

---

**УДК 669.018****Кластерная модель реализации эффекта памяти в никелиде титана****М.О.Халов****Аннотация**

В работе приведены результаты анализа предложенной автором кластерной модели реализации эффектов памяти, обратимой памяти и сверхупругости в никелидтитановых сплавах, которые могут быть использованы на стадиях совершенствования технологии изготовления этих сплавов, повышения качества изготавливаемых из них рабочих элементов памяти и разработки наиболее эффективных мартенситных устройств.

**Ключевые слова:** никелид титана; эффект памяти формы; кластерная модель

**Введение**

Первые мартенситные устройства (МУ) на основе никелидтитановых сплавов памяти (НТСП) появились в шестидесятых годах прошлого века, однако до сих пор область их применения крайне ограничена.

Наряду с дороговизной, ограниченным ассортиментом и недостаточно высоким качеством имеющихся в свободной продаже полуфабрикатов из НТСП это обусловлено недостатком научно-технической литературы, где в доступной форме объясняется суть процессов реализации эффекта памяти формы (ЭПФ), эффекта обратимой памяти формы (ЭОПФ) и эффекта сверхупругости (ЭС) в твердом теле. Не только представлены сведения о свойствах и недостатках НТСП, но и дается логическое объяснение тому, чем они обусловлены и в каком направлении целесообразно проводить поиск наиболее оптимальных конструкторских решений МУ, чтобы возможно полнее задействовать потенциальные возможности НТСП. Указанная причина во многом объясняет нынешнюю ситуацию, при которой разработку и создание МУ для различных областей техники осуществляют материаловеды узкого профиля.

Цель работы заключается в привлечении к изобретательской деятельности, конструированию и созданию высокоэффективных МУ ученых и инженерно-технических работников тех отраслей, где планируется применение этих МУ.

Решению поставленной задачи способствует разработка физической модели реализации ЭПФ, ЭОПФ и ЭС в НТСП, адекватность которой подтверждена возможностью логического объяснения причин проявления уникальных свойств НТСП, а польза, действительностью полученных при ее анализе новшеств.

При разработке подобных моделей из области хорошо изученных процессов обычно выбирают тот, реакция которого, на определенные воздействия, схожа с откликами на аналогичные воздействия изучаемого явления. Это предопределило наличие наносоставляющей в предложенной модели реализации ЭПФ, ЭОПФ и ЭС в твердом теле, проявляющейся в базирование на утверждениях о том, что:

- наноразмерный уровень отображает предел миниатюризации техники, при разработке которой все еще можно применять традиционные для макромира приемы конструирования и технологического воздействия. Из этого, в частности, следует, что путем совершенствования конструкции МУ можно нивелировать негативные последствия, обусловленные существованием у НТСП затрудняющих их использование естественных недостатков;

- НТСП претерпевает качественные изменения (приобретает ЭПФ, ЭОПФ и ЭС) вследствие оказанного на его компоненты (Ni, Ti и др.) нанотехнологического воздействия (прецизионная плавка, конденсация паров и т.д.), обеспечивающего формирование в НТСП нанообъектов в виде элементарных наноприводов (ЭН). Каждый ЭН состоит из металлического корпуса (пассивный компонент) и неотличимого от него по массе идеального рабочего тела, испытывающего в цикле тепловой машины фазовые превращения первого рода (активный компонент).

Активный компонент представляет собой идеальное рабочее тело энергетической машины с фазовым превращением первого рода, функции которого ограничиваются в двигателях полным преобразованием скрытой теплоты аустенитного превращения в механическую работу, а в холодильниках и тепловых насосах, полным преобразованием механической работы в тепловую энергию. При постоянном силовом воздействии на РЭП аустенитные и мартенситные ( $A \leftrightarrow M$ ) превращения реализуются при постоянной температуре. Изменение же силового воздействия на РЭП ведет к адекватному изменению температуры фазового превращения в полном соответствии с уравнением Клапейрона-Клаузиуса.

Пассивный компонент РЭП представляет собой механизм, состоящий из металлических корпусов ЭН, придающих направленность их деформациям в процессе реализации  $A \leftrightarrow M$  превращений активного компонента.

В представленном свете процессы реализации ЭПФ, ЭОПФ и ЭС обусловлены происходящими в результате  $A \leftrightarrow M$  превращений взаимодействиями изменяющих свойства и геометрические размеры ЭН.  $A \leftrightarrow M$  превращение сопровождается трансформацией отдельных ЭН в состоящем из них монолите, изменение формы которого выражено тем сильнее, чем меньше препятствий типа роста внутренних напряжений при изменении объема. Если при обусловленных  $A \leftrightarrow M$  превращениями деформациях РЭП, их объем изменяется, как у НТСП [1-3] крайне незначительно даже по меркам традиционного для металлов температурного объемного расширения, то это свойство может быть выделено в качестве признака наличия ярко выраженных ЭПФ, ЭОПФ и ЭС.

Поскольку параметры элементарной ячейки всего лишь отображают размер и форму наименьшего кристалла, дающего представление об атомной структуре и свойствах металла во всем объеме, при определении размера и формы элементарного нанопривода следует исходить из того, что в процессе  $A \leftrightarrow M$  превращений должно оставаться неизменным количество принадлежащих только ему атомов.

В условиях традиционно наблюдаемого значительного изменения объема и количества атомов в элементарных ячейках мартенситной, аустенитной и промежуточной фазы, сохранение неизменного объема нанопривода минимального объема может наблюдаться только если ЭН имеет вид самой крупной из участвующих в  $A \leftrightarrow M$  превращении элементарных ячеек. При этом в других фазовых состояниях тот же ЭН будет представлять собой кластер из элементарных ячеек соответствующей фазы. Минимизации затрат энергии на трансформацию кластера соответствует сдвиг относительно одной из плоскостей его симметрии, на которой расположены грани смежных элементарных ячеек кластера. Формирование кластеров из элементарных ячеек происходит в результате оказываемого на среду с ЭПФ внутреннего (внутреннее напряжение) или внешнего силового воздействия относительно одной из указанных плоскостей симметрии и может стимулироваться изменением температуры.

При протекании  $A \leftrightarrow M$  превращения по стандартной схеме  $B2 \leftrightarrow B19^I$  элементарная объемноцентрированная кубическая ячейка аустенита  $B2$  с параметром  $a \approx 0,301 \text{ нм}$  и объемом  $0,027 \text{ нм}^3$  преобразуется в низкосимметричную моноклинно-искаженную орторомбическую ячейку мартенсита  $B19^I$  с параметрами:  $a \approx 0,2889 \text{ нм}$ ,  $b \approx 0,412 \text{ нм}$ ,  $c \approx 0,4622 \text{ нм}$ ,  $\beta \approx 96,8^\circ$  и объемом  $0,054 \text{ нм}^3$  [4]. Следовательно уникальные по силе проявления ЭПФ, ЭОПФ и эффекта сверхупругости в никелиде титана экваторного состава обусловлены происходящей в процессе  $A \leftrightarrow M$  превращений трансформацией сдвигом кластеров из двух имеющих общую грань элементарных ячеек аустенита  $B2$  в стандартную элементарную ячейку мартенсита  $B19^I$  (Рис.1а) [2]

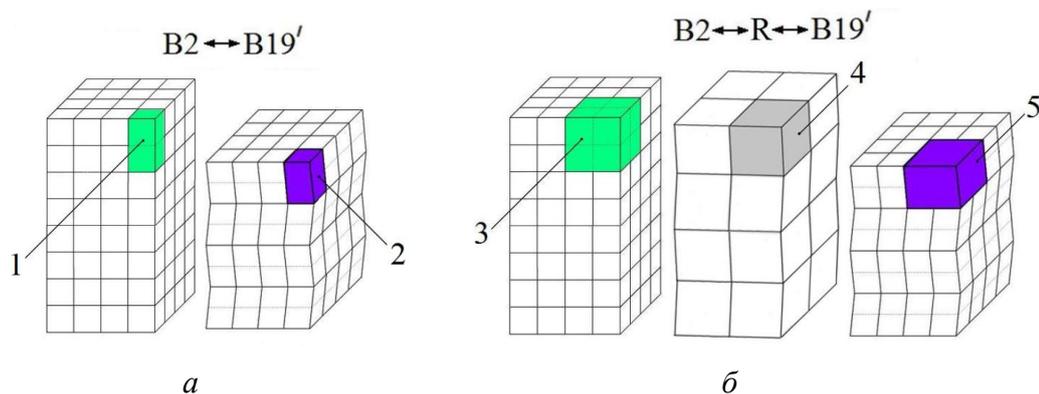


Рис.1 - Кластерная модель  $A \leftrightarrow M$  превращений в НТСП по схеме:

$a$  -  $B2 \leftrightarrow B19^I$ ;  $b$  -  $B2 \leftrightarrow R \leftrightarrow B19^I$ . 1 – элементарный нанопровод в фазе B2– аустенитный кластер из двух элементарных ячеек B2; 2 – элементарный нанопровод в фазе  $B19^I$  – элементарная ячейка  $B19^I$ ; 3 – элементарный нанопровод в фазе B2– аустенитный кластер из восьми элементарных ячеек B2; 4 – элементарный нанопровод в фазе R – элементарная ячейка R; 5 – элементарный нанопровод в фазе  $B19^I$  – мартенситный кластер из четырех элементарных ячеек  $B19^I$

Если  $A \leftrightarrow M$  превращение происходит ступенчато, через промежуточную фазу R, элементарная ячейка которой имеет параметры:  $a=0,602\text{нм}$ ,  $\alpha=90,7^\circ$  и объем  $0,218\text{нм}^3$ [4], то в аустенитном состоянии НЭ имеет вид аустенитного кластера, состоящего из восьми элементарных ячеек B2 с тем же суммарным объемом, а в мартенситном состоянии – вид мартенситного кластера, состоящего из четырех элементарных ячеек  $B19^I$  того же суммарного объема (Рис.1б).

Таким образом при реализации  $A \leftrightarrow M$  превращение по схемам  $B2 \leftrightarrow B19^I$  и  $B2 \leftrightarrow R \leftrightarrow B19^I$  теоретический предел величин рабочего хода ЭН в направлениях X,Y,Z адекватен изменению параметров кластера и составляет соответственно 4%, 37%, 23%.

Наблюдаемый на практике процесс реализации ЭПФ в РЭП отображает совместную реакцию металлических корпусов ЭН на происходящие внутри них фазовые превращения первого рода. При этом в соответствие с предложенной кластерной моделью ЭПФ в РЭП рассматривается, как внешнее проявление реализации ЭОПФ в ЭН. Чем и обусловлено отличие между полной самопроизвольной деформацией РЭП при реализации ЭОПФ от величины деформации РЭП, после которой в результате аустенитного превращения он полностью вспоминает исходную форму.

Дуализм свойств ЭН предопределяет существование известных ограничений при реализации ЭПФ, в частности невозможность реализации аустенитного превращения путем деформации

мартенсита. Находясь в мартенситном состоянии при температуре менее температуры начала аустенитного превращения ( $A_n$ ), сплав с ЭПФ не имеет энергетических стимулов для самопроизвольного приобретения формы двух соединенных гранями элементарных кубических ячеек аустенита, поскольку данные стимулы проявляются в полной мере только после нагрева клиновидных или дисковидных ЭН до температуры завершения аустенитного превращения ( $A_k$ ). Путем же деформации мартенсита, даже при сложноорганизованном и строго лимитированном по направлению и силе воздействию практически невозможно придать ЭН, находящимся в мартенситном состоянии при температуре ниже  $A_n$  форму, соответствующую их аустенитному состоянию.

Возможность получения структуры  $B19^I$  из  $B2$  путем принудительного силового воздействия при температуре  $A_k$  объясняется тем, что в процессе деформации РЭП из массива элементарных ячеек аустенита выделяются ЭН, состоящие из двух соединенных между собой кубических ячеек  $B2$ , ориентация которых в пространстве соответствует выбранному направлению данной деформации. После чего, словно при работе упруго-неустойчивой конструкции типа двухпозиционного пружинного переключателя со смещенной опорой, происходит угловая трансформация ЭН. В результате путем внешнего силового воздействия нанопровод - кластер с геометрическими параметрами, соответствующими наиболее выгодному для температуры  $A_k$  энергетическому состоянию приобретает параметры, соответствующие другому энергетически выгодному на менее высоком энергетическом уровне состоянию мартенсита  $B19^I$ .

Из сказанного следует, что условия выделения нанопроводов из массива элементарных ячеек аустенита определяют наличие того значительного превосходства механической работы, которую следует затратить на осуществление мартенситного превращения при реализации эффекта сверхупругости к работе, совершаемой РЭП при той же температуре в процессе реализации аустенитного превращения. Ведь при строго упорядоченном расположении элементарных ячеек аустенита в идеальном монокристалле эти ячейки уже сгруппированы в отдельные нанопроводы. Для группирования же элементарных ячеек реальных РЭП в нанопроводы требуется осуществить деформацию РЭП, то есть обязательно затратить механическую энергию. Если продолжить данную мысль, то указанная разница работ должна быть максимальной у РЭП, вовсе не проявляющих ЭОПФ, и наоборот, чем ярче проявление ЭОПФ у РЭП, тем меньше разница данных работ. То есть разница между равновесной температурой и температурой завершения мартенситного превращения ( $M_k$ ) отображает изменение механических свойств пассивного компонента, обуславливающих возможность реализации ЭОПФ только при  $M_k$ . Этим объясняется повышение  $M_k$  в процессе проведения технологических операций по задаванию ЭОПФ, например, путем «тренировки» РЭП.

Использование предлагаемого метода взаимодействия активного и пассивного компонентов придает наглядность объяснению не только причин протекания  $A \leftrightarrow M$  превращений в температурных интервалах, но и зависимости характеристических температур химически однородных образцов с ЭПФ от предыстории их обработки, а также сути наблюдаемых температурных и упругих гистерезисов, ЭПФ, ЭОПФ и сверхупругости.

Независимо от схемы реализации  $A \leftrightarrow M$  превращений, различие величин рабочего хода отдельного ЭН и всего макропривода в виде РЭП является следствием конструктивных особенностей объединения и взаимодействия ЭН в массиве РЭП. Поэтому чем большее количество аустенитных кластеров в незагруженном РЭП самопроизвольно сориентировано в одном направлении и меньше взаимодействий между ЭН в отдельных зернах, тем меньше температурные интервалы и тепловой гистерезис протекающих в нем  $A \leftrightarrow M$  превращений, то есть выше качество РЭП.

Выдвигаемые предположения о характеристических температурах  $A \leftrightarrow M$  превращений работающих отдельно ЭН дают представление о той цели, к которой следует стремиться при совершенствовании технологии получения высококачественных РЭП. При этом из ныне используемых РЭП, по эффективности к идеальным РЭП наиболее близки нанонитиноловые монокристаллические нити. Из наименее дорогих и более распространенных поликристаллических проволочных РЭП наиболее эффективны те, что имеют минимальный диаметр, приобретенный в процессе текстурирования путем многократного протягивания через все более уменьшающиеся в диаметре фильеры.

В соответствии с представлениями о кластерной модели среды с ЭПФ направленную ориентацию элементарных наноприводов, уменьшение размеров зерен и сохранение этого состояния в РЭП можно обеспечить в ходе традиционных при задании заготовке требуемой формы, этапов деформации, заневоливания, нагрева с выдержкой при температуре начальной стадии рекристаллизации и охлаждения. Когда деформация находящейся в наиболее пластичном мартенситном состоянии заготовки осуществляется путем изгиба, то есть без использования мощных прессов, прокатных и проволочных станов. В плане совершенствования технологии изготовления РЭП, охлаждение образца на последней стадии указанной технологии целесообразно осуществлять традиционным для получения мелкозернистой структуры способом, путем быстрого охлаждения. Учитывая высокую долю вероятности позитивного воздействия азотирования РЭП на его качество, наибольший интерес представляет проведение такого охлаждения путем окунания образца в жидкий азот.

Выделение в НТСП предпочтительного направления группировки кластеров происходит также и под действием направленного внешнего силового воздействия на РЭП. Данный процесс

можно проследить на примерах уменьшения температурных интервалов А↔М превращений в первых циклах работы в мартенситном устройстве РЭП, которому только что была задана исходная форма или «тренировки» РЭП с целью приобретения им ЭОПФ. Причем в последнем случае о выделении в НТСП предпочтительного направления формирования кластеров ярче всего сигнализирует приобретенная РЭП способность к реализации ЭОПФ.

Увеличение степени самопроизвольной деформации РЭП при ЭОПФ в результате произведенной обработки, например, «тренировки» объясняется снижением при этом сопротивления пассивного компонента термодинамическому воздействию активного компонента. Иными словами приобретение ЭОПФ можно сравнить с обкаткой нового автомобиля или регулировкой люфтов механизма.

Не взаимодействующие с соседями, отдельные ЭН должны показывать при реализации ЭОПФ полный возврат формы. Чем меньше влияние пассивного компонента, тем ближе условия реализации прямого и обратного превращений к изотермическим, а к изотермическому А↔М превращению максимально приближено то, что протекает в отдельно взятом наноприводе, который не взаимодействует с другими наноприводами.

Наиболее совершенными носителями ЭОПФ являются РЭП с как можно меньшим содержанием ЭН. С максимальной пользой такие РЭП будут использованы, будучи взвешенными в порошкообразном состоянии в жидкости или геле, то есть в реагирующих на изменение температуры оптических, электрических, электромагнитных и электронных устройствах и приборах с ЭПФ. Повышенный интерес к таким РЭП будет во много обусловлен получением достоверной информации о зависимости их свойств от размеров РЭП, в первую очередь об их интервалах А↔М превращений и о влиянии различных технологий производства РЭП на повышение их качества. То есть информации, которую можно получить в настоящее время, разве что, исследуя разные стадии роста нитевидных монокристаллов с ЭПФ.

Если мартенситное превращение вызвано изменением температуры, то его невозможно остановить путем внешнего силового воздействия на РЭП, при этом температурный интервал мартенситного превращения может быть уменьшен в результате усовершенствования технологии изготовления РЭП. Силовое воздействие на РЭП в направлении самопроизвольной деформации при реализации ЭОПФ ведет к повышению, а против данного направления, к понижению температуры завершения мартенситного превращения. В результате полное ограничение деформации РЭП после завершения аустенитного превращения приведет к завершению мартенситного превращения при температуре ниже  $M_c$ , являющейся минимальной температурой цикла двигателя с ЭПФ, при которой полезные свойства активного компонента уже использованы в максимальной мере. С другой стороны дальнейшее охлаждение РЭП ведет к

возрастанию негативного регенеративного воздействия пассивного компонента, на нагрев которого в цикле придется тратить больше тепловой энергии.

В предложенной кластерной модели наблюдаемый на практике процесс реализации ЭПФ, ЭОПФ и ЭС отражает, по существу, реакцию металлических корпусов ЭН на происходящие внутри них традиционные фазовые превращения первого рода и результат взаимодействий элементарных наноприводов в РЭП. Из чего следует, что также как и приписываемые ныне к области ранней нанотехнологии, способы окраски стекол путем изменения количества, добавляемого в них золота, методы получения обладающих уникальными свойствами НТСП можно охарактеризовать, как технологии воздействия на наноразмерные объекты, результатом применения которых является изменение качества продукта обработки. Аналогичным образом к области, широко афишируемой в наши дни нанотехнологии можно отнести и получение любых материалов, обладающих тем или иным уникальным по определению эффектом любого рода, будь то пьезоэффект, фотоэффект или другие эффекты независимо от того, полиморфными, монокристаллическими или наноструктурированными являются их носители. При этом наряду с изготовлением фуллеренов, нанотрубок, графенов и новых вирусов становится вполне приемлемым рассмотрение способов получения и повышения качества РЭП, пьезо- или фотоэлементов, как начальных этапов создания наиболее эффективных наноустройств.

В основе ЭПФ, ЭОПФ и ЭС лежат процессы реализации в РЭП фазовых превращений первого рода, в связи с чем, целесообразно осуществлять поиск новых направлений совершенствования МУ среди наиболее эффективных приемов повышения эффективности традиционных тепловых машин. Продуктом подобных сопоставлений становится выявление достоинств МУ перед ныне востребованными конкурентами. Примером может служить мартенситный холодильник или тепловой насос с изотермическим регенеративным циклом, который в отличие от газового аналога – холодильника Стирлинга не нуждается в преобразовании кинетической энергии газа в поступательное движение поршня и не подвержен утечкам газообразного рабочего тела. По сравнению с фреоновыми аналогами мартенситный холодильник (тепловой насос) не нуждается в компрессорах и трубчатых теплообменниках. При изготовлении РЭП из проволоки диаметром около 1мм продолжительность реализации одного цикла мартенситного холодильника (теплого насоса) составляет несколько секунд, что в десятки раз меньше, чем у его фреоновых аналогов. В сочетании с неприхотливостью обслуживания и отсутствием потерь химически инертного рабочего тела, простота реализации в предлагаемых мартенситных холодильниках и тепловых насосах энергетически наиболее эффективного цикла и возможность работы от альтернативных источников энергии обеспечивают им преимущества над

традиционными аналогами, главным образом при длительной эксплуатации в экстремальных условиях.

## **Выводы**

Ускорению темпов внедрения высокоэффективной мартенситной техники способствует использование результатов анализа предлагаемой в работе кластерной модели реализации ЭПФ, ЭОПФ и ЭС в НТСП, суть которой сводится к следующему:

1) качественные изменения, выражающиеся в приобретении НТСП ЭПФ, ЭОПФ и ЭС следует рассматривать, как результат оказанного на никель и титан нанотехнологического воздействия;

2) продуктами указанного нанотехнологического воздействия являются заполняющие металл или сплав ЭН, каждый из которых состоит из металлического корпуса (пассивный компонент) и неотличимого от него по массе идеального рабочего тела тепловой машины, испытывающего в цикле фазовые превращения первого рода (активный компонент);

3) отличие наблюдаемых на практике свойств реального рабочего тела мартенситной машины от свойств идеального рабочего тела ЭН – его активного компонента, является следствием силового воздействия со стороны пассивного компонента этого ЭН и взаимосвязанных с ним других ЭН;

4) ЭПФ и ЭС в реальных РЭП являются частичным отражением протекания ЭОПФ во взаимодействующих ЭН;

5) в процессе  $A \leftrightarrow M$  превращений происходит трансформация ЭН, изменения их объема крайне незначительны, поскольку обусловлены только температурным расширением их металлических корпусов в узком температурном интервале;

6) изменение формы ЭН происходит под действием внутренних напряжений или оказанного на него внешнего силового воздействия, при этом кластер формируется из тех ячеек В2, на объединение которых расходуется минимальная энергия;

7) процессу трансформации ЭН предшествует формирование или расформирование кластеров из элементарных ячеек, при этом объем нанопривода соответствует объему наиболее крупной элементарной ячейки, участвующей в  $A \leftrightarrow M$  превращении;

8) при реализации  $A \leftrightarrow M$  превращение по схемам  $B2 \leftrightarrow B19^I$  и  $B2 \leftrightarrow R \leftrightarrow B19^I$  теоретический предел величин рабочего хода ЭН в направлениях X, Y, Z адекватен изменению параметров кластера и составляет соответственно 4%, 37%, 23%;

9) возникновение ЭОПФ у реального РЭП является следствием частичного устранения естественных препятствий на пути полной реализации ЭОПФ в составляющих его ЭН;

10) независимо от схемы реализации  $A \leftrightarrow M$  превращений различие величин рабочего хода отдельного ЭН и всего макропривода в виде РЭП является следствием конструктивных особенностей объединения и взаимодействия ЭН в массиве РЭП, при этом чем большее количество аустенитных кластеров в незагруженном РЭП самопроизвольно сориентировано в одном направлении и меньше взаимодействий между ЭН в отдельных кристаллах, тем меньше температурные интервалы и тепловой гистерезис протекающих в нем  $A \leftrightarrow M$  превращений. То есть наиболее совершенными носителями ЭОПФ являются РЭП с как можно меньшим содержанием ЭН, и они используются с максимальной пользой, будучи взвешенными в порошкообразном состоянии в жидкости или геле оптических, электрических, электромагнитных и электронных устройств и приборов с ЭПФ;

11) к области нанотехнологии можно отнести исследования любых материалов, обладающих тем или иным уникальным по определению эффектом, будь то ЭПФ, ЭОПФ, ЭС, пьезоэффект, фотоэффект и т. д., независимо от того, полиморфными, монокристаллическими или наноструктурированными являются их носители.

### **Библиографический список**

1. Халов М.О. Перспективы практического применения интеллектуальных сплавов с памятью формы на основе никелида титана. – М.: Нефть и газ, 2010. – 317 с.
2. Халов М.О. Нанотехнологии в создании нефтегазового оборудования с рабочими элементами из сплавов, обладающих эффектом памяти формы // Нефть, газ и бизнес. Наука и производство. 2011. – № 6. – С. 64–66
3. Халов М.О. Сплавы с памятью и сверхупругостью для нефтегазовой отрасли: Материалы II Международной конференции «Наноявления при разработке месторождений углеводородного сырья: от наноминералогии и нанохимии к нанотехнологиям». – М.: Нефть и газ, 2010. – С. 194–200
4. Сплавы с эффектом памяти формы / Оцука К., Симидзу К., Судзуки Ю. и др.; Пер. с яп. И.И.Дружинина; Под ред. А.М. Глезера. – М.: Металлургия, –1990. – 224с.: ил.

### **Сведения об авторе**

Халов Мурад Османович, заведующий отделом НПО «Солнце»-Ашхабад-32, к.т.н., тел:8-919-72-77-900, e-mail:murad57@dk.ru