

На правах рукописи



ВИНОГРАДОВ РОМАН ЕВГЕНЬЕВИЧ

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

Специальность

Специальность 2.6.17. «Материаловедение» (технические науки)

Автореферат

диссертации на соискание учёной степени

кандидата технических наук

Москва, 2022 г.

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

Научный руководитель: – доктор технических наук, доцент
Гусев Дмитрий Евгеньевич

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

– **Александров Андрей Валентинович**,
кандидат технических наук,
ЗАО «Межгосударственная Ассоциация
Титан», Генеральный директор

Ведущая организация: – ФГУН Институт металлургии и
материаловедения им. А. А. Байкова
РАН (ИМЕТ РАН), г. Москва

Защита диссертации состоится «27» декабря 2022 г. в 14 часов 30 минут на заседании диссертационного совета Д 212.125.15 в ФГБОУ ВО «Московский авиационный институт (национальный исследовательский университет)» (МАИ) по адресу: 121552, г. Москва, ул. Оршанская, д. 3. ауд. 307Б. Отзывы на автореферат в двух экземплярах, заверенные печатью организации, просим направлять по адресу: 125993, г. Москва, Волоколамское шоссе, д. 4, А-80, ГСП-3, МАИ, ученому секретарю диссертационного совета Скворцовой Светлане Владимировне и по электронной почте skvortsovasv@mai.ru

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Университета и на сайте <https://mai.ru/upload/iblock/340/ulq8q531dlke83059j0q5wku967stcl4/Dissertatsiya.-Vinogradov.pdf>

Автореферат разослан «___» _____ 2022 г.

Ученый секретарь
диссертационного Совета



Скворцова С.В.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования

Сплавы на основе никелида титана, проявляющие сверхупругость (способность к восстановлению нелинейной мартенситной деформации в изотермических условиях), односторонний (однократное восстановление формы при нагреве после предварительной деформации) и обратимый (многократное обратимое изменение формы при термоциклировании через интервал мартенситного превращения) эффекты запоминания формы (ЭЗФ), являются перспективным материалом для функциональных конструкций. Однако недостатками этих сплавов являются высокая стоимость и сложность управления их структурой и свойствами, а также трудность сварки и механической обработки. Поэтому последние 20-30 лет ведутся исследования по созданию функциональных композиционных материалов (ФКМ) с полимерной матрицей и армирующим наполнителем из никелида титана. Благодаря никелиду титана ФКМ приобретает высокие функциональные свойства, а полимерная матрица обеспечивает изделию необходимую форму. Никелид титана вводят в различные полимерные матрицы не только, чтобы реализовать в композитах ЭЗФ, но и для повышения их трещиностойкости, долговечности и демпфирующей способности.

Стоимость ФКМ существенно ниже изделий из монолитных сплавов, так как в них используются более дешевые полимерные матрицы, а в роли армирующего наполнителя может выступать проволока из никелида титана, промышленная технология получения которой достаточно хорошо отлажена. При этом различают ФКМ с матрицей из однородного полимерного материала и гибридные ФКМ, когда никелидом титана армируют композит на полимерной основе (стеклопластик, углепластик и др.). Большое влияние на свойства ФКМ оказывает архитектура армирования композита – объемная доля, форма, размеры и характер расположения армирующих элементов в матрице.

Наиболее высокие характеристики ЭЗФ можно достичь у ФКМ на основе эластомеров, например силиконовой резины, из-за способности испытывать значительные упругие деформации (десятки и сотни процентов). Они могут быть использованы для разработки принципиально новых легких функциональных конструкций, проявляющих односторонний или обратимый ЭЗФ или сверхупругость (СУ). ФКМ могут использоваться также для улучшения свойств широко востребованных протезно-ортопедических медицинских изделий – тугоров и стоподержателей. Для повышения их упругой деформации и циклической долговечности при сохранении регламентированной жесткости можно предложить использование гибридных композиционных

материалов, например, когда углепластик армирован проволокой из никелида титана. Следует отметить, что из-за высокого различия физико-механических свойств силиконовая резина и углепластик представляют собой два противоположных варианта матрицы, и они по-разному будут влиять на функциональные свойства ФКМ.

Разработка и применение таких композитов сдерживается из-за сложности прогнозирования и управления их функциональными свойствами. В этой связи изучение закономерностей термомеханического поведения ФКМ, разработка методик испытаний, методов расчета характеристик работоспособности, а также рекомендаций по способам их изготовления, 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 и задачи

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 $\varepsilon_{кр TiNi}^{0,2}$ 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 циклостойкости (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 невосстановленную 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.

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».

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.

Публикации. Результаты исследований опубликованы в 23 научных работах, из них 5 в изданиях, входящих в перечень ВАК и 3 в журналах, включенных в международные системы цитирования. Список основных публикаций по работе приведен в конце автореферата. Получены патент

№RU2710681C1 на ФКМ с обратимым ЭЗФ и патент № RU 2775647C1 на функционально-косметический экзопротез кисти из ФКМ «силиконовая резина – никелид титана».

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, пяти глав, общих выводов, списка цитируемой литературы и приложения. Объем диссертации составляет 202 страницы, включая 90 рисунков, 18 таблиц и список литературы из 146 наименований.

Основное содержание работы

Глава 1. Состояние вопроса и постановка задач исследований

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 терморезистивных 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.

Глава 2. Объекты и методы исследования

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

Таблица 1– Химический состав проволоки из сплавов на основе никелида титана

Сплав	\varnothing , мм	Содержание элементов, вес. %						
		Ni	Fe	Co	C	N	O	H
1	1; 2,5	56,0	<0,01	<0,01	0,034	<0,005	0,012	0,014
2	1,3	54,7	<0,01	<0,01	0,023	<0,005	0,07	0,017
3	1,8	56,5	<0,11	<0,01	0,047	<0,05	0,13	0,013

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, 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.

В качестве материала матрицы ФКМ использовали силиконовую резину и углепластик. Для изготовления образцов ФКМ с силиконовой матрицей проволочные заготовки ($\varnothing 1,0 \div 1,8$ мм) в количестве двух или трех штук (объемная доля армирующего наполнителя составляла $V_a = 4 \div 12$ %) заливали в пресс-форме (размером 5×9×80 мм) двухкомпонентным самоотверждающимся силиконом «ПентЭласт-750» так, чтобы заготовки размещались в средней плоскости. Образцы ФКМ с углепластиковой матрицей изготавливали в виде пластин размером (1÷3,5)×25×200 мм, состоящих из нескольких внутренних слоев направленного угольного волокна (от 2 до 7) и двух внешних слоев из

угольного препрега (плетенная углеткань), то есть общее число слоев углепластика варьировалось от 4 до 9. Проволочные заготовки ($\varnothing 1,0$ или 2,5 мм) в количестве от 2 до 12 штук располагали в среднем слое матрицы композита. Объемную долю армирующего наполнителя (V_a) варьировали от 10 до 40 %.

Металлографические исследования структуры проводили на микроскопе AXIO Observer.A1m при увеличениях до 1000 крат. Рентгеноструктурный анализ сплавов осуществляли на дифрактометре ДРОН-4. Для изучения механического поведения и определения силовых и деформационных свойств образцы проволоки и ФКМ подвергали ступенчатому нагружению-разгрузению методом трехточечного изгиба на установке TIRAtest 2300 при комнатной температуре.

Определение температурных (температура начала A_H^B и конца A_K^B восстановления формы) и деформационных (деформация, восстанавливаемая при разгрузке ε_p ; деформация, восстанавливаемая при нагреве ε_b ; обратимая деформация $\varepsilon_{об} = \varepsilon_p + \varepsilon_b$; невосстановленная деформация $\varepsilon_{нв}$) характеристик одностороннего ЭЗФ осуществляли по специально разработанной методике. Для этого образцы изгибали вокруг стальных шаблонов заданного диаметра, а затем нагревали в ванне жидкостного термостата ELMИ TW2.02. По появлению невосстановленной деформации, соответствующей задаваемому допуску, определяли величину критической деформации ($\varepsilon_{кр}^{ФКМ}$), рассматриваемую как предельно допустимую при эксплуатации материала. Для реализации обратимого ЭЗФ образцы ФКМ термоциклировали через интервал мартенситного превращения в АЭ и по изменению их кривизны определяли величину обратимой деформации ($\varepsilon_{об}$). Температурные характеристики ЭЗФ определяли с точностью $\pm 1^\circ\text{C}$, а деформационные – с точностью $\pm 0,1$ % для проволоки и $\pm 0,5$ % для образцов ФКМ.

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

На первом этапе работы были исследованы свойства ФКМ «силиконовая резина – никелид титана» с АЭ в сверхупругом состоянии. В качестве АЭ была использована проволока ($\varnothing 1,0 \div 1,8$ мм) в исходном деформированном состоянии из сплавов с разным содержанием никеля и примесей и, следовательно, разным механическим поведением при комнатной температуре (табл. 2). Это позволило создать композиты (рис. 1), отличающиеся по уровню свойств СУ.

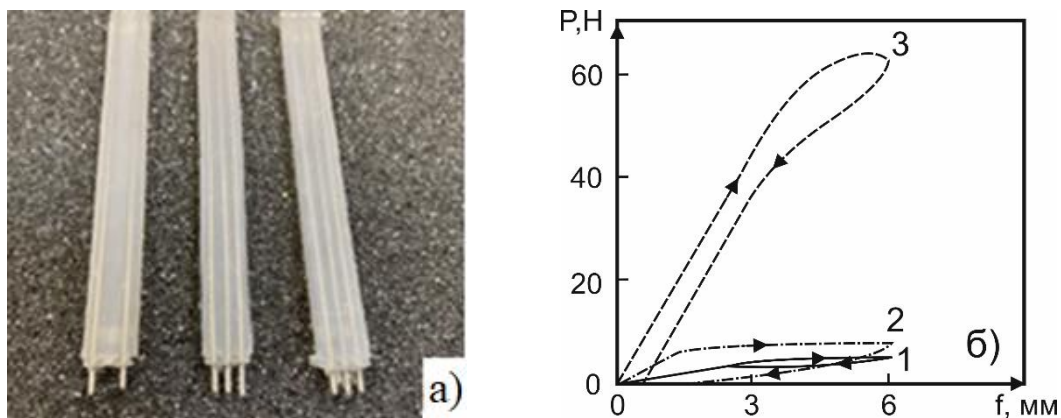


Рисунок 1 – Вид (а) и механическое поведение (б) образцов ФКМ с двумя АЭ из сплавов 1 (1), 2 (2) и 3 (3).

На механическое поведение ФКМ существенно влияет архитектура армирования (см. табл. 2). Увеличение диаметра проволоки приводит к росту жесткости в упругой области (K) и предела пропорциональности ($P_{\text{пл}}$) образцов ФКМ. 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 сплаве 2 с наименьшим содержанием никеля – $E = 60$ ГПа и $\sigma_{\text{пл}} = 445$ МПа.

Показано, что характеристики работоспособности ФКМ при изгибе следует оценивать как по величине деформации на внешней поверхности образца ФКМ, так и по деформации на поверхности АЭ, которая не должна превышать критической величины ($\varepsilon_{\text{кр}}^{0,2}$), измеренной на проволочных образцах. При изгибе образцов ФКМ деформация на внешней поверхности матрицы композита ($\varepsilon_{\text{ФКМ}}$) больше деформации в армирующей проволоке ($\varepsilon_{\text{TiNi}}$): $\varepsilon_{\text{ФКМ}} = \varepsilon_{\text{TiNi}} h / d$, где h – толщина образца ФКМ, d – диаметр проволоки. В случае силиконовой матрицы максимально допустимая величина $\varepsilon_{\text{ФКМ}}$ определяется не материалом матрицы, а свойствами материала АЭ. Поэтому критическую деформацию ФКМ ($\varepsilon_{\text{кр}}^{\text{ФКМ}}$), при которой обнаруживается невосстановленная деформация, предложено определять по допуску на невосстановленную деформацию $[\varepsilon_{\text{нв}}]_{\text{ФКМ}} = [\varepsilon_{\text{нв}}]_{\text{TiNi}} h / d$, где $[\varepsilon_{\text{нв}}]_{\text{TiNi}}$ – допуск на невосстановленную деформацию в АЭ (0,2 %).

Таблица 2 – Механические свойства при трехточечном изгибе и характеристики СУ в ФКМ «силиконовая резина – никелид титана» с АЭ из проволоки в состоянии после волочения.

Ø АЭ, мм	Образец	V _a , %	P _{пц} , Н	K, Н/мм	ε _{кр} ^{фкм} , %	ε _{кр} ^{0,2 TiNi} , %
1,0	Проволока	-	4,5	1,1	-	6
	ФКМ с 2 АЭ	4,5	12,2	1,8	38	7,6
	ФКМ с 3 АЭ	6,5	17,95	2,7	37,5	7,5
1,3	Проволока	-	7,7	4,2	-	2
	ФКМ с 2 АЭ	5,8	17,22	4	11,5	3
	ФКМ с 3 АЭ	8,6	27,3	7,3	11,9	3,1
1,8	Проволока	-	60	16	-	2,5
	ФКМ с 2 АЭ	8	131	20	9,7	3,5
	ФКМ с 3 АЭ	12	193	32	10	3,6

Установлено, что деформационные характеристики СУ образцов ФКМ с различной объемной долей АЭ из одного и того же сплава отличаются друг от друга в пределах погрешности эксперимента. При этом критическая деформация $\varepsilon_{кр}^{0,2 TiNi}$ в АЭ ФКМ, рассчитанная по величине $\varepsilon_{кр}^{фкм}$, оказалась больше на 1,0-1,5% по сравнению с $\varepsilon_{кр}^{0,2}$ для проволоки из никелида титана (см. табл. 2). По-видимому, это обусловлено особенностью распределения напряжений и деформаций на поверхности проволоки при ее деформировании внутри упругой силиконовой матрицы, приводящей к «запаздыванию» накопления в проволоке невосстановленной деформации, вызванной развитием скольжения.

Исследованы особенности разрушения образцов ФКМ при циклическом знакопеременном изгибе. Установлено, что их усталостные свойства определяются долговечностью АЭ, на которую влияет объемная доля и размер частиц Ti₂Ni (Ti₄Ni₂O), содержащихся в В2-матрице сплава. Наиболее высокими усталостными свойствами обладают образцы ФКМ с АЭ из сплава 2, что обусловлено минимальной объемной долей и малыми размерами частиц Ti₂Ni (Ti₄Ni₂O) в этом сплаве.

На следующем этапе работы исследовали закономерности механического поведения гибридных композитов «углепластик – никелид титана». Углепластик армировали проволокой из сплава 1 (Ø1,0 и 2,5 мм). Установлено, что для гибридного композита характерно снижение величины прогибов f_{пц} и f_{max}, соответствующих пределу пропорциональности (P_{пц}) и максимальной нагрузке (P_{max}), при которой начинается разрушение матрицы, соответственно. Снижение величины прогиба f_{пц} связано с тем, что проволока из никелида титана

способствует проявлению СУ в гибридном композите, а снижение величины прогиба f_{\max} – образованием трещин на границе раздела между АЭ и матрицей.

Анализ механического поведения армированного углепластика осложняется неоднородностью его строения и изменением формы поперечного сечения (рис. 2), что затрудняет расчет напряжений и деформаций, возникающих в матрице и АЭ. Поэтому расчет эффективных напряжений и деформаций проводили только у образцов, армированных проволокой $\varnothing 1,0$ мм, поперечное сечение которых имеет более простую форму. На рис. 3 показано влияние объемной доли АЭ (V_a) на механические характеристики гибридного композита при испытаниях на изгиб. С увеличением V_a эффективные модуль упругости ($E_{эф}$), предел пропорциональности ($\sigma_{\text{пц}}^{\text{эф}}$) и максимальная упругая деформация изгиба ($\varepsilon_{\text{пц}}^{\text{эф}}$) возрастают, что свидетельствует о положительном влиянии армирования на весь комплекс упругих свойств. При этом у армированных образцов величина $\varepsilon_{\text{пц}}^{\text{эф}}$ больше, чем у неармированных, даже несмотря на снижение $f_{\text{пц}}$, что объясняется увеличением толщины армированных образцов при том же количестве слоев углеволокна.

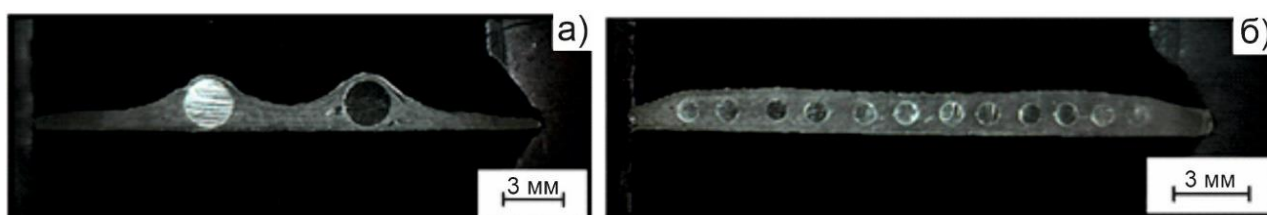


Рисунок 2 – Поперечное сечение образцов гибридных композитов с 4 слоями углепластика: а) 2 АЭ $\varnothing 2,5$ мм; б) 12 АЭ $\varnothing 1,0$ мм.

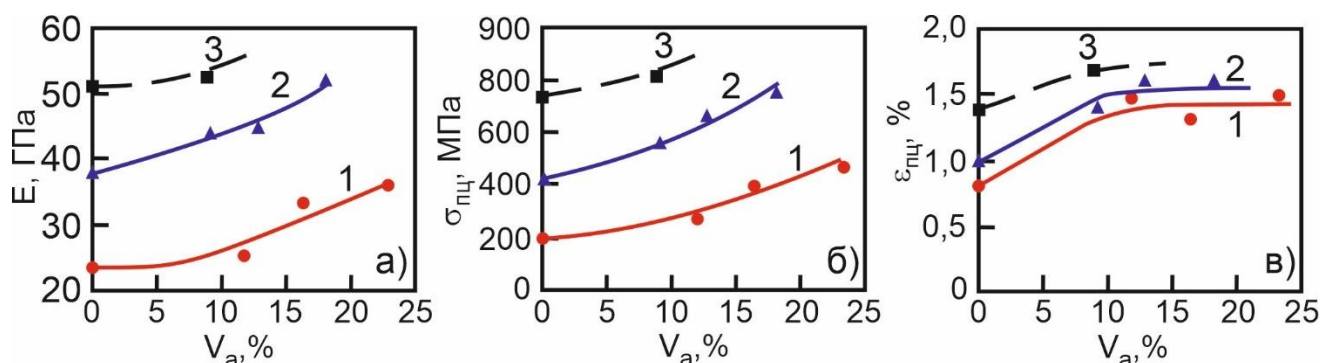


Рисунок 3 – Влияние объемной доли АЭ (V_a) и количества слоев углепластика (1 – 4 слоя, 2 – 5 слоев, 3 – 9 слоев) на механические характеристики гибридного композита: а – модуль упругости ($E_{эф}$), б – предел пропорциональности ($\sigma_{\text{пц}}^{\text{эф}}$), в – максимальный упругий прогиб ($\varepsilon_{\text{пц}}^{\text{эф}}$).

Для большинства конструкций из ФКМ оценку эффективности армирования углепластика целесообразно проводить на образцах с одинаковой жесткостью. Установлено, что при армировании происходит повышение не только прочностных, но и деформационных характеристик углепластика (табл. 3). Таким образом, расширение области упругих и/или сверхупругих деформаций при нагружении композиционного материала свидетельствует о повышении его упругих свойств.

Таблица 3 – Механические характеристики при испытаниях на трехточечный изгиб и циклическая долговечность (N) образцов композиционного материала

Строение композита	K, Н/мм	P _{пц} , Н	f _{пц} , мм	ε _{пц} , %	P _{max} / P _{пц}	N, циклы
6 слоев углепластика без армирования	14±1	170±10	11,0±0,5	1,0±0,1	0,8	> 2·10 ⁵
4 слоя углепластика + 12 АЭ (Ø1 мм)	14±1	210±10	15,7±0,5	1,5±0,2	0,8	480±100
4 слоя углепластика + 2 АЭ (Ø2,5 мм)	14±1	300±10	7,5±0,5	1,3±0,2	0,8	7000±300
9 слоев углепластика без армирования	78±5	730±10	10,4±0,5	1,1±0,1	0,6	15000±300
6 слоев углепластика + 4 АЭ (Ø2,5 мм)	81±5	800±10	7±0,5	1,3±0,2	0,7	> 2·10 ⁵
<u>Примечание:</u> P _{max} – максимальное усилие в цикле при проведении циклических испытаний на трехточечный изгиб (ν = 1 Гц, R _σ = 0,1).						

Изменение усталостных свойств гибридных композитов носит более сложный характер, т.к. сильно зависит от особенностей архитектуры армирования. Их усталостное разрушение начинается на границе раздела между АЭ и матрицей. Поэтому уменьшение диаметра АЭ при одинаковой величине V_a способствует снижению циклической долговечности. Кроме того, АЭ Ø1 мм при изгибе образцов композита не испытывают значительных по величине деформаций и в основном нагрузке подвергается матрица. Поэтому рекомендуется армировать углепластик проволокой **большого** диаметра. Следует учитывать и количество слоев углеволокна, влияющее на жесткость композита. Установлено, что повышение циклической долговечности армированием можно достичь только у композитов с высокой жесткостью, которая обеспечивается оптимальным сочетанием количества слоев углеволокна и объемной доли АЭ из проволоки Ø2,5 мм (см. табл. 3). Образцы гибридных композитов с низкой жесткостью по долговечности уступают углепластику.

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

Первая часть главы посвящена влиянию способа армирования, термомеханических свойств АЭ из сплавов на основе никелида титана и степени деформации образцов ФКМ изгибом на свойства одностороннего ЭЗФ образцов ФКМ «силиконовая резина - никелид титана». В качестве АЭ была использована проволока из сплавов 1-3, подвергнутая старению при 500 °С после рекристаллизационного отжига при 700 °С (табл. 4).

Установлено, что матрица из силиконовой резины практически не оказывает влияния на температуры восстановления формы образцов ФКМ. Предложено в качестве основной температурной характеристики ЭЗФ, определяющей работоспособность ФКМ, использовать температуры A_H^B и A_K^B , соответствующие предварительной деформации образцов изгибом на величину критической деформации ФКМ ($\varepsilon_{кр}^{ФКМ}$), см. табл. 4. Кроме того, установлено, что силиконовая матрица ФКМ создает благоприятные условия для деформации АЭ, что приводит к повышению критической деформации $\varepsilon_{кр}^{0,2 TiNi}$ в них на 0,3-1,5%. Это хорошо согласуется с результатами испытаний ФКМ, проявляющих СУ.

Таблица 4 – Механические свойства при трехточечном изгибе и характеристики ЭЗФ в ФКМ «силиконовая резина – никелид титана».

Ø АЭ, мм	Образец	V _a , %	P _{пш} , Н	Жесткость К, Н/мм	Свойства ЭЗФ			
					$\varepsilon_{кр}^{ФКМ}$, %	$\varepsilon_{кр}^{0,2 TiNi}$, %	A _H ^B , °С	A _K ^B , °С
1,0	Проволока	-	1,0	1,0	-	9	40	52
	ФКМ с 2 АЭ	4,5	5,0	1,3	47	9,5	39	52
	ФКМ с 3 АЭ	6,5	7,4	2,0	48	9,6	40	53
1,3	Проволока	-	1,1	2,5	-	13	44	59
	ФКМ с 2 АЭ	5,8	8,6	3,1	51	13,3	43	59
	ФКМ с 3 АЭ	8,6	11,8	4,0	51	13,3	42	60
1,8	Проволока	-	11,2	9,2	-	9	37	49
	ФКМ с 2 АЭ	8	52,6	11,0	28	10,3	36	50
	ФКМ с 3 АЭ	12	99,0	14,0	28	10,3	38	51

Предложена методика расчета диаграммы деформации при изгибе образцов ФКМ в координатах изгибающий момент (М) – кривизна образца (1/ρ) по механическим свойствам матрицы и армирующего наполнителя. В упругой области деформации армирующих элементов (при $\sigma < \sigma_{пш}$):

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

в упруго-пластической области деформации (при $\sigma > \sigma_{\text{пл}}$):

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

где E_M и E_{TiNi} – модули упругости материала матрицы и армирующего наполнителя; $\sigma_{\text{пл}}$ – предел пропорциональности в армирующем наполнителе; n – количество армирующих элементов, шт.; D_{TiNi} – модуль пластичности мартенситного превращения, который учитывает сопротивление развития мартенситной деформации в проволоке и равен тангенсу угла наклона пологого участка на кривой $\sigma - \epsilon$ для никелида титана. Показано, что теоретические расчеты дают хорошее совпадение с экспериментальными результатами.

Во второй части главы предложены новые принципы создания ФКМ «силиконовая резина – никелид титана», способных проявлять обратимый ЭЗФ. Для этого проволочные АЭ из никелида титана после рекристаллизационного отжига следует подвергнуть термомеханической обработке, состоящей из двух этапов: 1) придание АЭ заданной формы в аустенитном состоянии при 500 °С; 2) деформация АЭ после их охлаждения ниже температуры M_k на величину не более $\epsilon_{\text{кр}}^{0,2}$ в мартенситном состоянии. В этом состоянии АЭ заливают двухкомпонентным мономером и выдерживают для полимеризации силиконовой матрицы.

При нагреве выше температуры A_k образец ФКМ принимает промежуточную форму, которая соответствует равенству изгибающих моментов, возникающих из-за действия напряжений в матрице и в АЭ, стремящихся восстановить свою форму. При охлаждении до температур ниже M_k жесткость АЭ снижается. По этой причине, механическое воздействие, которое оказывает полимерная матрица на проволоку, приводит к мартенситному превращению под напряжением и, как следствие, макродеформации образца. Таким образом, при термоциклировании образца через интервал прямого и обратного мартенситного превращения будет происходить многократная реализация обратимого ЭЗФ.

Предложен и обоснован метод расчета обратимой деформации ($\epsilon_{\text{об}}$) в ФКМ при обратимом ЭЗФ по формулам:

$$\epsilon_{\text{об}} = \epsilon_2 - \epsilon_1 = \frac{3K}{11,25K^2 + 4,5K + 1} \epsilon_0 ; \quad K = V_a \frac{d^2 E_{TiNi}^M}{h^2 E_M}, \quad (3), (4)$$

где ϵ_1 и ϵ_2 – деформация в мартенситном и аустенитном состоянии, соответственно, E_{TiNi}^M – модуль упругости никелида титана в мартенситном состоянии, E_M – модуль упругости матрицы, ϵ_0 – деформация АЭ, соответствующая нулевой кривизне ($1/\rho = 0 \text{ мм}^{-1}$), K – коэффициент,

определяющий соотношение жесткости армирующих элементов и матрицы. Показано, что в зависимости от выбора архитектуры армирования и соответствующего изменения коэффициента K в уравнении (4) можно достичь максимальной величины обратимой деформации $\varepsilon_{об}$.

Разработанная технология была использована для изготовления макетов трансформирующихся конструкций (рис. 4) с обратимым ЭЗФ при термоциклировании от +60 °С до –16 °С. Для этого отрезкам проволоки ($\varnothing 1$ мм) из сплава 1 придавали форму двойного разомкнутого кольца с П-образной перемычкой. Затем кольца распрямляли и заливали в силиконовую резину для получения пластин толщиной 4÷11 мм. Из-за низкой теплопроводности полимерной матрицы, ФКМ необходимо выдерживать при нагреве до +60 °С не менее 20 мин, а при охлаждении до –16 °С не менее 2 ч. Было получено хорошее соответствие рассчитанных и экспериментально наблюдаемых значений обратимой деформации (табл. 5). На данную технологию получен патент (№ RU2710681С1).

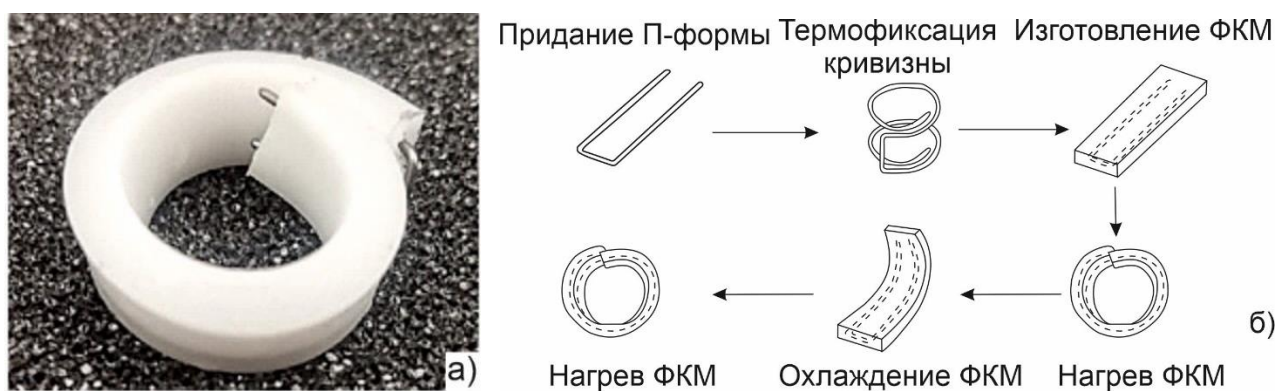


Рисунок 4 – Образец ФКМ с обратимым ЭЗФ (а) и стадии изготовления ФКМ и реализации в нем обратимого ЭЗФ (б).

Таблица 5 – Расчетные и экспериментальные значения обратимой деформации в ФКМ «силиконовая резина – никелид титана».

Номер образца	Характеристики ФКМ				K	Обратимая деформация при термоциклировании ($\varepsilon_{об}$), %			
	N _{пров} , шт	h, мм	V _а , %	ε_0 , %		Расчет		Эксперимент	
						в ФКМ	в АЭ	в АЭ	в АЭ
1	1	4	1,6	2,9	0,82	2,7	0,6	1,3	0,3
2	2	6	2,1	5,6	0,47	10	1,5	10,7	1,6
3	2	11	1,2	4,8	0,08	3,7	0,3	3,7	0,3
4	3	6	3,2	4,8	0,72	7,3	1,1	8	1,2

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

Установленные закономерности механического поведения различных типов ФКМ позволили разработать алгоритм (рис. 6) по проектированию ФКМ и сформулированы критерии и рекомендации, необходимые для его выполнения и учитывающие: тип реализуемого ЭЗФ, влияние химического состава и термической обработки на температурные и деформационно-силовые характеристики ЭЗФ в АЭ, а так же влияние архитектуры армирования и свойств матрицы на термомеханическое поведение ФКМ.

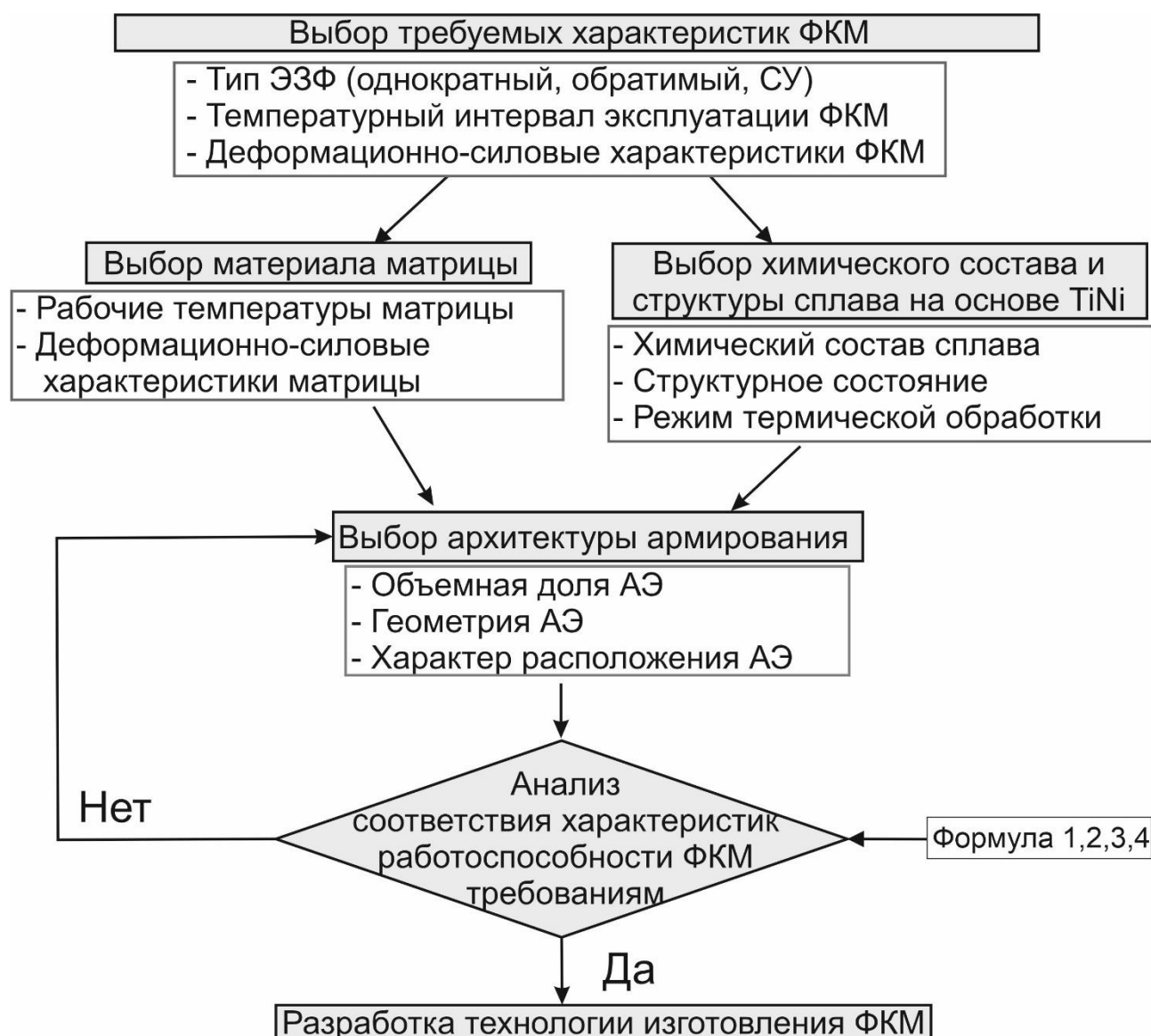


Рисунок 6 – Алгоритм разработки ФКМ.

В соответствии с предложенным алгоритмом разработаны опытные макеты медицинских изделий: татора-стоподержателя с повышенными

упругими свойствами (рис 7, а, б) из гибридного композита «углепластик – никелид титана» и функционально-косметического протеза кисти руки (рис 7, в) из ФКМ с однократным ЭЗФ. Показано, что разработанные изделия надежны и долговечны.

Клинические испытания разработанных стоподержателей, проведенные совместно с ФГУП ЦИТО, показали, что их усталостная долговечность не менее чем в 1,5÷2 раза больше, чем у аналогичных изделий из неармированного углепластика. Для клинических испытаний добровольно привлекались пациенты с ограниченной подвижностью голеностопного сустава из-за отвисающей стопы. Установлено, что неармированные изделия хрупко разрушаются после двух или трех недель использования. Конструкции стоподержателей с армированными упругими элементами сохраняли свою работоспособность после месяца эксплуатации без признаков разрушения материала, но со следами механического износа углепластиковой поверхности изделий.

Оценку циклической долговечности материала разработанного протеза проводили на плоских образцах ФКМ при их многократной деформации изгибом. В качестве АЭ использовали проволоку сплава 1 (\varnothing 2,5 мм) в мартенситном состоянии. Было установлено, что их усталостная долговечность при амплитуде деформации 5% не менее 5×10^4 циклов. Образцы успешно прошли испытания без разрушения и без потери адгезионной прочности.



Рисунок 7 – Макеты стоподержателя из армированного углепластика (а – с изогнутым упругим элементом; б – с прямым упругим элементом) и макет протеза руки из ФКМ «силиконовая резина – никелид титана» с ЭЗФ (в).

Измерения свойств ЭЗФ протеза кисти показали, что при комнатной температуре, приложив усилие около 30 Н, можно загнуть фаланги пальцев на 60-120°, что дает возможность пассивной деформации протеза, имитирующей сжимание и разжимание здоровой кисти руки. При необходимости можно вернуть протезу исходную форму нагревом в воде до 60-90 °С. По данной разработке был получен патент РФ на изобретение RU 2775647C1.

На основе проведенных исследований были разработаны рекомендации по выбору материала и архитектуры армирования для производства протезно-ортопедических изделий повышенной функциональности (табл. 6).

Таблица 6 – 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 углеволокна 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 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 $\varepsilon_{кр\ TiNi}^{0,2}$ 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 удастся 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 основных публикаций по теме работы в рецензируемых журналах, входящих в перечень ВАК и Scopus

1. Коллеров М.Ю., Гусев Д.Е., Лукина Е.А. Функциональные металл-полимерные композиционные материалы с обратимым эффектом памяти формы для авиационных и космических конструкций // Авиационная техника. Известия вузов. – 2020. – №4. – С. 155-162 (**ВАК**); Kollerov M.Y., Lukina E.A., Gusev D.E., Vinogradov R.E. Mechanical Behavior of a Carbon Fiber Composite Material Reinforced with Titanium Nickelide Wire // Russian Aeronautics. – 2020. – Vol. 63, № 4. – pp. 730-738 (**Scopus**).
2. Gusev D.E, Lukina E.A., Kollerov M.Y, Vinogradov R.E. Mechanical Behavior of a Carbon Fiber Composite Material Reinforced with Titanium Nickelide Wire // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. – 2021 – V.1079. C.3 – 042042 (**Scopus**).
3. Kollerov M.Y., Lukina E.A., Vinogradov R.E. Deformation cycle resistance of Titanium Nickelide - Polymer composite material // Key Engineering Materials. – 2021 – Volume 910. – pp. 820-825 (**Scopus**).
4. Коллеров М.Ю., Гусев Д.Е., Лукина Е.А., Виноградов Р.Е. Возможности создания новых композиционных материалов из углепластиковой матрицы и проволоки из сплава на основе никелида титана, обладающих высокими упругими свойствами // Титан. – 2021. – №2. – С. 4-9 (**ВАК**).
5. Гусев Д.Е., Коллеров М.Ю., Виноградов Р.Е., Лукина Е.А., Чернышова А.А. Композиционные металл – полимерные материалы с эффектом запоминания формы и сверхупругостью для медицинских изделий // Титан. – 2021. – №3. – С. 48-53 (**ВАК**).
6. Гусев Д.Е., Коллеров М.Ю., Лукина Е.А., Виноградов Р.Е. Термомеханическое поведение композиционного материала с матрицей из силиконовой резины, армированной проволокой из сплава на основе никелида титана // Материаловедение. – 2022. – № 6. – С. 32-41 (**ВАК**).
7. Гусев Д.Е., Шаронов А.А., Виноградов Р.Е., Бурдин Д.В. Сверхупругий композиционный материал с матрицей из силиконовой резины, армированной проволокой из никелида титана // Титан. – 2022. - №2. – С. 4-12 (**ВАК**).