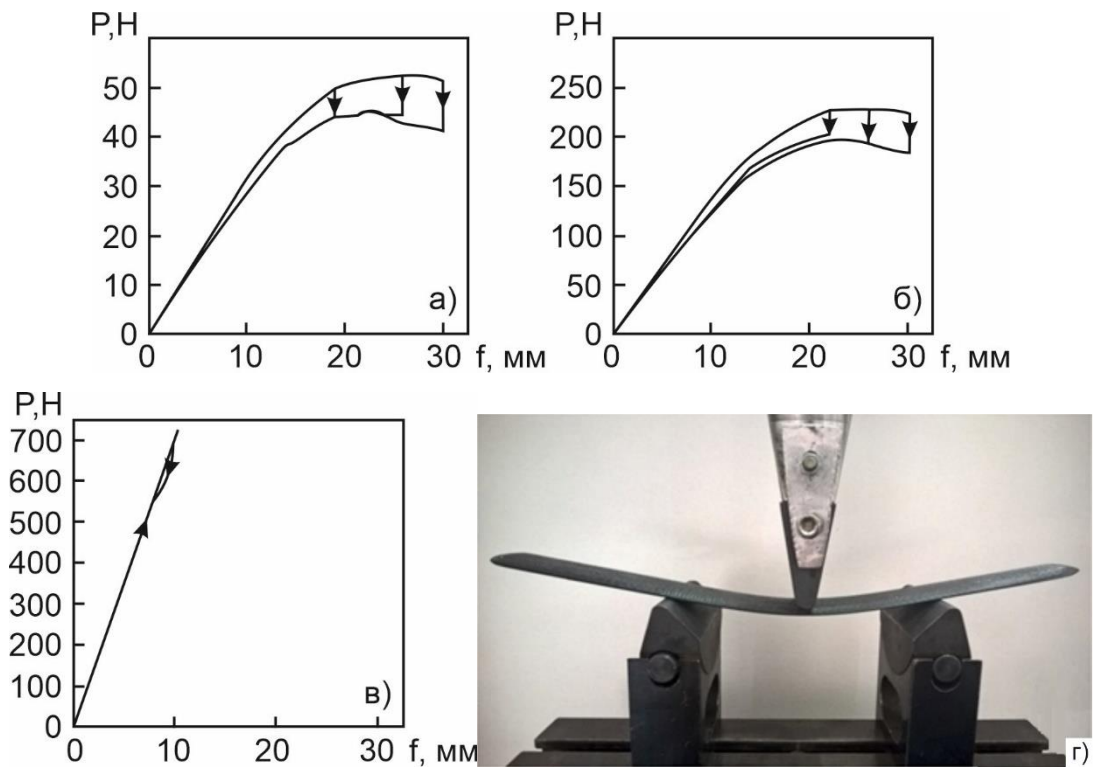


Рисунок 3.17 – Механическое поведение образцов углепластика с 4 (а), 6 (б) и 9 (в) слоями углепластика при испытании на трехточечный изгиб (г).

Результаты испытаний на изгиб (см. рис. 3.17) показали, что образцы углепластика с небольшим количеством внутренних слоев углеволокна ( $n = 4\div 6$ ) демонстрируют сложное механическое поведение. Диаграммы деформации образцов состоят из двух участков. На первом участке механическое поведение линейное, а на втором – нет. До величины прогиба  $10\div 14$  мм кривые нагружения и разгрузки образцов прямолинейны и практически полностью совпадают, см. рис.

3.17, *a* и *б*. После достижения некоторых пороговых усилий, которые можно охарактеризовать как предел пропорциональности ( $P_{пл}$ ), в материале начинает накапливаться нелинейная обратимая деформация, которая может быть полностью восстановлена при последующей разгрузке образцов. Это означает, что если нагружение образца остановить на нелинейном участке кривой деформации, то после последующего разгружения остаточная деформация не появляется. При этом восстановление формы происходит с гистерезисом на диаграмме деформации. Таким образом, механическое поведение углепластика с относительно малой величиной  $n$  похоже на сверхупругое поведение, свойственное сплавам с ЭЗФ. Очевидно, что механизмы, обеспечивающие сверхупругость в углепластике и в сплавах с ЭЗФ совершенно различные, и поэтому следует отличать сверхупругость в сплавах от сверхупругости в полимерах, но главные признаки сверхупругого поведения у них одинаковые – это нелинейное поведение и наличие гистерезиса на кривых деформации.

Испытание сверхупругих углепластиковых КМ проводили до достижения максимальной нагрузки ( $P_{max}$ ) при изгибе. Если при дальнейшем нагружении образцов наблюдалось устойчивое снижение деформирующих усилий, то испытания останавливали, не дожидаясь их полного разрушения. По величине  $P_{max}$  определяли максимальный прогиб образца ( $f_{max}$ ), который рассматривали как предельно-допустимую деформацию для данного КМ.

Увеличение количества слоев  $n$  ведет к росту значений максимальной нагрузки ( $P_{max}$ ) и уменьшению значений максимального прогиба ( $f_{max}$ ). После достижения максимальной нагрузки в образцах было слышно потрескивание, свидетельствующее о происходящих процессах нарушения целостности композиционного материала. Внешний вид разрушившегося образца после испытаний приведён на рис. 3.18.



Рисунок 3.18 – Внешний вид образца неармированного углепластикового КМ с 9 слоями после испытаний на трехточечный изгиб.

Важной отличительной чертой механического поведения углепластиковых КМ является то, что при разгрузке образцов в начальный момент времени наблюдается резкое падение нагрузки (см. рис. 3.17), которое не связано с действием закона Гука при разгрузке (так называемый закон разгрузки Герстнера), как это обычно происходит в случае металлических образцов. При дальнейшем уменьшении величины прогиба кривая разгрузки по своему внешнему виду повторяет кривую нагружения (но при меньших усилиях) до тех пор, пока она не достигнет линейного участка диаграммы деформации.

С увеличением количества слоев  $n$  углепластика «сверхупругое» поведение материала подавляется. Образцы большой толщины (например, когда  $n \geq 9$ ) деформируются упруго в соответствии с законом Гука и хрупко разрушаются при относительно небольших прогибах. Гистерезис при разгрузке практически отсутствует, см. рис. 3.17, в.

Для оценки механических свойств углепластиковых КМ (без армирования проволокой из сплавов на основе никелида титана) рассчитывали эффективные напряжения ( $\sigma_{\text{эф}}$ ) и деформации ( $\varepsilon_{\text{эф}}$ ) при изгибе на внешней поверхности образца, а также эффективный модуль упругости при поперечном изгибе ( $E_{\text{эф}}$ ) в соответствии с требованиями ГОСТ Р 56810 - 2015 «Композиты полимерные. Метод испытания на изгиб плоских образцов», ГОСТ Р 56805-2015 «Композиты полимерные. Методы определения механических характеристик при изгибе» и ГОСТ Р 57866 - 2017 «Композиты полимерные. Метод определения характеристик при изгибе» [80-82]. Следует отметить, что требования упомянутых стандартов были выполнены частично, поскольку в них образцы КМ должны иметь

прямоугольное поперечное сечение, в то время как образцы, используемые в работе, в силу специфики используемой технологии изготовления, имели в поперечном сечении форму, близкую к сегменту круга с хордой  $b$  и высотой  $h$ . Поэтому расчет эффективных напряжений, деформаций и модуля упругости проводили по формулам 2.8-2.14, в которых момент инерции прямоугольного сечения был заменен моментом инерции сегментарного сечения. Использование этих формул позволило построить кривые деформации для композиционных материалов в координатах  $\sigma_{эф} - \varepsilon_{эф}$  (рис. 3.19), а также оценить влияние геометрических характеристик образцов на модуль упругости  $E_{эф}$  (рис. 3.20).

Следует обратить внимание на то, что уровень напряжений, возникающих при изгибе в углепластике, близок по величине к уровню напряжений, возникающих в проволоке из исследуемых сплавов (см. рис. 3.6). Кроме того, модуль упругости углепластиковых КМ также близок к модулю упругости сплавов на основе никелида титана, находящихся в сверхупругом состоянии. Это позволяет ожидать хорошую механическую совместимость углепластиковой матрицы и армирующих элементов из никелида титана в гибридном КМ. Однако отметим, что модуль упругости углепластиковых КМ не является постоянной величиной и возрастает с количеством слоев композита. По-видимому, это обусловлено влиянием на эффективный модуль упругости КМ связующего вещества – эпоксидной смолы. Чем больше количество слоев углеволокна, характеризующегося высоким модулем упругости (от 150 ГПа), тем меньше роль связующей смолы и больше эффективный модуль упругости. Поэтому с увеличением слоев углеволокна величина эффективного модуля упругости углепластика  $E_{эф}$  постепенно становится больше модуля упругости никелида титана. Следовательно, наиболее лучшей совместимостью с никелидом титана должны обладать углепластики, у которых общее число слоев равно  $n = 4 \div 5$  (2÷3 слоя углеволокна), когда модуль упругости близок к 60 ГПа.

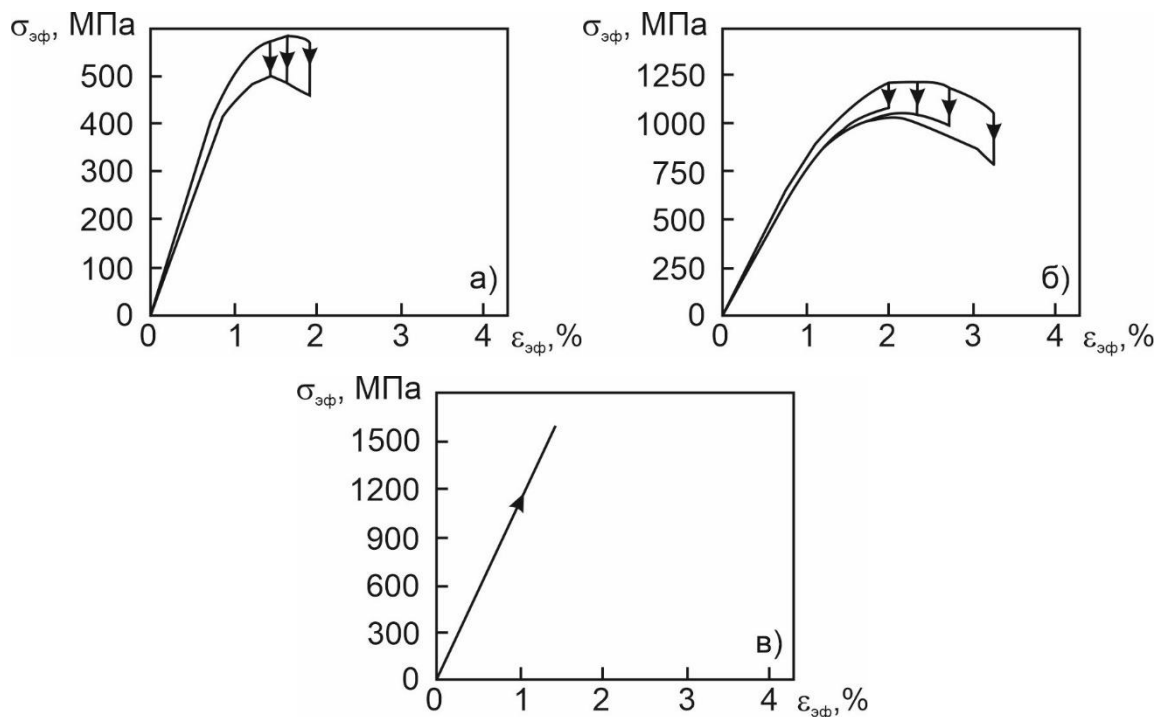


Рисунок 3.19 – Кривые деформации углепластикового КМ с 4 (а), 6 (б) и 9 (в) слоями углепластика.

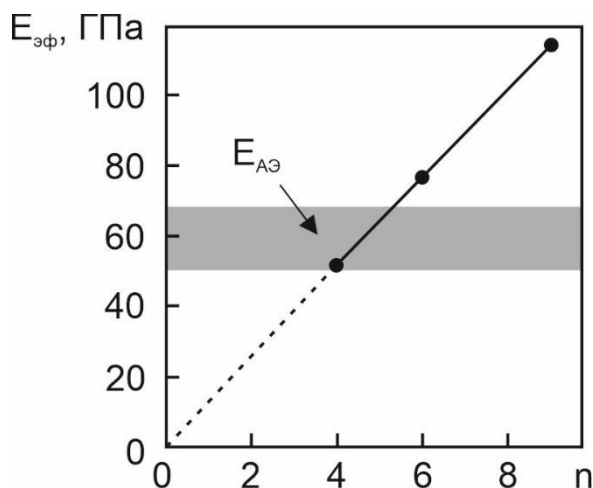


Рисунок 3.20 – Зависимость модуля упругости при поперечном изгибе ( $E_{эф}$ ) углепластиковых КМ от количества слоев  $n$  ( $E_{АЭ}$  – модуль упругости сверхупругих армирующих элементов из никелида титана).

На рис. 3.21 показано влияние количества слоев КМ на предел пропорциональности ( $\sigma_{пц}^{эф}$ ) и соответствующую ему деформацию ( $\varepsilon_{пц}^{эф}$ ). С увеличением количества слоев ( $n$ ) предел пропорциональности  $\sigma_{пц}^{эф}$  повышается. В тех случаях, когда образцы разрушались хрупко (при  $n = 9$ ), за величину  $\sigma_{пц}^{эф}$  брали максимальное значение напряжения, при котором происходило разрушение.



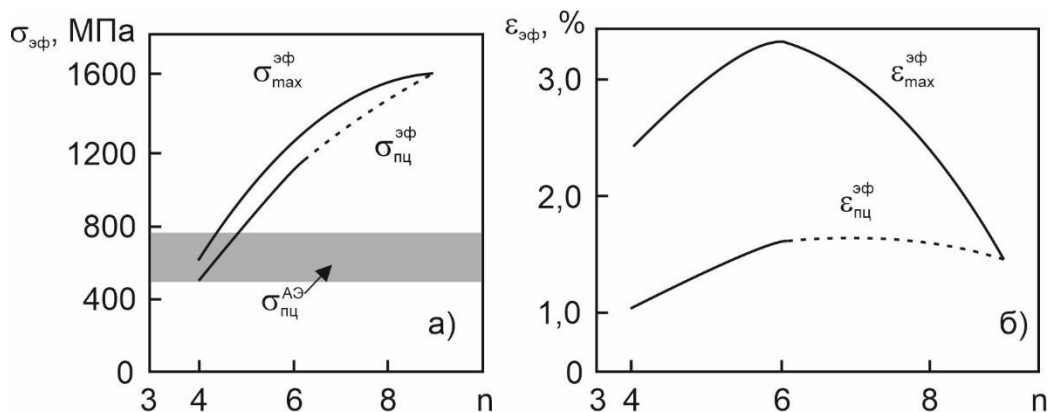


Рисунок 3.21 – Зависимость напряжений (а) и соответствующей им деформации (б) от количества слоев в углепластике ( $\sigma_{пц}^{АЭ}$  – предел пропорциональности сверхупругих армирующих элементов из никелида титана).

Предел пропорциональности  $\sigma_{пц}^{эф}$  и деформация  $\epsilon_{пц}^{эф}$  с увеличением количества слоев углеволокна в образцах КМ возрастают до тех пор, пока материал не перейдет в хрупкое состояние. Поскольку с повышением количества слоев в углепластике механическое поведение композита становится линейным вплоть до его разрушения (в образцах с  $n = 9$ ), а модуль упругости при этом продолжает возрастать, то максимальная упругая деформация в момент разрушения, принимаемая в данном случае в качестве  $\epsilon_{пц}^{эф}$ , снижается. Как следует из рис. 3.21, те же закономерности наблюдаются и для напряжений и деформаций, соответствующих максимальному усилию  $P_{max}$ , достигаемому при испытании образцов на изгиб.

### 3.2.2 Механическое поведение композиционного материала «углепластик – никелид титана»

При создании гибридного КМ в качестве армирующих элементов использовали проволоку диаметром 1,0 и 2,5 мм из сплава на основе никелида титана, химический состав которого приведен в таблице 2.1 (сплав 1). Проволочные заготовки, предназначенные для армирования, были в деформированном состоянии после волочения и проявляли при комнатной температуре сверхупругие свойства (см. рис. 3.7 а,б и рис. 3.22). В работе была использована проволока из сплава 1 в двух состояниях: после волочения до диаметра 2,5 мм и после волочения до 1,0 мм (в обоих случаях диаметр проволоки указан после финишной обработки

поверхности шлифованием и/или травлением). Поэтому механическое поведение проволочных образцов разного диаметра несколько отличается, но при этом достаточно близкое. По-видимому, это может быть связано с различиями в суммарной степени деформации проволочных полуфабрикатов при волочении, что оказывает влияние на особенности формирования в них деформированной структуры (например, на плотность дефектов кристаллического строения, форму деформированных В2-зерен, морфологию и размеры частиц интерметаллида  $Ti_2Ni$  и др.). Кроме того, на механическое поведение образцов может влиять и масштабный фактор (различие в поперечном сечении образцов), а также небольшие колебания в химическом и/или фазовом составе полуфабрикатов, полученных из одного и того же слитка, т.к. свойства сплавов на основе никелида титана очень сильно зависят от его состава и структуры, однородности которых добиться очень сложно.

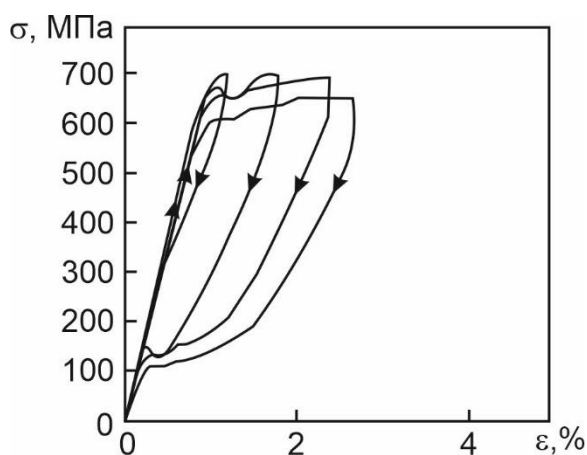


Рисунок 3.22 – Механическое поведение проволоки диаметром 2,5 мм (сплав 1) при испытании на трехточечный изгиб при 21 °С.

Поскольку наиболее высокой механической совместимости с никелидом титана можно ожидать от углепластика с двумя внутренними слоями углеволокна (при  $n = 4$ ), то на первых этапах работоспособность гибридных КМ исследовали на образцах, в которых проволоку из никелида титана совмещали с углепластиковой матрицей, состоящей из двух внешних слоев препрега и двух слоев направленного углеволокна. При этом варьировали количество АЭ и их диаметр. В полимерную матрицу добавляли 2, 3 или 4 АЭ из проволоки диаметром 2,5 мм, а также 6, 8 или 12 АЭ из проволоки диаметром 1,0 мм. Для примера, на рис. 3.23 приведены

изображения шлифов, сделанных в поперечном сечении гибридных КМ.

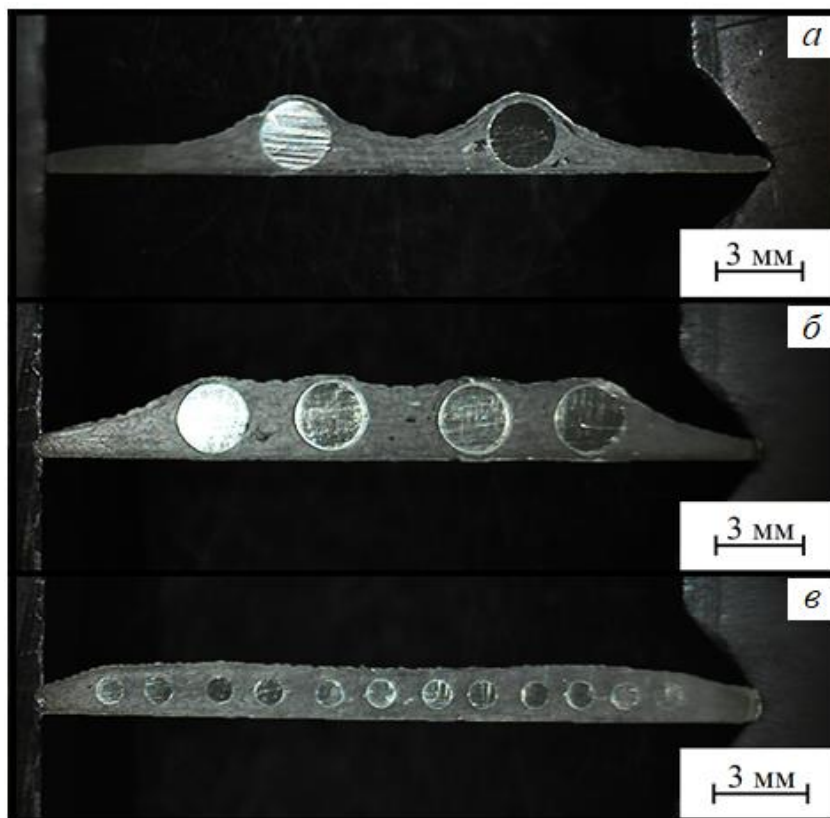


Рисунок 3.23 – Поперечное сечение образцов КМ с двумя внутренними слоями углеволокна ( $n = 4$ ), армированные проволокой из никелида титана: а) 2 армирующих элемента  $\text{Ø} 2,5$  мм; б) 4 армирующих элемента  $\text{Ø} 2,5$  мм; в) 12 армирующих элементов  $\text{Ø} 1,0$  мм.

Испытания на изгиб показали, что отклонение от линейности у образцов гибридного КМ наблюдается при меньших значениях прогиба, по сравнению с неармированным КМ, рис. 3.24, что косвенно указывает на некоторое улучшение сверхупругих свойств в области малых деформаций по сравнению с неармированными образцами. Также им характерны более высокая жесткость и деформирующие усилия на нелинейном участке диаграммы деформации.

В момент достижения максимальных значений нагрузки у образцов, армированных проволокой, наблюдается «треск», что указывает на внутреннее растрескивание слоёв углеволокна. Поскольку трещины не выходят на поверхность образца, вероятно, образование этих трещин происходит на границе между матрицей и проволокой никелида титана в продольном направлении. После

превышения максимальной нагрузки углепластиковая матрица начинает разрушаться, наблюдается её значительное расслоение и появление продольных вторичных трещин. При этом разрушение армирующей проволоки не наблюдалось, общая целостность образца не нарушалась (рис. 3.25).

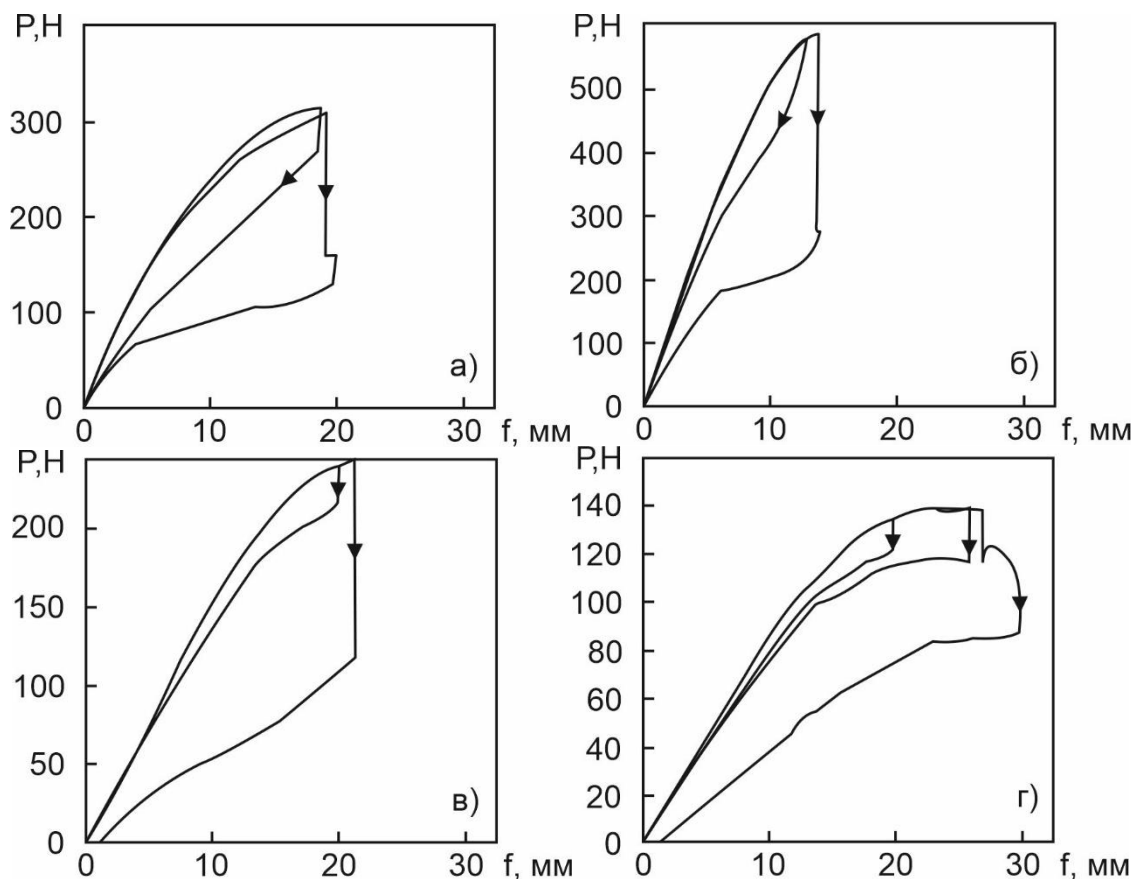


Рисунок 3.24 – Механическое поведение при изгибе образцов гибридного КМ с

двумя внутренними слоями углеволокна ( $n=4$ ) и АЭ из никелида титана в количестве 2 (а), 4 (б), 6 (в) и 12 (г) штук (а и б – проволока 2,5 мм, в и г – проволока 1,0 мм).



Рисунок 3.25 – Внешний вид образца композиционного материала с 4 АЭ диаметром 2,5 мм после статических испытаний на трехточечный изгиб.

Обработка кривых деформации показала (рис. 3.26, 3.27.), что для армированных образцов композиционного материала характерно снижение величины прогибов, соответствующих пределу пропорциональности ( $P_{пц}$ ) и максимальной приложенной нагрузке ( $P_{max}$ ). Если снижение величины прогиба  $f_{пц}$  (соответствующего пределу пропорциональности) можно связать с тем, что проволока из никелида титана способствует проявлению сверхупругого поведения гибридного КМ, то снижение величины прогиба  $f_{max}$  можно объяснить образованием трещин на границе раздела между армирующими элементами и углепластиковой матрицей. В целом механические характеристики армированных образцов отвечают общей для конструкционных материалов тенденции: чем выше прочность ( $P_{max}$ ), тем ниже пластичность ( $f_{max}$ ). Жесткость образцов ( $K$ ) повышается с увеличением объемной доли армирующих элементов. Эта тенденция увеличивается при переходе с армирования проволокой диаметром 1 мм на проволоку диаметром 2,5 мм [132].

Необходимо отметить, что для образцов гибридных КМ с АЭ диаметром 2,5 мм в большей степени характерно сверхупругое поведение, которое проявляется при прогибах свыше 6 мм. Возможно, это связано с тем, что эти армирующие элементы в силу своего диаметра влияют на форму сечения образца (см. рис. 3.23) и располагаются не по нейтральной оси, а смещены к одной из поверхностей, в следствие этого они оказывают большее влияние на поведение материала по сравнению с АЭ меньшего диаметра.

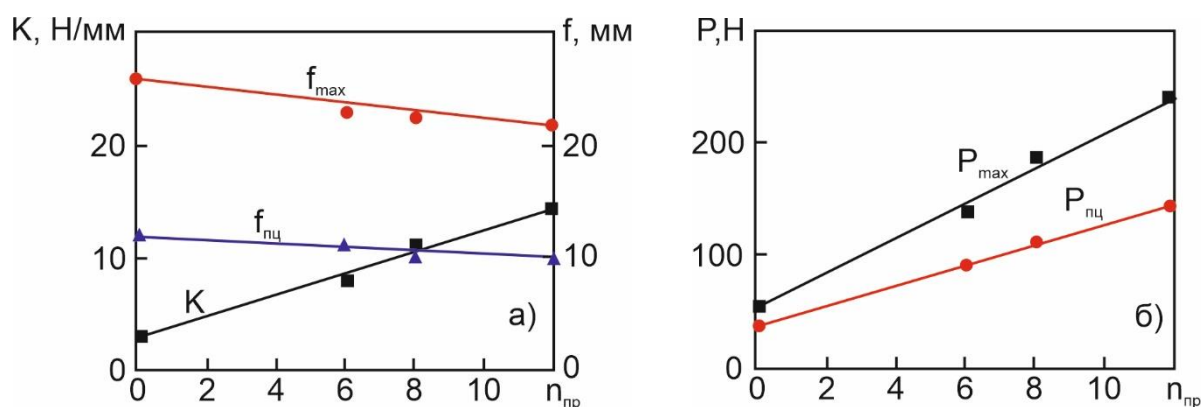


Рисунок 3.26 – Влияние количества проволок из никелида титана на жесткость  $K$ , максимальный упругий прогиб  $f_{пц}$  и прогиб при максимальной нагрузке  $f_{max}$  (а), а также на соответствующие им усилия  $P_{пц}$  и  $P_{max}$  (б) образцов КМ с двумя слоями углеволокна ( $n=4$ ) и 6, 8 и 12 АЭ диаметром 1,0 мм ( $n_{пр}$ ).

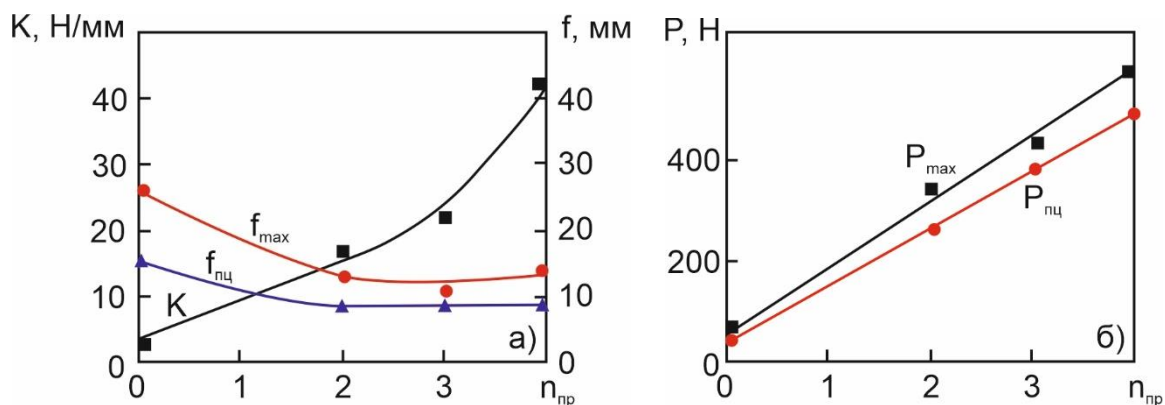


Рисунок 3.27 – Влияние количества проволок из никелида титана на жесткость  $K$ , максимальный упругий прогиб  $f_{пц}$  и прогиб при максимальной нагрузке  $f_{max}$  (а), а также на соответствующие им усилия  $P_{пц}$  и  $P_{max}$  (б) образцов композиционных материалов с двумя слоями углеволокна ( $n=4$ ) и 2, 3 и 4 АЭ диаметром 2,5 мм.

Исследования свойств образцов гибридного КМ с матрицей, состоящей из четырех внутренних слоев направленного углеволокна ( $n = 6$ ), показали, что их механическое поведение при изгибе близко к поведению двухслойных образцов ( $n = 4$ ), рисунок 3.28. Для этих образцов так же характерно сверхупругое поведение вплоть до прогибов, приводящих к разрушению образцов. Но, как и в случае образцов с двумя слоями углеволокна при разрушении не происходило фрагментации образцов.

Армирование образцов семью внутренними слоями углеволокна ( $n = 9$ ) сильно увеличивает жесткость образцов. Поэтому образцы с семью внутренними слоями углеволокна разрушались в процессе испытаний на трехточечный изгиб при меньших прогибах по сравнению с образцами с двумя и четырьмя слоями, рис. 3.29. Это связано с тем, что матрица обладает большей жесткостью по сравнению с АЭ. Это так же приводит к тому, что сверхупругость в этих образцах проявляется в меньшей степени. Важно отметить, что в этом случае при разрушении так же не происходило фрагментации образцов.

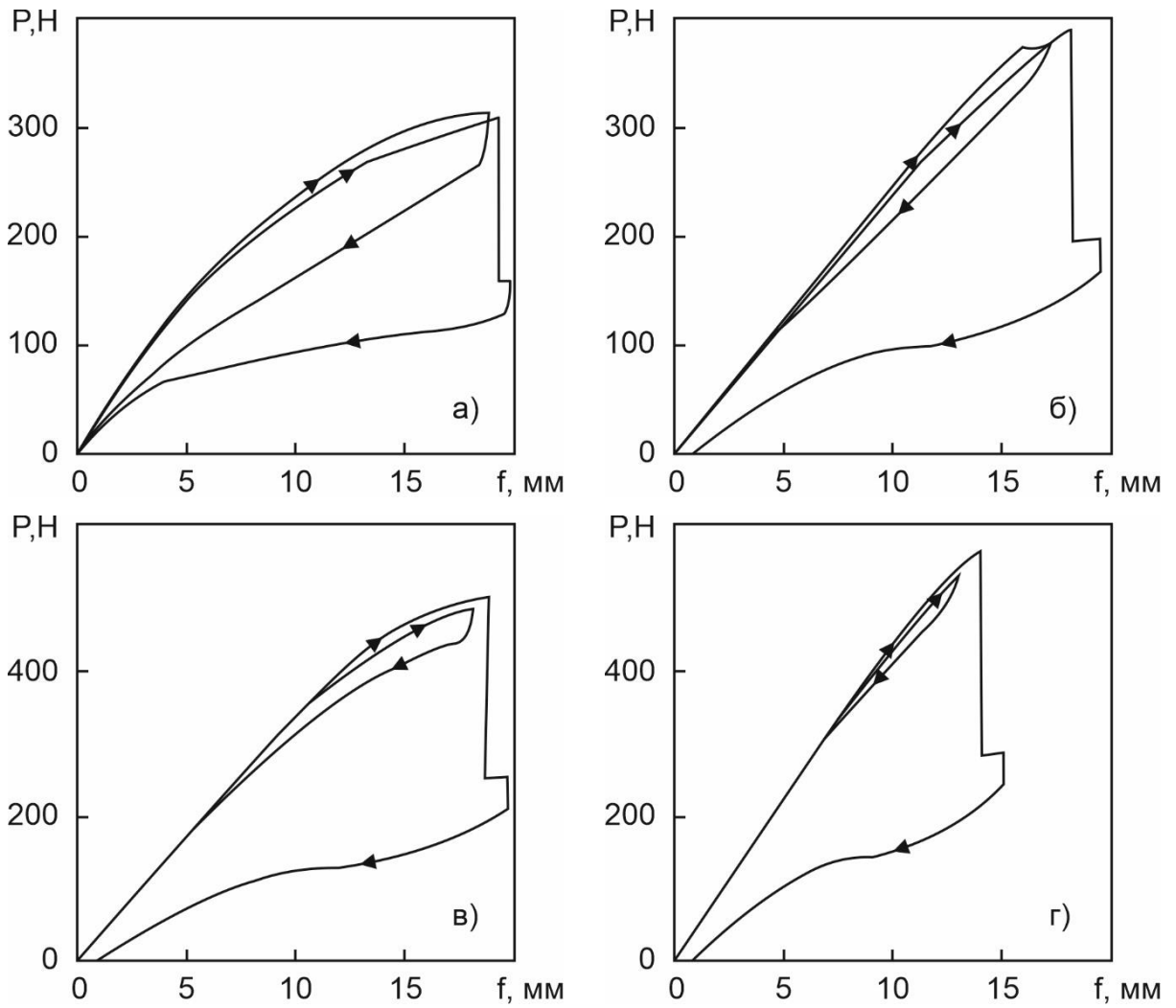


Рисунок 3.28 – Механическое поведение при изгибе образцов гибридного КМ с четырьмя внутренними слоями углеволокна ( $n=6$ ) и АЭ из никелида титана в количестве 4 (а), 6 (б), 8 (в) и 12 (г) штук (а – проволока 2,5 мм, б, в, г – проволока 1,0 мм).

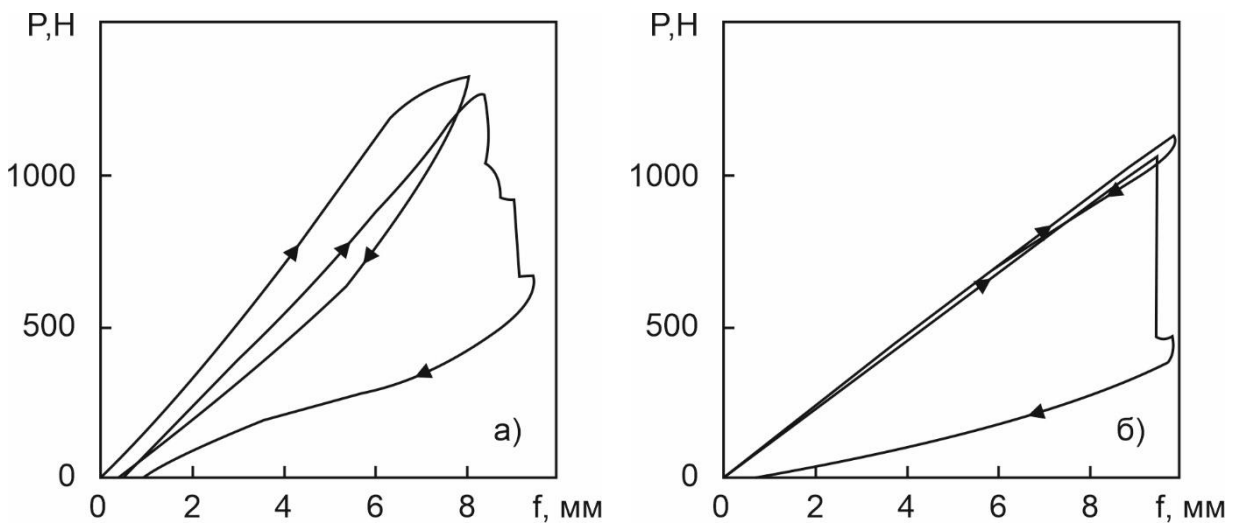


Рисунок 3.29 – Механическое поведение при изгибе образцов гибридного КМ с семью внутренними слоями ( $n=9$ ) углеволокна и АЭ из никелида титана в количестве 4 (а), 8 (б) штук (а – проволока 2,5 мм, б – проволока 1,0 мм).

Обобщить влияние архитектуры армирования на механические характеристики гибридных КМ при статических испытаниях на изгиб можно следующим образом. Зависимость предела пропорциональности ( $P_{пц}$ ) и максимального усилия ( $P_{max}$ ) от количества АЭ диаметром 1,0 мм в первом приближении можно представить как линейную, рисунок 3.30. Аналогичные закономерности наблюдаются и при армировании углепластика проволокой диаметром 2,5 мм. Отличие заключается в том, что на образцах с семью слоями углеволокна отмечается не увеличение, а снижение усилия  $P_{пц}$  с увеличением числа АЭ (рисунок 3.31 а).

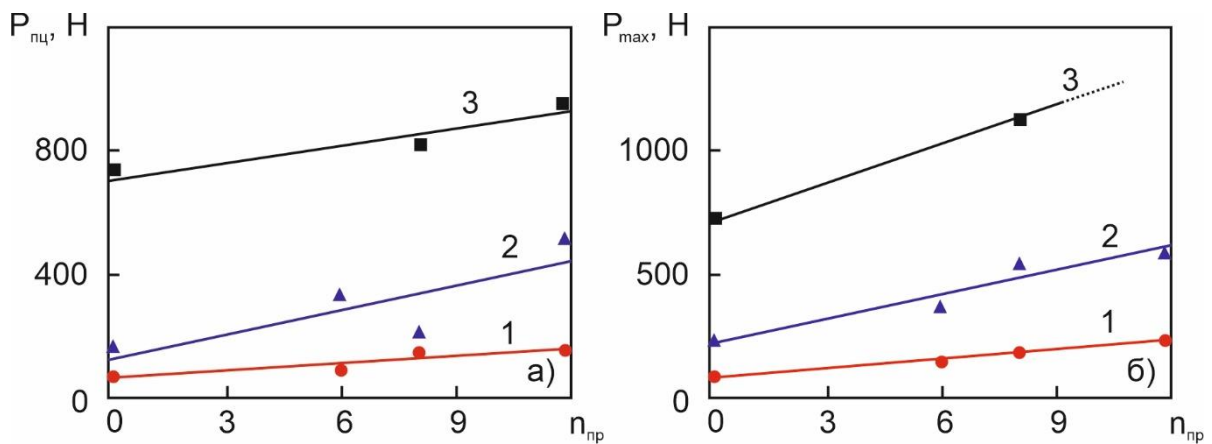


Рисунок 3.30 – Влияние числа АЭ диаметром 1,0 мм из никелида титана на усилие, соответствующее пределу пропорциональности ( $P_{пц}$ ) (а) и максимальное усилие ( $P_{max}$ ) (б) композиционных образцов с различным числом слоев углеволокна: 1 – два слоя ( $n=4$ ), 2 – четыре слоя ( $n=6$ ), 3 – семь слоев ( $n=9$ ).

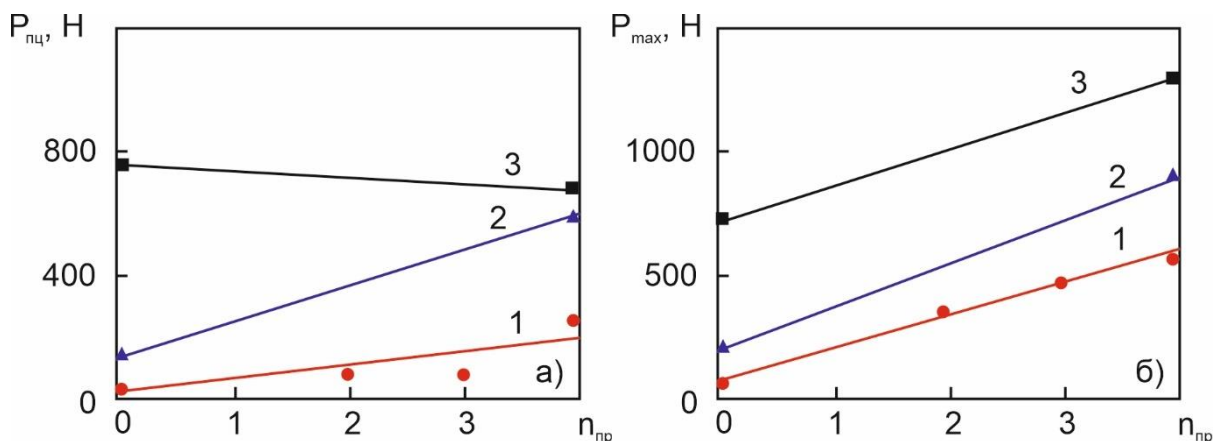


Рисунок 3.31 – Влияние числа армирующих проволок диаметром 2,5 мм из никелида титана на усилие, соответствующее пределу пропорциональности ( $P_{пц}$ ) (а) и максимальное усилие ( $P_{max}$ ) (б) композиционных образцов с различным числом слоев углеволокна: 1 – два слоя ( $n=4$ ), 2 – четыре слоя ( $n=6$ ), 3 – семь слоев ( $n=9$ ).



Прогибы, соответствующие пределу пропорциональности ( $f_{пц}$ ) и максимальному усилию ( $f_{max}$ ), имеют тенденцию к снижению при увеличении количества АЭ (рисунок 3.32). Например, для образцов с двумя внутренними слоями направленного углеволокна ( $n = 4$ ) величина  $f_{пц}$  снижается до минимальных значений 2-3 мм для гибридного композита, в то время как для образцов углепластика без армирования она составляет 10-12 мм. Это позволяет сделать вывод о том, что АЭ из никелида титана придают гибриднему КМ свойства сверхупругости, а увеличение числа слоев углеволокна уменьшает склонность композита к проявлению неупругой деформации.

Величина максимального прогиба ( $f_{max}$ ), при котором происходит разрушение образцов, определяющая область работоспособности материала при армировании, снижается. Наиболее ярко эта тенденция проявляется на образцах с двумя и четырьмя внутренними слоями направленного углеволокна и практически незаметна, если матрица представлена семью слоями, где величина максимального прогиба снижается незначительно (рисунок 3.32 б).

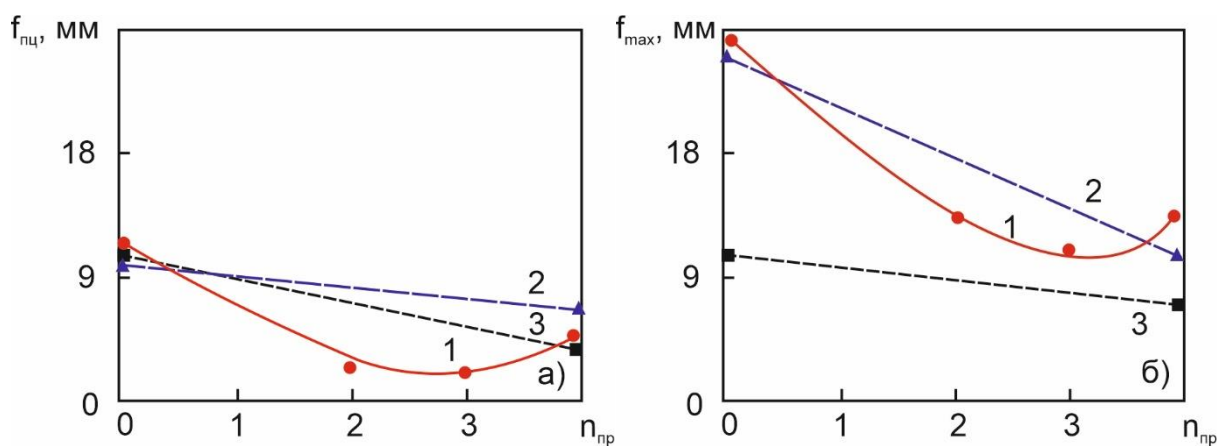


Рисунок 3.32 – Влияние числа АЭ диаметром 1 мм из никелида титана на изменение прогиба, соответствующего пределу пропорциональности ( $f_{пц}$ ) (а) и максимального прогиба ( $f_{max}$ ) (б) композиционных образцов с различным числом внутренних слоев направленного углеволокна: 1 – два слоя ( $n=4$ ), 2 - четыре слоя( $n=6$ ), 3 - семь слоев( $n=9$ ).

Для анализа механического поведения исследуемых композиционных материалов следует учитывать величину напряжений и деформаций, возникающих в материале при изгибе. Однако такой анализ затрудняется сложным строением композиционного материала и сильными различиями в напряженно-деформированном состоянии, возникающем в полимерной матрице и армирующих

элементах. Тем не менее, оценку эффективных максимальных деформаций и напряжений при изгибе можно проводить по методикам, изложенных в стандартах ГОСТ [80-82], если поперечное сечение образца имеет достаточно простую форму. Как показано на рис. 3.23, поперечное сечение образцов гибридного КМ, армированного проволокой  $\varnothing 2,5$  мм, имеет сложную форму и сильно изменяется в зависимости от объемной доли армирующего наполнителя. В этом случае расчет эффективных напряжений, требующий определения момента сопротивления поперечного сечения сложной формы, изменяющейся в зависимости от архитектуры армирования, весьма затруднен. Однако можно оценить максимальную эффективную деформацию, возникающую при изгибе на поверхности образца там, где толщина его сечения имеет наибольшее значение. В этом случае по величине прогиба образца  $f_{пц}$  можно определить соответствующую ему деформацию  $\varepsilon_{пц}^{эф}$ . В качестве примера на рис. 3.33 приведен результат расчета этой величины для образцов гибридного композита с двумя внутренними слоями направленного углеволокна.

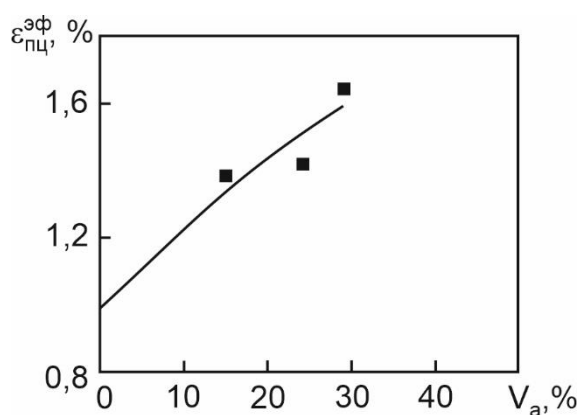


Рисунок 3.33 – Влияние объемной доли АЭ диаметром 2,5 мм ( $V_a$ ) на деформацию ( $\varepsilon_{пц}^{эф}$ ), соответствующая пределу пропорциональности, для композиционного материала.

В случае образцов, армированных проволокой  $\varnothing 1,0$  мм, поперечное сечение имеет более простую форму, которую при удовлетворительном приближении можно рассматривать виде прямоугольника, стороны которого равны толщине и ширине образца. Поэтому для таких образцов расчет эффективных напряжений и деформаций становится более доступным и корректным.

На рисунке 3.34 показано влияние объемной доли АЭ ( $V_a$ ) на механические

характеристики композиционного материала, рассчитанные по полученным кривым деформации при испытаниях на изгиб с использованием упомянутых методик. С увеличением объемной доли армирующей проволоки, модуль упругости ( $E_{эф}$ ), предел пропорциональности ( $\sigma_{пц}^{эф}$ ) и соответствующая ему деформация ( $\varepsilon_{пц}^{эф}$ ) возрастают, что свидетельствует о положительном влиянии армирования на весь комплекс упругих свойств композиционного материала. При этом у армированных образцов величина  $\varepsilon_{пц}^{эф}$  больше, чем у неармированных, даже не смотря на наблюдаемое снижение  $f_{пц}$ , что, по-видимому, объясняется изменением толщины образцов композиционного материала при армировании проволокой из никелида титана (при том же количестве слоев углеволокна).

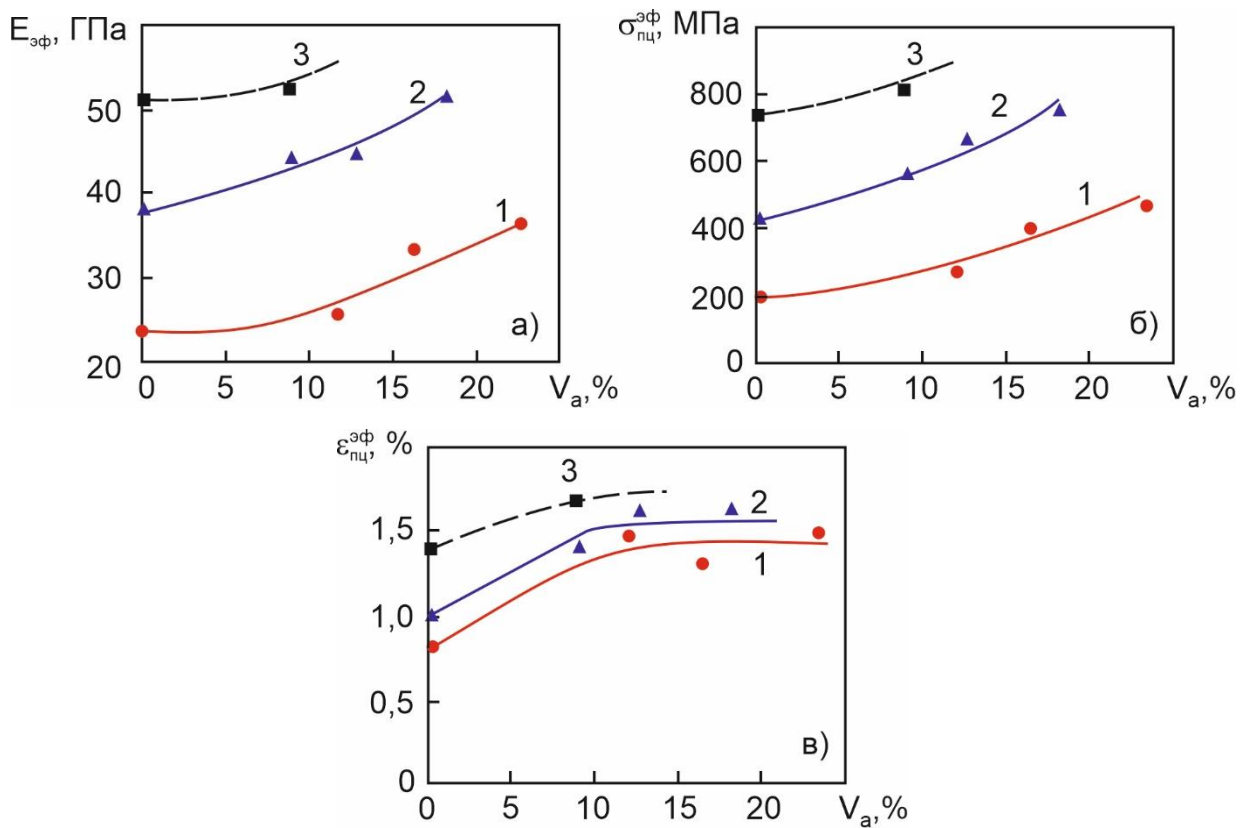


Рисунок 3.34 – Влияние объемной доли армирующей проволоки диаметром 1 мм ( $V_a$ ) и количества слоев углеволокна (1 – два слоя, 2 – четыре слоя, 3 – семь слоев) на механические характеристики КМ: а – модуль упругости ( $E_{эф}$ ), б – предел пропорциональности ( $\sigma_{пц}^{эф}$ ), в – деформация ( $\varepsilon_{пц}^{эф}$ ), соответствующая пределу пропорциональности.

Чтобы корректно оценить эффективность армирования углепластикового

композиционного материала проволоками из никелида титана, целесообразно сравнить упругие свойства при статическом и циклическом нагружении образцов гибридного композиционного материала с одинаковой жесткостью, см. таблицу 3.6. В качестве сравнения были выбраны две группы образцов, у которых жесткость была приблизительно равной  $K = 14$  Н/мм и  $K=80$  Н/мм, соответственно. В первой группе ( $K = 14$  Н/мм) были образцы без армирования, состоящие из четырех слоев углеволокна ( $n=6$ ), а также образцы с двумя слоями углеволокна ( $n=4$ ), армированные двенадцатью АЭ диаметром 1,0 мм или двумя АЭ диаметром 2,5 мм. Во второй группе были образцы с жесткостью около  $K=80$  Н/мм, состоящие из семи слоев углеволокна ( $n = 9$ ) или четырех слоев углеволокна ( $n = 6$ ), армированных четырьмя АЭ диаметром 2,5 мм.

Проведенные статические испытания на трехточечный изгиб образцов первой группы и расчеты для них величины  $\varepsilon_{\text{пц}}^{\text{эф}}$  показывают, что при армировании углепластика проволокой из никелида титана (с сохранением заданной жесткости композиционного материала) происходит повышение не только прочностных, но и деформационных характеристик (приблизительно на 50%). Для образцов второй группы, в целом, характерно такое же повышение прочностных и деформационных характеристик, как и для образцов из первой группы.

Усталостные испытания образцов первой и второй группы проводили методом циклического трехточечного изгиба при расстоянии между опорными валиками, на которых располагались образцы, равным 50 мм. Образцы нагружали с коэффициентом асимметрии цикла  $R_{\sigma} = -1$ . Максимальную нагрузку в цикле ( $P_{\text{max}}^{\text{цик}}$ ) выбирали так, чтобы для каждого типа образцов выполнялось условие  $P_{\text{max}}^{\text{цик}} = (0,5 \div 0,9) \cdot P_{\text{пц}}$ . Испытания проводили при частоте 1 Гц.

Установлено, что изменение усталостных свойств гибридных композитов носит более сложный характер, поскольку сильно зависит от особенностей архитектуры армирования. Так испытания образцов первой группы с относительно низкой жесткостью ( $K = 14$  Н/мм), проведенные при максимальной нагрузке в цикле  $P_{\text{max}}^{\text{цик}} = 500$  Н, показали, что образцы неармированного углепластика выдерживают более  $2 \times 10^5$  циклов нагружения без разрушения. В то же время образцы, армированные проволокой диаметром 1,0 мм, выдерживают не более 600 циклов нагружения, после чего происходит их разрушение (и углепластиковой

матрицы и армирующих элементов из никелида титана). Образцы с АЭ диаметром 2,5 мм в тех же условиях испытания выдержали около 7000 циклов нагружения, после чего в них разрушались и армирующие элементы, и матрица. Важно отметить, что толщина этих образцов была в несколько раз больше по сравнению с неармированными образцами и, как следствие, в процессе испытаний при одинаковых величинах прогиба степень деформации в них была в 1,6-1,8 раз больше.

Таблица 3.6 – Механические характеристики, полученные при испытаниях на трехточечный изгиб, и циклическая долговечность (N) образцов композиционного материала.

Строение композита	h, мм	K, Н/мм	P <sub>пц</sub> , Н	f <sub>пц</sub> , мм	ε <sub>пц</sub> <sup>эф</sup> , %	$\frac{P_{цик\ max}}{P_{пц}}$	N, циклы
1-ая группа образцов							
6 слоев углепластика без армирования	1,53	14±1	170±10	11,0±0,5	1,0±0,1	0,8	> 2·10 <sup>5</sup>
4 слоя углепластика + 12 АЭ (Ø1 мм)	1,62	14±1	210±10	15,7±0,5	1,5±0,2	0,8	480±100
4 слоя углепластика + 2 АЭ (Ø2,5 мм)	2,85	14±1	300±10	7,5±0,5	1,3±0,2	0,8	7000±300
2-ая группа образцов							
9 слоев углепластика без армирования	2,36	78±5	730±10	10,4±0,5	1,1±0,1	0,6	15000±300
6 слоев углепластика + 4 АЭ (Ø2,5 мм)	3,07	81±5	800±10	7±0,5	1,3±0,2	0,7	> 2·10 <sup>5</sup>
Примечание: P <sub>max</sub> <sup>цик</sup> – максимальное усилие в цикле при проведении циклических испытаний на трехточечный изгиб (ν = 1 Гц, R <sub>σ</sub> = 0,1).							

По результатам испытаний 1-ой группы можно сделать следующие выводы:

1. Усталостное разрушение композиционных образцов провоцируется наличием границы раздела армирующего наполнителя и матрицы. Поэтому худший результат показали образцы с АЭ диаметром 1,0 мм, имеющие площадь такой границы в 2,6 раза больше, чем образцы с АЭ диаметром 2,5 мм.

2. Использование АЭ большего диаметра приводит к тому, что их роль в

механическом поведении композита увеличивается. В то же время они испытывают значительно большие циклические деформации, чем композиты с более тонкими АЭ. Это приводит к тому, что долговечность композита с АЭ диаметром 2,5 мм определяют усталостные свойства армирующей проволоки из никелида титана.

3. Образцы гибридного композита с жесткостью 14 Н/мм по уровню циклической долговечности уступают неармированному углепластику.

Испытания второй группы образцов с большей жесткостью ( $K=80$  Н/мм) проводили аналогичным образом, что и в случае с первой, но результаты испытаний оказались совершенно иными:

Толщина армированных образцов превышала толщину неармированных в 1,5 раза. Поэтому армированные образцы в процессе циклического нагружения испытывали во столько же раз большую деформацию при одном и том же прогибе. При этом образцы без армирования при максимальной нагрузке в 500 и 700 Н выдержали более  $2 \times 10^5$  циклов и были сняты с испытаний без разрушения. Повышение максимальной нагрузки до 900 Н приводило к их разрушению после 15000 циклов, а при 1100 Н образцы практически сразу разрушались. В противоположность этому, образцы второй группы, содержащие АЭ, успешно выдержали до  $2 \times 10^5$  циклов не только при максимальных нагрузках 500 и 700 Н, но и при 900 Н, а при 1100 Н выдержали не менее 45500 циклов. Причем разрушался только углепластик, а армирующие элементы сохраняли свою целостность.

В целом, усталостные испытания образцов гибридного композиционного материала второй группы показали, что при равнозначной жесткости около 80 Н/мм армирование никелидом титана позволяет повысить циклическую долговечность композиционного материала. Для этого матрица материала должна иметь не менее 5 слоев направленного углеволокна ( $n=7$ ), а АЭ диаметром должны быть не менее 2 мм.

### Выводы по главе 3

1) Изучено влияние химического состава и структуры АЭ, а также архитектуры армирования на механическое поведение ФКМ «силиконовая резина – никелид титана». В зависимости от изменения химического состава и структуры проволочных армирующих элементов из никелида титана, находящихся в сверхупругом аустенитном состоянии, величины модуля упругости ( $E = 60\div 75$  ГПа) и напряжений предела пропорциональности ( $\sigma_{\text{пц}} = 445\div 1300$  МПа) жесткость (К) композита «силиконовая резина – никелид титана» составляет  $K = 1,8\div 32$  Н/мм.

2) Изучено влияние структуры на механическое поведение углепластиковых КМ. Показано, что в неармированных КМ с углепластиковой матрицей с увеличением количества слоев углеволокна наблюдается рост модуля упругости  $E_{\text{эф}}$  композита (2 слоя – 52 ГПа, 4 слоя – 78 ГПа, 7 слоев – 114 ГПа) и деформации, соответствующей пределу пропорциональности  $\varepsilon_{\text{пц}}^{\text{эф}}$  (2 слоя – 1,15%, 4 слоя – 1,6 %, 7 слоев – 1,26%). Механическое поведение композита при количестве слоев (менее 7) углепластика характеризуется нелинейным видом кривой деформации с гистерезисом при разгрузке. Однако с увеличением слоев (7 и более) механическое поведение становится линейным вплоть до разрушения образцов.

3) Исследованы закономерности влияния объемной доли армирующих элементов и строения полимерной матрицы на характеристики упругого поведения гибридного композиционного материала «углепластик – никелид титана». Армирование углепластиковой матрицы проволокой из никелида титана приводит к увеличению жесткости и прочности пропорционально объемной доле армирующего компонента. У армированных образцов КМ, несмотря на небольшое уменьшение величины прогиба, соответствующего пределу пропорциональности ( $f_{\text{пц}}$ ), величина деформации  $\varepsilon_{\text{пц}}^{\text{эф}}$  возрастает приблизительно на 30-50 % по сравнению с неармированными образцами из углепластика.

4) Установлено влияние архитектуры армирования на усталостные свойства гибридного КМ с углепластиковой матрицей. Для улучшения усталостной долговечности композита необходимо правильно выбирать жесткость образцов, которая зависит от количества слоев и объемной доли армирования. Так же важно учитывать влияние границы раздела фаз, чем больше граница раздела, тем выше риск преждевременного разрушения армированного КМ.

## **Глава 4. Функциональные свойства композиционного материала «силиконовая резина – никелид титана» с однократным и обратимым ЭЗФ**

### **4.1 Функциональные композиционные материалы с однократным ЭЗФ**

#### *4.1.1 Влияние химического состава и структуры на характеристики однократного ЭЗФ армирующих элементов из сплавов на основе никелида титана*

При разработке ФКМ с матрицей из силиконовой резины с однократным ЭЗФ необходимо придерживаться тех же принципов, что и при создании ФКМ, проявляющих сверхупругость. Однако необходимо помнить, что температурный интервал реализации ЭЗФ не должен выходить за диапазон рабочих температур полимерной матрицы. Поскольку силиконовая матрица способна испытывать без разрушения высокие упругие деформации в интервале температур от -30 до 200 °С, то для удобства проведения термомеханических испытаний образцов ФКМ целесообразно использовать АЭ, которые при комнатной температуре способны накапливать значительную остаточную деформацию (до 10%) по мартенситному и двойниковому механизмам, восстанавливаемую при последующем нагреве до температур не выше 100 °С (например, в нагретой воде). Этим требованиям вполне удовлетворяют проволочные полуфабрикаты из сплавов 1-3, используемые в предыдущей главе для изготовления ФКМ со сверхупругими свойствами. Однако для изготовления ФКМ с однократным ЭЗФ необходимо преобразовать структуру полуфабрикатов методами термической обработки, чтобы перевести их из сверхупругого состояния при комнатной температуре в состояние, благоприятное для накопления деформации по мартенситному и двойниковому механизмам.

Для придания свойств ЭЗФ армирующим элементам из сплавов 1 и 3 с высоким содержанием никеля, проволочные заготовки подвергали рекристаллизационному отжигу в вакуумной печи при температуре  $700 \pm 10$  °С (1 час). Структура сплавов после рекристаллизационного отжига приведена на рис. 4.1. В результате отжига структура сплавов приходила в состояние с равновесной концентрацией дефектов кристаллического строения. Однако в сплавах 1 и 3 при высокотемпературном отжиге, помимо процессов рекристаллизации, происходило растворение частиц богатых никелем интерметаллидов (типа  $Ti_3Ni_4$ ,  $Ti_2Ni_3$  и др.). В



результате В2-матрица обогащалась никелем, а температуры мартенситного превращения опускались ниже комнатной. Поэтому после отжига при 700 °С проволочные заготовки из сплавов 1 и 3 при комнатной температуре проявляли сверхупругость.

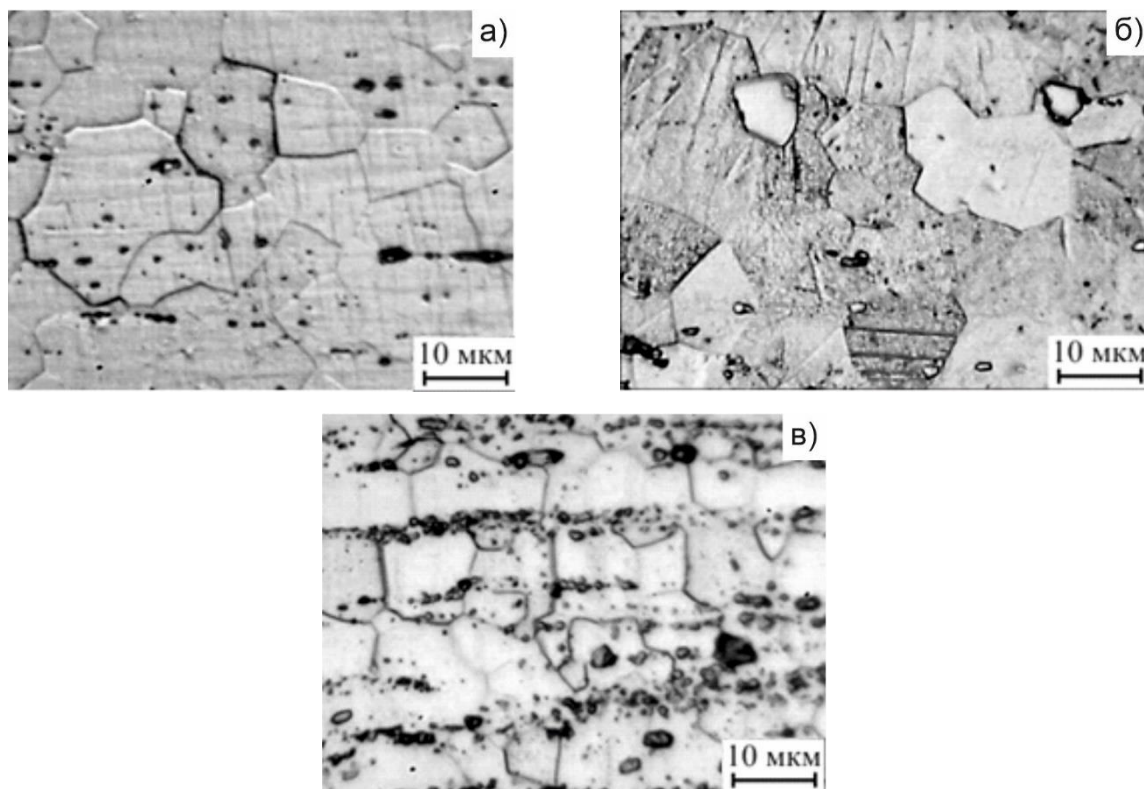


Рисунок 4.1 – Структура проволочных образцов после отжига при 700 °С (1 час): *а* – сплав 1, *б* – сплав 2, *в* – сплав 3.

Чтобы повысить температуры мартенситного превращения проволочные заготовки из сплавов 1 и 3 после отжига подвергали старению при температуре 500°С. Длительность выдержки при старении выбирали так, чтобы обеспечить температуры восстановления формы приблизительно равные  $A_n=30\div 40^{\circ}\text{C}$  и  $A_k=45\div 55^{\circ}\text{C}$ .

Сплав 2 из-за низкого содержания никеля не чувствителен к старению и имеет более высокие температуры мартенситного превращения. Поэтому проволочные заготовки из этого сплава имели нужные температурные характеристики ЭЗФ уже после рекристаллизационного отжига при 700 °С.

После термической обработки на дифрактограммах всех исследуемых сплавов доминируют дифракционные максимумы от В2-фазы (рис 4.2). Кроме того, на дифрактограмме для первого сплава присутствуют дифракционные максимумы, которые можно идентифицировать как отражения от частиц интерметаллида  $Ti_3Ni_4$ . Перед рентгеновской съемкой образцы нагревали до температуры 100 °С, а затем охлаждали до комнатной. Поэтому полученные дифрактограммы могут свидетельствовать о том, что температуры прямого мартенситного превращения в сплавах лежат вблизи или немного ниже комнатной температуры. Это позволило предположить, что при деформировании проволоки из сплавов 1-3 при комнатной температуре ( $20\pm 2^\circ C$ ) накопление остаточной деформации должно происходить преимущественно по мартенситному механизму.

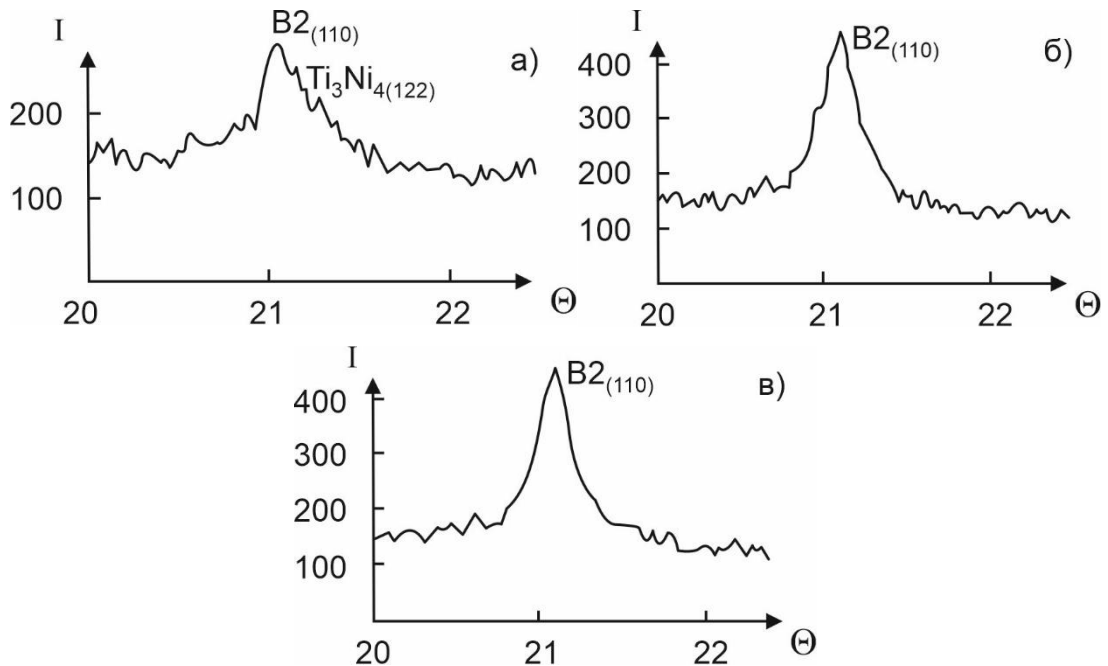


Рисунок 4.2 – Фрагменты дифрактограмм, полученные при рентгеновской съемке проволочных образцов после отжига при 700 °С (сплав 2) и старения при 500 °С (сплавы 1 и 3): а – сплав 1, б – сплав 2, в – сплав 3.

Испытания на трехточечный изгиб при 21 °С термообработанных проволочных образцов из сплавов 1-3 показали, что уже после незначительной упругой деформации материал накапливает остаточную деформацию без заметного деформационного упрочнения (рисунок 4.3). Это связано с развитием в никелиде титана при температуре испытания мартенситного превращения под действием

напряжений, в процессе которого образуются кристаллографические варианты мартенсита, благоприятно ориентированные по отношению к действующим напряжениям. Поскольку температура обратного мартенситного превращения в исследуемых образцах выше температуры испытания, то образовавшиеся ориентированные кристаллы мартенсита термически устойчивы, а деформация, накопленная по мартенситному механизму, сохраняется после разгрузки в виде остаточной. При последующем нагреве деформированных образцов до 60 °С наблюдали полное или частичное восстановление формы.

При испытаниях образцов из сплава 1 максимальные напряжения мартенситного сдвига достигали примерно 300 МПа. В тоже время испытания проволоки из сплава 2 показали, что максимальное значение напряжений при изгибе равно 170 МПа. Такое падение напряжений по сравнению со сплавом 1, по-видимому, связано с меньшим упрочнением В2-фазы, оказывающем влияние на сопротивление развитию МП. Кроме того, это может быть связано с тем, что температуры мартенситного превращения в сплаве 2 выше, чем у сплава 1. Действительно, при определении температур ВФ оказалось, что у сплава 2 эти температуры самые высокие:  $A_{\text{H}}^{\text{B}} = 44$  °С и  $A_{\text{K}}^{\text{B}} = 59$  °С. Различие в температурах восстановления формы у сплавов 1 и 2 можно объяснить разным содержанием никеля. В сплаве 2 содержание никеля меньше, поэтому температуры мартенситного превращения в нем выше. Образцы из сплава 3 продемонстрировали наиболее высокие деформирующие напряжения (до 600 МПа) и самые низкие температуры восстановления формы ( $A_{\text{H}}^{\text{B}} = 37$  °С и  $A_{\text{K}}^{\text{B}} = 49$  °С).

Механические свойства, а также температурные и деформационные характеристики ЭЗФ проволочных образцов обобщены в таблице 4.1.

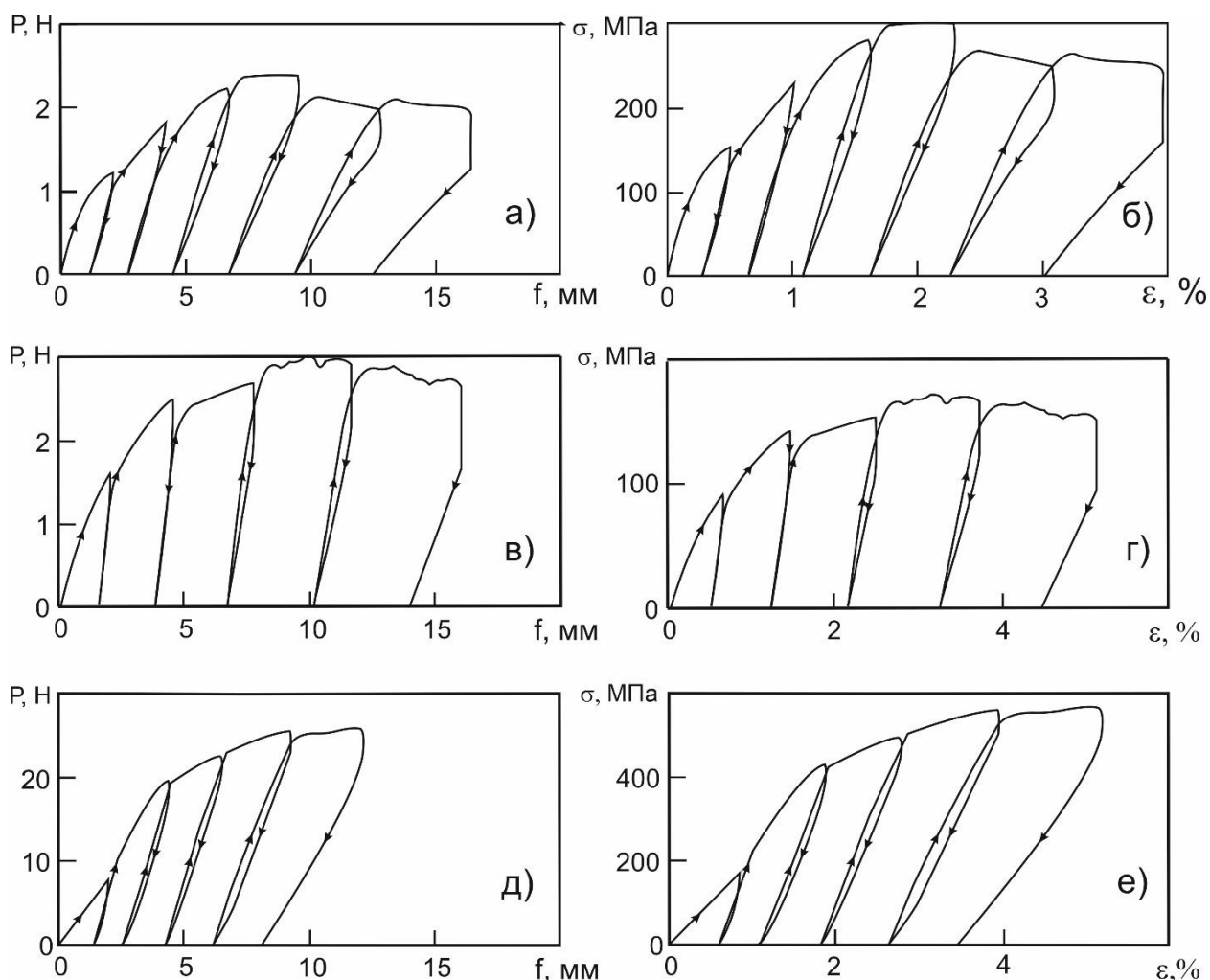


Рисунок 4.3 – Механическое поведение при трехточечном изгибе проволочных образцов после термической обработки: сплав 1 – а, б; сплав 2 – в, г; сплав 3 – д, е.

Таблица 4.1 – Механические свойства и характеристики ЭЗФ образцов из сплавов на основе никелида титана в состаренном состоянии.

Сплав	Механические свойства			Характеристики ЭЗФ		
	$E$ , ГПа	$\sigma_{\text{пц}}$ , МПа	$\varepsilon_{\text{пц}}$ , %	$\varepsilon_{\text{кр}}^{0,2}$ , %	Температуры ВФ, °С	
					$A_{\text{Н}}^{\text{В}}$	$A_{\text{К}}^{\text{В}}$
1	26	120	0,24	9	40	52
2	18	87	0,34	13	44	59
3	20	172	0,85	9	37	49

Примечание: механические свойства определены по результатам испытаний на трехточечный изгиб, характеристики ЭЗФ определены при изгибе образцов вокруг оправок заданного диаметра.

Для определения характеристик однократного ЭЗФ провололочные образцы при комнатной температуре огибали вокруг цилиндрических оправок заданного диаметра. Максимальную деформацию при изгибе провололочных образцов варьировали от 1 до 13 %, с целью построения зависимостей величин обратимой ( $\epsilon_{об}$ ), восстановленной при разгрузке ( $\epsilon_p$ ) и нагреве ( $\epsilon_v$ ), а также невосстановленной деформации ( $\epsilon_{нв}$ ) от предварительной полной деформации ( $\epsilon_n$ ) образцов. Результаты испытаний обобщены на рис. 4.4. Из результатов испытаний следует, что критическая деформация, соответствующая появлению невосстановленной деформации 0,2%, для провололочных образцов сплава 1 равна  $\epsilon_{кр}^{0,2} = 9 \pm 0,5$  %. Сплав 2 показал лучшие деформационные характеристики:  $\epsilon_{кр}^{0,2} = 13 \pm 0,5$  %. У сплава 3 деформационные характеристики близки к сплаву 1:  $\epsilon_{кр}^{0,2} = 9 \pm 0,5$  %.

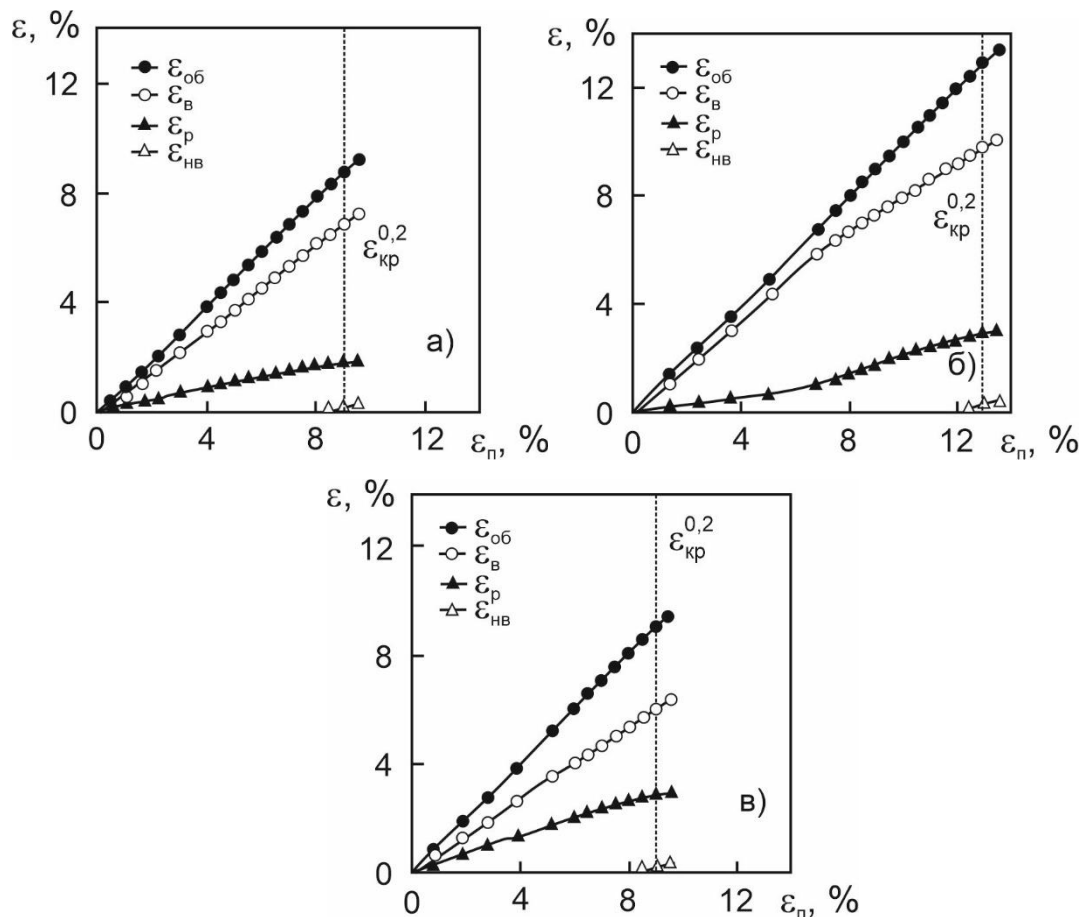


Рисунок 4.4 – Влияние степени полной деформации ( $\epsilon_n$ ) при изгибе на деформационные характеристики ЭЗФ провололочных образцов из сплавов на основе никелида титана: а – сплав 1, б – сплав 2, в – сплав 3.

4.1.2 Исследование одностороннего ЭЗФ образцов композиционного материала «силиконовая резина – никелид титана»

Изученные выше закономерности термомеханического поведения проволоки из сплавов на основе никелида титана были использованы при создании образцов однонаправленного слоя ФКМ. Различия в структуре и свойствах исследуемых сплавов позволили создать композиционные материалы, отличающихся друг от друга по уровню функциональных свойств. Образцы ФКМ с однократным ЭЗФ изготавливали по той же технологии, что и образцы ФКМ со сверхупругим поведением.

Кривые деформации ФКМ «силиконовая резина – никелид титана» при испытании на трехточечный изгиб показаны на рис. 4.5. Испытания образцов ФКМ проводили последовательным нагружением и разгрузением до накопления остаточной деформации, отвечающей суммарному прогибу  $\approx 18-20$  мм. При этом определяли предел пропорциональности ( $R_{пц}$ ), максимальную нагрузку ( $R_{max}$ ), достигнутую при испытаниях на изгиб, а также по начальному участку диаграммы деформации рассчитывали жесткость ( $K$ ) образцов (таблица 4.2).

Таблица 4.2 – Механические свойства при трехточечном изгибе и характеристики ЭЗФ в ФКМ «силиконовая резина – никелид титана».

Сплав, Ø АЭ, мм	Образец	$V_a$ , %	$R_{пц}$ , Н	$R_{max}$ , Н	$K$ , Н/мм	Свойства ЭЗФ			
						$\varepsilon_{кр}^{ФКМ}$ , %	$\varepsilon_{кр}^{0,2 TiNi}$ , %	$A_{Н}^B$ , °C	$A_{К}^B$ , °C
<u>Сплав 1</u> 1,0	Проволока	-	1,0	2,4	1,0	-	9	40	52
	ФКМ с 2 АЭ	4,5	5,0	5,3	1,3	47	9,5	39	52
	ФКМ с 3 АЭ	6,5	7,4	8	2,0	48	9,6	40	53
<u>Сплав 2</u> 1,3	Проволока	-	1,1	3,0	2,5	-	13	44	59
	ФКМ с 2 АЭ	5,8	8,6	9,7	3,1	51	13,3	43	59
	ФКМ с 3 АЭ	8,6	11,8	15,2	4,0	51	13,3	42	60
<u>Сплав 3</u> 1,8	Проволока	-	11,2	26,3	9,2	-	9	37	49
	ФКМ с 2 АЭ	8	52,6	64,0	11,0	28	10,3	36	50
	ФКМ с 3 АЭ	12	99,0	103,0	14,0	28	10,3	38	51

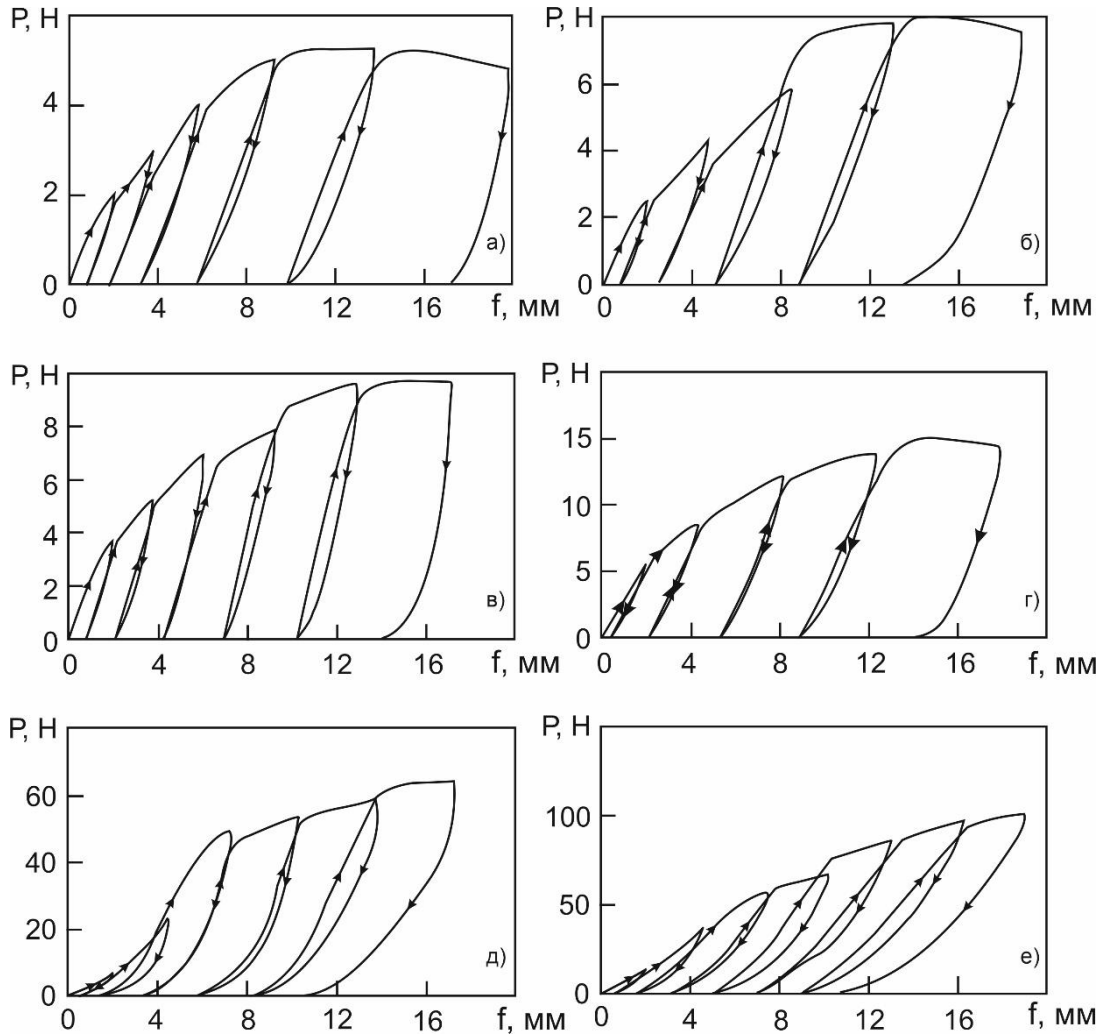


Рисунок 4.5 – Механическое поведение при трехточечном изгибе образцов ФКМ «силиконовая резина – никелид титана» с односторонним ЭЗФ: а, б – ФКМ, армированные двумя (а) и тремя (б) АЭ из сплава 1; в, г - ФКМ, армированные двумя (в) и тремя (г) АЭ из сплава 2; д, е - ФКМ, армированные двумя (д) и тремя (е) АЭ из сплава 3.

Нагрев композиционных образцов «силиконовая резина – никелид титана» (после испытаний на трехточечный изгиб) и их выдержка при температуре 60°C в течение 10 минут приводит к устранению остаточной деформации и полному восстановлению исходной формы. Это наблюдается и в том случае, когда величина остаточного прогиба композиционного образца достигала 17 мм, а степень его деформации превышала 20%. Это связано с тем, что армирующие элементы при таком прогибе деформируются не более 6%, что значительно меньше критической степени деформации никелида титана при изгибе. При этом можно сделать вывод о

том, что низкая жесткость силиконовой матрицы не препятствует полной реализации ЭЗФ армирующими элементами из никелида титана.

Структура армирования существенно влияет на характеристики механического поведения при изгибе образцов композиционного материала с ЭЗФ. Так увеличение диаметра АЭ повышает максимальные усилия деформации образцов (рис. 4.6 а) и приводит к росту жесткости композиционного материала (рис. 4.6 б). Эта закономерность может быть связана с увеличением момента сопротивления сечения проволок ( $W$ ), который возрастает пропорционально диаметру проволоки в третьей степени ( $W = \pi \cdot d^3/32$ ). В то же время необходимо учитывать, что с увеличением диаметра АЭ возрастает и объемная доля армирования, что также оказывает влияние на механическое поведение. При этом на механические свойства композита влияют не только геометрические характеристики АЭ, но и особенности их механического поведения, зависящие от химического состава и структуры сплава. Например, вследствие того, что проволока из сплава 2 имеет больший диаметр ( $\varnothing 1,3$  мм) по сравнению с проволокой из сплава 1 ( $\varnothing 1,0$  мм) можно было бы ожидать более чем двукратное увеличение максимальной нагрузки. Однако, как видно по данным, приведенным на гистограмме (рис 4.6 а), это увеличение не такое значительное, что связано с более низким содержанием никеля в сплаве и, соответственно, более низкими напряжениями мартенситного сдвига в сплаве. Напротив, в образцах проволоки из сплава 3 содержание никеля самое больше, что вместе с увеличением диаметра приводит к сильному росту силовых характеристик образцов ФКМ. Если сравнивать образцы ФКМ с АЭ из сплава 1 ( $\varnothing 1,0$  мм) с образцами ФКМ с АЭ из сплава 3 ( $\varnothing 1,8$  мм), то с учетом момента сопротивления сечения проволоки силовые характеристики последних должны быть почти в шесть раз выше. Однако экспериментальные различия деформирующих усилий у этих образцов значительно больше, из-за высоких напряжений мартенситного сдвига в сплаве 3 (см. табл. 4.1 и 4.2).



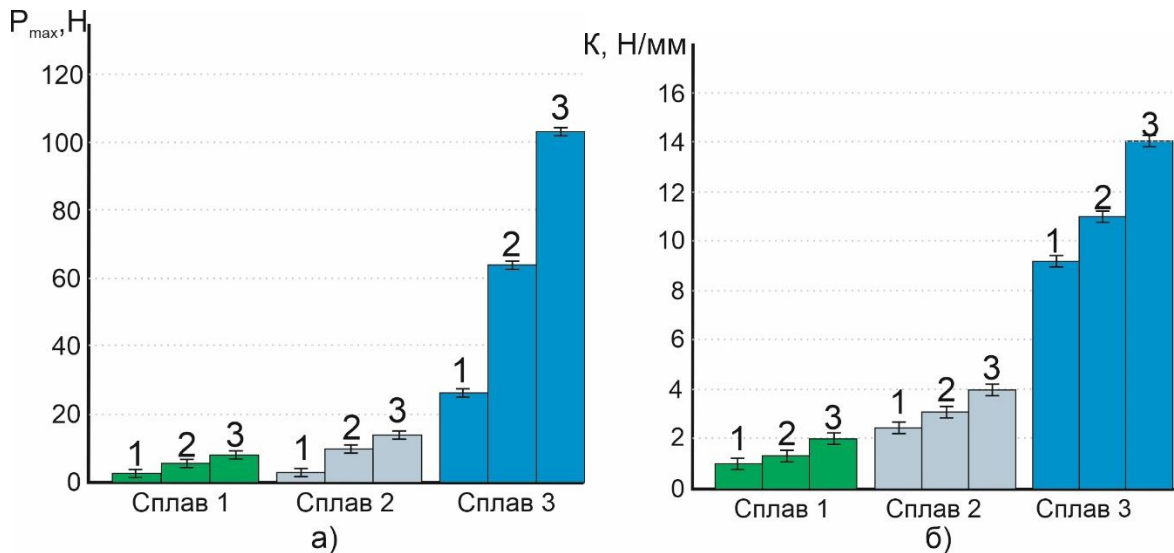


Рисунок 4.6 – Влияние диаметра АЭ на максимальные усилия деформации ( $P_{max}$ ) и жесткость ( $K$ ) образцов ФКМ: 1 – один АЭ, 2 – ФКМ с 2 АЭ, 3 – ФКМ с 3 АЭ.

Обработку экспериментальных результатов по измерению температурно-деформационных характеристик однократного ЭЗФ композиционных материалов проводили с учетом изложенного в прошлой главе подхода к оценке работоспособности ФКМ по допуску на величину невосстановленной деформации  $[\epsilon_{нв}]_{ФКМ}$ . Как показали результаты испытаний (см. табл. 4.2 и рис. 4.7), невосстановленная деформация в композиционных материалах, армированных проволокой из сплава 1 появляется при деформациях  $\epsilon_{ФКМ} = 47-48\%$ , что близко к значениям теоретической величины (45%), рассчитанной с учетом того, что критическая деформация в армирующих элементах  $\epsilon_{кр}^{0,2} = 9\%$ . Следует отметить, что вследствие более высоких экспериментальных значений критической деформации  $\epsilon_{кр}^{ФКМ}$  (47-48%) по сравнению с теоретической величиной (45%) оказывается, что критическая деформация в армирующих элементах также несколько больше по сравнению с результатами испытаний проволочных образцов. Например, в проволочных образцах из сплава 1  $\epsilon_{кр}^{0,2} = 9\%$ , а в армирующих элементах  $\epsilon_{кр}^{0,2}_{TiNi} = \epsilon_{кр}^{ФКМ} d/h = 9,5-9,6\%$ . Аналогичные результаты были получены и на образцах ФКМ с АЭ из других сплавов и с разной архитектурой армирования (см. табл. 4.2). Как показали расчеты, критическая деформация в армирующих элементах увеличивается на 0,3-1,5% по сравнению с проволокой из никелида титана. Это можно связать с тем, что силиконовая матрица ФКМ создает

благоприятные условия для деформации АЭ, что и приводит к повышению критической деформации  $\varepsilon_{кр}^{0,2} TiNi$  в них. Следует отметить, что это хорошо согласуется с результатами испытаний ФКМ, проявляющих СУ.

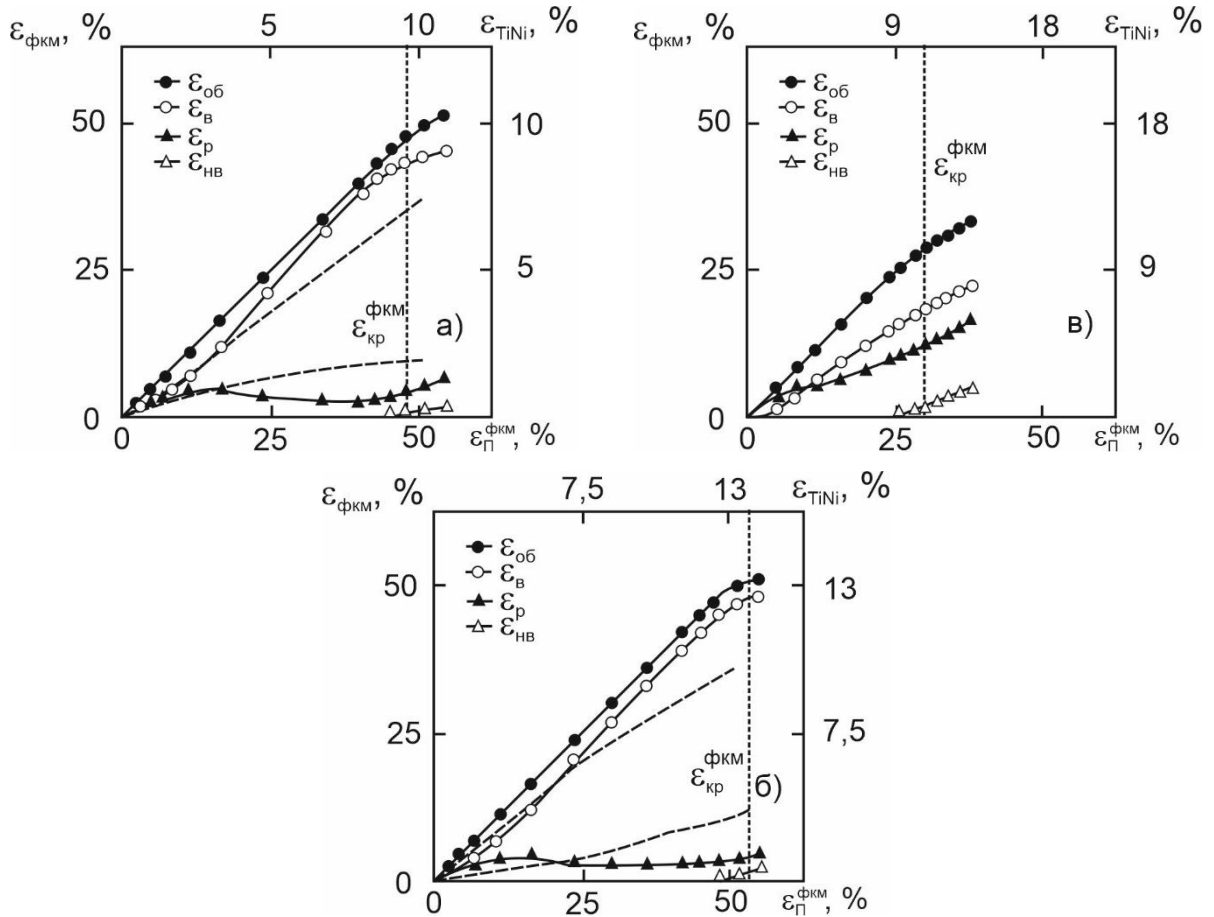


Рисунок 4.7 – Влияние степени полной деформации ( $\varepsilon_{п}^{фкм}$ ) при изгибе на деформационные характеристики ЭЗФ образцов ФКМ с АЭ из сплавов 1 (а), 2 (б) и 3 (в).

Как следует из результатов, приведенных в таблице 4.2, деформационные характеристики ЭЗФ образцов композитов с различной объемной долей, армированных проволокой из одного и того же сплава, имеют близкие значения и отличаются друг от друга в пределах погрешности эксперимента.

Для сравнения на рис. 4.7 приведены две шкалы деформации. Одна указывает деформацию на поверхности матрицы композита ( $\varepsilon_{фкм}$ ), а другая деформацию на поверхности армирующих элементов ( $\varepsilon_{TiNi}$ ). В целом, термомеханическое поведение ФКМ (рис. 4.6) схоже с поведением отдельных армирующих элементов (см. рис. 4.2). Однако следует обратить внимание на то,

что при разгрузке образцов ФКМ с АЭ из сплавов 1 и 2 наблюдается меньшая по величине восстанавливаемая деформация  $\varepsilon_p$ , если ее сравнивать с аналогичной величиной, измеренной на отдельно взятых проволочных заготовках. Для наглядности на рис. 4.7 а и б нанесены пунктирные линии, соответствующие зависимостям величин  $\varepsilon_b$  и  $\varepsilon_p$  от полной деформации  $\varepsilon_n$  для проволочных образцов. Наблюдаемый эффект может быть связан с тем, что образцы ФКМ при деформации изгибом вокруг шаблонов-оправок фиксировались в течении 5-10 мин с помощью струбцины (см. рис. 3.12) в заневоленном состоянии. По-видимому, за это время в матрице релаксировали напряжения за счет текучести силикона, и она успевала адаптироваться к новой форме и при последующей разгрузке образцов ФКМ препятствовала упругому восстановлению формы АЭ. Сопротивление матрицы упругому восстановлению деформации в АЭ возможно только в тех случаях, когда жесткость АЭ относительно невелика, как, например, в случае проволоки из сплавов 1 и 2. В тоже время АЭ из сплава 3, отличающиеся большей жесткостью, не чувствительны к механическому сопротивлению со стороны матрицы. Поэтому в образцах ФКМ, армированных проволокой из сплава 3, существенных различий в деформационных характеристиках  $\varepsilon_b$  и  $\varepsilon_p$  у образцов ФКМ и АЭ не наблюдали.

Температурные характеристики однократного ЭЗФ образцов ФКМ в основном зависят от структурно-фазовых превращений в армирующем наполнителе и почти не зависят от архитектуры армирования и свойств силиконовой матрицы. Измерения характеристик однократного ЭЗФ показали, что матрица из силиконовой резины практически не оказывает влияния на температуры восстановления формы образцов ФКМ. Они очень близки к температурам  $A_H^B$  и  $A_K^B$  отдельных АЭ (см. табл. 4.1 и 4.2). Однако следует отметить замедление скорости восстановления формы в образцах ФКМ, которым нужно дополнительное время на прогрев силиконовой матрицы для срабатывания АЭ, а также релаксацию напряжений в ней. При этом в качестве основной температурной характеристики ЭЗФ, определяющей работоспособность ФКМ, целесообразно использовать температуры  $A_H^B$  и  $A_K^B$ , соответствующие предварительной деформации образцов изгибом на величину критической деформации ФКМ ( $\varepsilon_{кр}^{ФКМ}$ ). Именно эти значения  $A_H^B$  и  $A_K^B$  приведены в таблице 4.2.

#### 4.1.3 Расчет механического поведения ФКМ «силиконовая резина – никелид титана»

На силовые характеристики ФКМ влияет соотношение температуры испытаний с температурами мартенситного превращения в армирующем сплаве, а также структурное состояние В2-матрицы сплава (размер зерна, количество дефектов кристаллического строения, наличие вторичных дисперсных фаз). От этого будут зависеть не только критические напряжения и деформации, но и модуль упругости ( $E_{TiNi}$ ) и предел пропорциональности ( $\sigma_{пц}$ ) армирующего сплава. Кроме того, на свойства ФКМ влияет объемная доля армирующих элементов и свойства матрицы. Поэтому силовыми характеристиками композита (жесткостью в упругой области и усилиями, необходимыми для его пластической деформации) можно управлять путем выбора свойств сплава на основе никелида титана, а также диаметра и количества АЭ в матрице [133].

Если рассматривать изгиб матрицы композита отдельно от изгиба армирующих элементов, то кривизну изгиба матрицы ( $1/\rho$ ) можно определить, используя следующее уравнение [134]:

$$\frac{1}{\rho} = \frac{M_M}{E_M \cdot J_M} \approx \frac{12M_M}{E_M \cdot b \cdot h^3} \quad (4.1)$$

где  $M_M$  - изгибающий момент сил, воспринимаемый сечением матрицы композита;  $J_M$  - момент инерции сечения матрицы композита;  $E_M$  - модуль упругости материала матрицы;  $b$  и  $h$  - ширина и толщина композиционного образца, соответственно.

Механическое поведение армирующей проволоки сложнее. При достижении на ее внешней поверхности напряжений, равных пределу пропорциональности ( $\sigma_{пц}$ ), пластичность превращения будет распространяться вглубь проволоки. В этом случае кривизну проволоки ( $1/\rho$ ) при изгибе композита можно выразить так [134]:

в области чисто упругой деформации

$$\frac{1}{\rho} = \frac{M_{TiNi}}{E_{TiNi} \cdot J_{TiNi}} \quad (4.2)$$

в области упругопластической деформации (без учета упрочнения)

$$\frac{1}{\rho} = \frac{M_{пц}}{E_{TiNi} \cdot J_{TiNi} \cdot \sqrt{3 - 2 \frac{M_{TiNi}}{M_{пц}}}} \quad (4.3)$$

где  $\rho$  - радиус изгиба нейтрального слоя АЭ, совпадающий с радиусом изгиба нейтрального слоя ФКМ;  $M_{TiNi}$  - изгибающий момент сил, воспринимаемый сечением армирующей проволоки;  $J_{TiNi}$  - момент инерции сечения проволоки;  $E_{TiNi}$  - модуль упругости материала проволоки;  $M_{пц}$  - изгибающий момент сил, соответствующий пределу пропорциональности ( $\sigma_{пц}$ ).

В общем случае величина изгибающего момента ( $M$ ), воспринимаемого сечением композиционного материала, равна сумме моментов, воспринимаемых сечениями армирующей проволоки ( $M_{TiNi}$ ) и сечением матрицы композита ( $M_M$ ):  $M = M_M + nM_{TiNi}$ , где  $n$  - количество армирующих проволок в композите. Поскольку кривизна нейтральной плоскости у матрицы и у армирующей проволоки одинаковая, то используя уравнения (4.1) - (4.3) можно получить, что: при упругой деформации проволоки (при  $\sigma < \sigma_{пц}$ )

$$M = \left[ \frac{bh^3}{12} \cdot E_M + n \frac{\pi d^4}{64} \cdot E_{TiNi} \right] \frac{1}{\rho} \quad (4.4)$$

при упруго-пластической деформации проволоки (при  $\sigma > \sigma_{пц}$ )

$$M = \frac{bh^3}{12} \cdot E_M \cdot \frac{1}{\rho} + n \left[ \frac{3\pi d^3}{64} \cdot \sigma_{пц} - \frac{\pi d}{16} \cdot \frac{(\sigma_{пц})^3}{(E_{TiNi})^2} \cdot \rho^2 \right] + n \frac{\pi d^4}{64} \cdot D_{TiNi} \cdot \left[ \frac{1}{\rho} - \frac{2\sigma_{пц}}{dE_{TiNi}} \right] \quad (4.5)$$

Формулы (4.4) и (4.5) позволяют рассчитать зависимость  $M - 1/\rho$  еще до изготовления композита. Последнее слагаемое в уравнении (4.5) учитывает сопротивление распространению мартенситной деформации в проволоке, характеризуемое модулем пластичности мартенситного превращения ( $D_{TiNi}$ ), который равен тангенсу угла наклона пологого участка на кривой  $\sigma - \epsilon$ .

При трехточечном изгибе (рис. 4.8) прогиб образца ( $f$ ) можно определить по формуле [134]:

$$f = \int_0^l \frac{\overline{M}_1}{\rho} dx \quad (4.6)$$

где  $l$  - расстояние между нижними опорами, на которых находится образец,  $x$  - расстояние от нижней опоры до рассматриваемого сечения в образце,  $\overline{M}_1$  - изгибающий момент от единичной силы ( $P = 1$  Н), приложенной к середине образца:  $\overline{M}_1 = \frac{1}{2} \cdot x = \frac{x}{2}$ . При расчете прогиба ( $f$ ) влияние силиконовой матрицы композита на изгибающий момент ( $M$ ) можно не учитывать из-за низкого значения ее модуля упругости ( $M_M \ll n \cdot M_{TiNi}$ ). Тогда в области упругопластических

деформаций (без учета модуля пластичности  $D_{TiNi}$ ) наибольший прогиб при  $x = l/2$  будет равен:

$$f_{max} = \int_0^l \frac{\overline{M}_1}{\rho} dx = 2 \int_0^{x_{пц}} \frac{P \cdot x^2}{4 \cdot n \cdot E_{TiNi} \cdot J_{TiNi}} dx + 2 \int_{x_{пц}}^{\frac{l}{2}} \frac{M_{пц} \cdot x}{2 \cdot E_{TiNi} \cdot J_{TiNi} \cdot \sqrt{3 - \frac{Px}{n \cdot M_{пц}}}} dx \quad (4.7)$$

Так как  $M_{пц} = \sigma_{пц} \cdot \frac{\pi d^3}{32} = \frac{P}{2} x_{пц}$  (см. рис. 4.8), то  $x_{пц} = \sigma_{пц} \cdot \frac{\pi d^3}{16P}$ .

Используя уравнение (4.7) можно получить формулу для расчета прогиба композиционного образца при трехточечном изгибе в виде:

$$f_{max} = A \left\{ \frac{1}{n} - n^2 \left[ \left( 3 + \frac{B}{n} \right) \sqrt{3 - \frac{2B}{n}} - \left( 3 + \frac{1}{n} \right) \sqrt{3 - \frac{2}{n}} \right] \right\} \quad (4.8)$$

Где:

$$A = \frac{\pi^2 \cdot (\sigma_{пц})^3 \cdot d^5}{384 \cdot E_{TiNi} \cdot P^2}, \quad (4.9)$$

$$B = \frac{8 \cdot P \cdot l}{\pi \cdot d^3 \cdot \sigma_{пц}}, \quad (4.10)$$

В случае упругой деформации, если  $\sigma < \sigma_{пц}$ :

$$f_{max} = \int_0^l \frac{\overline{M}_1}{\rho} dx = \frac{4 \cdot P \cdot l^3}{3 \cdot \pi \cdot n \cdot E_{TiNi} \cdot d^4} \quad (4.11)$$

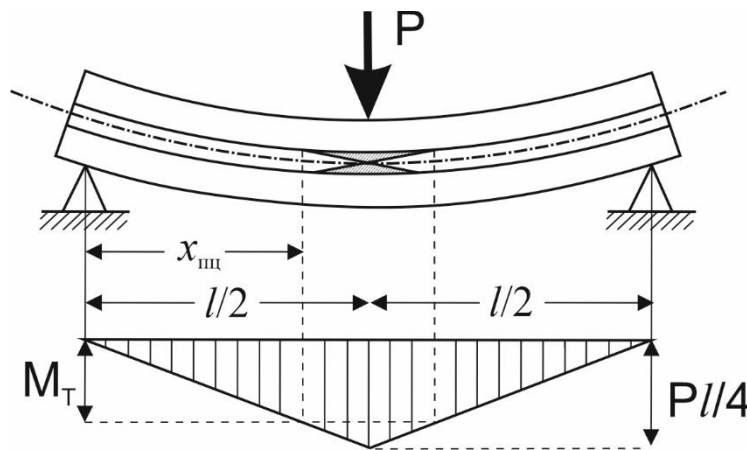


Рисунок 4.8 – Схема деформации композиционного образца при трехточечном изгибе.

Формулы (4.4) - (4.11) позволяют рассчитать зависимость  $P - f_{max}$  для образца композиционного материала, например, для ФКМ, армированных проволоками из сплава 2, если известны механические свойства матрицы ( $E_m = 2,1$  МПа) и армирующей проволоки ( $E_{TiNi} = 18$  ГПа,  $\sigma_{пц} = 87$  МПа и  $D_{TiNi} = 6$  ГПа). Как показано

на рис. 4.9, теоретические расчеты (белые кружки на диаграмме деформации) показывают хорошее совпадение с экспериментальными результатами. Следует отметить, что применимость формул (4.3), (4.5) и (4.8) ограничена условиями, при которых в армирующей проволоке упругие деформации полностью сменяются пластической мартенситной деформацией. Расчеты при более высоких деформациях теряют свой физический смысл. Однако, этого вполне достаточно, чтобы оценить механическое сопротивление композита при его деформировании перед реализацией ЭЗФ.

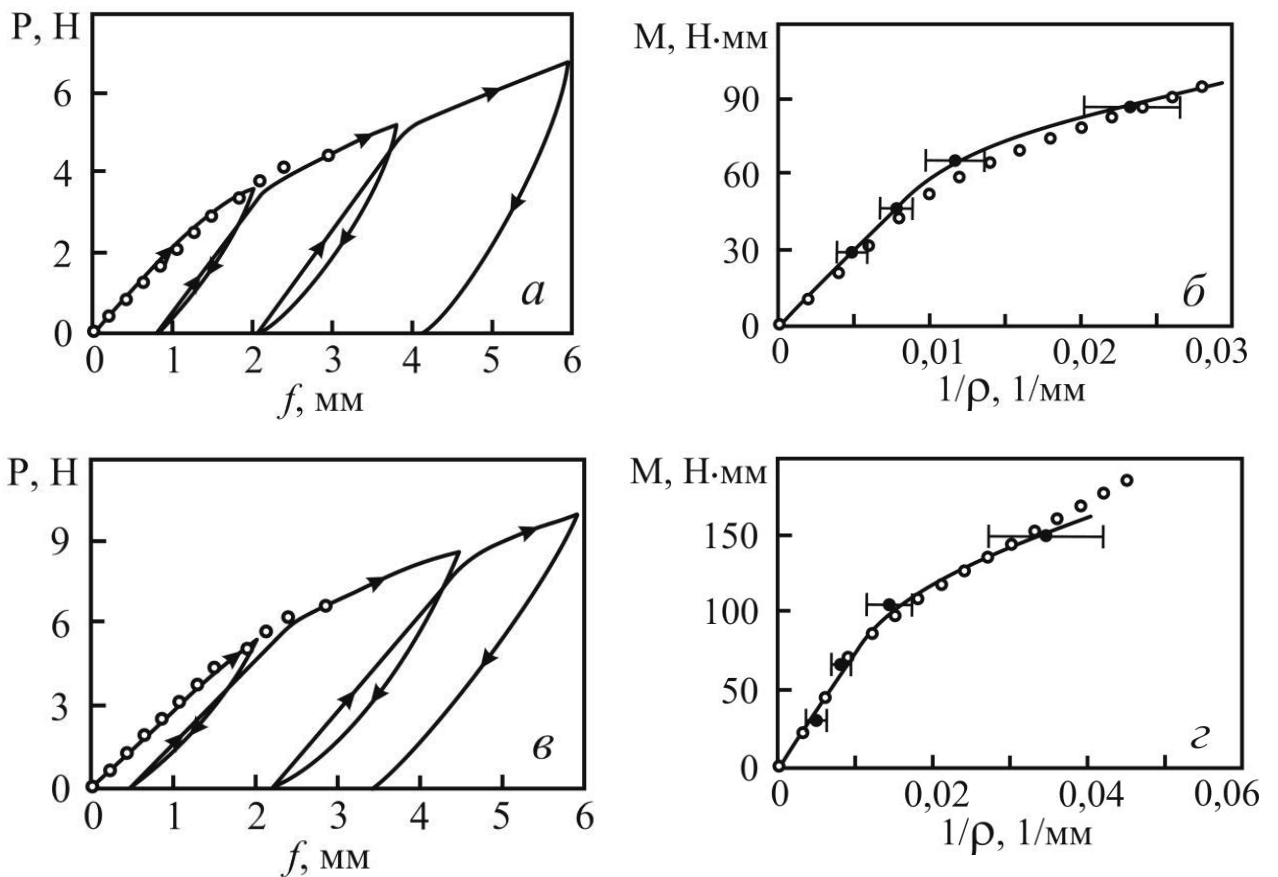


Рисунок 4.9 – Зависимости усилие  $P$  – прогиб  $f$  (а, в) и изгибающий момент  $M$  – кривизна образца  $1/r$  (б, з), полученные при испытании на трехточечный изгиб композиционного материала ФКМ2 и ФКМ3 из сплава 2. Кружками показаны результаты теоретического расчета механического поведения композита по формулам (4.4)-(4.11).

Механическое поведение сверхупругих ФКМ с матрицей из силиконовой резины также можно спрогнозировать с помощью формул (4.4) - (4.11). Однако в этом случае для расчетов удобнее использовать не модуль упругости ( $E_{TiNi}$ ) и

предел пропорциональности  $\sigma_{\text{шт}}$  материала АЭ, а целую диаграмму деформации сверхупругого поведения материала АЭ. Для того можно воспользоваться следующими рассуждениями.

Чтобы изогнуть образец из ФКМ, необходимо приложить изгибающий момент  $M$ , который будет определяться механическим сопротивлением армирующих элементов и механическим сопротивлением матрицы. Изгибающий момент, необходимый для деформирования матрицы, можно определить по величине возникающих в ней максимальных напряжений ( $\sigma_M$ ) и моменту сопротивления сечения ( $W_M$ ). В первом приближении, если пренебречь тем, что в средних наименее деформированных слоях матрицы есть продольные отверстия, в которых должны располагаться армирующие элементы, то величину  $W_M$  можно принять равной  $b \cdot h^2/6$ ,  $b$  – ширина, а  $h$  – толщина образца ФКМ. Напряжения, возникающие на внешней поверхности матрицы, в этом случае можно определить по закону Гука:

$$\sigma_M = E_M \cdot \varepsilon_M = E_M \cdot \frac{h}{2\rho} \quad (4.12)$$

где  $E_M$  – модуль упругости полимерной матрицы (для силиконовой резины, используемой в качестве матрицы исследуемых ФКМ,  $E_M = 2,1$  МПа),  $\varepsilon_M$  – деформация на внешней поверхности матрицы,  $\rho$  - радиус кривизны среднего нейтрального слоя изогнутого образца ФКМ.

Изгибающий момент, необходимый для деформирования армирующих элементов, определяется их количеством ( $n$ ), уровнем действующих в них напряжений ( $\sigma_{TiNi}$ ) и моментом сопротивления сечения проволоки ( $W_{TiNi} = \pi \cdot d^3/32$ ). Таким образом, получим:

$$M = \sigma_M \cdot W_M + n \cdot \sigma_{TiNi} \cdot W_{TiNi} \quad (4.13)$$

или

$$M = E_M \cdot \frac{h}{2\rho} \cdot W_M + n \cdot \sigma_{TiNi} \cdot \frac{\pi \cdot d^3}{32} \quad (4.14)$$

Таким образом, для построения диаграммы деформации образца ФКМ в координатах изгибающий момент ( $M$ ) – кривизна образца ( $1/\rho$ ) необходимо знать геометрические характеристики поперечного сечения образца ФКМ, модуль упругости  $E_M$  и кривую деформации  $\sigma_{TiNi}$ - $\varepsilon_{TiNi}$ , полученную при испытании



образцов из сплава на основе никелида титана. При этом, учитывается, что  $\varepsilon_{TiNi} = d/(2\rho)$ .

При расчете механического поведения сверхупругих ФКМ по формуле (4.14) наблюдали расхождение между теоретическими и экспериментальными диаграммами деформации (рис. 4.10). Тем не менее, данная методика расчета может быть использована при анализе работоспособности ФКМ. Анализ полученных результатов показал, что расхождение между результатами расчетов и экспериментальными данными усиливается с ростом жесткости армирующего элемента, которая зависит как от свойств сплава, так и от поперечного сечения проволоки. В образцах ФКМ с однократным ЭЗФ это расхождение очень низкое, т.к. АЭ в них пластичны, а их жесткость очень низкая. По-видимому, наблюдаемое расхождение результатов связано с большой неоднородностью напряженно-деформированного состояния, возникающего при изгибе в образце ФКМ, состоящего из компонентов с сильно отличающимися механическими свойствами. По этой причине прогноз механического поведения таких материалов может затрудняться. Следует отметить, что расхождение расчетных и экспериментальных кривых деформаций ФКМ является объективным фактом (см. рис. 3.11), свойственным для многих композитов, когда их характеристики не всегда поддаются простому правилу аддитивности (сложение свойств их компонентов с учетом объемной доли).

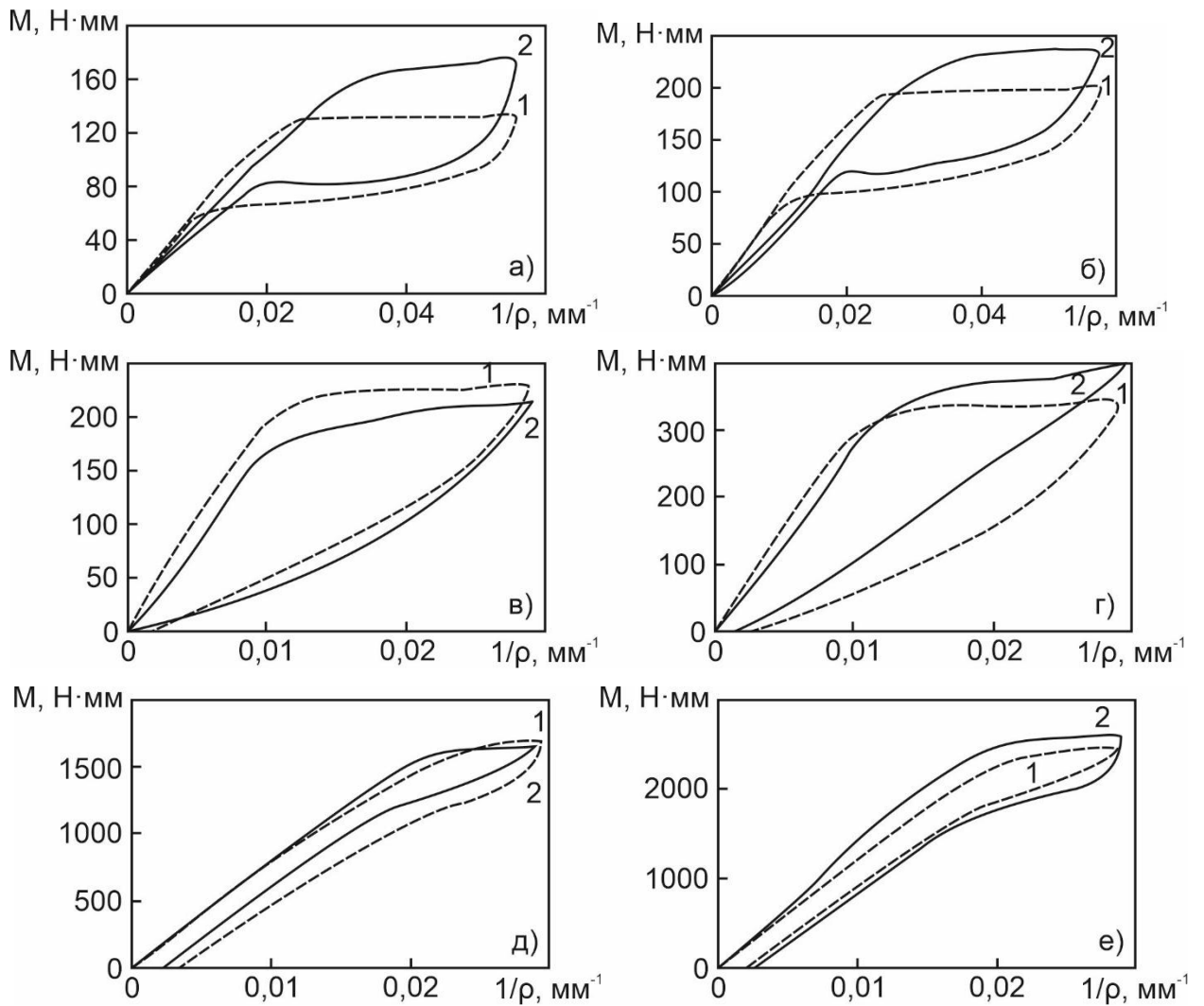


Рисунок 4.10 – Сравнение теоретической кривой деформации (1), рассчитанной по формуле (4.14), и экспериментальной кривой деформации (2): образцы ФКМ2 и ФКМ3 из сплава 1(а,б), сплава 2(в,г) и сплава 3(д, е).

Предложенные выше методы расчета механического поведения ФКМ относятся к его однонаправленному слою, который обсуждался в разделе 3.1.1. В случае разработки более сложных композиционных материалов, состоящих из двух или более однонаправленных слоев, изгибающий момент  $M$ , необходимый для изгиба многослойного композита до радиуса кривизны  $\rho$ , можно представить в виде суммы изгибающих моментов ( $M_i$ ) слоев, составляющих этот композит ( $M = \sum M_i$ ). Каждый из  $i$ -тых слоев имеет свою кривизну  $\rho_i$  (рис. 4.11).

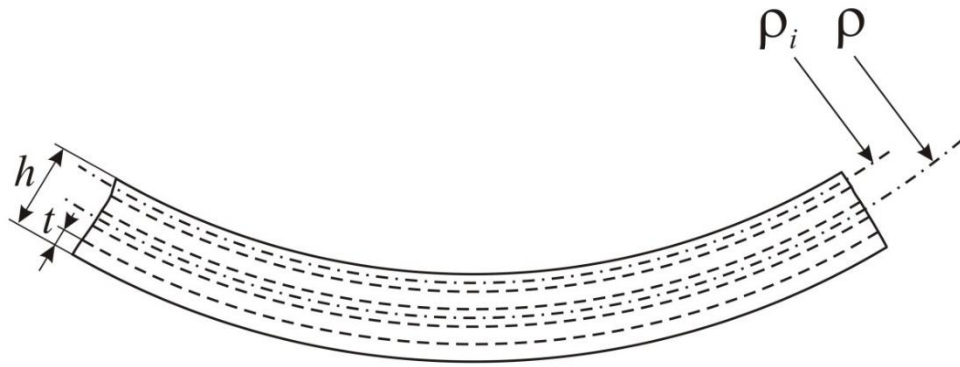


Рисунок 4.11 – Схематичное изображение многослойного композиционного материала.

Для определения величины  $\rho_i$  в многослойном композите следует выделить среднюю нейтральную плоскость, которая при изгибе приобретает кривизну с радиусом  $\rho$ . В каждом отдельном  $i$ -том слое можно также выделить среднюю плоскость, которая при изгибе приобретает кривизну с радиусом  $\rho_i$ . Тогда величину  $\rho_i$  можно рассчитать следующим образом:

$$\rho_i = \rho + t (0,5 m + 0,5 - i), \quad (4.15)$$

где  $t$  – толщина однонаправленного слоя,  $m$  – число однонаправленных слоев,  $i$  – порядковый номер однонаправленного слоя.

При расчете теоретической зависимости  $M - \rho$  для многослойного композита сначала следует рассчитать изгибающие моменты в  $i$ -тых слоях при кривизне  $\rho_i$ , соответствующей заданной величине  $\rho$ , а потом полученные значения  $M_i$  суммировать ( $M = \Sigma M_i$ ).

## 4.2 Композиционные материалы с обратимым эффектом запоминания формы

ФКМ «силиконовая резина – никелид титана» могут быть использованы в качестве материала для термомеханических актуаторов, которые при естественном или принудительном нагреве и охлаждении должны обратимо менять свою форму и оказывать силовое воздействие на объект управления [135]. Такое термомеханическое поведение обусловлено реализацией обратимого (двухпутевого) ЭЗФ [136], связанного с протеканием прямого и обратного мартенситного превращения при термоциклировании материала АЭ под действием механических напряжений. В процессе охлаждения напряжения в материале АЭ вызывают образование благоприятно ориентированных по отношению к нагрузке кристаллов мартенсита, в результате чего в материале происходит накопление макродеформации. При последующем нагреве выше температур обратного мартенситного превращения данная деформация устраняется, и происходит восстановление исходной формы материала. Для реализации обратимого ЭЗФ в материале АЭ необходимо создавать напряжения определенной ориентации и уровня. Эти напряжения могут быть вызваны различными факторами – внутренними и внешними.

Внутренние факторы, способствующие обратимому ЭЗФ в материале АЭ, – это, например, дефекты кристаллического строения, выделения вторичных фаз и другие причины, которые обуславливают возникновение внутренних локальных напряжений. При этом в случае закономерного распределения этих внутренних факторов относительно геометрии образца или изделия (наличие геометрической или кристаллографической текстуры) возможно возникновение напряжений, которые вызовут обратимое формоизменение в процессе термоциклирования, т.е. проявление обратимого ЭЗФ. Однако формирование в материале таких напряжений связано со сложной термомеханической обработкой, а величина обратимого формоизменения невелика и, как правило, меньше 1 %.

Внешние причины обратимого ЭЗФ должны приводить к возникновению в материале АЭ напряжений под действием внешней нагрузки от других элементов конструкции актуатора («элементов смещения»). Такие напряжения, как правило, всегда ориентированы в масштабе изделия и могут вызывать более значительное, обратимое при термоциклировании формоизменение. В настоящее время этот

принцип используется при разработке актуаторов с рабочими элементами из сплавов с ЭЗФ и элементами смещения из конструкционных материалов [137]. Однако такие устройства достаточно габаритны, поэтому при необходимости разработки миниатюрных актуаторов стараются использовать обратимый ЭЗФ материала, в котором его определенный объем работает как внутренний «элемент смещения». Это снижает обратимую деформацию всего материала, но позволяет изготавливать микроактуаторы [135]. Макроактуаторы целесообразны в случае использования в конструкции «элементов смещения» из более дешевых и менее сложных в обработке конструкционных материалов. Так, например, при использовании ФКМ в качестве формообразующего «элемента смещения», работающего в паре с термомеханически активными АЭ, может выступать матрица композита.

В начале, эту задачу стоит рассмотреть теоретически. Как и в предыдущих главах работы, образец ФКМ стоит представить в виде пластины, в среднем слое которого расположены АЭ из никелида титана. Для проявления обратимого ЭЗФ проволока из никелида титана должна быть предварительно подвергнута обработке. Первый этап обработки должен заключаться в том, что проволоку нагревают до температур порядка 500 °С, при которых в материале легко протекает формоизменение по механизму скольжения, что позволяет легко придавать полуфабрикату изогнутую форму в аустенитном состоянии. После этого, проволоку охлаждают ниже температуры конца прямого мартенситного превращения ( $M_k$ ), выпрямляют и помещают в силиконовую матрицу. При этом кривизну АЭ ( $1/\rho_0$ ), задаваемую при деформации АЭ на первом этапе обработки следует выбирать так, чтобы при выпрямлении проволоки в мартенситном состоянии деформация в них не превышала критическую деформацию  $\varepsilon_{кр}^{0,2}$  сплава в мартенситном состоянии.

При нагреве такого ФКМ выше температуры конца обратного мартенситного превращения  $A_k$  в проволоке будет происходить обратное мартенситное превращение. АЭ в процессе восстановления своей изогнутой формы будут создавать напряжения, которые приведут к изгибу силиконовой матрицы. В результате чего образец ФКМ примет промежуточную форму (рис 4.12. точка 1), которая соответствует равенству изгибающих моментов, возникающих из-за

действия внутренних напряжений в матрице и АЭ. Это положение определяется по соотношению модуля упругости матрицы и «секущего модуля упругости» никелида титана в аустенитном состоянии (с учетом объемной доли, размером и расположением армирующих элементов в матрице ФКМ).

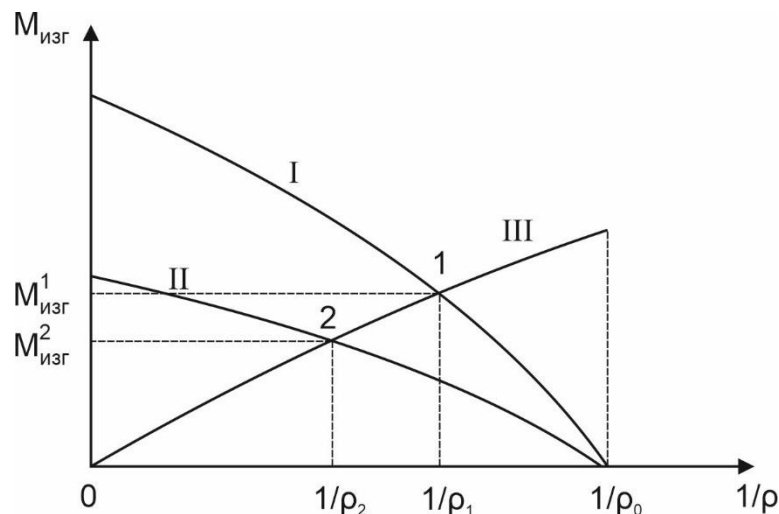


Рисунок 4.12 – Связь изгибающего момента с кривизной АЭ в аустенитном (линия I) и мартенситном (линия II) состояниях, а также полимерной матрицы (линия III) ФКМ.

Под термином «секущий модуль упругости» ( $E_{сек}$ ) следует понимать условную величину, характеризующую наклон кривой деформации материала с нелинейным механическим поведением [138]. В случае армирующих элементов из никелида титана «секущий модуль упругости» характеризует условия их предельной работоспособности и поэтому должен определяться уровнем максимально допустимых напряжений и деформаций, при которых еще происходит полное восстановление формы при ЭЗФ, т.е. величинами  $\sigma_{кр}^{0,2}$  и  $\varepsilon_{кр}^{0,2}$ :  $E_{сек} = \sigma_{кр}^{0,2} / \varepsilon_{кр}^{0,2}$ .

При охлаждении до температур ниже  $M_k$  «секущий модуль упругости» никелида титана снижается. По этой причине механическое воздействие, которое оказывает полимерная матрица на проволоку, приводит к мартенситному превращению под напряжением и, как следствие, макродеформации и распрямлению образца до точки 2 (рис. 4.12). Это положение определяется по соотношению модуля упругости матрицы и «секущего модуля упругости» никелида титана в мартенситном состоянии [139].

При нагреве ФКМ выше температуры  $A_k$  состояние равновесия снова вернется в точку 1. Таким образом, при термоциклировании образца ФКМ через

интервал прямого и обратного мартенситного превращения в АЭ, будет происходить реализация многократного обратимого ЭЗФ.

Чтобы определить условия максимальной возможной обратимой деформации, которая отвечает разнице между точками 1 и 2 композита, следует рассмотреть поведение в координатах изгибающий момент – кривизна образца (обратное значение радиуса кривизны –  $1/\rho$ ) (см. рис. 4.12)

Поведение армирующих элементов можно представить в виде условного упругого поведения с разными значениями модуля:  $E_{сек} = E_{TiNi}^A$  при  $T > A_k$  (рис 4.11, линия I) и  $E_{сек} = E_{TiNi}^M$   $T < M_k$  (рис 4.12, линия II):

$$T > A_k \quad M_{изг}^I = \frac{E_{TiNi}^A \cdot J_{TiNi}}{\rho} = n \cdot \frac{\pi \cdot d^3}{32} \cdot E_{TiNi}^A \cdot \varepsilon_{TiNi}; \quad (4.16)$$

$$T < M_k \quad M_{изг}^{II} = \frac{E_{TiNi}^M \cdot J_{TiNi}}{\rho} = n \cdot \frac{\pi \cdot d^3}{32} E_{TiNi}^M \cdot \varepsilon_{TiNi}, \quad (4.17)$$

Где  $M_{изг}^I$  и  $M_{изг}^{II}$  – это изгибающие моменты армирующих элементов в аустенитном и мартенситном состоянии, соответственно;  $E_{TiNi}^A$  и  $E_{TiNi}^M$  – «секущий модуль упругости» в аустенитном и мартенситном состоянии, который определяется как отношение  $\sigma_{кр}^{0,2}$  и  $\varepsilon_{кр}^{0,2}$  при температурах выше  $A_k$  и ниже  $M_k$ ;  $d$  и  $n$  – диаметр и количество АЭ;  $J_{TiNi}$  – момент инерции поперечного сечения АЭ изгибу;  $\rho$  – радиус кривизны проволоки;  $\varepsilon_{TiNi}$  – максимальная деформация поверхностных слоев армирующих элементов, которая связана с радиусом кривизны уравнением  $\varepsilon_{TiNi} = \frac{d}{2\rho}$ .

Механическое поведение матрицы постоянно и не меняется во всем интервале температур, в котором протекает МП в никелиде титана и описывается следующим образом:

$$M_{изг}^{III} = \frac{E_M \cdot J_M}{\rho} = \frac{b \cdot h^2}{6} E_M \cdot \varepsilon_{ФКМ} = \frac{b \cdot h^2}{6} E_M \cdot \left[ \frac{h}{d} (\varepsilon_0 - \varepsilon_{TiNi}) \right] \quad (4.18)$$

где  $M_{изг}^{III}$  – изгибающий момент силиконовой матрицы;  $E_M$  – ее модуль упругости;  $b$ ,  $h$  – ширина и толщина ФКМ;  $J_M$  – момент инерции поперечного сечения матрицы изгибу;  $\varepsilon_{ФКМ}$  – максимальная деформация поверхностных слоев ФКМ при равной с армирующими элементами кривизне:  $\varepsilon_{ФКМ} = \frac{h}{d} (\varepsilon_0 - \varepsilon_{TiNi})$ ;  $\varepsilon_0$  – деформация АЭ, соответствующая нулевой кривизне ( $1/\rho = 0 \text{ мм}^{-1}$ ).

В случае равенства изгибающих моментов матрицы и армирующих проволок

в мартенситном (рис 4.12, точка 2) и аустенитном (рис. 4.12, точка 1) состоянии можно записать:

$$T < M_k \quad M_{2изг}^{II} = M_{2изг}^{III} = n \cdot \frac{\pi \cdot d^3}{32} E_{TiNi}^M \cdot \varepsilon_2 = \frac{b \cdot h^2}{6} E_M \cdot \frac{h}{d} (\varepsilon_0 - \varepsilon_2) \quad (4.19)$$

$$T > A_k \quad M_{1изг}^I = M_{1изг}^{III} = n \cdot \frac{\pi \cdot d^3}{32} E_{TiNi}^A \cdot \varepsilon_1 = \frac{b \cdot h^2}{6} E_M \cdot \frac{h}{d} (\varepsilon_0 - \varepsilon_1) \quad (4.20)$$

Выражения (4.19) и (4.20) можно записать в следующем виде:

$$\frac{\varepsilon_0 - \varepsilon_2}{\varepsilon_2} = \left( \frac{n \cdot \pi \cdot d^2}{4 \cdot b \cdot h} \right) \frac{3}{4} \frac{d^2}{h^2} \frac{E_{TiNi}^M}{E_M} \quad (4.21)$$

$$\frac{\varepsilon_0 - \varepsilon_1}{\varepsilon_1} = \left( \frac{n \cdot \pi \cdot d^2}{4 \cdot b \cdot h} \right) \frac{3}{4} \frac{d^2}{h^2} \frac{E_{TiNi}^A}{E_M} \quad (4.22)$$

Так как  $\left( \frac{n \cdot \pi \cdot d^2}{4 \cdot b \cdot h} \right) = V_a$  – объемная доля АЭ в ФКМ, то формулы (4.21) и (4.22)

можно преобразовать следующим образом:

$$\frac{\varepsilon_0}{\varepsilon_2} = \frac{3}{4} V_a \frac{d^2}{h^2} \frac{E_{TiNi}^M}{E_M} + 1 \quad (4.23)$$

$$\frac{\varepsilon_0}{\varepsilon_1} = \frac{3}{4} V_a \frac{d^2}{h^2} \frac{E_{TiNi}^A}{E_M} + 1 \quad (4.24)$$

Учитывая, что «секущий модуль упругости» никелида титана в аустенитном состоянии примерно в пять раз больше, чем в мартенситном  $E_{TiNi}^A = 5E_{TiNi}^M$ , можно выделить составляющую

$$K = V_a \frac{d^2}{h^2} \frac{E_{TiNi}^M}{E_M}, \quad (4.25)$$

которая определяет состав и соотношение размеров элементов материала ФКМ. В этом случае разность деформаций  $\varepsilon_2 - \varepsilon_1$ , являющаяся обратимой деформацией ( $\varepsilon_{об}$ ) при термоциклировании рассчитывается по уравнению:

$$\varepsilon_{об} = \varepsilon_2 - \varepsilon_1 = \frac{3K}{11,25K^2 + 4,5K + 1} \varepsilon_0 \quad (4.26)$$

При решении этого уравнения можно получить величину максимальной обратимой деформации  $\varepsilon_{об} = 0,263 \cdot \varepsilon_0$  при  $K = 0,3$ . При этом следует учитывать, что максимально возможная величина  $\varepsilon_0$  определяется критической деформацией ( $\varepsilon_{кр}^{0,2}$ ) никелида титана в мартенситном состоянии, превышение которой приведет к накоплению необратимой деформации.



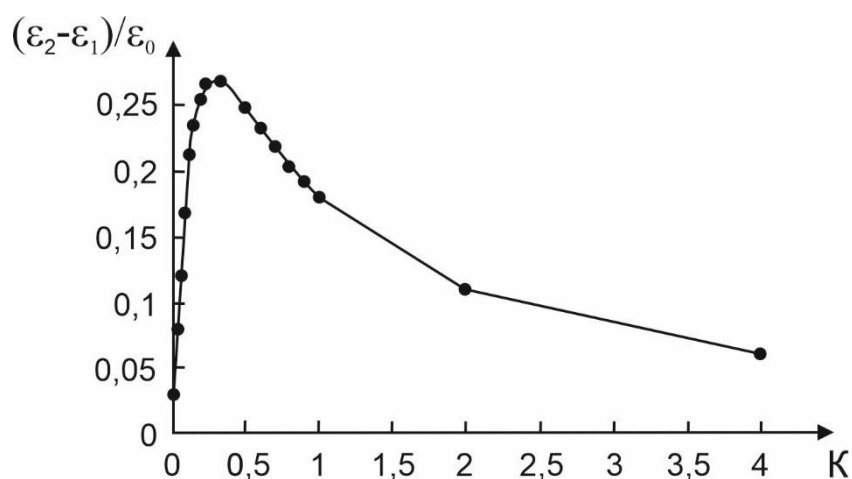


Рисунок 4.13 – Связь относительной величины обратимой деформации  $(\varepsilon_2 - \varepsilon_1)/\varepsilon_0$  с коэффициентом  $K$ , определяемым составом и структурой композиционного материала.

Из приведенных выше результатов расчетов следует, что для матричного материала с большим модулем упругости необходимо повышать объемную долю армирования в ФКМ. Стоит отметить, что, например, какой-либо значительной величины обратимой деформации в случае использования в качестве материала матрицы углепластика добиться будет невозможно из-за того, что модуль упругости углепластика в разы выше, чем секущий модуль упругости никелида титана в мартенситном состоянии. Поэтому оптимальной матрицей для ФКМ с обратимым ЭЗФ можно считать эластомеры, т.к. их модуль упругости в разы ниже секущего модуля упругости никелида в мартенситном состоянии (не больше 5 ГПа) и способны деформироваться до больших значений.

На основе приведенных теоретических рассуждений была предпринята попытка реализации обратимого ЭЗФ в композиционном материале. Были изготовлены образцы ФКМ с матрицей из силиконовой резины и армирующими элементами из проволоки диаметром 1 мм из сплава 1 на основе никелида титана. Отрезки проволоки нагревали до температуры 500 °С и сгибали в виде шпилек (рис. 4.14, а) с П-образной перемычкой длиной 4 мм и прямых отрезков длиной 100 мм. Затем проволочные П-образные заготовки обвивали вокруг вала так, чтобы их прямые отрезки скручивались в кольцо с внутренним диаметром 35 или 18 мм. Скрученные заготовки проволоки фиксировали на валу и подвергали отжигу при 700 °С и старению при 500 °С в течение 1 часа для получения требуемых температур обратного мартенситного превращения. После этого заготовки

шлифовали методом галтования. Схематическое изображение полученных заготовок АЭ показано на рис. 4.14, б. Температуры обратного мартенситного превращения проволочных заготовок составляли  $A_n = 37\text{ }^\circ\text{C}$ ;  $A_k = 42\text{ }^\circ\text{C}$ .

На следующем этапе изготовления образцов ФКМ заготовки АЭ при комнатной температуре деформировали следующим образом: сначала распрямляли скрученные отрезки, а затем изгибали в обратную сторону так, чтобы после разгрузки и снятия упругой деформации отрезки оставались прямыми. Суммарная степень деформации прямых участков заготовок АЭ составила 2,9–5,6 %, что не превышало критическую степень деформации для сплава 1 в мартенситном состоянии.

Заготовки АЭ в виде П-образных шпилек помещали в пресс-форму для получения пластины ФКМ толщиной 4–11 мм, шириной 10 мм и длиной 80 мм. В некоторых образцах ФКМ вместо П-образных шпилек использовали аналогичные АЭ, изготовленные из прямых кусков проволоки. В качестве матрицы композиционного материала применяли двухкомпонентный силиконовый компаунд холодного отверждения медицинского назначения «ПентЭласт-750».

Образцы композиционного материала после извлечения из пресс-формы представляли собой прямые пластины, в нейтральной плоскости которой располагались АЭ. Перемычки заготовок АЭ находились в поперечном направлении, а прямые отрезки – в долевом (рис. 4.14, в).

Образцы композиционного материала нагревали, помещая в водяной термостат с температурой  $60\text{ }^\circ\text{C}$  (рис. 4.14, з), а затем охлаждали на воздухе до комнатной температуры  $20\text{ }^\circ\text{C}$  и в морозильной камере при  $-16\text{ }^\circ\text{C}$  (рис. 4.14, д). При температуре  $60\text{ }^\circ\text{C}$ , а также комнатной и отрицательной температурах измеряли внутренний диаметр изгиба образца и рассчитывали величины деформаций композиционного образца и армирующих элементов.

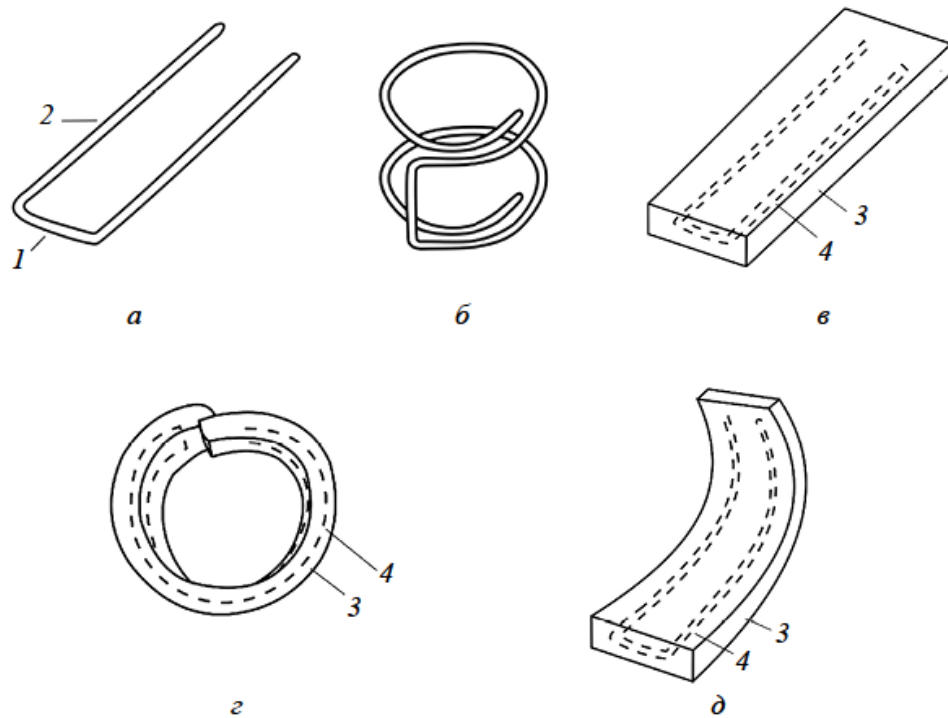


Рисунок 4.14 – Схема изготовления и формоизменения образца композиционного материала при нагреве и охлаждении: 1, 2 – перемычка и отрезки П-образной проволочной заготовки; 3 – силиконовая матрица, 4 – армирующие элементы из П-образной проволоки.

В процессе термоциклирования в интервале температур  $-16 \div +60$  °С во всех исследованных образцах композита наблюдали проявление обратимого ЭЗФ. Необходимо отметить, что из-за низкой теплопроводности полимерной матрицы необходимо снижать скорость нагрева и охлаждения образцов композиционного материала или выдерживать их после нагрева и охлаждения не менее 20 мин при  $+60$  °С и не менее 2 ч при  $-16$  °С.

Величина обратимой деформации зависела от архитектуры армирования ФКМ (объемной доли армирования  $V_a$ ) и исходной разности деформации матрицы и армирующих элементов исходной деформации АЭ  $\varepsilon_0$ , соответствующей нулевой кривизне ( $1/\rho = 0$  мм<sup>-1</sup>) ФКМ.

В табл. 4.3 представлены расчетные и экспериментальные значения обратимой деформации АЭ и ФКМ «силиконовая резина – никелид титана».

Таблица 4.3 – Расчетные и экспериментальные значения обратимой деформации в ФКМ «силиконовая резина – никелид титана».

Номер образца	Характеристики структуры ФКМ				K	Обратимая деформация при термоциклировании			
	Кол-во проволок, шт.	h, мм	V <sub>a</sub> , %	ε <sub>0</sub> , %		Расчет		Эксперимент	
						ФКМ	TiNi	ФКМ	TiNi
1	1	4	1,6	2,9	0,82	2,7	0,6	1,3	0,3
2	1	4	1,6	4,8	0,82	4,4	1	0,8	0,2
3	2	4	3,2	4,8	1,64	3,1	0,7	0,4	0,1
4	2	6	2,1	5,6	0,47	10	1,5	10,7	1,6
5	2	11	1,2	4,8	0,08	3,7	0,3	3,7	0,3
6	3	6	3,2	4,8	0,72	7,3	1,1	8	1,2

При этом наблюдали достаточно хорошее соответствие рассчитанных и экспериментально наблюдаемых значений обратимой деформации. Так, для образца с малой объемной долей армирования, для которого  $K = 0,08$ , накапливаемая и обратимая деформация не превышает 0,3 % в случае армирующего элемента и 3,7 % в случае композиционного материала. Это обусловлено тем, что жесткость матрицы слишком велика и реактивных усилий АЭ не хватает для изгиба образца ФКМ, форма которого лишь немного отличается от прямой.

Для образцов с высокой объемной долей АЭ и большим коэффициентом  $K$  жесткость матрицы слишком мала (см. образцы № 2 и 3 в табл. 4.3), из-за чего не развиваются достаточные усилия для деформации армирующих элементов в процессе охлаждения. В связи с этим композиционный материал после нагрева выше  $A_k$  и последующего охлаждения ниже  $M_n$  остается изогнутым в соответствии с исходной формой АЭ, а обратимая деформация практически равна нулю.

В случае образцов, имеющих структуру с коэффициентом  $K$ , близким к оптимальному ( $K = 0,3 \div 0,4$ ), наблюдается максимальная обратимая деформация армирующего элемента и композиционного материала в целом.

Таким образом, используя выражения (4.23) – (4.26), можно разрабатывать металл-полимерные композиционные материалы с достаточно значительным

обратимым ЭЗФ. Данные материалы можно применять для изготовления трансформирующихся конструкций и актуаторов в авиакосмической технике.

На предложенный метод создания и расчета деформационного поведения ФКМ «силиконовая резина – никелид титана» с обратимым ЭЗФ получен патент РФ №RU2710681C1 [140].

#### Выводы по главе 4

1) Установлены закономерности влияния структурного состояния и свойств армирующих элементов из сплавов на основе никелида титана на температурные и деформационные характеристики однократного ЭЗФ функциональных композиционных материалов «силиконовая резина – никелид титана».

2) Температурные и деформационные характеристики ЭЗФ композита с силиконовой матрицей определяются объемной долей и свойствами армирующих элементов из никелида титана. В качестве основного способа управления температурными и деформационными свойствами композиционных материалов следует использовать выбор оптимального химического состава и структуры АЭ из никелида титана.

3) Показано, что характеристики ЭЗФ композиционных материалов могут изменяться в зависимости от изменения архитектуры армирования (диаметра проволоки и ее расположения в матрице) композита. Температурные характеристики ЭЗФ композиционных материалов близки к температурам трансформации армирующей проволоки из никелида титана.

4) Предложена методика расчета механического поведения ФКМ «силиконовая резина – никелид титана» при деформации изгибом с использованием данных о механических свойствах матрицы (модуля упругости) и армирующих элементов (модуля упругости ( $E$ ), коэффициента деформационного упрочнения ( $D$ ) и предела пропорциональности ( $\sigma_{пл}$ )).

5) Показана возможность реализации обратимого ЭЗФ в композиционных материалах с полимерной матрицей из силиконовой резины, армированной проволокой из сплавов на основе никелида титана. Сформулированы принципы обеспечения максимальной обратимой деформации при термоциклировании по оптимальному соотношению жесткости матрицы и армирующих элементов. На предложенный метод создания и расчета деформационного поведения ФКМ «силиконовая резина – никелид титана» с обратимым ЭЗФ получен патент РФ №RU2710681C1.

6) Установлено, что для проявления однократного и обратимого эффектов памяти формы необходимо, чтобы матрица композиционного материала

обладала модулем упругости не выше «секущего» модуля упругости никелида титана в мартенситном состоянии ( $E_{сек}=5\text{ГПа}$ ) и упруго или упруго-пластически деформировалась на не менее, чем 40%. В этом отношении оптимальным сочетанием характеристик обладают терморезиновые эластомеры, такие как силиконовая резина или полиуретан.

## **Глава 5. Рекомендации по проектированию и изготовлению изделий из функциональных композиционных материалов**

### **5.1 Разработка рекомендаций по изготовлению функциональных металл-полимерных композиционных материалов с заданным уровнем свойств**

В предыдущих главах была показана возможность создания ФКМ с однократным и обратимым ЭЗФ, обладающих высокими деформационными характеристиками, а также ФКМ с повышенными упругими свойствами и/или сверхупругостью. Проведенные исследования позволили разработать алгоритм создания различных ФКМ с полимерной матрицей, армированной никелидом титана. Для них можно использовать армирующие элементы, выполненные из полуфабрикатов из сплавов на основе никелида титана (проволоку, волокна, листы, фольгу). В качестве матрицы композита могут выступать не только углепластик и силиконовая резина, которые были рассмотрены в работе, но и другие полимерные материалы. В зависимости от требований к типу проявления ЭЗФ и уровню термомеханических характеристик, определяемых назначением и условиями эксплуатации функциональных конструкций, необходимо определенным образом производить выбор материалов и архитектуры армирования композита, а также технологии его производства (рис. 5.1).

**Выбор требуемых характеристик ФКМ.** Основываясь на этом алгоритме, можно дать конкретные рекомендации по разработке технологии изготовления ФКМ (табл. 5.1). Проектирование изделий из ФКМ следует начинать с анализа температурного интервала их работоспособности, который во многом определяется типом используемого ЭЗФ (обратимый ЭЗФ, однократный ЭЗФ или СУ). При этом надо учитывать, что для композитов с высокими упругими и/или сверхупругими свойствами во всем интервале эксплуатации материала деформационно-силовые характеристики должны оставаться постоянными или изменяться незначительно без ухудшения требуемых характеристик работоспособности. Для ФКМ с односторонним ЭЗФ задаются требуемая температура предварительной деформации при низких температурах ( $T_{\text{деф}}$ ), температурный интервал восстановления формы ( $A_{\text{н}}$  и  $A_{\text{к}}$ ) и максимальная температура эксплуатации материала после восстановления формы ( $T_{\text{max}}$ ). Для ФКМ с обратимым ЭЗФ задается нижняя ( $T_{\text{н}}$ ) и верхняя ( $T_{\text{в}}$ ) температурная граница термоциклирования,



при котором происходит обратимое изменение формы материала, а также минимальная ( $T_{\min} < T_H$ ) и максимальная ( $T_{\max} > T_B$ ) температуры эксплуатации материала (величины  $T_{\min}$  и  $T_{\max}$  определяются свойствами матрицы:  $T_{\min} = T_c$ ,  $T_{\max} = T_T$ ).



Рисунок 5.1 – Алгоритм разработки ФКМ.

Таблица 5.1 – Рекомендации по разработке ФКМ «полимерная матрица – никелид титана»

Этап	Гибридный КМ «углепластик – никелид титана»	ФКМ со сверхупругими свойствами	ФКМ, проявляющий однопнаправленный ЭЗФ	ФКМ, проявляющий обратимый ЭЗФ
<b>Выбор требуемых характеристик ФКМ</b>				
Требования к температурному интервалу эксплуатации ФКМ	Температурный интервал стабильных деформационно-силовых характеристик	Температурный интервал стабильных деформационно-силовых характеристик	$T_{\text{деф}}, A_{\text{н}}^{\text{в}}, A_{\text{к}}^{\text{в}}, T_{\text{max}}$	$T_{\text{н}}, T_{\text{в}}, T_{\text{min}}, T_{\text{max}}$
Требования к деформационно-силовым характеристикам ФКМ	$E_{\text{эф}}, E_{\text{эф}}, \sigma_{\text{пц}}, \sigma_{\text{пц}}, \varepsilon_{\text{пц}}, \varepsilon_{\text{пц}}$	$E_{\text{эф}}, E_{\text{эф}}, \sigma_{\text{пц}}, \sigma_{\text{пц}}, \varepsilon_{\text{пц}}, \varepsilon_{\text{пц}}$ $\sigma_{\text{кр}}^{\text{фкм}}, \varepsilon_{\text{кр}}^{\text{фкм}}$	$E_{\text{эф}}, E_{\text{эф}}, \sigma_{\text{пц}}, \sigma_{\text{пц}}, \varepsilon_{\text{пц}}, \varepsilon_{\text{пц}}$ $\sigma_{\text{кр}}^{\text{фкм}}, \varepsilon_{\text{кр}}^{\text{фкм}}$	$E_{\text{эф}}, E_{\text{эф}}, \varepsilon_{\text{об}}$
<b>Выбор материала матрицы</b>				
Выбор температурных характеристик матрицы	$T_{\text{с}} = T_{\text{min}} < T_{\text{раб}} < T_{\text{Г}} = T_{\text{max}}$	$T_{\text{с}} < T_{\text{раб}} < T_{\text{Г}}$	$T_{\text{с}} < T_{\text{деф}} < T_{\text{Г}}$	$T_{\text{с}} < T_{\text{раб}} < T_{\text{Г}}$
Выбор деформационно-силовых характеристик матрицы	$E_{\text{М}} \approx E_{\text{АЭ}} \cdot V_{\text{а}} / (1 - V_{\text{а}})$ $\delta \geq 3 \%$ $\sigma_{\text{в}} \geq 400 \text{ МПа}$	$E_{\text{М}} < (\sigma_{\text{кр}}^{0,2} / \varepsilon_{\text{кр}}^{0,2}) \cdot V_{\text{а}} / (1 - V_{\text{а}})$ $\delta \geq 10 \%$	$E_{\text{М}} < 0,2 E_{\text{TiNi}}^{\text{М}}$ $\delta \geq 10 \%$	

Продолжение таблицы 5.1 – Рекомендации по разработке ФКМ «полимерная матрица – никелид титана».

Этап	Гибридный КМ «углепластик – никелид титана»	ФКМ со сверхупругими свойствами	ФКМ, проявляющий однонаправленный ЭЗФ	ФКМ, проявляющий обратимый ЭЗФ
Выбор химического состава и структуры сплава на основе TiNi				
Требования к температурам маргенсиного превращения	$T_{раб} > A_k$	$A_k < T_{раб} < A_k + 20 \text{ } ^\circ\text{C}$	$T_{деф} < A_n$	$M_k < T_{раб} < A_k$
Требования к деформационно-силловым характеристикам	$E, \sigma_{пл}, \epsilon_{пл}$	$E, \sigma_{пл}, \epsilon_{пл}, \sigma_{кр}^{0,2}, \epsilon_{кр}^{0,2}$	$E, \sigma_{пл}, \epsilon_{пл}, \sigma_{кр}^{0,2}, \epsilon_{кр}^{0,2}$	$E_{сек} = \sigma_{кр}^{0,2} / \epsilon_{кр}^{0,2}; \epsilon_{об}$
Выбор химического состава сплава TiNi	54,5-57,0 масс. % Ni, содержание O и N не более 0,05 масс. %	54,5-57,0 масс. % Ni, содержание O и N не более 0,05 масс. %	54,5-57,0 масс. % Ni, содержание O и N не более 0,2 масс. %	54,5-57,0 масс. % Ni, содержание O и N не более 0,2 масс. %.
Выбор структурного состояния	Холодно-деформированное (для 54,5-57,0 масс. % Ni), полигонизированное и рекристаллизованное (для 55,5-57,0 масс. % Ni)		Рекристаллизованное, полигонизированное	Рекристаллизованное
Выбор термической обработки	Без T/O (для AЭ из сплавов с 54,5-57,0 масс. % Ni в деформированном состоянии). Отжиг 700-900 °С (для AЭ из сплавов с 55,5-57,0 масс. % Ni после придания заданной формы термофиксацией)		Отжиг 700-900 °С (для сплавов с 54,5-55,5 масс. % Ni). Отжиг 700-900 °С + старение 450-500 °С (для сплавов с 55,5-57,0 масс. % Ni)	Отжиг 700-900 °С (для сплавов с 54,5-55,5 масс. % Ni). Отжиг 700-900 °С + старение 450-500 °С (для сплавов с 55,5-57,0 масс. % Ni)

Продолжение таблицы 5.1 – Рекомендации по разработке ФКМ «полимерная матрица – никелид титана».

Этап	Гибридный КМ «углепластик – никелид титана»	ФКМ со сверхупругими свойствами	ФКМ, проявляющий однонаправленный ЭЗФ	ФКМ, проявляющий обратимый ЭЗФ
Выбор архитектуры армирования				
Объемная доля АЭ	10÷20%	4÷12%	4÷12%	См формулу 4.25
Геометрия АЭ	Ø проволоки ≥1,5 мм	Ø проволоки = 1÷2 мм	Ø проволоки = 1÷2 мм	Ø проволоки = 1÷1,5 мм
Количество АЭ	2÷8	2÷6	2÷6	2÷3
Характер расположения АЭ	В средней плоскости матрицы	В средней плоскости матрицы	В средней плоскости матрицы	В средней плоскости матрицы
Геометрические параметры образца ФКМ	h = 1,5 ÷ 3 b = 25 ÷ 28 n = 4 ÷ 9	h=4÷8 b=8÷12	h=4÷8 b=8÷12	См формулу 4.25
Анализ соответствия характеристик работоспособности ФКМ установленным требованиям				
Расчет деформационно-силовых характеристик проектируемого ФКМ	$\sigma_{\text{пц}}^{\text{эф}} = M/W$	$\sigma_{\text{пц}}^{\text{эф}} = M/W$ $\epsilon_{\text{пц}}^{\text{фкм}} = \epsilon_{\text{пц}}^{\text{м}} h / d$ $\epsilon_{\text{кр}}^{\text{фкм}} = \epsilon_{\text{кр}}^{0,2} h / d$	Расчет $\epsilon_{\text{об}}$ по формуле 4.26	

При выборе деформационно-силовых характеристик ФКМ в зависимости от типа используемого ЭЗФ могут понадобиться следующие характеристики:

- эффективный модуль упругости ФКМ при изгибе ( $E_{\text{эф}}$ ) либо конструкционная жесткость ( $E_{\text{эф}}J$ ) изделия из ФКМ, определяемая как произведение эффективного модуля упругости и момента инерции сечения изделия из ФКМ при изгибе ( $J$ );

- эффективный предел пропорциональности ФКМ при изгибе ( $\sigma_{\text{пц}}^{\text{эф}}$ );

- максимальная упругая деформация ФКМ, соответствующая пределу пропорциональности при изгибе ( $\varepsilon_{\text{пц}}^{\text{эф}}$ );

- критическое напряжение ФКМ при изгибе ( $\sigma_{\text{кр}}^{\text{фкм}}$ );

- критическая деформация ФКМ при изгибе ( $\varepsilon_{\text{кр}}^{\text{фкм}}$ );

- обратимая деформация ФКМ ( $\varepsilon_{\text{об}}$ ) при обратимом ЭЗФ.

Следует отметить, что понятия эффективного модуля упругости и эффективных напряжений вводятся в виду сильного различия в механическом поведении материалов матрицы и армирующих элементов, которое приводит к неоднородности напряженно-деформированного состояния в объеме ФКМ. Эти характеристики являются условными и не отражают реальное напряженно-деформированное состояние в ФКМ. При этом они сильно зависят от геометрии и архитектуры армирования образцов ФКМ. Однако, при всей своей условности, эффективный модуль упругости и эффективные напряжения могут быть успешно использованы для оценки характеристик работоспособности изделий из ФКМ. Методы экспериментального определения эффективного модуля упругости и эффективных напряжений, в том числе эффективного предела пропорциональности, изложены в следующих стандартах [80-82]: и описаны в Главе 2. В некоторых случаях при расчетах вместо эффективного модуля упругости ФКМ удобнее использовать понятие конструкционной жесткости композитного изделия, равной произведению эффективного модуля упругости и момента инерции сечения ( $E_{\text{эф}} \cdot J = M \cdot \rho$ ). Данная величина позволяет учитывать разницу между габаритами ФКМ с одинаковой архитектурой армирования и производить правильное сравнение образцов.

**Выбор материала матрицы ФКМ.** На основе требуемых свойств ФКМ осуществляется выбор материала матрицы и армирующих элементов, температурные характеристики работоспособности которых должны удовлетворять заданному температурному интервалу эксплуатации ФКМ. В этом случае для композитов, подвергающихся при эксплуатации упругим и/или сверхупругим деформациям, выбор материала матрицы и армирующих элементов определяется следующими критериями: 1) рабочие температуры ФКМ ( $T_{\text{раб}}$ ) должны быть ограничены снизу температурой стеклования ( $T_c$ ) и сверху температурой пластического течения ( $T_T$ ) связующего вещества; 2) рабочие температуры ФКМ ( $T_{\text{раб}}$ ) должны соответствовать температурному интервалу, в котором армирующие элементы из никелида титана проявляют сверхупругость и/или высокие упругие свойства; 3) температурный интервал реализации ЭЗФ должен лежать в интервале от  $T_c$  до  $T_T$  материала матрицы; 4) для получения композиционного материала необходимо выбирать материал матрицы таким образом, чтобы температуры его формования не превышали  $300\text{ }^\circ\text{C}$ , чтобы в никелиде титана при нагреве не развивались структурные процессы, приводящие к изменениям его характеристик ЭЗФ. При этом следует учитывать, что если структура армирующих элементов является деформированной или полигонизованной, содержащей большое количество дефектов кристаллического строения, то температурный интервал, в котором могут проявляться сверхупругие свойства, значительно шире, чем в армирующих элементах с рекристаллизованной структурой. В последнем случае для реализации высоких сверхупругих свойств АЭ должно выполняться условие:  $T_{\text{раб}} > A_k + (10 \div 30\text{ }^\circ\text{C})$ . Ограничение разницы между температурами  $T_{\text{раб}}$  и  $A_k$  обусловлено тем, что с повышением температуры деформации происходит снижение деформационных характеристик СУ, в первую очередь, величины  $\varepsilon_{\text{кр}}^{0,2}$  [128]. Если от ФКМ сверхупругое поведение не требуется, а необходимы только высокие упругие свойства, то достаточно выполнение условия:  $T_{\text{раб}} > A_k$ .

В случае композитов, проявляющих односторонний ЭЗФ, температурный диапазон работоспособности композита определяется температурой его деформации ( $T_{\text{деф}}$ ) в охлажденном состоянии, которая должна быть не выше температуры  $A_n$  сплава, из которого изготовлены армирующие элементы, а также температурами начала и конца восстановления формы ( $A_n^B$  и  $A_k^B$ ) при реализации

ими обратимого ЭЗФ. При обратимом ЭЗФ температурный диапазон работоспособности композита определяется температурами  $M_k$  и  $A_k$  сплава, из которого изготовлены армирующие элементы. В обоих случаях следует учитывать механическое сопротивление и теплопроводность материала матрицы ФКМ, оказывающих влияние на возможное смещение температурных характеристик ФКМ по отношению к соответствующим характеристикам ЭЗФ армирующих элементов.

Для реализации ЭЗФ в композиционном материале необходимо обеспечить деформационную совместимость материалов матрицы и армирующего наполнителя. Во-первых, это требует от матрицы способности деформироваться упруго или пластически без разрушения не хуже, чем армирующие элементы (не менее  $12 \div 20$  %). Во-вторых, жесткость матрицы не должна превышать жесткости армирующего наполнителя [89]. Если эти условия не будут выполняться, то, например, при формоизменении композиционного материала при  $T_{\text{деф}}$  для реализации одностороннего ЭЗФ не будет накапливаться остаточная деформация, а даже если это произойдет, восстановлению формы армирующего наполнителя при нагреве будет мешать излишняя жесткость матрицы. При обратимом ЭЗФ этот вопрос стоит рассматривать с тех же позиций. Для матричного материала с большим модулем упругости необходимо повышать объемную долю армирования, но в случае использования в качестве матрицы углепластика с наиболее высоким модулем упругости и низкой величиной деформации (до 2%) это не приводит к какой-либо значительной величине обратимой деформации. В связи с этим оптимальной матрицей для композиционного образца с обратимым ЭЗФ можно считать эластомеры.

Для композиционных материалов, проявляющих сверхупругость, жесткость матрицы не так принципиальна, т.к. армирование сверхупругими элементами осуществляется только в целях создания сверхупругих КМ (в случае, когда матрица обладает низкой жесткостью) и повышения упругих свойств (когда матрица обладает высокой жесткостью).

В предыдущих исследованиях [89] было показано, что для реализации в ФКМ одностороннего ЭЗФ необходимо выполнение следующего условия:

$$E_M < (\sigma_{\text{кр}}^{0,2} / \varepsilon_{\text{кр}}^{0,2}) \cdot V_a / (1 - V_a) \quad (5.1)$$

где  $\sigma_{кр}^{0,2}$  и  $\varepsilon_{кр}^{0,2}$  – критические напряжение и деформация материала армирующих элементов.

Соотношение жесткости матрицы и армирующего наполнителя для композитов с повышенными упругими свойствами можно выразить с помощью соответствующих модулей упругости ( $E_M$  и  $E_{AЭ}$ ) и объемной доли армирующего материала ( $V_a$ ):

$$E_M \approx E_{AЭ} \cdot V_a / (1 - V_a) \quad (5.2)$$

С учетом вышеизложенного следует отметить, что одним из наиболее перспективных видов ФКМ является композит с матрицей из термореактивных эластомеров: силиконовой резины, полиуретана и др. Эти полимерные материалы обладают на порядки меньшим модулем упругости по сравнению с модулем упругости никелида титана, вследствие чего они не оказывают значительного сопротивления армирующим элементам при реализации ЭЗФ. Кроме того, эластомеры способны упруго деформироваться до значительных величин, во много раз превышающих обратимую деформацию никелида титана. Поэтому композиционный материал можно деформировать до больших величин без опасности его разрушения.

Эластомеры обладают хорошей химической и температурной устойчивостью, поэтому композиционные материалы с такой матрицей могут эксплуатироваться в широком температурном диапазоне в агрессивных средах, в том числе в организме человека или в контакте с поверхностью тела.

Температурный интервал работоспособности углепластиковых матриц близок к силиконовым, но область их применения ограничивается только упругими деформациями. Поэтому для гибридных композитов «углепластик – никелид титана» требования к характеристикам сверхупругого поведения армирующих элементов более мягкие, чем для ФКМ «силиконовая резина – никелид титана», и разница между максимальным значением рабочей температуры  $T_{раб}$  и температуры  $A_k$  для армирующих элементов может быть более  $10 \div 30$  °С.

#### ***Выбор химического состава и структуры АЭ из сплава на основе TiNi.***

Анализ температурных условий, в которых предполагается эксплуатация изделий из ФКМ, позволяет выбрать химический состав сплава на основе никелида титана для армирующих элементов. Этот выбор должен осуществляться на основе учета



влияния химического состава сплава на его температуры мартенситного превращения и их чувствительность к режимам термической обработки [141]. Известно, что для двойных сплавов на основе никелида титана разность между температурами  $A_H^B$  и  $A_K^B$  в большинстве случаев составляет  $10 \div 30$  °С, а сами величины этих температур могут изменяться от  $-40$  до  $+110$  °С в зависимости от химического состава В2-фазы и структурного состояния сплава [141].

Согласно требованиям стандарта ASTM F2063-18 «Standard Specification for Wrought Nickel-Titanium Shape Memory Alloys for Medical Devices and Surgical Implants» содержание никеля в двойных сплавах на основе никелида титана изменяется в пределах от 54,5 до 57,0 масс. % Ni, а содержание кислорода и азота не должно превышать 0,040 и 0,005 масс. %, соответственно. В случае сплавов технического (не медицинского) назначения эти требования могут быть менее жесткими. Так, например, в ТУ 1-809-394-84 (ВИЛС) содержание никеля изменяется в пределах от 53,5 до 56,5 масс. % Ni, а содержание кислорода и азота не должно превышать 0,2 и 0,05 масс. %, соответственно. Известно, что содержание примесей кислорода и азота повышает объемную долю фазы  $Ti_2Ni_4(O, N)$  и, следовательно, повышает содержание никеля в В2-фазе сплава [141; 142]. Чем выше содержание этих примесей и чем больше никеля в В2-фазе тем ниже температуры мартенситного превращения [34]. Это следует учитывать при выборе химического состава АЭ. Кроме того, в работе [141,142] было показано, что при содержании никеля в В2-фазе менее 56,8 масс. % Ni двойные сплавы на основе никелида титана нечувствительны к процессам старения. Поэтому в таких сплавах температурами мартенситного превращения можно управлять ограниченно путем изменения структурного состояния В2-фазы (деформированное, полигонизованное, рекристаллизованное). В сплавах, у которых содержание никеля в В2-фазе превышает концентрацию 56,8 масс. % Ni температурами мартенситного превращения можно дополнительно управлять, применяя старение при 400-520 °С, при котором выделяются частицы богатых никелем интерметаллидов [141,142].

В случае использования АЭ с сильно деформированной структурой, необходимой для обеспечения высоких упругих и сверхупругих свойств, рекомендуется использовать сплавы с низким содержанием примесей (суммарное содержание O и N не более 0,05 масс. %) с тем, чтобы избежать образования в

структуре сплава большого количества частиц  $Ti_2Ni_4(O, N)$ , которые могут приводить к снижению усталостной долговечности сплава [129, 143]. Содержание никеля в сплаве в этом случае может изменяться в достаточно широком интервале, поскольку в случае деформированной структуры В2-фазы сверхупругие свойства обеспечиваются в основном за счет высокой концентрации дефектов кристаллического строения. Возникающие вокруг них поля упругих напряжений стимулируют обратное мартенситное превращение при устранении внешней нагрузки и обеспечивают СУ.

Если при изготовлении ФКМ необходимо придать АЭ сложную форму методом термофиксации, то в результате термического воздействия деформированное состояние может смениться полигонизованным или рекристаллизованным. В этом случае сверхупругость АЭ можно достичь, только если температура  $A_k$  будет ниже температуры эксплуатации ФКМ. Тогда содержание никеля в сплаве должно контролироваться более строго – оно должно быть не менее 55,5 масс. % Ni [56]. После технологической операции придания АЭ заданной формы методом термофиксации рекомендуется проводить их отжиг при температурах 700-900 °С, в результате которого происходит растворение частиц богатых никелем интерметаллидов, приводящий в сплавах с содержанием 55,5-57,0 масс. % Ni к снижению температур мартенситного превращения в область отрицательных температур.

Когда придание заданной формы осуществляется путем деформации при кратковременном нагреве до 300-500 °С, при котором сохраняется деформированное структурное состояние или формируется полигонизованная структура, то применение высокотемпературного отжига в сплавах с содержанием 55,5-57,0 масс. % Ni может не потребоваться, если во время термофиксации вместе с полигонизацией не успели развиваться процессы старения.

Для ФКМ с однократным и обратимым ЭЗФ содержание никеля в сплаве может также изменяться в достаточно широком интервале в зависимости от требуемого уровня температур мартенситного превращения, которыми можно управлять как выбором оптимального химического состава сплава, так и термической обработкой стареющих сплавов с повышенным содержанием никеля в В2-фазе. Если для таких ФКМ не требуется высокая циклическая долговечность,

но необходимы высокие деформационно-силовые характеристики, то строго ограничивать содержание в АЭ примеси кислорода и азота не целесообразно, т.к. с повышением концентрации примесей уровень деформационно-силовых характеристик ЭЗФ возрастает. Структурное состояние В2-фазы может быть либо полигонизованным либо рекристаллизованным. Если необходимы более высокие силовые свойства ЭЗФ, то рекомендуется полигонизованное состояние, а если более высокие деформационные, то рекристаллизованное [56].

При выборе химического состава сплава для АЭ при создании ФКМ, проявляющих обратимый ЭЗФ, важно учитывать не только температурный диапазон работоспособности матрицы, но и температуру ее полимеризации. Например, у эластомеров полимеризация происходит, как правило, при температурах от +5 до +40 °С [130], тогда как их рабочие температуры могут лежать в интервале от -30 до +200 °С. Это приводит к тому, что при создании ФКМ с обратимым ЭЗФ, состоящих из АЭ нелинейной формы, возникают дополнительные ограничения к температурам обратного мартенситного превращения в проволоке. Поскольку армирующим элементам сначала придают заданную форму с помощью термофиксации, а затем перед заливкой связующим веществом им придают прямую форму в мартенситном состоянии, то температуры обратного мартенситного превращения в проволоке должны быть выше температуры полимеризации матрицы, чтобы АЭ не восстановили форму при изготовлении композита. Таким образом, при создании ФКМ с обратимым ЭЗФ температура начала обратного мартенситного превращения в сплаве (после термофиксации) должна быть выше температуры полимеризации не менее, чем на 3-4 °С.

В случае однократного ЭЗФ и СУ температура полимеризации матрицы не так принципиальна.

**Выбор архитектуры армирования ФКМ.** После выбора термомеханических свойств армирующих элементов необходимо выбрать архитектуру армирования, важнейшей характеристикой которой является объемная доля ( $V_a$ ) армирующих элементов. В таблице 5.1 приведены рекомендуемые значения величины  $V_a$ , определенной в соответствии с формулами 5.1 и 5.2. При выборе  $V_a$  следует учитывать, что, например, при армировании углепластиковой

матрицы увеличение объемной доли  $V_a$  повышается вероятность разрушения композита по межфазной границе матрица/никелид титана, а при уменьшении  $V_a$  снижается эффективность повышения упругих свойств композита. Выбор параметров поперечного сечения армирующих элементов зависит от требуемого уровня силовых и деформационных характеристик ФКМ. При выборе габаритных размеров композита следует учитывать, что сильное уменьшение толщины композита и расстояния между армирующими элементами может привести к ухудшению прочностных и усталостных свойств. Так, например, оптимальное расстояние между АЭ должно составлять минимум 0,5 диаметра. В тоже время толщина ФКМ должна быть не менее чем в 2-3 раза превышать габариты АЭ. В таблице 5.1 приведены рекомендуемые значения габаритов образцов ФКМ (однонаправленного слоя), который можно размножить путем его повторения для создания КМ больших размеров и сложной формы, что важно при создании сложных конструкций. Однако спроектировать их и изучить механическое поведение можно на образцах меньшего размера. Таким образом, взаимообусловленный выбор объемной доли армирующих элементов, параметров их поперечного сечения и габаритных размеров композита позволяет получить оптимальную архитектуру армирования ФКМ.

Для гибридных композиционных материалов с матрицей из углепластика выбор архитектуры армирования особенно важен. Ранее было показано, что армирование углепластика проволокой из никелида титана всегда положительно влияет на прочностные и деформационные свойства композита. В то же время зависимость усталостной долговечности армированного углепластика от типа архитектуры армирования более сложная, т.к. увеличение протяженности границы раздела матрица/АЭ приводит к ухудшению усталостных свойств. Поэтому рекомендуется осуществлять армирование таких КМ проволокой диаметром  $\geq 1,5$  мм. Так же армированию следует подвергать только углепластики с высокой жесткостью, т.к. при низкой жесткости (ниже 50 Н/мм) армирование не повышает, а ухудшает усталостную долговечность композита.

В случае однонаправленного слоя ФКМ с матрицей из эластомеров, проявляющих сверхупругость или односторонний ЭЗФ, увеличение объемной доли АЭ (при неизменном диаметре проволоки  $d$ ) положительно влияет на прочностные

свойства, но практически не влияет на деформационные и усталостные свойства, т.к. АЭ располагаются в одной (средней) плоскости однонаправленного слоя.

Для композиционного материала, проявляющего обратимый ЭЗФ, рекомендуется использовать для оценки работоспособности композита коэффициент  $K$  (см. формулу 4.25), который зависит от  $V_a$ . Габариты ФКМ, а также его архитектуру армирования следует выбирать исходя из оптимальной величины коэффициента  $K$ , которому соответствует максимальная величина обратимой деформации ( $\varepsilon_{об}$ ).

***Анализ соответствия характеристик работоспособности ФКМ установленным требованиям.*** В предыдущих главах приведены методики, по которым можно оценить силовые и деформационные характеристики ФКМ. С учетом полученных результатов расчета на последнем этапе разработки ФКМ следует внести, при необходимости, корректировки в выборе структурного состояния материала армирующих элементов и параметров архитектуры армирования. Следует отметить, что методики, предложенные для расчета ФКМ с силиконовой матрицей, можно использовать и для композитов с другими полимерными матрицами.

Расчет силовых характеристик ФКМ следует проводить по формулам 4.1 – 4.15. Для ФКМ, проявляющих сверхупругость и однократный ЭЗФ так же необходимо проводить расчет критических и упругих деформаций, это можно сделать с помощью формулы 3.8. При этом следует учитывать, что свойства ФКМ зависят не только от архитектуры армирования, но и от термомеханических свойств (напряжений и критической деформации) материала армирующих элементов, которые в свою очередь сильно зависят от структуры сплава на основе никелида титана [128]. Следует также отметить, что усталостные свойства ФКМ во многом зависят от деформационной долговечности армирующих элементов, которая определяется структурой сплава на основе никелида титана [129].

***Разработка технологии изготовления ФКМ.*** После выбора оптимальной архитектуры армирования и прогноза его механических свойств, на последних этапах создания ФКМ следует разработать технологию изготовления композита. Ее можно разделить на два этапа: 1) технология изготовления АЭ и 2) технология изготовления ФКМ. Это разделение обусловлено тем, что технология изготовления

АЭ из никелида титана сложный процесс. Он включает в себя выбор способа придания заданной формы АЭ (выпрямление проволоки, термофиксация сложной формы АЭ и др.), выбор режимов термической обработки (для обеспечения необходимого структурного состояния сплава), а также выбор метода обработки поверхности АЭ (от качества поверхности АЭ зависят как усталостные свойства [144], так и адгезионная прочность контакта на границе раздела матрица/АЭ [145]).

Следует отметить, что в качестве одной из важных характеристик ФКМ, используемой при проектировании композиционного материала, может рассматриваться адгезионная прочность контакта на границе раздела между матрицей и армирующим элементом. Влияние качества поверхности АЭ и типа полимерной матрицы на адгезионную прочность, а также методы ее повышения, были достаточно подробно изучены в предыдущих работах [89; 145], поэтому в настоящей диссертационной работе этот вопрос не исследовали. В качестве общей рекомендации отметим следующее, что повысить адгезионную прочность можно, например, методом химического травления поверхности АЭ, либо с помощью нанесения на них аппретирующего слоя. При этом необходимо подчеркнуть, что не для всех изделий из ФКМ требуется высокая адгезионная прочность, поскольку она, как правило, не влияет на уровень усталостных и деформационно-силовых характеристик ЭЗФ. Исключение могут составлять только те ФКМ, в которых ЭЗФ реализуется за счет создания ориентированных напряжений на межфазной границе матрица/АЭ [7], но данный тип ФКМ в настоящей работе не обсуждается.

Заключительным этапом изготовления образцов ФКМ должны быть механические и термомеханические испытания для того, чтобы подтвердить правильность выбора материалов и архитектуры армирования композита, а также соответствие характеристик работоспособности ФКМ установленным требованиям.

## **5.2 Разработка функциональных протезно-ортопедических изделий из композиционных материалов «полимер – никелид титана»**

### *5.2.1 Разработка конструкции и технологии изготовления стоподержателя из гибридного КМ «углепластик – никелид титана»*

Стоподержатель – это ортопедическое изделие, которое применяют для фиксации сегмента или всей нижней конечности человека в определенном положении, что позволяет ускорить процесс реабилитации пациента за счет распределения и уменьшения нагрузки на больной сустав при ходьбе. При этом такое изделие должно обеспечивать необходимую подвижность компонентов ортеза для выполнения функции переката стопы. Аналогичные задачи решают экзопротезы голеностопного сустава в составе аппаратов нижних конечностей (голеностопного, коленного, на всю ногу).

Необходимая подвижность протеза голеностопного сустава обычно решается двумя способами – включением в конструкцию изделия упругого элемента с заданной жесткостью или шарнирным элементом, разделяющим протезы стопы и голени. В последнем случае шарнир должен обеспечивать незначительный поворот ( $\approx 20^\circ$ ) под нагрузкой и возвращение в исходное положение пружинным элементом при разгрузке. Такой шарнир имеет достаточно сложную конструкцию и высокую стоимость при ограниченной функциональности. Поэтому расширение возможностей использования упругих элементов в ортезах и протезах голеностопного сустава можно считать перспективным направлением совершенствования протезно–ортопедических изделий. В этом случае материал ортопедического изделия должен испытывать достаточно высокие упругие деформации и сохранять свою работоспособность в течение длительного периода эксплуатации.

В настоящее время, на рынке представлено множество моделей стоподержателей и туторов для фиксации нижних конечностей человека, которые изготавливают из полимерных материалов, например, углепластика или полиэтилена. Главной проблемой таких изделий является, что для полимерных материалов свойственна ползучесть, когда под действием постоянной или знакопеременной нагрузки, в материале конструкции накапливаются остаточные деформации. Со временем они приводят к ухудшению свойств изделия и его

разрушению. В качестве одного из способов решения данной проблемы можно предложить армирование никелидом титана полимерных ортопедических изделий.

Как было показано в Главе 3, армирование углепластика никелидом титана позволяет достичь повышения упругих характеристик материала, в качестве которых в первую очередь рассматриваются максимально возможная упругая деформация материала без накопления остаточной деформации, а также циклическая стабильность этой величины. Высокая деформационная циклоустойчивость гибридного композита может быть достигнута при правильном выборе архитектуры армирования с использованием сверхупругих АЭ. Такой материал может быть успешно использован для протезно–ортопедических изделий, предназначенных для длительной работы в условиях упругого нагружения, когда при функциональных нагрузках требуется значительное обратимое смещение отдельных его частей. Поэтому для разработки стоподержателей использовали гибридный композиционный материал «углепластик – никелид титана»

Упругие элементы стоподержателей, как правило, изготавливают из углепластика. Необходимая функциональная подвижность таких элементов определяется геометрией упругого элемента и технологией его изготовления, включающей выбор структуры материала – соотношения числа и направления укладки однонаправленных слоев угольного волокна. Этот выбор проводится в соответствии с эталонными мерами жесткости (табл. 5.2), представляющими собой образцы углепластика с заданным количеством слоев однонаправленного углеволокна и внешними слоями, выложенными из препрегов.

Таблица 5.2 – Характеристики мер жесткости, используемых при производстве стоподержателей в ФГУП «ЦИТО».

Обозначение	Количество слоев углеволокна	Жесткость, Н/мм
XS	4	20±3
S	5	50±5
M	10	140±5
H	16	250±10
<u>Примечание:</u> жесткость мер определяли по результатам испытаний на трехточечный изгиб на базе 100 мм.		



Меры жесткости упругих элементов были использованы при разработке функционального композиционного материала с углепластиковой матрицей, армированной проволокой из никелида титана. Приведенные выше результаты исследований показали, что при использовании в качестве АЭ проволоки из сплава на основе никелида титана в сверхупругом состоянии возможно значительно повысить жесткость композитного материала при сохранении его предельной упругой деформации. Если жесткость упругого элемента стоподержателя рассматривать как постоянную величину, характеризующую применимость этого изделия для конкретного пациента, то при добавлении в углепластик армирующих элементов количество слоев углеволокна следует снижать, чтобы сохранить требуемую величину жесткости. Таким образом, правильный выбор архитектуры армирования и количества слоев углеволокна позволяет обеспечить заданный уровень деформационно-силовых характеристик изделия.

При разработке армированных конструкций стоподержателей важно учитывать, что при малой жесткости упругих элементов армирование повышает прочностные и деформационные характеристики, однако негативно влияет на усталостное поведение композита. Поэтому в случае изделий с низкой жесткостью упругого элемента необходимо использовать неармированный углепластик, либо для армирования использовать аналогичные изделия на полиэтиленовой основе [132].

При создании стоподержателей с заданной жесткостью требуется использовать АЭ со сверхупругими свойствами в интервале температур  $0 \div 30^\circ\text{C}$ , критическая деформация которых  $\varepsilon_{\text{кр}}^{0,2}_{TiNi} \geq 3\%$ . Химический состав армирующих элементов может лежать в широком интервале, однако содержание примесей кислорода и азота должно быть не более 0,05 масс %. При этом структура сплавов должна быть деформированной. Однако в случае, когда необходима сложная форма АЭ и их термофиксация, следует применять сплавы с высоким содержанием никеля (от 55,5 масс % Ni), при этом может потребоваться отжиг при температурах 700-900 °C.

Армирование углепластика может повысить усталостную долговечность, если количество слоев углеволокна не менее 5. При этом важно правильно подбирать архитектуру армирования. Так результаты, приведенные в данной

работе, показывают, что армирование тонкими проволоками ( $\varnothing 1$  мм) негативно влияет на усталостные свойства, поэтому для создания функциональных изделий необходимо использовать проволоку диаметром  $\geq 2$  мм. В этом случае, можно добиться одновременного повышения упругих свойств и усталостной долговечности.

Для создания макетов стоподержателей было выбрано два типа конструкций (рис. 5.2). Для стоподержателей с изогнутым упругим элементом (см. рис. 5.2 а) были выбраны две величины жесткости рабочих упругих элементов – 170 Н/мм и 90 Н/мм, а для стоподержателя с прямым упругим элементом (см. рис. 5.2 б) жесткость рабочего упругого элемента выбрали равной 90 Н/мм.

Исходя из всех этих параметров для создания АЭ использовали проволоку из сплава 1 диаметром 2,5 мм с содержанием никеля 56,0 масс %.

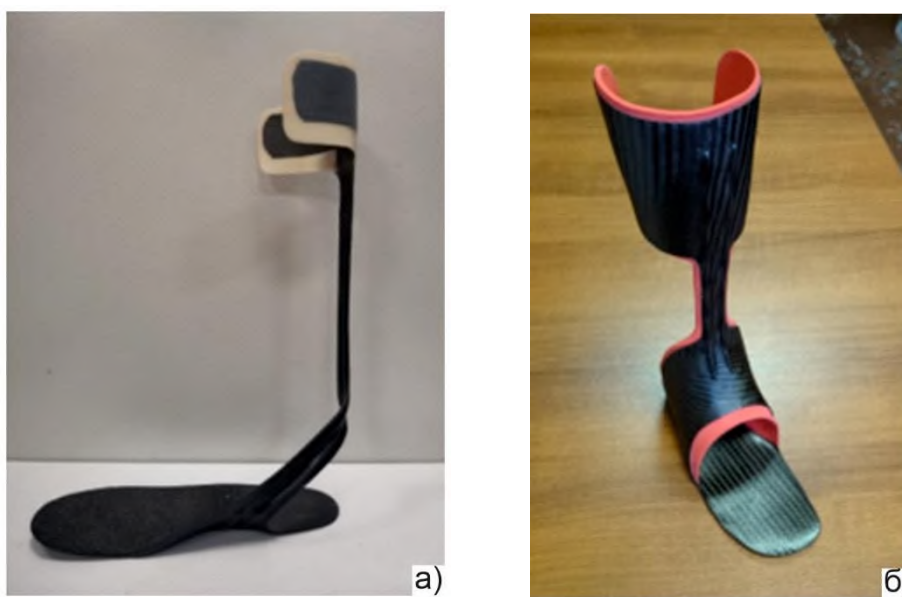


Рисунок 5.2 – Макеты ортопедических стоподержателей из углепластика, армированного проволокой из никелида титана в сверхупругом состоянии. (а – макет с изогнутым упругим элементом и б – макет с прямым упругим элементом).

Выбор строения упругих элементов основывался на полученной ранее линейной зависимости жесткости неармированного углепластика от числа слоев углеволокна, а также на характере изменения жесткости гибридного композита от архитектуры армирования. Так, например, зависимость жесткости армированного углепластика от объемной доли АЭ (при армировании проволокой диаметром 2,5

мм) имеет экспоненциальный характер (рис 3.27 а). Это позволило на основе экспериментальных результатов, приведенных в Главе 3, спрогнозировать механическое поведение упругих элементов стоподержателей. В качестве точки отсчета брали жесткость неармированного углепластика, после чего рассчитывали изменение его жесткости при армировании так, чтобы получить упругие элементы, удовлетворяющие заданным условиям. В итоге для создания макетов стоподержателей с изогнутыми упругими элементами жесткостью 170 Н/мм выбрали 12 слоев углеволокна для неармированного изделия, а также 9 слоев углеволокна с двумя проволоками диаметром 2,5 мм из сплава 1 для армированного изделия. Жесткость 90 Н/мм, как показывают ранее проведенные исследования, можно обеспечить при использовании 8 слоев неармированного углеволокна, либо с помощью армирования двумя проволоками  $\varnothing$  2,5 мм углепластика, состоящего из 6 слоев углеволокна.

Поскольку измерять деформационно-силовые и усталостные свойства разработанных упругих элементов вместе со стоподержателем дорого и нецелесообразно, то сначала были изготовлены армированные и не армированные плоские образцы, по своим размерам и строению имитирующие упругие элементы стоподержателей. Испытания таких образцов на трехточечный изгиб показали, что у упругих элементов с ожидаемой жесткостью 170 Н/мм фактическая жесткость у армированных образцов составила  $165 \pm 5$  Н/мм, а у неармированных –  $170 \pm 5$  Н/мм. В случае образцов упругих элементов с ожидаемой жесткостью 90 Н/мм фактическая жесткость оказалась, равной  $100 \pm 5$  Н/мм для армированных и  $90 \pm 5$  Н/мм для неармированных образцов. В обоих случаях это достаточно хорошее совпадение прогнозируемых и экспериментально полученных свойств композита. Таким образом, статические испытания образцов показали, что выбор строения упругих элементов был правильным.

Кроме того, на изготовленных образцах, имитирующих упругие элементы стоподержателей, проводили усталостные испытания при циклическом трехточечном изгибе. Образцы с жесткостью «170 Н/мм» циклически нагружали так, чтобы постоянная составляющая прогиба составляла 3 мм, а амплитуда – 1 мм (частота нагружения – 1 Гц). Максимальное усилие в цикле, соответствующее максимальной величине прогиба, было около 1000 Н и сохранялось для обоих

видов образцов упругих элементов (с армированием и без армирования) примерно до  $10^5$  циклов нагрузки. При дальнейшем увеличении количества циклов на образцах без армирования с жесткостью «170 Н/мм» появлялись трещины, в результате роста которых наблюдали быстрое падение усилий деформирования и последующее разрушение образцов. В случае армированных образцов этого не происходило вплоть до  $2 \times 10^5$  циклов, по достижении которых они были сняты с испытаний без видимых признаков усталостного разрушения.

Результаты аналогичных усталостных испытаний образцов с жесткостью «90 Н/мм» показали схожие закономерности. Максимальное усилие в цикле в этом случае составило около 800 Н. Образцы без армирования разрушались примерно после 150 000 циклов, в тоже время армированные образцы не имели видимых признаков усталостного разрушения и были сняты с испытаний после  $2 \times 10^5$  циклов.

На следующем этапе разработки стоподержателей были изготовлены их опытные образцы (макеты). Процесс изготовления армированных макетов стоподержателей состоял из двух стадий: стадии изготовления армирующих элементов и стадии формования стоподержателя. Сначала из проволоки сплава 1 отрезали заготовки требуемой длины с последующей шлифовкой их поверхности галтованием для удаления загрязнений и оксидных поверхностных слоев. Затем заготовкам придавали требуемую форму (рис 5.3) методом термофиксации на специальном стенде с использованием нагрева до температур 500-550 °С в течение 5-10 минут пропускаемым током. Заготовки АЭ после придания им формы сохраняли свои сверхупругие свойства, необходимые для создания упругих элементов стоподержателей. В случае макетов стоподержателя с прямым упругим элементом этап придания формы АЭ не использовали.

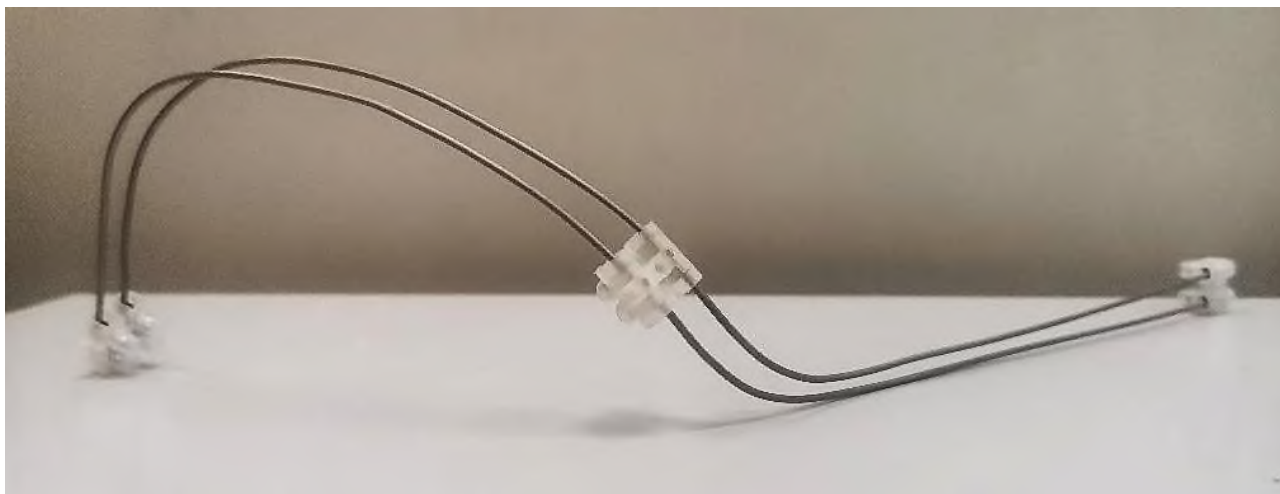


Рисунок 5.3 – Армирующие элементы для стоподержателя после придания им заданной формы.

На следующем этапе осуществляли формирование стоподержателя из композиционного материала на гипсовом позитиве в следующей последовательности укладки компонентов: препрег, половина слоев направленного углеволокна, АЭ, вторая половина слоев направленного углеволокна, препрег. Армирующие элементы располагали параллельно друг другу на равных расстояниях между собой и краями упругого элемента. Для предотвращения прокручивания АЭ в углепластике их концы загибали на  $90^\circ$  в плоскости упругого элемента. В качестве связующего вещества использовали эпоксидную смолу.

Затем вакуумировали и нагревали заготовку стоподержателя в автоклаве. Для этого позитив устанавливали в вакуумную печь с отрицательным давлением в 1 атм. Температуру в печи доводили до  $120^\circ\text{C}$  со скоростью нагрева  $3^\circ\text{C}/\text{мин}$ . Время выдержки при температуре нагрева – 120 минут с последующим постепенным охлаждением со скоростью  $3^\circ\text{C}/\text{мин}$ . После этого макет стоподержателя подвергали визуальному осмотру на предмет наличия пор и несплошностей. На рис 5.4 можно видеть различия внешнего вида неармированного (а) и армированного (б) стоподержателя с изогнутым упругим элементом.

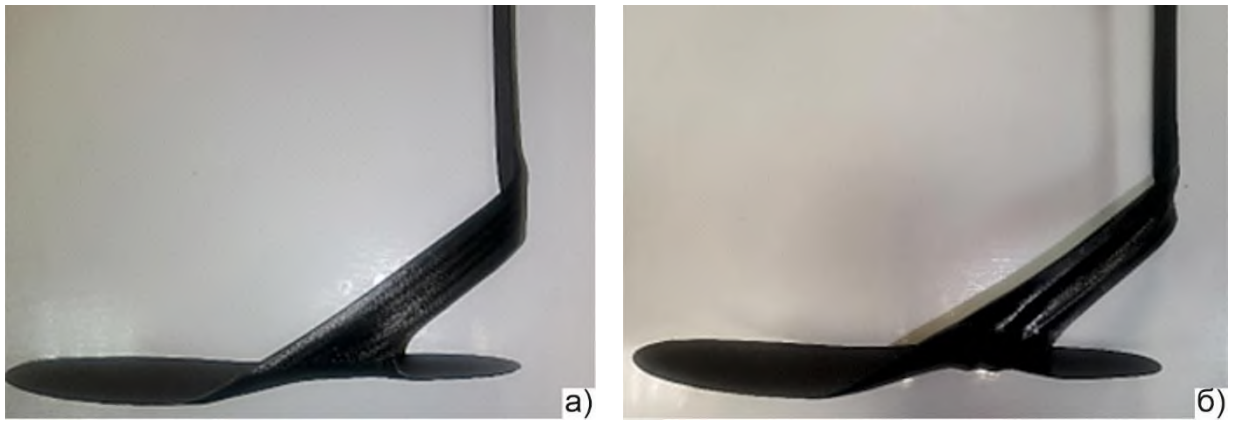


Рисунок 5.4 – Стоподержатели с изогнутыми упругими элементами (а – неармированный, б – армированный).

Для проверки механического поведения были проведены испытания на трехточечный изгиб прямолинейных участков упругих элементов изготовленных стоподержателей (рис 5.5). Результаты испытаний подтвердили правильность рассуждений при выборе технологии изготовления и строения стоподержателей, поскольку их упругие элементы показали те же значения жесткостей, что при описанных выше испытаниях плоских образцов, имитирующих упругие элементы.



Рисунок 5.5 – Схема испытаний на изгиб упругого элемента стоподержателя.

Поскольку стоподержатели имеют сложную форму и во время своей эксплуатации подвергаются переменной нагрузке, плохо поддающейся точному

анализу, то изучать их реальное механическое поведение в лабораторных условиях довольно сложно. Кроме того, нормативной документации, регламентирующей механические испытания таких изделий в настоящее время нет. Поэтому надежность изготовленных изделий оценивали методом клинических испытаний в ФГБУ «НМИЦ ТО им Н.Н. Приорова» Минздрава России совместно с сотрудниками ФГУП ЦИТО. Для этого добровольно привлекали пациентов различного веса с патологией стопы, при которой она отвисает и перестает самостоятельно двигаться вверх и вниз, что ограничивает подвижность голеностопного сустава. Такая патология часто возникает у людей по различным причинам, в том числе по причине перенесенного инсульта. В этом случае для лечения и поддержания состояния больного рекомендуется использовать стоподержатели.

Клинические испытания стоподержателей с изогнутым упругим элементом (см. рис. 5.4) жесткостью «170 Н/мм» проводили на пациентах весом около 90 кг. Армированный и не армированный стоподержатели показали свою эффективность в поддержании ноги больных в зафиксированном положении. У больных в процессе использования стоподержателей не было жалоб ни на одну из конструкций. Однако, спустя две недели использования неармированного стоподержателя произошло разрушение упругого элемента в месте перехода от прямой его части к изогнутой. При испытании армированного стоподержателя видимых разрушений конструкции изделия не наблюдалось в течение месяца, после чего изделие было снято с испытаний и подвергнуто осмотру. На изделии в месте перехода от прямой части к изогнутой (в месте, где разрушилось неармированное изделие) были заметны следы повреждения внешних слоев углепластика, однако изделие не потеряло своей функциональности.

Испытания стоподержателей различных конструкций (см. рис. 5.3) с жесткостью «90 Н/мм» проводили на пациентах весом около 70 кг. Вне зависимости от типа изделия (с изогнутым или прямым упругим элементов) армированные изделия не разрушались после месяца клинических испытаний. На неармированном образце с прямым упругим элементом следов износа заметно не было, однако изделие разрушилось после трех недель использования. В случае макета с изогнутым упругим элементом у армированного стоподержателя

наблюдались следы износа в том же месте, что и у аналогичного изделия с большей жесткостью, однако своих свойств он так же не потерял. Неармированный образец разрушился так же, как и аналогичное изделие с более высокой жесткостью, после двух недель использования.

Таким образом, полученные результаты испытаний показывают возможность существенного улучшения функциональных свойств стоподержателей с помощью армирования углепластика проволокой из никелида титана. Так же важно отметить, что армированные стоподержатели за счет уменьшения количества слоев углеволокна были легче неармированных конструкций.

### *5.2.2 Разработка функционально-косметического экзопротеза кисти из ФКМ «силиконовая резина – никелид титана»*

Функциональные композиционные материалы могут найти применение не только для изготовления конструкций ортопедических изделий с повышенными упругими свойствами, но и для конструкций экзопротезов, в которых используется пластичность мартенситного превращения и ЭЗФ. Примером такой конструкции может послужить функционально-косметический протез руки, в котором придание необходимой формы кисти можно осуществить путем загиба-разгиба пальцев, выполненных из эластичной матрицы, армированной проволокой из никелида титана.

В настоящее время изготавливают различные типы экзопротезов кисти, различающиеся своим внешним видом и функциональностью. Наиболее часто используется косметический жесткий протез, имитирующий геометрию утраченной конечности. Как правило, он изготавливается из термореактивных полимеров, армированных стальной проволокой для повышения прочности отдельных элементов (пальцев кисти). Такие экзопротезы обладают достаточно хорошей эстетичностью (в некоторых видах фактура кожи имитируется силиконовой оболочкой), но очень низкой функциональностью (в редких случаях обеспечивается подвижность в лучезапястном суставе – незначительный фиксируемый поворот вокруг оси).



Функциональные экзопротезы обеспечивают подвижность не только в лучезапястном суставе, но и в фалангах пальцев. Они имеют механическое управление с помощью тросов и рычагов, а также могут снабжаться электромеханическими приводами. Развитие этой группы экзопротезов идет по пути разработки управления протезом сохраненными нервами или мышечными структурами больного. Однако такие экзопротезы пока обладают низкой эстетичностью, громоздкостью и очень высокой стоимостью, ограничивающей их широкое применение.

Частично проблему повышения функциональности первой группы экзопротезов можно решить, используя функциональные композиционные материалы. При разработке таких протезов может найти применение эффект запоминания формы в никелиде титана, где начало обратного мартенситного превращения начинается при температурах выше 35 °С. Для реализации ЭЗФ полимерная матрица должна обладать низким модулем упругости, чтобы она не препятствовала восстановлению формы АЭ. Этого можно добиться, используя сплавы с содержанием никеля от 54,5 до 57,0 масс % Ni, после термообработки в виде отжига при 700-900 °С для сплавов с 54,5-55,5 масс. % Ni, а для сплавов с содержанием никеля с 55,5-57,0 масс. % Ni после отжига требуется старение при 450-550 °С. При этом критическая деформация в АЭ должна быть  $\varepsilon_{кр}^{0,2}{}_{TiNi} \geq 5\%$ .

Армирование должно осуществляться вдоль осей пальцев согласно схеме, приведенной на рисунке 5.6.

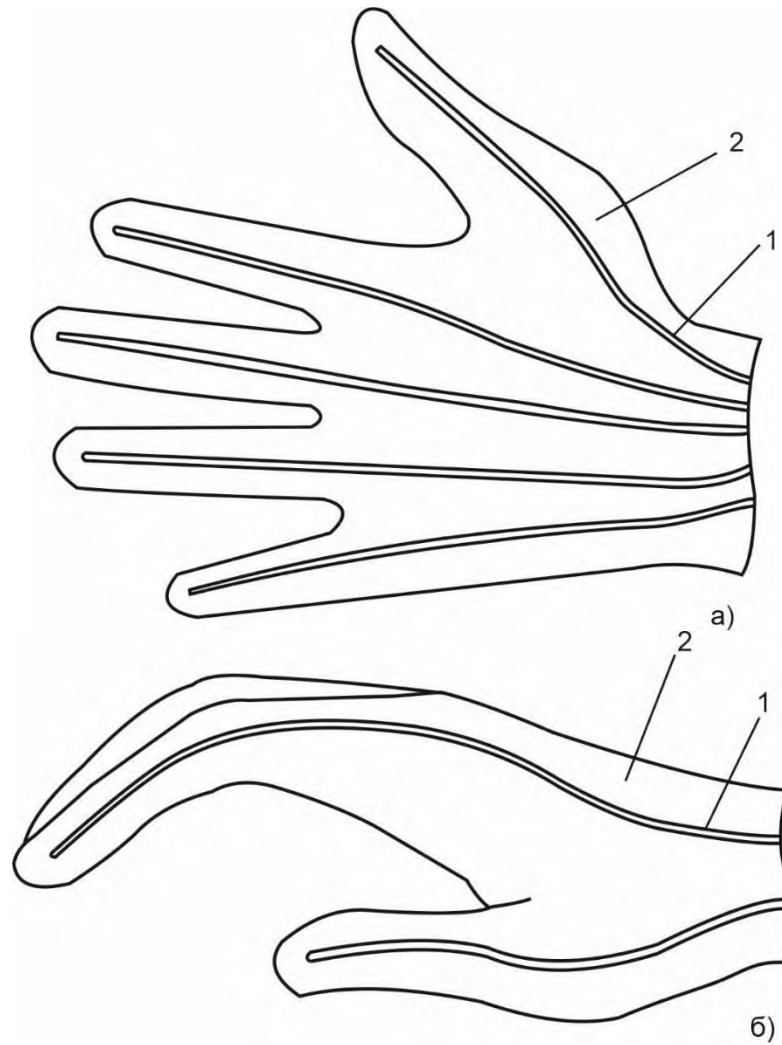


Рисунок 5.6 – Схема армирования функционально-косметического экзопротеза кисти проволокой никелида титана (1) в силиконовой матрице (2).

Форма АЭ должна соответствовать анатомической форме кисти с чуть согнутыми пальцами в свободном состоянии. Угол между осью кисти и дистальным концом пальцев должен быть близок к  $60^\circ$ . Это должно обеспечивать сгибание – разгибание пальцев протеза в пределах от  $-20^\circ$  до  $+140^\circ$  (рис. 5.7).

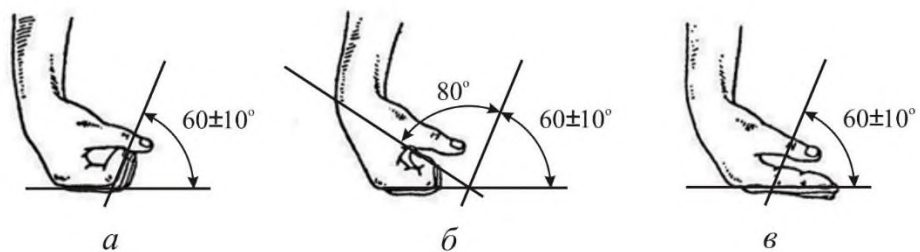


Рисунок 5.7 – Схема испытаний на изгиб с разгибом пальцев экзопротеза кисти.

Перед испытаниями в исходном состоянии угол между проксимальной и дистальной фалангами пальцев экзопротеза, согласно технической документации, должен составлять  $120\pm 10^\circ$ , тогда смежный с ним угол должен составлять  $60\pm 10^\circ$  (рис. 5.7, а). Для проверки предельного угла загиба пальцев экзопротеза следует согнуть их так, чтобы угол между проксимальной и дистальной фалангами пальцев уменьшился на  $80^\circ$  (рис. 5.7, б). Для проверки предельного угла разгиба пальцев экзопротеза следует разогнуть их так, чтобы угол между проксимальной и дистальной фалангами пальцев увеличился на  $60^\circ$  (рис. 5.7, в).

Исходя из анатомических размеров кисти и указанного выше требования к возможности сгибания пальцев, диаметр армирующей проволоки должен находиться в пределах  $2\div 4$  мм в количестве 2-3 штук на один палец. Такая архитектура армирования должна обеспечить необходимую жесткость конструкции, чтобы она в процессе эксплуатации сохраняла заданную форму. Кроме того, протез должен принимать форму под действием относительно небольших усилий, чтобы пациент мог деформировать протез здоровой рукой. Такой тип экзопротезов можно назвать функционально-косметическими. При их разработке используются высокие пластические свойства и высокая циклическая долговечность никелида титана, когда при температуре эксплуатации он находится в мартенситном состоянии и основным механизмом деформации является не дислокационное скольжение, а двойникование в мартенсите.

Отличительной особенностью такого функционально-косметического протеза, является то, что по своим функциональным характеристикам он занимает промежуточное положение между относительно дешевыми косметическими протезами, которые в основном воспроизводят только внешний вид отсутствующей конечности, и дорогостоящими многофункциональными протезами, использующими сложные механические и электрические устройства и требующие за собой сложного ухода. Данный протез должен быть способным переносить легкие грузы весом до 3-4 кг или выполнять какие-либо простые манипуляции с удержанием предметов [132].

Существуют экзопротезы, близкие по своему строению к предложенной пассивно-функциональной конструкции. Это жесткие протезы, изготовленные из

жесткой полимерной матрицы, армированные стальной проволокой, но у этих протезов довольно низкий функционал. Их очень сложно деформировать из-за высокой жесткости, что доставляет определенные проблемы при использовании протеза, т.к. пациенту требуется прикладывать большое усилие. Кроме того, данные изделия обладают низкой усталостной долговечностью, т.к. стальные АЭ при циклической деформации быстро разрушаются сами, а также разрушают жесткую матрицу протеза.

В качестве матрицы для функционально-косметического протеза кисти необходимо использовать эластомеры (силиконовую резину или полиуретан) с модулем упругости не более 0,1 ГПа и предельным удлинением не менее 100%. В этом случае жесткости АЭ будет достаточно для фиксации измененной формы протеза после его принудительного сгибания или разгибания. В то же время общая жесткость протеза из композиционного материала будет значительно выше жесткости, которая могла бы быть у протеза только из эластомера. Такой экзопротез позволяет менять форму кисти, приспособляя ее к выполнению необходимой функции без опасности нарушения целостности конструкции с ресурсом не менее  $10^5$  циклов.

Важной характеристикой работоспособности экзопротеза является циклическая долговечность, однако испытывать пальцы экзопротеза не целесообразно в силу высокой стоимости производства, поэтому были изготовлены плоские образцы со схожей геометрией, которые были изучены в работе ранее. В качестве армирующих элементов использовали проволоку сплава 1 диаметром 2,5 мм, которую подвергали термообработке в виде отжига и старения, так, чтобы температуры восстановления формы лежали в интервале  $40 \div 60$  °С. Образцы ФКМ, имитирующие фаланги пальцев кроме армирования проволоками из никелида титана, также армировали проволоками из сплава ВТ1-0. Усталостные испытания образцов проходили по той же схеме, что испытания образцов ФКМ, проявляющих сверхупругость, изученных в главе 3 (см. рис. 3.13).

Испытания останавливали либо при разрушении одной или нескольких армирующих проволок, а также при потере адгезионной прочности между АЭ и матрицей и прокручивании АЭ.

При усталостных испытаниях, образцы ФКМ, армированные сплавом ВТ1-0 показали низкую усталостную долговечность по сравнению с ФКМ «силиконовая резина – никелид титана». Кроме того, в процессе испытаний АЭ из сплава ВТ1-0 довольно быстро начинали прокручиваться в матрице, чего не наблюдалось в образцах, армированных АЭ из сплава на основе никелида титана (см. рис 5.8).

При испытаниях несмотря на разрушение АЭ или образования пор в матрице, никогда не наблюдалось фрагментарного разрушения ФКМ.

Образцы ФКМ «силиконовая резина - никелид титана», проявляющие ЭЗФ, обладают высокой пластической малоцикловой усталостью до деформации 4-5% в композите на базе  $5 \cdot 10^4$  циклов в условиях имитирующих работу пальцев экзопротеза руки человека, что доказывает перспективность этого материала для разработки подобных конструкций.

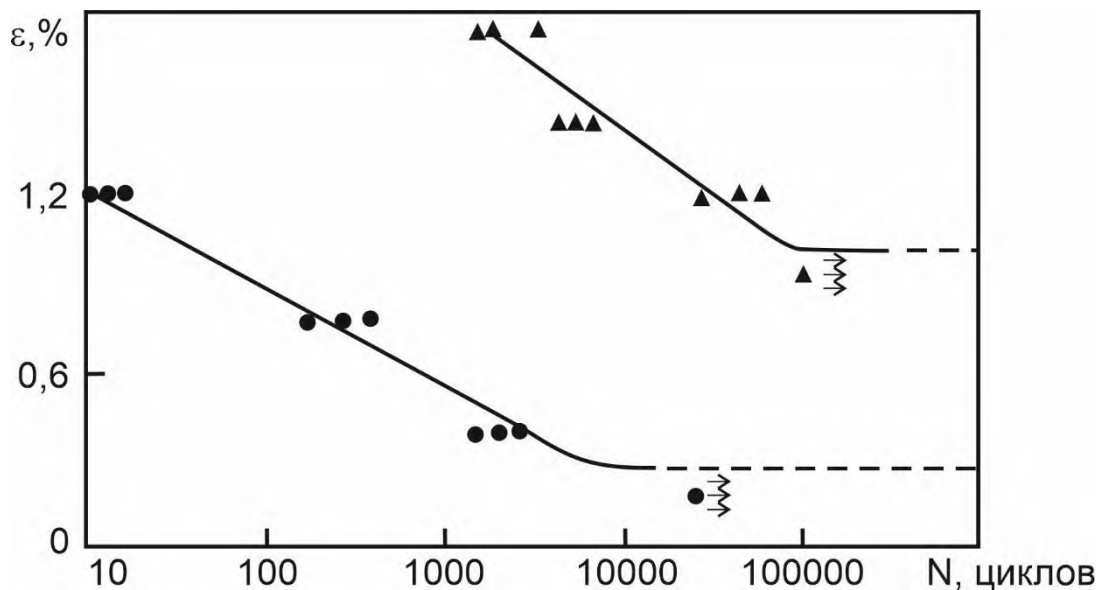


Рисунок 5.8 – Зависимость числа циклов до разрушения от амплитуды деформации АЭ в образцах ФКМ (▲ – образцы, армированные никелидом титана; ● – образцы, армированные ВТ1-0).

Изготовление опытного образца функционально-косметического протеза кисти начиналось с определения размеров и формы экзопротеза на основании анатомических параметров руки. Затем подбирали форму армирующих элементов, так чтобы они имитировали изгиб пальцев человека и создание шаблонов для изгиба АЭ. На следующем этапе работы выбирали оптимальный химический

состав и диаметр проволоки из сплава на основе никелида титана. В качестве армирующих элементов, как в случае и со стоподержателем, была выбрана проволока из сплава 1 диаметром 2,5 мм. Изготовление армирующих элементов происходило следующим образом:

1) Придание необходимой формы АЭ с помощью термофиксации. Для создания армирующих элементов использовали проволоку сплава 1. Проволоку Ø2,5 мм загибали пополам (см. рис 5.6), чтобы обеспечить оптимальную объемную долю АЭ для того, чтобы палец мог сохранять в процессе использования заданную форму за счет своей жесткости, а также, чтобы острые концы проволок не испортили протез. Для того, чтобы при температуре эксплуатации протеза АЭ находились не в сверхупругом состоянии, как в случае со стоподержателями, а наоборот, в пластичном мартенситном состоянии, их подвергали отжигу при температуре 700 °С и старению при температуре 450 °С в течение 1 часа в воздушной атмосфере. Затем происходила шлифовка армирующих элементов галтованием.

2) Контроль восстановления формы АЭ в жидкостном термостате. Данная термическая обработка позволила обеспечить температуры восстановления формы  $A_n^B = 38 \pm 1$  °С и  $A_k^B = 45 \pm 1$  °С.

3) АЭ размещали в чехле, соединяя свободные концы проволок в пучок, а затем чехол заполняли жидким двухкомпонентным силиконом. Изделие вакуумировали для удаления пузырьков воздуха, которые могли образоваться при заполнении формы и выдерживали в течение суток до полной полимеризации матрицы. Готовая конструкция показана на рис 5.9.



Рисунок 5.9 – Функционально-косметический протез кисти руки.

Испытания протеза показали, что при комнатной температуре (21 °С), приложив небольшое усилие, можно загнуть среднюю фалангу пальцев протеза на 60° относительно начального положения. При загибе дистальной фаланги пальцев удалось добиться максимального отклонения в 120°. При изгибе пальцев предполагалось, что в какой-то момент их дальнейшее движение будет ограничено резким возрастанием нагрузки при исчерпании возможности передвойникования мартенсита в материале армирующих элементов. Однако ограничение движения пальцев возникло вследствие особенности конструкции протеза, имитирующего анатомическое строение пальцев, когда при изгибе пальца внутренняя поверхность одной фаланги упиралась во внутреннюю поверхность соседней. Поэтому изгиб дистальной фаланги пальца не превышает 120° (рис 5.10).

При деформации пальцев протеза в обратном направлении их можно разогнуть так, чтобы вернуть в исходное состояние, что показало возможность пассивной деформации протеза, имитирующей сжатие и разжатие здоровой кисти руки. Либо же протезу можно вернуть исходную форму путем нагрева. Для этого протез надо погрузить в ванну с температурой воды  $60\pm 3$  °С в течении 30 мин.

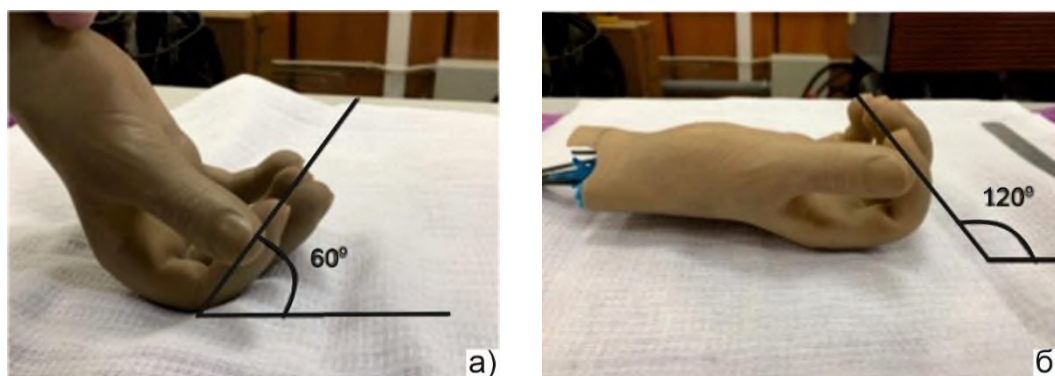


Рисунок 5.10 – Изгиб фаланги пальца.

Кроме того, проводили испытания дистальных фаланг на изгиб для получения максимальных усилий изгиба (рис 5.11). Было показано, что фактическое максимальное усилие при изгибе фаланги составляет около 30 Н, что является оптимальной величиной при изгибе пальцев. Т.к. такая величина усилия позволяет деформировать фаланги протеза здоровой рукой.



Рисунок 5.11 – Схема испытаний дистальной фаланги пальца.

Для проверки способности экзопротеза удерживать грузы были проведены длительные статические испытания. Для этого протезу придали форму сжатой кисти и вложили в него ручку пятилитровой пластиковой бутылки, заполненной водой (вес бутылки составлял 4.5 кг), рис 5.12 а. В момент приложения нагрузки пальцы протеза деформировались (разжимались) на 10 мм от начального



положения, а через час – еще на 1 мм. При дальнейшем увеличении времени выдержки увеличения деформации пальцев протеза не наблюдали. Испытание показало, что экзопротез может выдерживать постоянную нагрузку длительное время (не менее суток) и выполнять для человека пассивную функцию при переносе небольших грузов.

Так же были проведены испытания использования протеза в бытовых условиях при работе с инструментом. Протезу придали форму сжатой кисти и в нее вложили ручную пилу с круглой ручкой (рис 5.12 б). Удерживая экзопротез кисти двумя руками, для придания ему статического положения, перемещали его вперед-назад, имитируя процесс работы с пилой, под которой находился зафиксированный деревянный брусок. В процессе испытаний получилось отпилить от него небольшую часть. Этот эксперимент показал, что с помощью пассивно-функционального экзопротеза кисти можно выполнять не сложные бытовые работы.

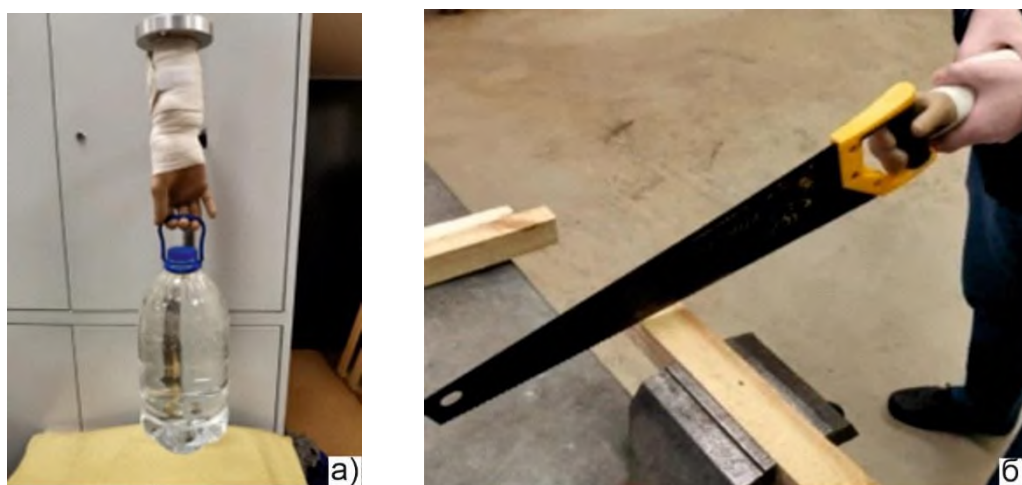


Рисунок 5.12 – Статические испытания экзопротеза (а) и пример выполнения столярных работ (б).

Таким образом, исследование функциональных свойств экзопротеза кисти из композиционного материала с матрицей из силиконовой резины, армированной проволокой из никелида титана, показало, что данный вид протеза может составить конкуренцию уже существующим протезам, благодаря своей относительно не большой стоимости. Этот экзопротез не выходит из строя при контакте с водой, не

нуждается в подзарядке и выполняет небольшой функционал действий, помогающий людям с ограниченными возможностями.

По результатам выполнения диссертационной работы, был получен патент на изобретение «Функционально-косметический протез кисти человека» RU 2775647C1 [146].

### *5.2.3 Рекомендации и технология создания ортопедических изделий повышенной функциональности*

В работе было предложено два типа изделий, в которых применяются функциональные композиционные материалы. В процессе их разработки были предложены критерии, по которым можно прогнозировать их свойства, а также разработана технология изготовления.

В первом случае было предложено медицинское применение гибридных композиционных материалов «углепластик – никелид титана». Была предложена технология армирования углепластика, позволяющая создавать изделия с повышенными упругими свойствами, исходя из рекомендаций, рассмотренных выше в этой главе. В целом армирование позволяет уменьшить вес стоподержателя, повысить усталостную долговечность, а также изменить характер разрушения изделия. Так стоподержатели армированные никелидом титана ломаются не фрагментировано, в отличие от неармированных. Это позволяет снизить риск травмы при разрушении изделия. Сам процесс создания стоподержателей в общем случае состоит из следующих шагов:

- 1) Придание необходимой формы заготовкам с помощью термофиксации. При создании упругих элементов с прямой формой в зависимости от исходного состояния проволока может подвергаться выпрямлению током. Для создания заготовок со сложной формой проволоку необходимо подвергнуть термофиксации в стенде и нагреву пропускаемым током 500-550 °С в течение 5-10 минут;

- 2) Контроль сверхупругих свойств армирующих элементов и проведение отжига при 700-900 °С, если в процессе термофиксации произошли процессы старения и АЭ потеряли сверхупругие свойства;

- 3) Создание гипсового позитива по слепку пациента;

4) Формование изделия на гипсовом позитиве по технологии препрег – первая половина слоев углеволокна – АЭ – вторая половина слоев углеволокна – препрег. В качестве связующего используется эпоксидная смола;

5) Вакуумирование и нагрев макета заготовки в автоклаве по режимам, рекомендуемым для конкретно применяемых компонентов углепластика;

6) Извлечение изделия и его контроль.

Другим направлением применения ФКМ в протезно-ортопедических изделиях может быть изготовление внешних экзопротезов верхних конечностей. В отличие от аналогичных конструкций, включающих шарнирные соединения фаланг пальцев и лучезапястного сустава, предлагаемые протезы выполняются из эластомерной матрицы, армированной проволокой из никелида титана в мартенситном состоянии. В этом случае ЭЗФ может найти свое применение для создания функционально-косметических экзопротезов кисти, способных выдерживать вес до 5 кг и сохранять свою форму в процессе эксплуатации. В этом случае необходимо использовать матрицу из силиконовой резины или другую близкую по свойствам, чтобы протез не был слишком жестким, а деформирование пальцев не требовало больших усилий.

При изготовлении функционально-косметического протеза руки следует использовать следующий алгоритм:

1) Определение размеров и формы экзопротеза кисти на основании данных осмотра больного и снятия слепка культы, изготовление чехла протеза;

2) Определение формы армирующих элементов с помощью пластичных шаблонов;

3) Придание формы армирующим элементам (проволоке из сплава ТН1) с помощью термофиксации на специальном стенде путем нагрева до температур 500 – 550 °С пропускаемым током в течение 5÷10 минут;

4) Термообработка изогнутых заготовок армирующих элементов при 450 °С в течение 2 часов в электропечи с воздушной атмосферой;

5) Шлифовка армирующих элементов галтованием;

6) Контроль температур восстановления формы в жидкостном термостате для обеспечения  $A_{\kappa}^p \geq 45^{\circ}\text{C}$ . При невыполнении этого требования повторение циклов 4-6;

- 7) Размещение армирующих элементов в форме (чехле) для получения экзопротеза и заполнение полимерной матрицей;
- 8) Вакуумирование изделия и его выдержка в течение суток;
- 9) Извлечение экзопротеза, контроль его внешнего вида и оснащение фурнитурой для крепления к культе.

В таблице 5.3 приведены рекомендации по выбору свойств армирующих элементов и архитектуры армирования для создания конкретных медицинских изделий.

Таблица 5.3 – Рекомендации по выбору свойств АЭ и архитектуры армирования при изготовлении ортопедических изделий повышенной функциональности из ФКМ.

Вид изделия	Требуемые свойства АЭ	Химический состав АЭ	Вид Т/О АЭ	Архитектура армирования
Стоподержатель из армированного углепластика с жесткостью 70 ÷ 200 Н/мм.	Сверхупругие свойства АЭ при 0-30 °С. $\varepsilon_{кр}^{0,2} TiNi \geq 3 \%$ .	54,7-57,0 масс. % Ni	Деформированная структура после волочения или отжиг при 700-900 °С, 1 час	$V_a = 15-25 \%$ . $\varnothing_{пров} \geq 2,0$ мм. Количество слоев углеволокну не менее 5.
Функционально-косметический протез руки из ФКМ с матрицей из силикона	ЭЗФ с восстановлением формы в интервале 40-60 °С. $\varepsilon_{кр}^{0,2} TiNi \geq 5 \%$ .	54,7-57,0 масс. % Ni	Отжиг при 700-900 °С, 1 час + старение при 450-550 °С	$\varnothing_{пров} \geq 2,0$ мм. Количество АЭ от 2 до 3.

### **Выводы по главе 5**

1) Разработаны рекомендации по созданию различных типов композиционных материалов, армированных АЭ из никелида титана в различных структурных состояниях и различным типом ЭЗФ.

2) Разработаны рекомендации по созданию протезно-ортопедических изделий, армированных никелидом титана. Были изготовлены опытные образцы армированных стоподержателей с матрицей из углепластика с заданной жесткостью. Результаты испытаний показали, что армированные стоподержатели обладают более высокой усталостной долговечностью по сравнению с неармированными.

3) Были разработаны функционально-косметические протезы кисти руки, в которых в качестве матрицы применяется силиконовая резина, а армирующие элементы из никелида титана находятся в мартенситном состоянии, которые проявляют ЭЗФ. Испытания протеза показали, что он способен выдерживать грузы весом до 5 кг. Получен патент РФ на изобретение №RU2775647C1.

## Выводы по работе

1) Показано, что в ФКМ «силиконовая резина – никелид титана» в зависимости от химического состава и структуры армирующих элементов из сплава на основе никелида титана можно реализовать различные виды ЭЗФ с высокими характеристиками работоспособности. Установлены закономерности влияния архитектуры армирования и структурного состояния армирующих элементов на характеристики работоспособности ФКМ.

2) Предложены характеристики, описывающие работоспособность ФКМ, методики их определения, а также методы расчета механического поведения ФКМ «силиконовая резина – никелид титана» с армирующими элементами в мартенситном и аустенитном структурных состояниях. Установлено, что матрица из силиконовой резины не оказывает существенного влияния на температурные характеристики ЭЗФ в ФКМ, а критические деформации  $\varepsilon_{кр}^{0,2}_{TiNi}$  в армирующих элементах увеличиваются на  $0,3 \div 1,5\%$ .

3) Установлено, что армирование углепластиковой матрицы проволокой из никелида титана приводит к увеличению ее жесткости и прочности пропорционально объемной доле армирующего наполнителя. Для обеспечения высоких деформационных, прочностных и усталостных характеристик гибридного композита объемная доля армирующих элементов должна составлять 12-20 %, а количество слоев углеволокна должно быть не менее пяти. У гибридных ФКМ максимально-допустимая обратимая деформация возрастает в 1,3-1,5 раз по сравнению с неармированным углепластиком, что свидетельствует об улучшении упругих свойств материала. Преимуществом армированных образцов ФКМ «углепластик – никелид титана» является то, что при образовании трещин в матрице полного разрушения материала не происходит, что повышает безопасность его применения.

4) Разработан новый принцип реализации обратимого ЭЗФ в ФКМ «силиконовая резина – никелид титана», с помощью которого при термоциклировании удается получить до 10 % обратимой деформации в ФКМ, что соответствует 1,6 % обратимой деформации в армирующих элементах из проволоки никелида титана. Предложены уравнения, позволяющие прогнозировать

величину обратимой деформации с учетом свойств материала и архитектуры армирования ФКМ. Получен патент РФ на изобретение №RU2710681C1.

5) Разработаны рекомендации по выбору материала, проектированию и изготовлению металл-полимерных ФКМ, проявляющих односторонний и обратимый ЭЗФ, а также СУ или упругое поведение с высокой обратимой деформацией.

6) Предложен новый способ изготовления ортопедических изделий (стоподержателей) с регламентированной жесткостью и высокой циклической деформационной долговечностью из углепластика, армированного проволокой из никелида титана.

7) Разработан принципиально новый тип функционально-косметического протеза кисти с высокой деформационной циклостойкостью из ФКМ «силиконовая резина – никелид титана» с однократным ЭЗФ. Получен патент РФ на изобретение №RU2775647C1.

### Список литературы

- 1) Shape Memory Alloy Engineering for Aerospace, Structural and Biomedical Applications. Edited by Lecce L. and Concilio A., Elsevier Ltd. – 2015. – p. 448.
- 2) Benafan O., Brown J., Calkins F.T., Kumar P., Stebner A.P., Turner T.L., Vaidyanathan R., Webster J., Young M.L. Shape memory alloy actuator design: CASMART collaborative best practices and case studies // *Int. J. Mech. Mater. Des.* – 2014 – 10. – pp. 1–42.
- 3) Elahinia M.H., Hashemi M., Tabesh M., Bhaduri S.B. Manufacturing and processing of NiTi implants: A review // *Progress in Materials Science* 57 (2012) 911–946.
- 4) Kollerov, M.Yu. Effect of chemical composition and structure on the shape recovery temperatures of titanium nickelide-based alloys / M.Yu. Kollerov, D.E. Gusev, A.A. Sharonov, M.B. Afonina // *Metallurgist.* - 2021. - Vol. 65. - Nos. 1-2. – p. 102-112.
- 5) Weinert K., Petzoldt V. Machining of NiTi based shape memory alloys // *Materials Science and Engineering.* – 2004. – A 378.– pp.180–184 .
- 6) Guo Y., Klink A., Fu C., Snyder J. Machinability and surface integrity of Nitinol shape memory alloy // *CIRP Annals - Manufacturing Technology.* – 2013. – №62. – pp. 83–86
- 7) Lester, B.T. Review and perspectives: shape memory alloy composite systems / B.T. Lester, T. Baxevanis, Y. Chemisky, D.C. Lagoudas // *Acta Mech.* – 2015. – №226. – pp. 3907–3960
- 8) Turner T.L., Buehrle R., Cano R., Fleming G.: Modeling, fabrication and testing of a SMA hybrid composite jet engine chevron concept. / *J. Intell. Mater. Syst. Struct.* – 2006. – №17. – pp. 483–497.
- 9) Yuan G., Bai Y., Jia Z., Lau K., Hung P. Structural deformation performance of glass fiber reinforced polymer composite beam actuated by embedded indented SMA wires // *Composites Part B* – 2019 – №159. – pp. 284–291.
- 10) Daghash, S. M. Characterization of superelastic shape memory alloy fiber-reinforced polymer composites under tensile cyclic loading / S. M. Daghash, O. E. Ozbulut // *Materials & Design.* – 2016. – T. 111. – P. 504-512.



- 11) Dawood, M. Bond behavior of superelastic shape memory alloys to carbon fiber reinforced polymer composites / M. Dawood, M. W. El-Tahan, B. Zheng // *Composites Part B: Engineering*. – 2015. – Т. 77. – P. 238-247.
- 12) T. Rey, F. Razan, E. Robin, S. Faure, J.-B. Le Cam, G. Chagnon, A. Girard, D. Favier Mechanical characterization and comparison of different NiTi/silicone rubber interfaces // *International Journal of Adhesion & Adhesives*. – 2014. – №48 – pp. 67–74.
- 13) S. K. Sadrnezhaad, N. H. Nemati, R. Bagheri Improved adhesion of NiTi wire to silicone matrix for smart composite medical applications // *Materials and Design*. – 2009. – №30. – pp. 3667–3672.
- 14) Gomes da Silva et al. Pull-out resistance of shape memory alloy nickel-titanium ribbons embedded in silicone matrix for development of flexible composites // *Journal of Intelligent Material Systems and Structures*. – 2021. – Vol. 32(4). – pp.430–441.
- 15) Janga, B.-K. Thermomechanical response of TiNi fiber-impregnated CFRP composites / B.-K. Janga, T. Kishi // *Materials Letters*. – 2005. – 59. – p. 2472 - 2475.
- 16) Aurrekoetxea, J. Effect of superelastic shape memory alloy wires on the impact behavior of carbon fiber reinforced in situ polymerized poly(butylene terephthalate) composites / J. Aurrekoetxea, J. Zurbitu, I. de Mendibil, A. Agirregomezkorta, M. Sanchez-Soto, M. Sarrionandia // *Materials Letters*. — 2011. — p. 863-865.
- 17) Kollerov, M.Yu. Mechanical Properties of a Carbon Fiber Reinforced Plastic—Titanium Nickelide Functional Composite Material / M.Yu. Kollerov, V.S. Spektor, A.A. Skoblin, S.I. Gurtovoi, A.V. Saakyan, D.E. Gusev // *Russian Metallurgy (Metally)*. — 2019. - Vol., No. 4. – p. 331-335.
- 18) Рогов В.А, Технология конструкционных материалов. Нанотехнологии. Учебник для вузов. Из-во: Юрайт. 2020. – 190 с.
- 19) J.F. Tressler, S. Alkoy, A. Dogan, R.E. Newnham, Functional composites for sensors, actuators and transducers, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. – 1999. – Volume 30, Issue 4. – pp. 477-482

- 20) Sun, L., Huang, W.M., Ding, Z., Zhao, Y., Wang, C.C., Purnawali, H., Tang, C.: Stimulus-responsive shape memory materials: a review. *Mater. Des.* – 2012. – №33. – pp. 577–640
- 21) Ashby, M.F., Bréchet, Y.J.M.: Designing hybrid materials. *Acta Mater.* – 2003. – №53. – 5801–5821
- 22) Karaca, H., Karaman, I., Basaran, B., Ren, Y., Chumlyakov, Y., Maier, H.: Magnetic field-induced phase transformation in NiMnCoIn magnetic shape-memory alloys—a new actuation mechanism with large work output. *Adv. Funct. Mater.* – 2009. – №19. – 983–998
- 23) Rogers, C.A., Robertshaw, H.H.: Development of a novel smart material. In: *Proceedings of the 1988 Winter Annual Meeting of the American Society of Mechanical Engineers.* – 1988. – pp. 1–5
- 24) Zhou, G., Lloyd, P.: Design, manufacture and evaluation of bending behavior of composite beams embedded with SMA wires. *Compos. Sci. Technol.* – 2009. – №69. – pp. 2034–2041
- 25) Ni, Q.Q., Zhang, R.X., Natsuki, T., Iwamoto, M.: Stiffness and vibration characteristics of SMA/ER3 composites with shape memory alloy short fibers. *Compos. Struct.* – 2007. – №79. – pp. 501–507
- 26) Hu, L., Kothalkar, A., Proust, G., Karaman, I., Radovic, M.: Fabrication and characterization of NiTi/Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> and NiTi/Ti<sub>2</sub>AlC composites. *J. Alloys Compd.* – 2014. – №610. – pp. 35–644
- 27) Hu, J., Wu, G., Zhang, Q., Gou, H.: Mechanical properties and damping capacity of SiCp/TiNi f /Al composite with different volume fraction of SiC particle. *Compos. Part B* – 2014. – №66. – pp. 400–406
- 28) San Juan, J., Nó, M.L.: Internal friction in a new kind of metal matrix composites. *Mater. Sci. Eng. A* – 2006. – №442. – pp. 429–432
- 29) Neurohr, A.J., Dunand, D.C.: Mechanical anisotropy of shape-memory NiTi with two-dimensional networks of microchannels. *Acta Mater.* – 2011. – №59. – pp. 4616–4630
- 30) Liang, C., Jia, J., Rogers, C.A.: Behavior of shapememory alloy reinforced composite plates part II: results. In: *Proceedings of the 30th*

AIAA/ASME/ASCE/AHS/ACS Structures, Structural Dynamics and Materials Conference. – 1989. – vol. 1331. – pp. 1504–1513

31) Baz, A., Ro, J.: Optimal vibration control of NiTiNOL-reinforced composites. *Compos. Eng.* – 1994. – №4. – pp. 567–576

32) Yamada, Y., Taya, M., Watanabe, R.: Strengthening of metal matrix composite by shape memory effect. *Mater. Trans. JIM.* – 1993. – №34(3). – pp. 5083–5091

33) Paine, J.S.N., Rogers, C.A.: Shape memory alloys for damage resistant composite structures. In: *Proceedings of the SPIE: Active Materials and Smart Structures.* – 1994. – vol. 2427. – pp. 358–271.

34) Ооцука К., Симидзу К., Судзуки Ю. Сплавы с эффектом памяти формы: Пер. с яп. / Под ред. Х. Фунакубо. М.: Metallurgy, 1990. 224 с.

35) Хачин В.Н. Структура и свойства В2 соединений титана. III. Мартенситные превращения / Хачин В.Н., Пушин В.Г., Сивоха В.П., Кондратьев В.В., Муслев С.А., Воронин В.П., Золотухин Ю.С., Юрченко Л.И. // *Физика металлов и металловедение.* 1989. Т. 67. № 4. С. 756-766.

36) Хачин В.Н. Структура и свойства В2 соединений титана. III. Мартенситные превращения / Хачин В.Н., Пушин В.Г., Сивоха В.П., Кондратьев В.В., Муслев С.А., Воронин В.П., Золотухин Ю.С., Юрченко Л.И. // *Физика металлов и металловедение.* 1989. Т. 67. № 4. С. 756-766.

37) Чернов Д.Б., Мурзов Д.А., Белоусов О.К. Влияние легирования на температуру проявления памяти формы никелида титана // *МиТОМ.* – 1978. – № 2. – С. 72-73.

38) Ильин А. А. Механизм и кинетика фазовых и структурных превращений в титановых сплавах. - М.: Наука, 1994. - 304 с.

39) Прокошкин С.Д. Эволюция структуры при интенсивной пластической деформации сплавов с памятью формы на основе никелида титана / Прокошкин С.Д., Ю Хмелевская И., Добаткин С.В., Трубицына И.Б., Татьянин Е.В., Столяров В.В., Прокофьев Е.А // *Физика металлов и металловедение.* 2004. Т. 97. № 6. С. 84-90

40) Хачин, В.Н. Никелид титана / В.Н. Хачин, В.Г. Пушин, В.В. Кондратьев. - Москва: Наука, 1992. - 161 с.

- 41) Корнилов И. И., Белоусов О. К., Качур Е. В. Никелид титана и другие сплавы с эффектом “памяти”. – М.: Наука, 1977. – 180 с.
- 42) Сплавы с памятью формы: применение в медицине. Обзор моделей, описывающих их поведение. В.А. Лохов, Ю.И. Няшин, А.Г. Кучумов // Российский журнал биомеханики. – 2007. – том 11, № 3. – с.9–27
- 43) Гусев, Д.Е. Влияние структуры и условий испытаний на критические деформации и напряжения в сплавах на основе никелида титана / Д.Е. Гусев, М.Ю. Коллеров, Р.Е. Виноградов // Деформация и разрушение материалов. – 2018. – №7. – с. 17-23.
- 44) Лихачев В. А., Кузьмин С. Л., Каменцова З. П. Эффект памяти формы. – Л.: Издательство Ленинградского университета, 1987. – 216 с.
- 45) Сплавы с памятью формы в медицине. Томск: 1998. 487с.
- 46) Олейникова А. С., Прокошкин С. Д., Капуткина Л. М. И др. Влияние старения на механическое поведение сплава Ti-50,7% ат. Ni// Технология лег. сплавов. 1990. №4. С. 28-34
- 47) Ilyin A. A., Kollerov M. Y., Scvortsova S. V.//Titanium – 1990. Proc. Of the technical program from the 1990 International conference – Published by titanium development association. Dayton (Ohio) – 1990. – V. 11. – P. 746-750
- 48) Miyazaki S., Otsuka K. Development of shape memory alloys //ISIJ Intern. 1989. – Vol. 29, NS. – P. 353-377
- 49) Прокошкин, С.Д. Исследование влияния состояния поверхности изделий из сплавов Ti-Ni на параметры эффектов памяти формы / С.Д. Прокошкин, Е.П. Рыклина, А.А. Чернавина, В.Я. Абрамов, Н.С. Крестиков // Металлы. - 2009. - №6. - С. 76-84.
- 50) Chu, C.L. Oxidation behavior of equiatomic TiNi alloy in high temperature air environment / C.L. Chu, S.K. Wu, Y.C. Yen // Materials Science and Engineering A. - 1996. №216. - P.193-200.
- 51) Pelton, A.R. TiNi oxidation: kinetics and phase transformations / A.R. Pelton, A. Mehta, L. Zhu, C. Trépanier, V. Imbeni, S. Robertson, M. Barney, A. Minor // Solid-to-Solid Transformations in Inorganic Materials. - 2005. - Vol. 2. - P. 1029-1034.
- 52) G.S. Firstov, et al., "Surface Oxidation of NiTi Shape Memory Alloy", Biomaterials. – 2002. – №22. – pp. 4863-4871

- 53) Чуприна, В.Г. Изучение процесса окисления никелида титана. I. Кинетика / В.Г. Чуприна // Порошковая металлургия. – 1989. – №4. – С. 75-80.
- 54) Чуприна, В.Г. Изучение процесса окисления никелида титана. II. Фазовый состав окалины / В.Г. Чуприна // Порошковая металлургия. – 1989. – №6. – С. 57-61.
- 55) Nishida M., Wayman C. M. // Mater. Sci. And Eng. – 1987. – V. 93. – P. 191-203.
- 56) Гусев Д.Е. Физико-химические принципы управления структурой и свойствами сплавов на основе никелида титана для обеспечения регламентированных характеристик работоспособности функциональных конструкций: дисс... док. тех. наук: 05.16.01 / Гусев Дмитрий Евгеньевич. – М, 2019. – 374 с.
- 57) Teoh, S. H. Thermoplastic polymers in biomedical applications: structures, properties and processing / S. H. Teoh, Z. G. Tang, G. W. Hastings // Handbook of biomaterial properties. – Springer New York. - 2016. – P. 261-290.
- 58) Kasser, M. J. Regulation of UHMWPE biomaterials in total hip arthroplasty / M. J. Kasser // Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials. – 2013. – Т. 101. – №. 3. – P. 400-406.
- 59) Maitz, M. F. Applications of synthetic polymers in clinical medicine / M. F. Maitz // Biosurface and Biotribology. – 2015. – Т. 1. – №. 3. – P. 161-176.
- 60) Технические свойства полимерных материалов: Уч.-справ. Пособие / В.К. Крыжановский [и др.]. – СПб.: Профессия, 2003. – 240 с.
- 61) Atkinson W.B., Silicon rubber insulation. U.S. pat. 2557928 (1951); Chem. Abstr. – 1951. – 8801.
- 62) Sprung M.M., Substituted polysiloxane elasromers, U.S. pat 2484595 (1949); Chem. Abstr. – 1950. – 1741
- 63) Warrick E.L., Copolymeric siloxane elastomers, U.S. pat. 2560498 (1951); Chem. Abstr. – 1951. – 5444.
- 64) Morel P.H., Les nouvelle gomme silicones, leurs mélange, les propriétés de ces mélanges, Rev. gen. caout. 30 (1953), 481; Ch. Zbtt. – 1953. – 7953.

65) Бажант В. и др. Силиконы - кремнийорганические соединения, их получение, свойства и применение/ Государственное научно-техническое издательство химической литературы. – 1960. – 711 с.

66) Peter J., The limits of application of silicone rubber in comparison with a few heat-resistans organic elastomers, Kautschuk u. Gummi 8 (1955), Chem. Abstr. – 1955. – 8627.

67) Демидова, В. М. Применение и основы получения кремнийорганических полимеров / Молодой ученый. — 2019. — № 26 (264). — С. 17-21.

68) Полимерные композиционные материалы: структура, свойства, технология: учеб. пособие.-4-е испр. и доп. изд./под ред. А.А. Берлина.-СПб.: ЦОП «Профессия», 2014.-592 с.

69) Бобович, Б. Б. Неметаллические конструкционные материалы: учеб. пособие / Б. Б. Бобович.– МГИУ, 2009.- 384 с.

70) Композиционные материалы / Под ред. В.В. Васильева и Ю.М. Тарнопольского. – М.: Машиностроение, 1990.

71) Wierschem, N. Superelastic SMA–FRP composite reinforcement for concrete structures / N. Wierschem, B. Andrawes //Smart Materials and Structures. – 2010. – Т. 19. – №. 2. – P. 025011.

72) Damping, tensile, and impact properties of superelastic shape memory alloy (SMA) fiber-reinforced polymer composites / J. Raghavan [et al.] //Composites Part B: Engineering. – 2010. – Т. 41. – №. 3. – P. 214-222.

73) Embedding of superelastic SMA wires into composite structures: evaluation of impact properties / S. Pappadà [et al.] //Journal of materials engineering and performance. – 2009. – Т. 18. – №. 5-6. – P. 522-530.

74) Influence of lamination direction on fracture behavior and mechanical properties of TiNi SMA wire-embedded CFRP smart composites / B. K. Jang [et al.] // SPIE's 8th Annual International Symposium on Smart Structures and Materials: International Society for Optics and Photonics. - 2001. – С. 188-197.

75) Improved adhesion between nickel–titanium shape memory alloy and a polymer matrix via silane coupling agents / N. A. Smith [et al.] //Composites Part A: Applied Science and Manufacturing. – 2004. – Т. 35. – №. 11. – P. 1307-1312.

76) Zhou, G., Lloyd, P.: Design, manufacture and evaluation of bending behavior of composite beams embedded with SMA wires. *Compos. Sci. Technol.* – 2009 – № 69. – pp. 2034–2041

77) ASTM D7264/D7264M-15 «Standard Test Method for Flexural Properties of Polymer Matrix Composite Materials», MOD

78) ISO 14125:1998 "Fiber-reinforced plastic composites - Determination of flexural properties", MOD

79) ASTM D790-10 "Standard test methods for flexural properties of unreinforced and reinforced plastics and electrical insulating materials", MOD

80) ГОСТ Р 56810-2015 Композиты полимерные. Метод испытания на изгиб плоских образцов [Текст] – введ. 2015 – 27 – 11. Москва Станлартинформ, 2016. – 24 с.

81) ГОСТ Р 56805-2015 Композиты полимерные. Методы определения механических характеристик при изгибе [Текст] – введ. 2015 – 27 – 11. Москва Станлартинформ, 2016. – 18 с.

82) ГОСТ Р 57866-2017 Композиты полимерные. Метод определения характеристик при изгибе [Текст] – введ. 2017 – 31 – 10. Москва Станлартинформ, 2017. – 22 с.

83) Zhao, S., Teng, J., Wang, Z., Sun, X., & Yang, B.. Investigation on the Mechanical Properties of SMA/GF/Epoxy Hybrid Composite Laminates: Flexural, Impact, and Interfacial Shear Performance // *Materials.* – 2009. - №11(2). – p.246.

84) Ni, Q.Q., Zhang, R.X., Natsuki, T., Iwamoto, M.: Stiffness and vibration characteristics of SMA/ER3 composites with shape memory alloy short fibers. // *Compos. Struct.* – 2007. – №79. – pp. 501–507

85) Tobushi, H., Hayashi, S., Hoshio, K., Makino, Y., Miwa, N.: Bending actuation characteristics of shape memory composite with SMA and SMP. // *J. Intell. Mater. Syst. Struct.* – 2006. – №17. pp. 1075–1081

86) Ryu, J., Jung, B.S., Kim, M.S., Kong, J., Cho, M., Ahn, S.H.: Numerical simulation of hybrid composite shape-memory alloy wire-embedded structures. // *J. Intell. Mater. Syst. Struct.* – 2011. – №22. – 1941–1948

- 87) Rey, T., Razan, F., Robin, E., Faure, S., Le Cam, J.-B., Chagnon, G. Mechanical characterization and comparison of different NiTi/silicone rubber interfaces // *International Journal of Adhesion and Adhesives*. – 2014. – №48. – 67–74
- 88) Neuking K, Abu-Zarifa A, Eggeler G. Surface engineering of shape memory alloy/polymer-composites: improvement of the adhesion between polymers and pseudoelastic shape memory alloys. // *Materials Science and Engineering: A* – 2008. – №481. – 606–611
- 89) Матыцин А.В. Разработка композиционного материала полимер–Никелид титана с эффектом запоминания формы: дис. ... канд. тех. наук. 05.16.01 / Матыцин Алексей Валентинович. – М., 2002. - 150 с
- 90) Sadrnezhaad, S. K., Nemati, N. H., & Bagheri, R.. Improved adhesion of NiTi wire to silicone matrix for smart composite medical applications. // *Materials & Design* – 2009. – № 30(9). – 3667–3672
- 91) Smith N, Antoun G, Ellis A, Crone W. Improved adhesion between nickel–titanium shape memory alloy and a polymer matrix via silane coupling agents. // *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. – 2004. – №35. – pp.1307–1312
- 92) Bidaux, J.-E., Manson, J.-A. E., & Gotthardt, R. Active Stiffening of Composite Materials by Embedded Shape-Memory-Alloy Fibres // *MRS Proceedings*. – 1996. – p.459.
- 93) Bachmann, F., de Oliveira, R., Sigg, A., Schnyder, V., Delpero, T., Jaehne, R., ... Ermanni, P. Passive damping of composite blades using embedded piezoelectric modules or shape memory alloy wires: a comparative study // *Smart Materials and Structures*. – 2012. – №21(7). – 075027.
- 94) Tsoi KA, Stalmans R, Schrooten J, Mai YW. Impact damage behaviour of shape memory alloy composites. // *Mater Sci Eng, A*. – 2003. – №342(1–2). – pp. 207–215
- 95) Wang ZX, Dutta I, Majumdar BS. Thermal cycling response of a lead-free solder reinforced with adaptive shape memory alloy. // *Mater Sci Eng, A*. – 2006. – 421. – pp. 133–142
- 96) Aurrekoetxea, J., Zurbitu, J., Ortiz de Mendibil, I., Agirregomezkorta, A., Sánchez-Soto, M., & Sarrionandia, M. Effect of superelastic shape memory alloy wires



on the impact behavior of carbon fiber reinforced in situ polymerized poly(butylene terephthalate) composites. // *Materials Letters*. – 2011. – №65(5). – pp. 863–865

97) Pappadà, S., Gren, P., Tatar, K., Gustafson, T., Rametta, R., Rossini, E., & Maffezzoli, A. Mechanical and Vibration Characteristics of Laminated Composite Plates Embedding Shape Memory Alloy Superelastic Wires. // *Journal of Materials Engineering and Performance*. – 2009. – №18(5-6). – pp. 531–537

98) Kirkby, E.L., Michaud, V.J., Manson, J.A.E., Sottos, N.R., White, S.R.: Performance of self-healing epoxy with micro encapsulated healing agent and shape memory alloy wires. // *Polymer*. – 2009. – №50. – pp. 5533–5538

99) Neuser, S., Michaud, V.: Fatigue response of solvent-based self-healing smart materials. // *Exp. Mech.* – 2014. – №54. – 293–304

100) Hartl, D., Lagoudas, D., Mabe, J., Calkins, F.: Use of Ni60Ti shape memory alloy for active jet engine chevron application, Part I: Thermomechanical characterization. // *Smart Mater. Struct.* – 2009. – №19. – 015020

101) Park, J.S., Kim, S.H., Jung, S.N.: Optimal design of a variable-twist prop rotor incorporating shape memory alloy hybrid composites. // *Compos. Struct.* – 2011. – №93. – pp. 2288–2298

102) Peraza Hernandez, E., Hartl, D.J., Galvan, E., Malak, R.: Design and optimization of a shape memory alloy-based selffolding sheet. J. // *Mech. Des.* – 2013. – №135. – 111007

103) Laschi, C., & Cianchetti, M. Soft Robotics: New Perspectives for Robot Bodyware and Control. // *Frontiers in Bioengineering and Biotechnology*. – 2014. – 2.

104) Lee, J.-H., Chung, Y. S., & Rodrigue, H. Long Shape Memory Alloy Tendon-based Soft Robotic Actuators and Implementation as a Soft Gripper. // *Scientific Reports*. – 2019. – №9(1)

105) Wang, W., Lee, J.Y., Rodrigue, H., Song, S.H., Chu, W.S., Ahn, S.H.: Locomotion of inchworm-inspired robot made of smart soft composite (ssc). // *Bioinspir. Biomim.* – 2014. – 9. – 046006

106) Wu, R., Han, M.W., Lee, G.Y., Ahn, S.H.: Woven type smart soft composite beam with in-plane shape retention. // *Smart Mater. Struct.* – 2013. – №22 – 125007

- 107) Kim, H.J., Song, S.H., Ahn, S.H.: A turtle-like swimming robot using a smart soft composite (SSC) structure. // *SmartMater. Struct.* – 2013. – №22. – 014007
- 108) Liu, C., Qin, H., & Mather, P. T. Review of progress in shape-memory polymers. // *Journal of Materials Chemistry.* – 2007. – №17(16). – 1543
- 109) Tobushi, H., Hayashi, S., Sugimoto, Y., Date, K.: Performance of shape memory composite with SMA and SMP. // *Solid State Phenom.* – 2009. – №154. – pp. 65–70
- 110) Patoor, E., Lagoudas, D.C., Entchev, P.B., Brinson, L.C., Gao, X.: Shape memory alloys, part I: general properties and modeling of single crystals. // *Mech. Mater.* – 2006. – №38. – pp. 391–429;
- 111) Lagoudas, D.C., Entchev, P.B., Popov, P., Patoor, E., Brinson, L.C., Gao, X.: Shape memory alloys, part II: modeling of polycrystals. // *Mech. Mater.* – 2006. – №38. – pp. 430–462
- 112) Bo, Z., Lagoudas, D.C. Thermomechanical modeling of polycrystalline SMAs under cyclic loading, Part III: Evolution of plastic strains and two-way memory effect. // *Int. J. Eng. Sci.* – 1999. – №37. – pp. 1141–1173
- 113) Huang, M., Brinson, L.C.: A multi variant model for single crystal shape memory alloy behavior. // *J. Mech. Phys. Solids.* – 1998. – №46. – pp. 1379–1409
- 114) Auricchio, F., Taylor, R.L., Lubliner, J.: Shape-memory alloys: macromodelling and numerical simulations of the super-elastic behavior. // *Comput. Methods Appl. Mech. Eng.* – 1997. – №146. – pp. 281–312
- 115) Chemisky, Y., Cuval, A., Patoor, E., Ben Zineb, T.: Constitutive model for shape memory alloys including phase transformation, martensitic reorientation and twins accommodation. // *Mech. Mater.* – 2011. – №43. – pp. 361–376
- 116) Rossi, S., Deflorian, F., Pegoretti, A., D’Orazio, D., Gialanella, S.: Chemical and mechanical treatments to improve the surface properties of shape memory NiTi wires. // *Surf. Coat. Technol.* – 2008. – №22. – 2214–2222
- 117) Lebensohn, R.A., Ponte Castaneda, P., Brenner, R., Castelnau, O.: Full-field vs. homogenization methods to predict microstructure-property relations for polycrystalline materials. In: Ghosh, S., Dimiduk, D. (eds.) *Computational Methods for Microstructure-Property Relationships.* – 2011. – pp. 393–441.

- 118) Eshelby, J.D.: The determination of the elastic field of an ellipsoidal inclusion, and related problems. // Proc. R. Soc. Lond. Ser. A Math. Phys. Sci. –1957. – №241. – pp. 376–396
- 119) Pindera, M.J., Khatam, H., Drago, A., Bansal, Y.: Micromechanics of spatially uniform heterogeneous media: a critical review and emerging approaches. // Compos. Part B Eng. – 2009. – №40. – pp. 349–378
- 120) Lagoudas, D.C., Gavazzi, A.C., Nigam, H.: Elastoplastic behavior of metal matrix composites based on incremental plasticity and the Mori–Tanaka averaging scheme. // Comput. Mech. – 1991. – №8. – pp. 193–203
- 121) Boyd, J.G., Lagoudas, D.C., Thermomechanical response of shape memory composites. // J. Intell. Mat. Struct. –1994. – №5. – pp. 333–346
- 122) Evirgen, A., Karaman, I., Noebe, R.D., Santamarta, R., Pons, J.: Effect of precipitation on the microstructure and the shape memory response of the Ni50.3Ti29.7Hf20 high temperature shape memory alloy. // Scr. Mater. – 2013. – №69. – pp. 354–357
- 123) Приготовление образцов для электронно-микроскопического исследования алюминия, магния, титана и их сплавов. Методическая рекомендация. М., ВИЛС. – 1964. – 23с.
- 124) Методическая рекомендация. Качественный и количественный рентгеновский анализ фазового состава титановых сплавов. ВИЛС, МР 18-36/СМИ-75. – 1975. – с.39.
- 125) Gusev D.E., Kollerov M.Yu., Vinogradov R.E. Effect of a Structure and Test Conditions on the Critical Strains and Stresses in Titanium Nickelide– Based Alloys // Russian Metallurgy (Metally). – 2019. – No. 4. – P. 309–314.
- 126) Должанский Ю. М., Строганов Г. Б., Шалин Р. Е. Оптимизация свойств машиностроительных материалов с использованием ЭВМ. Материаловедение, серия №10. М.: ВИМО СССР. – 1980. – 237 с.
- 127) Новик Ф. С., Арсов Я. Б. Оптимизация процессов технологии металлов методами планирования эксперимента. М.: Машиностроение. – 1980. – 295 с.
- 128) Гусев, Д. Е. Влияние структуры и условий испытаний на критические деформации и напряжения в сплавах на основе никелида титана / Д. Е. Гусев, М.

Ю. Коллеров, Р. Е. Виноградов // Деформация и разрушение материалов. – 2018. – № 7. – С. 17-23.

129) Коллеров, М. Ю. Деформационная и термическая циклоустойкость сплавов на основе никелида титана / М. Ю. Коллеров, Д. Е. Гусев, Р. Е. Виноградов // Металлы. – 2021. – № 4. – С. 56-64.

130) Polymer Data Handbook. // Oxford University Press. – 1999. – 1018 p.

131) Влияние объемной доли  $Ti_2Ni$  и старения на структуру и свойства сплавов на основе никелида титана / Д.Е. Гусев, М.Ю. Коллеров, А.А. Попов // Металловедение и термическая обработка металлов. - 2018. - №2(752). - С.14-21.

132) Возможности создания новых композиционных материалов из углепластиковой матрицы и проволоки из сплава на основе никелида титана, обладающих высокими упругими свойствами / Д. Е. Гусев, М. Ю. Коллеров, Е. А. Лукина, Р. Е. Виноградов // Титан. – 2021. – № 2(71). – С. 4-9

133) Термомеханическое поведение композиционного материала с матрицей из силиконовой резины, армированной проволокой из сплава на основе никелида титана / Д. Е. Гусев, М. Ю. Коллеров, Е. А. Лукина, Р. Е. Виноградов // Материаловедение. – 2022. – № 6. – С. 32-41.

134) Рудицын М.Н., Артемов П.Я., Любошиц М.И. Справочное пособие по сопротивлению материалов / Минск: «Высшэйшая школа». – 1970. – 630 с.

135) Kohl M. Shape Memory Microactuators. Springer, 2004. 247 p.; Mertmann M., Vergani G. Design and Application of Shape Memory Actuators // European Physical Journal Special Topics. – 2008. – Vol. 158. Iss. 1. – P. 221-230.

136) Хачин В.Н., Гюнтер В.Э., Чернов Д.Б. Два эффекта обратимого изменения формы в никелиде титана // Физика металлов и металловедение. – 1976. № 3. – С. 658-661.

137) Rao A., Srinivasa A.R., Reddy J.N. Design of Shape Memory Alloy (SMA) Actuators. // Springer. – 2015. – 130 p.

138) ГОСТ ISO 7743-2013 Резина и термоэластопласты. Определение упругопрочностных свойств при сжатии [Текст] – введ. 2015 – 01 – 01. Москва Станлартинформ, 2016. – 23 с.

139) Функциональные металл-полимерные композиционные материалы с обратимым эффектом памяти формы для авиационных и космических конструкций

/ М.Ю. Коллеров [и др.] // Известия высших учебных заведений.Авиационная техника. - 2020. - №4. - С. 155-162

140) Патент № 2710681 С1 Российская Федерация, МПК С08J 5/04. Металл-полимерный композиционный материал с двухпутевым эффектом памяти формы и способ получения изделий из него: заявл. 12.02.2019 : опубл. 10.01.2020 / М. Ю. Коллеров, А. А. Ильин, Е. А. Лукина [и др.]; заявитель Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Московский авиационный институт (национальный исследовательский университет)"

141) Влияние содержания никеля и примесей на структуру и температуры эффекта памяти формы сплавов на основе никелида титана / М. Ю. Коллеров, Д. Е. Гусев, А. А. Чернышова [и др.] // Титан. – 2019. – № 1(63). – С. 7-14.

142) Влияние химического состава и структуры на температуры начала и конца восстановления формы сплавов на основе никелида титана / М. Ю. Коллеров, Д. Е. Гусев, А. А. Шаронов, М. Б. Афонина // Metallurg. – 2021. – № 1. – С. 84-92.

143) Мамонов, А.М. Закономерности изменения усталостных свойств сплавов на основе никелида титана / А.М. Мамонов, Д.Е. Гусев, Д.А. Курников, И.А. Амочкин // В сб. «Научные труды МАТИ им. К.Э. Циолковского», - М.: Издательство ЛАТМЭС. – 2002. – 5(77). – с. 64-69.

144) Gloanec, A.-L. Fatigue crack initiation and propagation of a TiNi shape memory alloy / A.-L. Gloanec, P. Cerracchio, B. Reynier, A. Van Herpen, P. Riberty // Scripta Materialia. - 2010. - Vol. 62. - P. 786 – 789.

145) Vokun D, Sittner P, Stalmans R. Study of the effect of curing treatment in fabrication of SMA/polymer composites on deformational behavior of NiTi– 5at% Cu SMA wires. // J Script Mater. – 2003. – №48. – 623–627

146) Патент № 2775647 С1 Российская Федерация, МПК А61F 2/54. Функционально-косметический протез кисти: № 2021128385 : заявл. 28.09.2021 : опубл. 05.07.2022 / М. Ю. Коллеров, Д. Е. Гусев, Р. Е. Виноградов; заявитель Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский авиационный институт.

## Приложение. Акт внедрения



Минпромторг России  
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ  
УНИТАРНОЕ ПРЕДПРИЯТИЕ «ЦИТО»

УТВЕРЖДАЮ  
Заместитель генерального директора  
ФГУП «ЦИТО»

  
Скоблин А.А.  
« 15 » 08 2022г.

### АКТ ВНЕДРЕНИЯ

Настоящим актом подтверждаем, что результаты диссертационной работы Виноградова Р.Е. «Термомеханическое поведение функциональных металл-полимерных композиционных материалов, армированных никелидом титана» использованы при разработке новых протезно-ортопедических изделий, а именно:

1. Рекомендации по выбору структуры армирования и технологии обработки наполнителя в гибридном композиционном материале «углепластик – никелид титана» для разработки конструкции динамических стоподержателей и тугоров.

2. Рекомендации по технологии получения композиционного материала «силиконовая резина – никелид титана» для изготовления косметически-функциональных протезов кисти.

Предварительные технические испытания макетов изделий показали, что армирование углепластика никелидом титана позволяет повысить надежность (усталостную долговечность) динамических тугоров и стоподержателей с заданной жесткостью.

Использование композиционного материала «силиконовая резина – никелид титана» с высокой деформационной циклостойкостью позволяет разработать новый класс экзопротезов с пассивной функциональностью.

Главный технолог

Косятов П.В.