

Министерство образования и науки Российской Федерации
Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого
Институт металлургии, машиностроения и транспорта

Работа допущена к защите

Заведующий кафедрой

_____ В.Н. Цеменко

«___» _____ 2018 г.

ВЫПУСКНАЯ КВАЛИФИКАЦИОННАЯ РАБОТА БАКАЛАВРА

**Эффект памяти формы в монокристаллах на основе Cu-Al-Ni при
термоциклировании под нагрузкой**

по направлению 22.03.02 Металлургия

по образовательной программе

22.03.02_14 Сварка, пластическая и термическая обработка металлов

Выполнил

студент гр.43314/1

<подпись>

И.Д. Смольников

Руководитель

Профессор, д.т.н.

<подпись>

Е.Л. Гюлиханданов

Санкт-Петербург

2018

Оглавление

РЕФЕРАТ.....	3
Введение.....	4
1. Литературный обзор.....	6
1.1 Механизмы деформирования сплавов с памятью формы.....	6
1.2 Мартенситное превращение.....	8
1.2.1 Нетермоупругое и термоупругое мартенситное превращение.....	8
1.2.2 Кристаллографические аспекты термоупругого мартенситного превращения в β – сплавах.....	12
1.2.3 Деформация формы при мартенситном превращении.....	15
1.3 Свойства материалов с термоупругим мартенситным превращением.....	21
1.3.1 Мартенситное превращение, вызванное напряжениями. Псевдоупругость и многостадийная псевдоупругость.....	24
1.3.2 Эффект памяти формы, эффект обратимой памяти формы.....	32
1.4 Материалы, обладающие эффектом памяти формы.....	38
1.4.1 Сплавы TiNi.....	39
1.4.2 Сплавы Cu-Al-Ni.....	47
1.5 Применение сплавов, проявляющих ЭПФ и сверхупругость.....	54
2. Материалы и методика исследования.....	56
2.1 Материалы.....	56
2.2 Построение кривых термомеханического гистерезиса.....	59
3. Экспериментальная часть.....	61
3.1 Получение гистерезисов.....	61
3.2 Построение зависимостей параметров мартенситного превращения от величины нагрузки.....	67
3.3 Построение зависимости обратимой деформации от величины нагрузки.....	68
Общие выводы по работе.....	69
Список литературы.....	70

РЕФЕРАТ

На 72 с., 54 рисунков, 3 таблицы.

**ТЕРМОУПРУГОЕ МАРТЕНСИТНОЕ ПРЕВРАЩЕНИЕ, ЭФФЕКТ ПАМЯТИ
ФОРМЫ, СВЕРХУПРУГОСТЬ, ТЕРМОЦИКЛИРОВАНИЕ**

Работа посвящена анализу эффекта памяти формы и сверхупругости по данным различных литературных источников. Даны общие понятия о термоупругом мартенситном превращении и их особенностях в наиболее известных материалах с памятью формы. Изучены факторы, влияющие на проявление эффекта памяти формы. Проведён один из методов исследования эффекта памяти формы – термоциклирование под нагрузкой.

THE ABSTRACT

71 pages, 54 pictures, 3 tables.

**THERMOELASTIC MARTENSITE, SHAPE MEMORY EFFECT,
SUPERELASTICITY, THERMOCYCLING**

The work is devoted to the analysis of the shape memory effect and superelasticity according to various literature sources. General concepts of the thermoelastic martensitic transformation and their features in the most known materials with shape memory are given. Factors influencing the manifestation of the shape memory effect are studied. One of the methods of investigating the shape memory effect is carried out - thermocycling under load.

Введение.

Материалы, способные возвращать значительные неупругие деформации, составляют отдельный класс материалов. Особенности обозреваемых сплавов являются: восстановление неупругой деформации при снятии нагрузки или нагреве, обратимое изменение деформации при термоциклировании. Причиной наблюдаемых эффекта памяти формы и сверхупругости служит термоупругий характер мартенситного превращения в данных сплавах, вызванных изменением температуры или приложением нагрузки. Таким образом, регулируя параметры фазовых превращений в обозреваемых сплавах, предоставляется возможность регулировать функциональные свойства сплавов с памятью формы[1-3].

В данной работе был выполнен литературный обзор на современное состояние вопроса об использовании эффекта памяти формы в сплавах TiNi и алюминиевых бронзах, с описанием термоупругого мартенситного превращения, кристаллографических аспектов фазовых превращений в данных сплавах, а также влияние различных факторов на проявление эффекта памяти формы и сверхупругости.

На данный момент изучены способы регулирования параметром мартенситного превращения путём изменения химического состава сплава и его термомеханической обработки[1]. Также, на мартенситное превращение характерно влияет наличие нагрузки при превращении. Напряжения способствуют протеканию мартенситного превращения, стабилизируя мартенситную фазу. При изменении нагрузки возможны различные сценарии развития прямого и обратного мартенситного превращения, смещение характеристических температур и изменение обратимой деформации в процессе инициации эффекта памяти формы.

В связи со сказанным, целью данной работы является изучение мартенситных превращений в алюминиевых бронзах Cu-13,5Al-4Ni, их особенностях, а также деформационное поведение данных сплавов. Для

изучения эффекта памяти формы в данном сплаве под нагрузкой, были поставлены следующие задачи:

- Выполнение экспериментов на специализированной установке по получению кривых гистерезиса при различных нагрузках в режиме циклирования на образцах из сплава Cu-13,5Al-4Ni, полученных методом Степанова из расплава и имеющим монокристаллическую структуру.
- Построение зависимостей параметров мартенситных превращений от нагрузки.
- Определение закономерностей обратимой деформации в зависимости от нагрузки.

Глава 1. Литературный обзор.

1.1 Механизмы деформирования сплавов с памятью формы.

В металлах и сплавах деформация бывает упругой и пластической. Упругая деформация появляется при нагрузке и реализуется смещением атомов на расстояния меньше межатомных, а при удалении нагрузки полностью возвращается. В отличие от упругой деформации, пластическая деформация остаётся и после удаления нагрузки [1].

Существует несколько механизмов пластической деформации. В большинстве металлов и сплавов, основным механизмом пластической деформации является скольжение дислокаций. При уменьшении размеров зёрен скольжение дислокаций затрудняется, и деформация реализуется зернограницным проскальзыванием[4]. Также существует ещё один вид пластической деформации. Так, например, в сплавах с памятью формы из-за упорядочения движение атомов очень затруднено, поэтому происходит деформация двойникованием. При двойниковании происходит сдвиг целого фронта атомов на долю от периода решётки и в результате часть кристалла становится симметрично – зеркальной и расположение атомов в зоне сдвига будет различно по сравнению с исходным расположением. Учитывая, что сдвиги происходят по всему объёму кристалла, можно сделать вывод о том, что целая часть кристалла может оказаться в новой ориентации.

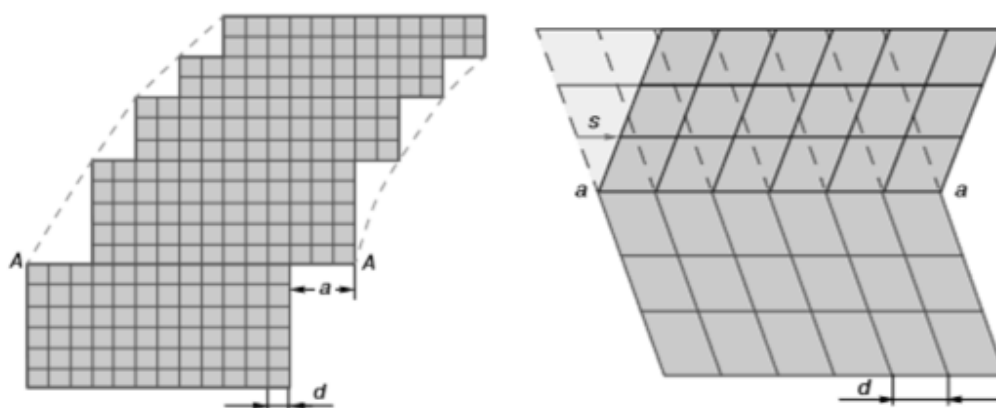


Рис. 1 Схема реализации трансляционного скольжения и деформации двойникованием[3]

На рис. 1 справа представлен данный механизм: сдвиг атомов происходит на вектор s , равный nd , где $n < 1$. Также на рис. 1 отмечена

плоскость $a - a$, которая является плоскостью двойникования. В стеснённых условиях, которые присутствуют во всех материалах (превращение идёт внутри объёма), возникают усилия, направленные на возвращение двойникованной области в исходное состояние.

В сплавах с памятью формы мартенсит деформируется за счёт двойникования[1]. Деформация, которую материал может накопить двойникованием, ограничена, а в случае других механизмов может накапливаться до разрушения. На рис. 2 приведена кривая деформации никелида титана при $T < M_k$ (деформация в мартенситной фазе).

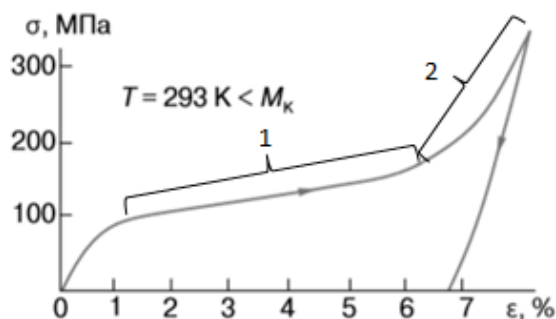


Рис. 2. Кривая растяжения сплава TiNi при $T < M_k$, 1 – переориентация мартенсита, 2 – скольжение

При деформировании в высокотемпературной фазе сплавов с памятью формы основным механизмом деформирования будет скольжение дислокаций. В п. 1.2 будет отмечено, что приложение напряжений резко повышает температуры M_n и A_k , поэтому M_n может достичь температуры деформирования и в аустените начнётся рост кристаллов мартенсита, при этом сдвиг будет сонаправлен с прилагаемым напряжением. При этом будет накапливаться деформация, обусловленная самим превращением. При достижении температуры деформирования, равной M_k , прямое мартенситное превращение завершится, и далее деформирование будет происходить в мартенситной фазе. При снятии напряжений полученный мартенсит может оказаться термодинамически нестабильным и произойдёт полный возврат за счёт обратного мартенситного превращения, либо полученный мартенсит будет термодинамически стабильным и произойдёт частичный возврат деформации. Полный возврат будет возможен при нагреве через температуры A_n и A_k .

1.2 Мартенситное превращение.

1.2.1 Нетермоупругое и термоупругое превращение.

Мартенситное превращение (далее МП) – превращение одной кристаллической фазы в другую путём деформации сдвига на основе кооперативного движения атомов на расстояния, меньше межатомных, и характеризующееся макроскопической деформацией формы [3]. В процессе превращения между высокотемпературной и низкотемпературной фазами образуется плоская граница из 24 возможных вариантов, именуемая плоскостью габитуса (плоскость сдвига при превращении). Стоит отметить, что высокотемпературную фазу принято называть аустенитом, а низкотемпературную – мартенситом [1]. Переход из аустенита в мартенсит является прямым мартенситным превращением, а переход из мартенсита в аустенит – обратным мартенситным превращением. Также необходимо учесть, что в дополнение к деформации сдвига происходит деформация с инвариантной плоскостью: скольжением или двойникованием, при которой сохраняется строгое кристаллографическое соответствие между решётками аустенита и мартенсита. Таким образом, если исходная фаза имеет упорядоченную решётку, то упорядоченная решётка наследуется и в случае мартенситного превращения[3].

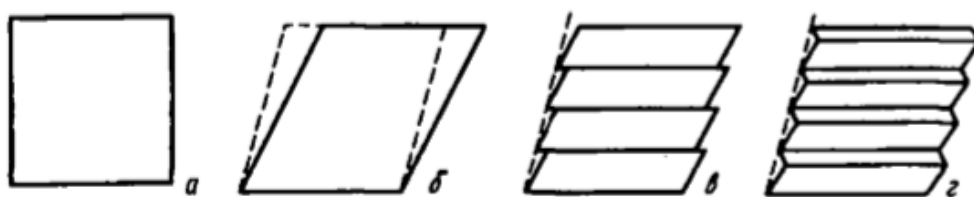


Рис. 3. Деформация решётки и дополнительная деформация скольжением или двойникованием(а-исходная фаза; б-деформация исключительно сдвигом, штрихом указано реальное изменение формы; в-деформация скольжением; г-деформация двойникованием)[3]

Для превращения исходной фазы в мартенситную необходимо, чтобы свободная энергия Гиббса мартенситной фазы была ниже исходной. Также процесс превращения сопровождается избыточной свободной энергией нехимической природы, например энергия поверхности раздела и энергия деформации превращения. Если разность энергий Гиббса фаз не превышает

указанной нехимической свободной энергии, превращение идти не будет. Поэтому, для осуществления процесса необходимо переохлаждение ниже температуры T_0 (температура термодинамического равновесия) до M_H , которая является температурой начала мартенситного превращения. Полная энергия при превращении описывается уравнением:

$$\Delta G = \pi r^2 t \Delta g_c + 2\pi r^2 \sigma + \pi r t^2 (A + B),$$

где $\pi r^2 t$ – приближённый объём кристалла мартенсита, Δg_c – изменение химической свободной энергии, член σ – выражает межфазную поверхностную энергию на единицу площади, A – энергия упругой деформации на единицу объёма, B – энергия пластической деформации на единицу объёма [3].

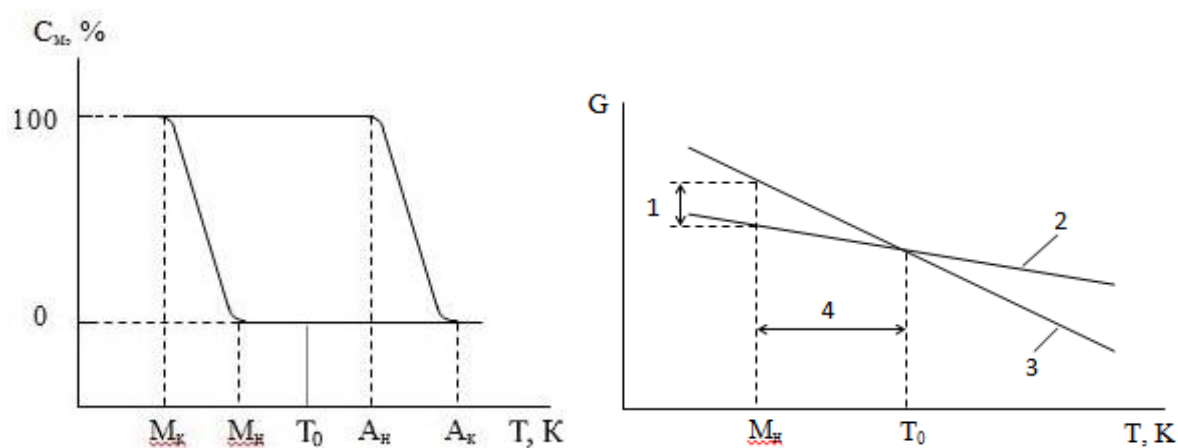


Рис. 4 Схема температурного гистерезиса при мартенситном превращении[1] и зависимость свободной энергии Гиббса от температуры для мартенсита – 2 и аустенита – 3, 1 – разница свободных энергий Гиббса, при которой начинается превращение, 4 – степень переохлаждения [3]

Для обратного мартенситного превращения сплав необходимо нагреть до температуры A_H , которая расположена выше T_0 . Из вышесказанного можно сделать вывод, что прямое и обратное превращение происходит при разных температурах, поэтому существует температурный гистерезис (рис.4).

Ширина гистерезиса кривых может быть различной для разных материалов и зависит от химического состава, напряжений и деформации и др. При анализе данных диаграмм, на шкале температур отмечают также температуры M_d , A_d и T_0 . M_d – температура, ниже которой мартенсит может возникнуть не только при охлаждении, но и вследствие наличия

механического напряжения, A_d – температура, выше которой аустенит может образоваться не только за счёт нагрева, но и при наличии нагрузки. Так, вводимая медь в сплав TiNi в качестве замены Ni в определённых концентрациях резко увеличивает ширину гистерезиса, а Fe, Co и Ge почти не влияют на него[3]. В случае напряжений и деформаций на основе многочисленных опытов с разными сплавами была выявлена общая закономерность: при увеличении напряжений и деформации наблюдается резкое повышение M_n и A_k при довольно малом смещении M_k и A_n [1]. То есть наблюдается изменение наклона линии $M_n - M_k$ и A_n и A_k при практически неизменном гистерезисе.

В большинстве сплавов количество образовавшейся фазы растёт только при понижении температуры ниже M_n (атермическое превращение), при этом увеличение количества фазы происходит не за счёт роста первичных кристаллов, а путём образования новых кристаллов мартенсита в аустените, они образуются и растут с большой скоростью, независимо от скорости охлаждения. Также возможно изотермическое превращение при выдержке образцов при $T > M_n$ или $T < M_n$, когда атермическое превращение произошло частично. В данном случае превращение начинается через определённый инкубационный период и проходит по такому типу, что количество продуктов увеличивается с течением времени. Такой механизм превращения называют нетермоупругим[1].

При термоупругом превращении, первоначально образовавшиеся кристаллы мартенсита растут при понижении температуры со скоростью, зависимой от скорости охлаждения. При обратном превращении происходит уменьшение кристаллов мартенсита. Температурный гистерезис сплавов, где наблюдается термоупругий мартенсит, очень мал (5 - 30°C), тогда как в случае нетермоупругого превращения, эта величина может достигать ~200°C [1]. Это обусловлено тем, что свободная нехимическая энергия, требуемая для термоупругого превращения, слишком мала. Полная энергия

превращения при термоупругом механизме превращения выражается уравнением: $\Delta G = \pi r^2 t \Delta g_c + \pi r t^2 A$ [3].

Из уравнения видно, что энергия описывается только термическим и упругим факторами. Данный термоупругий эффект достигается за счёт состояния равновесия данных факторов, которые в сумме достигают минимальной величины. При изменении температуры или приложении нагрузки равновесие нарушается, и кристаллы мартенсита либо растут, либо уменьшаются.

Для возникновения данного термоупругого эффекта необходимо, чтобы изменение структуры было незначительным: изменения объёма слишком малы, степень когерентности аустенитной и мартенситной фаз велика, что наблюдается при упорядоченности и двойниковании. Упорядочение повышает пропорциональность матричной фазы, что снижает вероятность её пластической деформации за счёт движущейся границы с кристаллом растущего мартенсита.

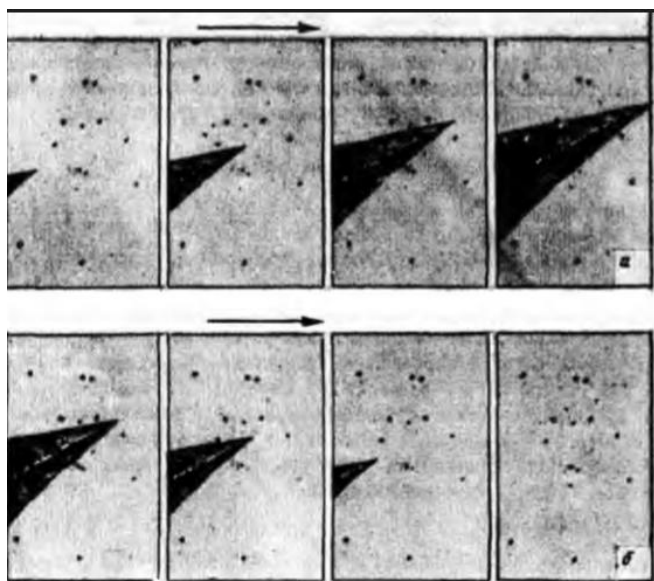


Рис. 5 Рост и уменьшение кристаллов мартенсита в сплавах Cu – Al – Ni[3]. Сверху показан рост мартенситной фазы в исходной, снизу уменьшение кристаллов мартенсита в исходной фазе.

1.2.2 Кристаллографические аспекты термоупругого мартенситного превращения в β -сплавах.

В разд. 1.2.1 было указано, что в сплавах, где наблюдается термоупругое мартенситное превращение, образуется упорядоченная структура. Как правило, исходная фаза имеет ОЦК – решётку. Сплавы, в которых термоупругое мартенситное превращение происходит без упорядочения (например, Fe – Pd, Mn – Cu и др.), обусловлено тем, что исходная фаза имеет ГЦК – решётку. Сплавы, имеющие ОЦК – решётку также называют сплавами с β - фазой[3]. Далее будут рассмотрены кристаллографические особенности высокотемпературной и низкотемпературной фаз в данных сплавах.

В случае упорядочения по типу CsCl, β – фазу обозначают β_2 , а по типу Fe₃Al – β_1 . Мартенситные фазы обозначают соответственно β'_2 и β'_1 . Иногда в зависимости от кристаллографических особенностей мартенситных фаз, их обозначают γ'_2 или α'_2 , γ'_1 или α'_1 . На рис. 8 показана кристаллическая структура β_2 и β_1 исходных фаз.

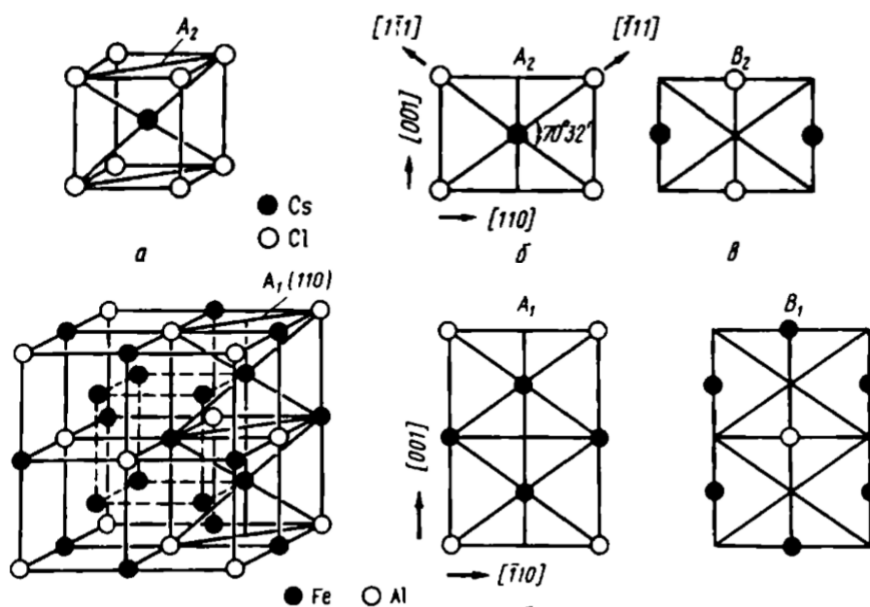


Рис. 6. Кристаллическая структура типа CsCl с упорядоченной решёткой B₂. Показана структура с взаимным наложением плоскостей (110) A₂ и B₂. Кристаллическая структура типа Fe₃Al с упорядоченной решёткой DO₃. Показана слоистая структура с чередованием плоскостей A₁ и B₁ [3]

Мартенситное превращение в данных сплавах можно рассматривать как структурное превращение, сопровождающееся деформацией самой

плоскости $\{110\}$ и сдвигом в направлении $\langle \bar{1}10 \rangle$. В отдельных случаях происходит перетасовка, то есть перемещение отдельных плоскостей в направлении, обратном сдвигу. Таким образом, образующийся мартенсит имеет структуру с упорядоченным в разной последовательности чередованием плоскостей с наиболее плотной упаковкой атомов: 3 типа для B2 и 6 типов для DO_3 .

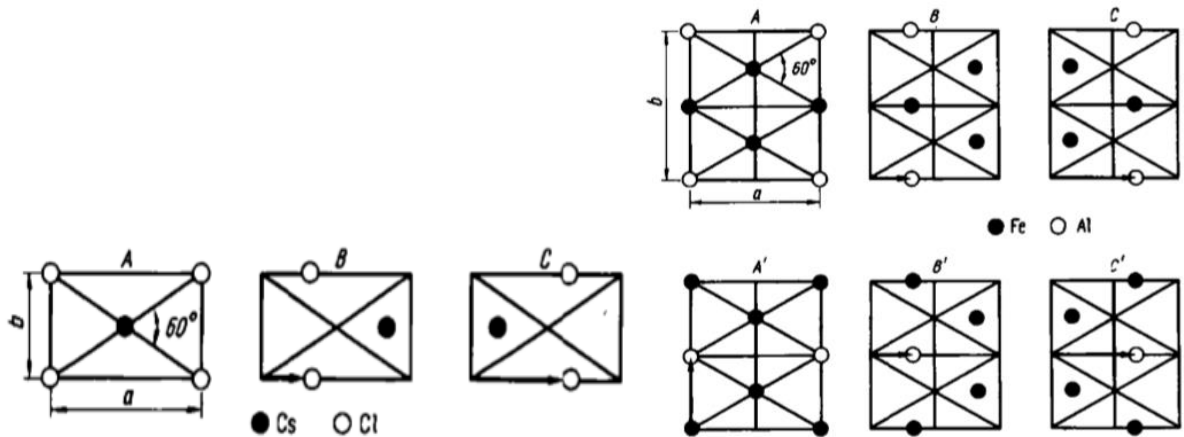


Рис. 7 Три типа чередующихся плотноупакованных плоскостей в мартенсите, образующемся из β_2 – фазы. Шесть типов чередующихся плотноупакованных плоскостей в мартенсите, образующемся из β_1 [3]

На рис. 7 также показан вектор смещения каждого слоя относительно слоя А. Данные структуры с периодической укладкой обозначаются по Жданову $(1\bar{1})$ и $(\bar{1})_3$, а также по Рамсделлу 2Н и 3R. Символы Н и R обозначают симметрию плоскости укладки в вертикальном направлении: гексагональную и ромбоэдрическую соответственно. Мартенсит со структурой $3R(\alpha'_2)$ и $9R(\beta'_2)$, состоящий из трёх плотноупакованных плоскостей А, В и С, образуется в β – сплавах с

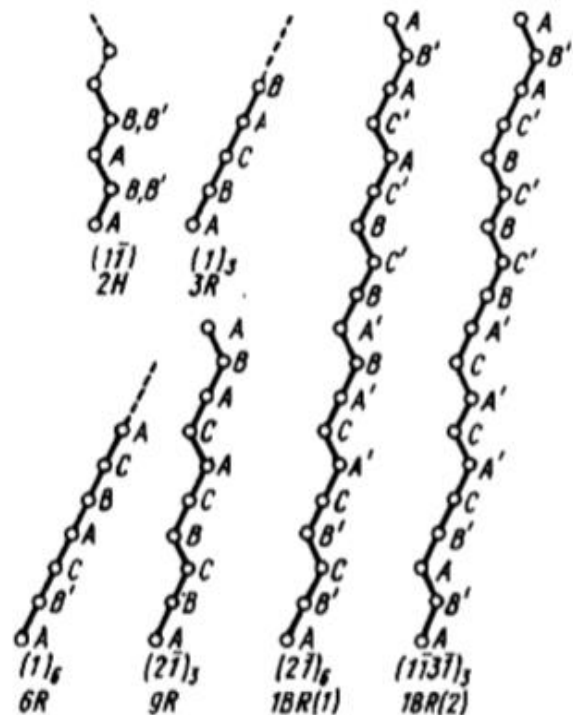


Рис. 8 Периодические структуры с разной укладкой слоёв. Плоскости слоёв, обозначенные штриховой линией, соответствуют упорядоченной решётке по типу DO_3

упорядоченной исходной фазой по типу B2, тогда как для β – сплавов с упорядоченной исходной фазой по типу DO₃ свойственен мартенсит со структурой 6R(α'_1) и 18R(β'_1). Мартенсит со структурой 2H(γ'_2 и γ'_1) обнаруживается во всех сплавах. Укладка указана на рис. 8.

Атомы в плотноупакованных слоях расположены в виде шестиугольников, причём первый и второй слой смещены относительно базиса на $1/3$ и $2/3$ межатомного расстояния по направлению $[\bar{1}10]$ относительно исходной фазы, т.е. по направлению $[100]$ мартенситной фазы. Таким образом, расстояние между слоями (9 слоёв в 9R, 18 слоёв в 18R и т.д.), можно принять за длину элементарной ячейки по оси c , расположенной перпендикулярно базисной плоскости, поэтому длиннопериодическую можно рассматривать как ромбоэдрическую решётку. Также стоит отметить, что атомы, образующие упорядоченную структуру, имеют различие в радиусах, поэтому плотноупакованные плоскости будут смещаться относительно положения строго плотноупакованных структур. В результате, ось c не является строго перпендикулярной относительно плоскости базиса, и решётка сплава становится моноклинной с небольшим наклоном осей. На рис. 9 показан моноклинный мартенсит M9R, образующийся в сплавах Cu – Zn из упорядоченной B2 исходной фазы.

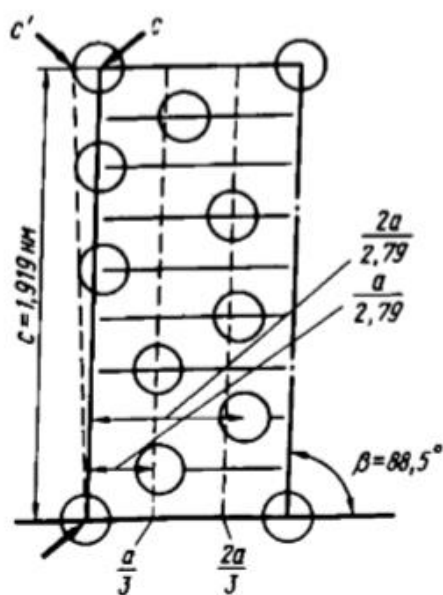


Рис. 9 Кристаллическая структура мартенсита M9R в сплавах Cu – Zn [3]

1.2.3 Деформация формы при мартенситном превращении.

В п. 1.1 было указано, что в случае двойникования силы возврата возникают при упругом взаимодействии двойника с окружающей матрицей, то есть имеют чисто механическое происхождение, поэтому двойник можно рассматривать как элементарный носитель деформации, способный к обратимости.

Обратимость деформации характерна и для мартенситного превращения (МП): прямое МП – деформация, а обратное МП – её возврат. При развитии МП в объёме неизбежно возникают силы возврата той же природы, что и при двойниковании. Но в отличие от механического двойникования, в процессе МП дополнительно происходит изменение химической энергии системы. Таким образом, в МП в качестве сил возврата выступают не только ориентированные микронапряжения, но и термодинамические силы, пропорциональные разности термодинамических потенциалов аустенитной и мартенситной фаз. Механическая компонента напряжения всегда будет направлена в сторону возврата деформации, тогда как химическая компонента может быть направлена как в ту же, так и в противоположную сторону в зависимости от температуры, направления её изменения и величины механических напряжений. Важно заметить, что химические часто превалируют над механическими силами, поэтому микронапряжения и напряжения, вызванные внешней нагрузкой, играют лишь малую роль в развитии превращения[1].

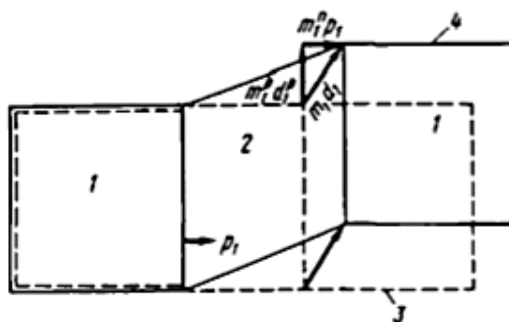


Рис. 10 Деформация формы при образовании кристалла мартенсита. 1 – аустенит, 2 – мартенсит, 3, 4 – форма кристалла до и после превращения[3].

Как известно, мартенситное превращение сопровождается деформацией формы постоянной величины и деформацией сдвига вдоль одной из 24 плоскостей габитуса. Деформация сдвига также имеет компоненту, перпендикулярную по направлению к плоскости габитуса, поэтому эту деформацию можно считать псевдосдвиговой. Плоскость габитуса остаётся неизменной на протяжении всего процесса, поэтому деформация формы является деформацией с инвариантной плоскостью. Это было отмечено в п. 1.2.1.

Так как деформация с инвариантной решёткой сопровождается сохранением в исходной и мартенситной фаз плоскостей и направлений деформации, её можно считать однородной. Поэтому, деформацию $\vec{P}_t$ с инвариантной решёткой можно описать линейным преобразованием координат: $\vec{P}_t = \vec{I} + m_1 \vec{d}_1 \vec{p}'_1$, где $\vec{I}$ – единичная матрица 3x3, m_1 – величина деформации, $\vec{d}_1$ – единичный вектор в направлении деформации формы (матрица – столбец), $\vec{p}'_1$ – единичный вектор в направлении, перпендикулярном инвариантной плоскости (матрица – строка).

В общем виде деформация $m_1 \vec{d}_1$ выражается следующим образом: $m_1 \vec{d}_1 = m_1^p \vec{d}_1^p + m_1^n \vec{p}_1$, где величина $m_1^p \vec{d}_1^p$ характеризует компоненту сдвига, а $m_1^n \vec{p}_1$ – компоненту расширения или сжатия, $m_1^n = \frac{V_M - V_A}{V_A}$ – коэффициент изменения объёма при превращении. На рис. 10 приведён пример деформации формы при образовании одного кристалла мартенсита.

Типичным примером деформации решётки является ГЦК → ОЦК превращение в сплавах на основе Fe (деформация Бейна). В двух элементарных ячейках ГЦК – решётки можно выделить ОЦТ – решётку с тетрагональностью $c/a = \sqrt{2}$. Ячейка ОЦТ решётки сжата в направлении z примерно на 20%, а в направлениях x и y растянута приблизительно на 12%. Считается, что превращение решётки аустенита в ОЦТ связано с указанной

однородной деформацией[1]. На рис. 11 представлена схема феноменологической модели деформации с инвариантной решёткой.

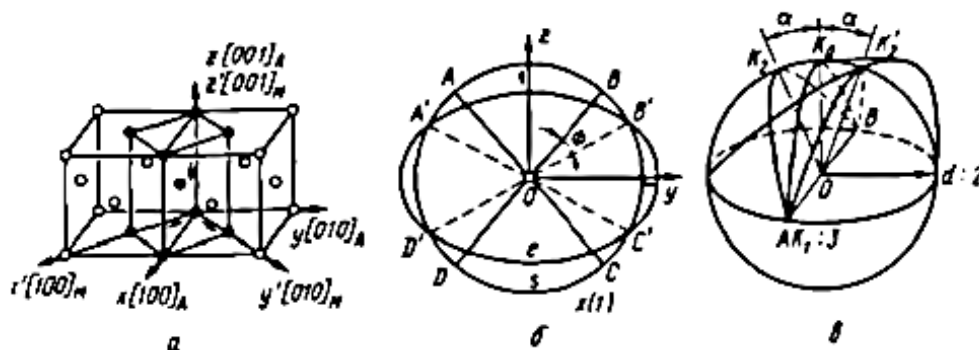


Рис. 11 Схема феноменологической модели деформации с инвариантной решёткой и деформацией Бейна при ГЦК→ОЦК превращении[3] (а-деформация Бейна, б – деформация вращением, в-деформация с инвариантной решёткой)

Сфера единичного радиуса s представляет ГЦК решётку аустенита перед деформацией Бейна, а эллипсоид вращения e – ОЦТ решётку после деформации. Точки пересечения сферы и эллипсоида A', B', C' и D' образуют с центром отрезки OA', OB', OC' и OD' , которые характеризуют положение векторов неизменной длины после деформации, а OA, OB, OC и OD – характеризуют положение тех же векторов до деформации. Данные векторы образуют в трёхмерном пространстве конусы AOB и COD . Длина векторов внутри этих конусов уменьшается вследствие деформации Бейна, а вне конусов – увеличивается. По оси x , направленной перпендикулярно плоскости рисунка, происходит расширение, поэтому плоскости $A'OC'$ и $B'OD'$ также претерпевают деформацию. Таким образом, рассматривая только деформацию Бейна, инвариантных плоскостей не существует (рис.11 а и б).

На рис.11(в) показана схема деформации с инвариантной решёткой. K_2 – плоскость сдвига, d – направление сдвига. В результате деформации с инвариантной решёткой векторы из плоскости AK_2B переходят в плоскость AK'_2B , эти векторы имеют одинаковую длину. Векторы, направленные от линии AOB влево от плоскости AK_2B , уменьшаются, а векторы, направленные вправо, увеличиваются в результате деформации. В результате дополнительной деформации с инвариантной решёткой длина в направлении

оси x сокращается, а деформация вдоль главных осей компенсируется и становится равной 1. Плоскости $A'OC'$ и $B'OD'$ становятся информированными плоскостями.

Наряду с двумя описанными видами деформации возможно третье – деформация жёстким вращением. При такой деформации могут существовать плоскости, не претерпевающие деформации, которые только поворачиваются от исходного положения на угол φ .

Для существования инвариантной плоскости при превращении, не претерпевающей деформации и вращения, должны существовать все три вида деформации, описанные выше. Если обозначить матрицы, выражающие деформацию Бейна, деформацию с инвариантной решёткой и жёсткое вращение $\vec{B}$, $\vec{P}$, $\vec{R}$ соответственно, то должно выполняться выражение:

$$\vec{P}_t = \vec{B}\vec{P}\vec{R}$$

Изменение формы при термоупругом МП в сплавах с ЭПФ характеризуется малым изменением объёма, поэтому указанное изменение можно считать близким к деформации чистым сдвигом. В результате, в окружающей исходной фазе пластическая деформация отсутствует, что и обуславливает данный термоупругий эффект.

Стоит отметить, что при превращении может образовываться большое количество кристаллов мартенсита с различными индексами плоскостей габитуса, при этом вероятности их образования одинаковы в различных областях монокристаллического образца. Поэтому деформации формы, показанной на рис. 10, в действительности не происходит. В случае поликристаллической структуры изменения формы происходит не по схеме на рис. 10 из-за стеснения со стороны соседних зёрен, а также из-за образования мартенсита с разными кристаллографическими ориентировками в пределах одного кристаллита.

Как было указано в п. 1.2.2, в β – сплавах мартенсит с длиннопериодной слоистой структурой образуется в результате деформации плоскости $\{110\}$ исходной фазы и сдвигом $\langle \bar{1}10 \rangle$ вдоль этих плоскостей. На схеме превращения $DO_3 \rightarrow 18R$ (рис. 12), которое происходит сдвигом в направлении $[011]$ вдоль плоскости $(0\bar{1}1)$, указаны укладки плоскостей исходной и мартенситной фаз. На рис.14(а) указана укладка плоскостей $(0\bar{1}1)$, рассматриваемая в направлении $[100]$ исходной фазы, а на рис.12(б) – укладка плоскостей (001) , рассматриваемая в направлении $[010]$ мартенсита типа 18R. Решётки исходной и мартенситной фаз характеризуются ориентационными соотношениями[1]:

$$(0\bar{1}1) DO_3 \rightarrow (001) 18R$$

$$1/2 [011] DO_3 \rightarrow [100] 18R$$

$$[\bar{1}00] DO_3 \rightarrow [010] 18R$$

$$[0\bar{4}5] DO_3 \rightarrow [001] 18R$$

В исходной фазе существуют шесть плоскостей $\{011\}$, в каждой плоскости существуют два направления сдвига $\langle 011 \rangle$ и $\langle 0\bar{1}\bar{1} \rangle$. Таким образом, существует 12 типов кристаллографически эквивалентных соответствий решёток. При расчёте деформации формы для одного типа

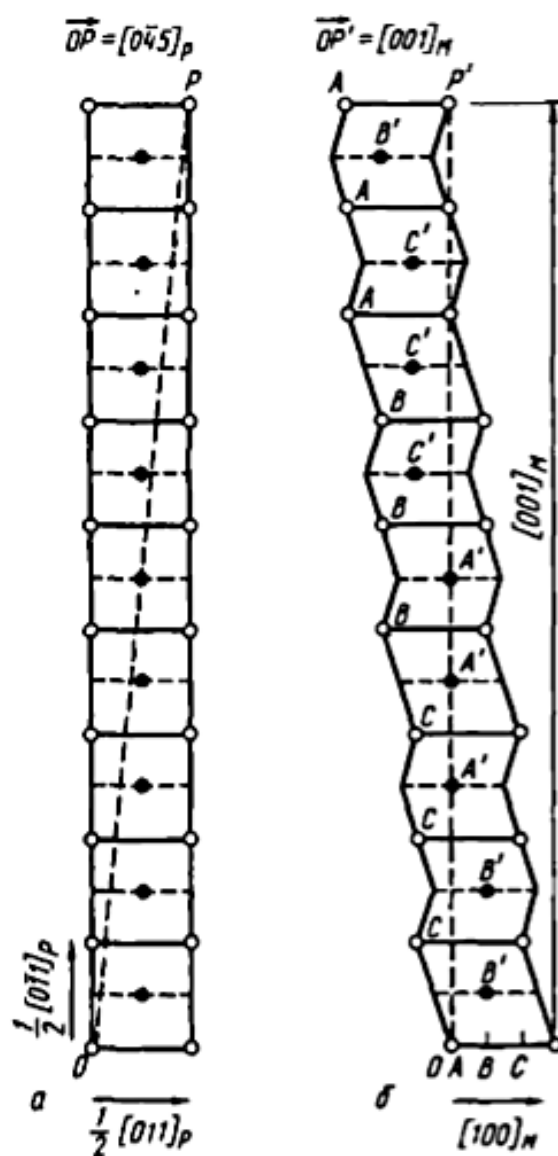


Рис. 12 Соответствие решёток при превращении $DO_3 \rightarrow 18R$ [3]

соответствия получается два решения для $\vec{P}_t$. То есть в исходной фазе образуются кристаллы мартенсита 24 вариантов.

При образовании кристаллов мартенсита разных кристаллографических вариантов по соседству происходит взаимное ослабление деформации при превращении, вследствие чего полной деформации формы (рис. 10) не происходит. Данное явление называется самоаккомодацией. На рис. 13 приведён пример самоаккомодации, в результате которой происходит образование решётки типа алмаза из 4 вариантов мартенсита со структурой 18R.

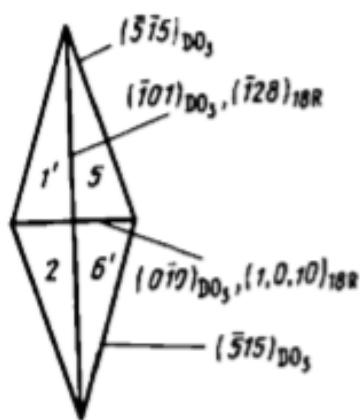


Рис. 13 Образование решётки алмаза вследствие аккомодации

Если образцу сообщить внешнюю нагрузку, кристаллы мартенсита 24 вариантов кристаллографической ориентировки растут совместно. Таким образом, образец накапливает деформацию. При реализации обратного МП происходит образование исходной фазы той же кристаллографической ориентации, что и до реализации прямого МП, происходит возврат полученной деформации. В этом и заключается ЭПФ.

1.3 Свойства материалов с термоупругим мартенситным превращением.

Как было ранее указано, обычные металлы и сплавы могут деформироваться по двум равновозможным механизмам – скольжением и двойникованием. Однако, при МП возможно обратное превращение, что является особенностью, которой нет при деформации скольжением и двойникованием. Таким образом, поведение при деформации сплавов, испытывающих МП, будет отличаться от поведения при деформации обычных металлов и сплавов.

Из выше сказанного можно сделать вывод: нагружая материал при разных температурах, а также оперируя температурой через интервалы прямого и обратного мартенситного превращения в данных сплавах, можно инициировать различные уникальные свойства. Данные свойства приведены в Таблице 1.

Таблица 1. Классификация свойств сплавов с памятью формы

Наименование	Описание
Эффект памяти формы	Способность материала возвращать большие предварительно заданные деформации при инициации обратного МП
Эффект обратимой памяти формы	Способность материала обратимо изменять деформацию при нагреве и охлаждении через интервалы МП
Эффект псевдоупругости	Способность возврата значительных неупругих деформаций при разгрузке
Эффект пластичности превращения	Способность накапливать деформацию при инициации прямого МП под влиянием нагрузки
Эффект генерации реактивных напряжений	Способность генерировать реактивные напряжения в условия стеснённой деформации при нагреве деформированного образца через интервал обратного МП

В данной работе исследуются первые два свойства: эффект памяти формы(далее ЭПФ) и эффект обратимой памяти формы. Эффект памяти формы тесно связан с явлением псевдоупругости. Далее будут рассмотрены данные эффекты.

На рис. 14 показаны кривые напряжение – деформация, полученные при растяжении при различных температурах монокристаллических образцов. Кривые растяжения различаются в зависимости от соотношения между характеристическими температурами сплава, а также от температуры испытаний.

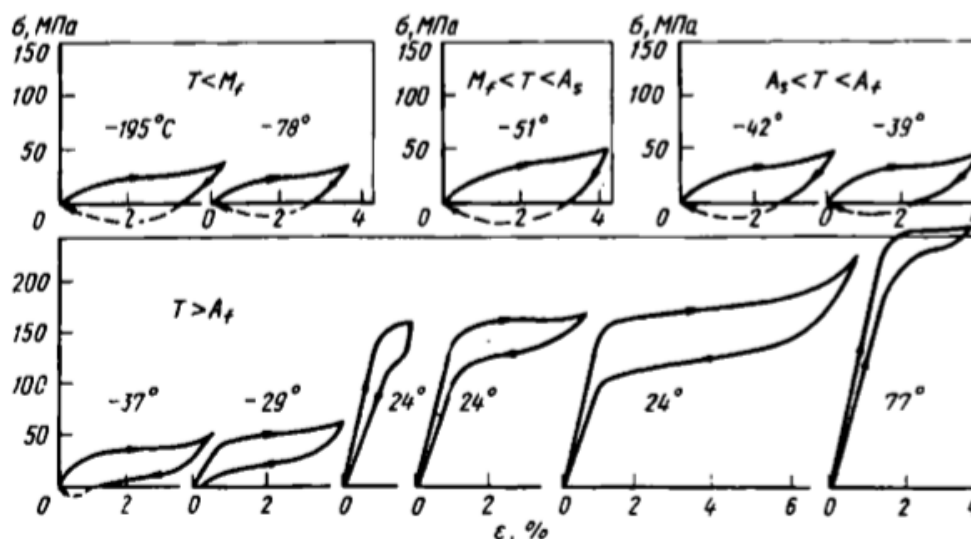


Рис. 14 Кривые растяжения сплава с ЭПФ(Cu – 34,7Zn – 3,0Sn) при разных T[3]

При $T \geq A_f$ после упругой деформации исходной фазы происходит пластическая деформация, а при снятии нагрузки деформация полностью исчезает. Наблюдаемая нелинейная упругость, при которой происходит возврат полученной деформации называется псевдоупругостью превращения.

При $T < A_f$ после снятия нагрузки происходит частичный возврат деформации. Остаточная деформация полностью исчезает при нагреве образца выше A_f . Возврат остаточной деформации, указанной штриховыми линиями на рис. 14, и характеризует ЭПФ.

Восстановление формы, обусловленное ЭПФ, завершается при нагреве выше A_f . Для полного возврата деформации необходима полная кристаллографическая обратимость превращения, а также необходимо, чтобы деформация осуществлялась без скольжения. Первое условие связано с особенностями термоупругого мартенситного превращения, описанного в п.1.2.1. Второе условие связано с тем, что деформация скольжением является необратимым процессом.

МП связано с дефектами упаковки или двойниковыми дефектами. В первом случае разновидности кристаллов мартенсита образуют монодоменные области мартенсита, решётка которого связана с решёткой исходной фазы ориентационным соотношением. В случае двойниковых дефектов каждый кристалл мартенсита с характеристической плоскостью габитуса состоит из двух доменов с взаимно двойниковым соотношением ориентировок. Каждый домен имеет кристаллографически эквивалентное соотношение решётки мартенсита с решёткой исходной фазы[3]. Как и было указано в п. 1.1, основным механизмом деформирования сплавов с ЭПФ при $T < M_f$ является двойникование. Деформация, которая может быть восстановлена в результате ЭПФ, обусловлена взаимодействием между двойниковыми доменами.

Если к образцу, который состоит из нескольких самоаккомодирующихся групп кристаллов мартенсита, приложить напряжения при $T < M_f$, то происходит взаимное превращение двойниковых доменов как в пределах самой группы, так и между. Деформация будет развиваться до тех пор, пока не возникает двойниковый монодомен.

Кристаллографическая ориентировка исходной фазы при нагреве $T \geq A_f$ полностью сохраняется по причине наличия упорядоченной решётки, исходная фаза имеет ориентировку, заданную обратным МП. То есть в сплавах, в которых наблюдается термоупругое МП, ЭПФ наблюдается в полной мере.

Стоит отметить, что пластичность превращения всегда имеет место быть при приложении нагрузки во время протекания превращения. Причиной этому служат многие факторы, в частности: образование ориентированных зародышей новой фазы, возникновение напряжений в микрообъёме за счёт изменения удельного объёма, а также за счёт перестройки дислокационной структуры (движение дефектов упаковки и двойниковых границ, сонаправленное с прилагаемой нагрузкой, самоаккомодация двойников и др.).

1.3.1 Мартенситное превращение, вызванное напряжениями. Псевдоупругость и многостадийная псевдоупругость.

На рис. 14 видно, что кривая напряжение – деформация при $T \geq A_f$ имеет вид замкнутой петли. Данное явление имеет термин – псевдоупругость превращения.

На рис. 15 представлена кривая напряжение – деформация с отмеченными точками, которые соответствуют фотографиям микроструктур, снятых на световом микроскопе. Данные фотографии дают понять, что данное явление связано с МП.

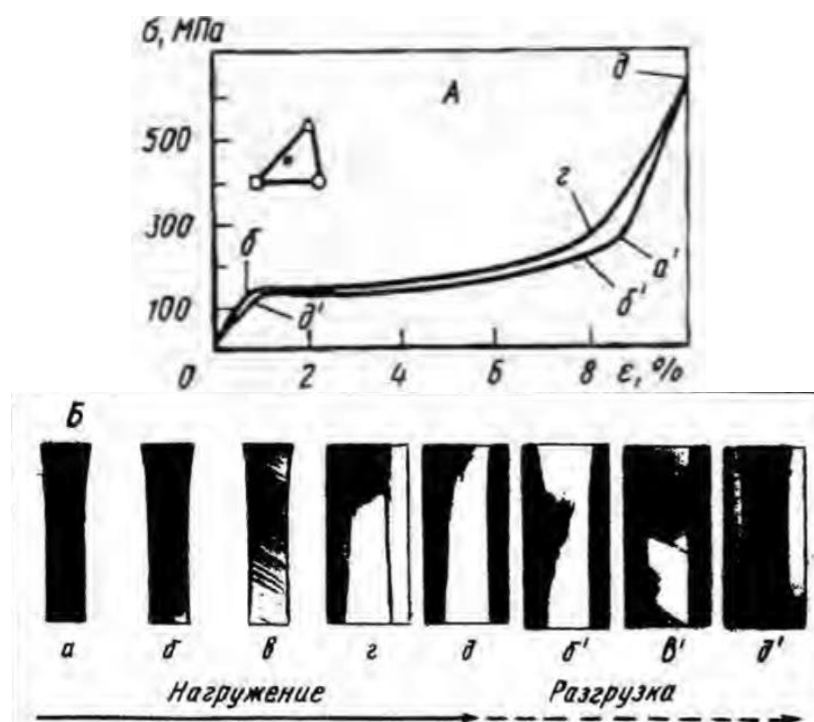


Рис. 15 Явление псевдоупругости при МП в β – сплаве (Cu-14,1Al-4,2Ni)[3]

Деформация до точки б обусловлена упругой деформацией. После точки б начинают появляться пластинчатые образования. С помощью исследования микроструктуры было выявлено, что данные образования - β'_1 - мартенсит типа 18R, которые образуется вследствие приложения нагрузки. То есть в промежутке кривой б – г увеличение деформации вызвано пластическим течением при мартенситном превращении $\beta_1 - \beta'_1$. В точке г образец является по своей сути монодоменом, состоящим из β'_1 - мартенсита. В промежутке г – д происходит упругая деформация β'_1 - фазы. В случае снятия напряжений происходит возврат упругой деформации β'_1 - фазы до

точки a' . Далее происходит возврат деформации за счёт обратного МП, которое заканчивается в точке d' . В итоге деформация полностью исчезает за счёт возврата упругой деформации исходной фазы. Обратное превращение обусловлено тем, что при снятии напряжений мартенситная фаза становится нестабильной, что было отмечено в п. 1.1. Стоит отметить, что плоскость габитуса образовавшегося мартенсита сохраняется.

Как было сказано в предыдущем пункте, ЭПФ реализуется при нагреве деформированных образцов выше $T \geq A_f$, тогда как кривая напряжение – деформация при проявлении псевдоупругости является замкнутой петлёй. То есть, в обоих случаях имеет место обратное МП, а ЭПФ является ничем иным, как термически активированным явлением псевдоупругости[1].

Как было указано, образование одного кристалла мартенсита с характеристической плоскостью габитуса сопровождается постоянной деформацией формы. Следовательно, в случае МП, протекающего под воздействием внешних сил, работа этих сил равна: $\Delta G^s = m_1^p \tau + m_1^n \sigma$, где τ и σ – параллельная и перпендикулярная плоскости габитуса компоненты напряжения. Если работа сил положительна, то внешние силы способствуют превращению, а если отрицательна – наоборот препятствуют. Величина σ считается положительной относительно напряжения растяжения, а относительно напряжения сжатия – отрицательной. Таким образом, второй член в правой части уравнения может изменяться в зависимости от знака напряжения. Первый член уравнения, как правило, положителен. Поэтому, при приложении напряжений, независимо от их знака, избирательно образуются кристаллы мартенсита с характеристической плоскостью габитуса, которые наиболее оптимально расположены для релаксации напряжений.

В случае одноосного растяжения или сжатия, данное уравнение принимает вид: $\Delta G^s = |\sigma_a| \{m_1^p \sin 2\psi \pm m_1^n (1 + \cos 2\psi)\}$,

где σ_a – приложенное напряжение, ψ – угол между осью образца и нормалью к плоскости габитуса. Как показывает практика, $|m_1^n| \ll m_1^p$, угол ψ близок к $\pi/4$. Поэтому, первый член в скобках является преобладающим. Таким образом, ΔG^s является положительной величиной, независимо от знака прикладываемых напряжений. То есть, прикладываемые напряжения будут способствовать превращению и тем самым поднимать температуру M_n .

Стоит отметить, что при мартенситном превращении, вызванным внешними напряжениями, преимущественно образуется мартенситная фаза с определёнными вариациями плоскости габитуса. Как и было указано ранее, образуются те вариации мартенсита, которые оптимально расположены для релаксации напряжений. Например, к монокристаллическому образцу в исходной фазе прикладывают напряжение σ . Сдвиговая компонента τ напряжения σ проходит в плоскости габитуса в направлении $\vec{d}_1^p$, параллельному направлению деформации формы $\vec{d}_1$ и определяется выражением $\tau = \sigma \cos \chi \cos \lambda$,

где χ – угол между осью образца и нормали к плоскости габитуса, λ – угол между осью образца и направлением $\vec{d}_1^p$. Произведение косинусов этих углов называется фактором Шмида, при $\cos \chi = \cos \lambda = \frac{\sqrt{2}}{2}$, данный фактор принимает максимальное значение, равное 0,5. При постепенном приложении нагрузки к образцу, превращение начинается при некотором критическом напряжении τ_c в доменах с плоскостью габитуса, имеющих наибольшее значение данного фактора.

Деформация, выраженная наличием площадок на кривых напряжение – деформация, обусловлена МП, вызванным внешними напряжениями. Из выше сказанного можно сделать вывод, что деформация будет зависеть от ориентировки образца. Данная деформация равна:

$$\varepsilon = \sqrt{(m_1^p \sin \chi)^2 + 2m_1^p \sin \chi \cos \lambda + 1} - 1 + m_1^n (\sin \chi)^2,$$

где χ – угол между осью растяжения и плоскостью габитуса, λ – угол между осью растяжения и направлением $\vec{d}_1^p$. Величина ε выражает удлинение монокристаллического образца в результате образования доменов мартенсита. Как правило, $(m_1^p \sin \chi)^2 \ll 1$, $|m_1^n| \ll m_1^p$, то есть $\varepsilon \cong m_1^p \sin \chi \cos \lambda$. Таким образом, можно считать, что деформация зависит от сдвиговой компоненты по направлению плоскости габитуса и фактором Шмида.

Влияние внешних сил на мартенситное превращение не только смещает температуру превращения, но также в некоторых случаях способствует многостадийной псевдоупругости. При разных температурах испытания, кривые напряжение – деформация могут состоять из нескольких ступеней. Каждая стадия обусловлена мартенситными превращениями.

На рис. 16 приведены кривые напряжение – деформация монокристаллических образцов Cu-14,0Al-4,2Ni при растяжении. Одноосная нагрузка была приложена приблизительно в направлении $\langle 001 \rangle$ исходной фазы.

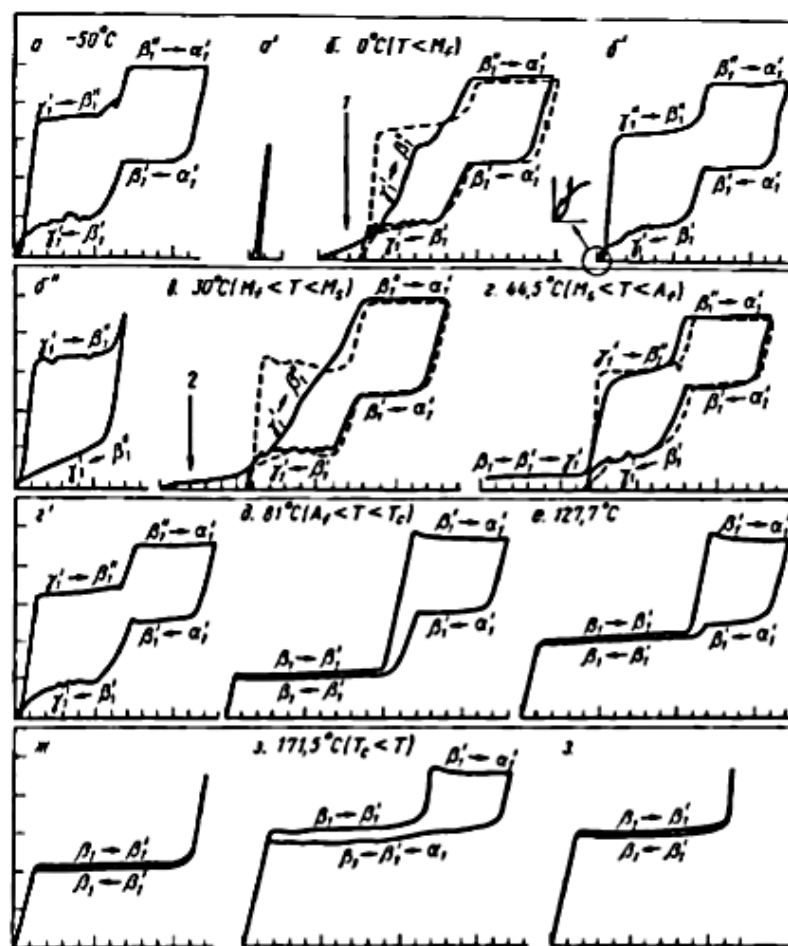


Рис. 16 Кривые напряжение – деформация монокристалла Cu-14,0Al-4,2Ni, иллюстрирующие многостадийную псевдоупругость[1].

Например, на рис. 16(е) показано, что на начальной стадии из исходной фазы образуется β'_1 - мартенсит, в конце превращения $\beta_1 \rightarrow \beta'_1$ становится монокристаллом β'_1 - мартенсита. При дальнейшей нагрузке образец упруго деформируется до следующего превращения $\beta'_1 \rightarrow \alpha'_1$, при котором происходит превращение β'_1 - фазы в α'_1 - фазу. При снятии напряжения происходит обратное превращение из α'_1 в β'_1 , а затем β'_1 в β_1 . При этом происходит полный возврат деформации.

Кристаллическая структура мартенсита, где наблюдается многостадийная псевдоупругость, является длиннопериодной слоистой структурой с идентичной во всех случаях плоскостью базиса. Таким образом, эти структуры отличаются лишь последовательностью укладки слоёв. Различные укладки мартенситных фаз, присутствующих в β – сплавах на основе Cu приведены на рис. 17.

Например, на рис.16(а) приведена кривая напряжение – деформация монокристаллического образца Cu-14,0Al-4,2Ni при $T < M_f$. Изначально, монокристаллический образец состоит из одной из кристаллических структур мартенсита с определённой плоскостью габитуса (см рис.17). При приложении нагрузки двойниковые дефекты внутри γ'_1 - мартенсита исчезают, в результате образуется монодомен γ'_1 - мартенсита. При дальнейшем увеличении нагрузки начинается первая стадия, происходит превращение $\gamma'_1 \rightarrow \beta''_1$, на данный момент образец является монодоменом β''_1 - мартенсита. При дальнейшем развитии упругой деформации β''_1 - фазы появляется вторая стадия, происходит превращение $\beta''_1 \rightarrow \alpha'_1$. Стоит отметить, что плоскости габитуса разных вариаций мартенсита различны, но имеют определённое кристаллографическое отношение по отношению друг к другу. К примеру, плоскость габитуса $\beta''_1 - (\bar{1}, 0, 13)\gamma'_1$, плоскость габитуса $\alpha'_1 - (001)\beta''_1$.

При обратном превращении из $\alpha'_1 \rightarrow \beta'_1$ данный мартенсит имеет плоскость габитуса $(001)\alpha'_1$. При дальнейшей разгрузке происходит превращение $\beta'_1 \rightarrow \gamma'_1$, плоскость габитуса данного мартенсита $(\bar{1}, 0, 29)\beta'_1$. Ориентировка γ'_1 - мартенсита и плоскость габитуса идентичны тем, что были до превращения. Таким образом, происходит полный возврат деформации.

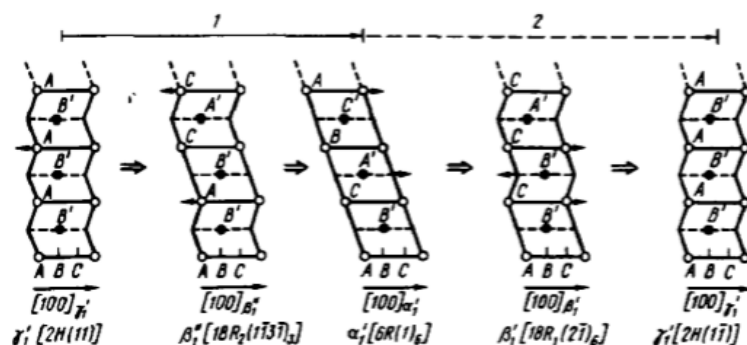


Рис. 17 Схема последовательных превращений при нагрузке – 1 и разгрузке – 2 в монокристалле Cu -14,0Al-4,2Ni[3].

Предполагается, что сохранение кристаллографической ориентировки данных мартенситных фаз, появляющихся в результате напряжения, а также то, что плоскости габитуса, образующиеся при превращении, параллельны плоскости базиса, связано с тем, что мартенситно – мартенситные

превращения происходят за счёт движения частичных дислокаций, имеющих вектор Бюргерса $\pm \frac{1}{3}[100]$ в плоскости базиса. То есть, последовательные преобразования мартенситных фаз осуществляются за счёт зародышеобразования и роста частичных дислокаций. На рис. 17 приведена схема данных последовательных превращений при нагружении и разгрузке соответственно.

То есть, можно выделить два вида псевдоупругости – высокотемпературную и низкотемпературную. Высокотемпературная псевдоупругость возникает путём инициирования обратимого превращения аустенит $\rightleftharpoons$ мартенсит. При низкотемпературной псевдоупругости движущей силой является как химическая (превращение кристаллических решёток мартенсита), так и механическая за счёт двойникования[1].

Кроме температуры, на псевдоупругость влияет состав сплавов, наличие примесей и легирование. Как было указано ранее, изменение химического состава изменяет положение характеристических температур. Также, изменение химического состава влияет на прочностные и пластические свойства, а иногда даже на кристаллографию и вариацию мартенситных превращений, изменяет химические силы возврата. Главным образом это выражено на вариациях ширины температурного гистерезиса, а также на интервалах начала и конца прямого и обратного мартенситных превращений. Стоит отметить, что при $A_n < M_n$, полученный механомартенсит при температуре в этом интервале температур при разгрузке является нестабильным, идёт обратное МП, что и приводит к возврату деформации. Если же обратное МП начинается при температурах выше начала прямого МП, то полученный мартенсит является стабильным, возврата за счёт химических сил не происходит. В последнем случае наблюдаются только механические силы возврата и не являются достаточным для обеспечения высокой степени проявления данного эффекта.

Также, различно проявляется псевдоупругость в поликристаллах и монокристаллах. Как правило, псевдоупругость выражена сильнее в монокристаллах, так как в случае поликристаллической структуры при нагружении присутствуют не только обратимые каналы деформации (двойники, движение дефектов упаковки, фазовые превращения), но и необратимые (деформация по границам зёрен и др.)

Скорость деформирования также влияет на проявление псевдоупругости. Почти всегда, при увеличении скорости деформирования, псевдоупругость выражается сильнее, а при понижении скорости – подавляется. В работе [5] были произведены исследования влияния скорости нагружения монокристаллических образцов сплава Ti-50,6ат.%Ni на проявление псевдоупругости. В ходе экспериментов на разрывной машине были получены кривые деформирования (см. рис.18).

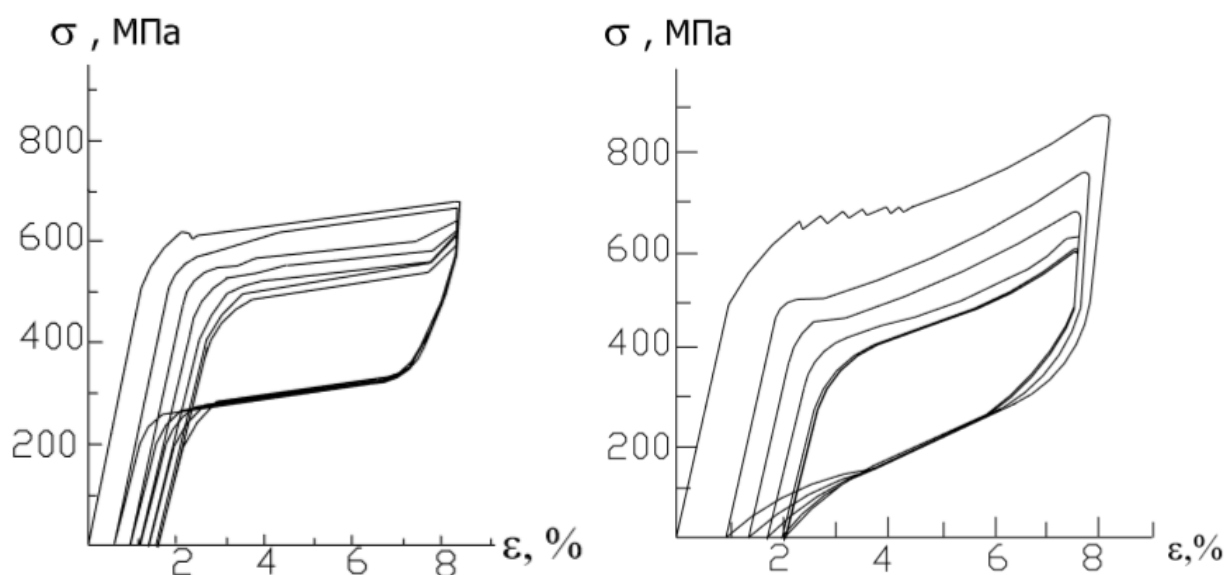


Рис. 18 Диаграммы деформирования сплава Ti-50,6ат.%Ni при $V=1,5$ мм/мин и $V=20$ мм/мин, $T=22^\circ\text{C}$ [5].

При увеличении скорости возрастают деформирующие напряжения, и, как следствие, увеличиваются силы псевдоупругого возврата[5].

Также в работе [5] было отмечено, что циклирование сопровождается снижением фазового предела текучести и сужением петли гистерезиса, что также отчётливо наблюдается на рис. 18 и говорит о том, что с каждым циклом явление псевдоупругости становится более выраженным.

1.3.2 Эффект памяти формы, эффект обратимой памяти формы.

В случае недостатка химических и механических сил для преодоления сил сопротивления решётки, псевдоупругости, описанной в 1.3.1, не происходит, или же происходит частично. Реализация полного возврата деформации происходит по трём возможным путям: медленное преодоление движущими силами сопротивления решётки, уменьшение сил сопротивления решётки для восстановления исходных позиций обратимых носителей деформации, увеличение химических сил возврата. Первый вариант происходит просто с течением времени, второй и третий можно активировать путём нагрева материала. Явление восстановления деформации, инициированное путём нагрева, называется эффектом памяти формы.

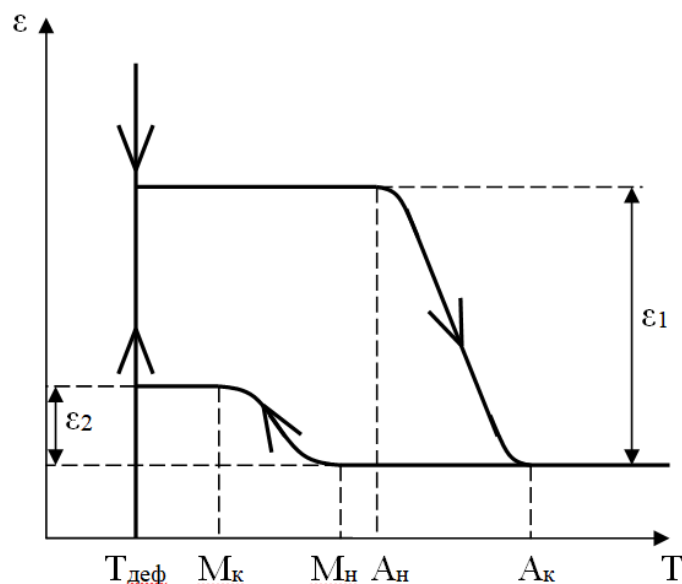


Рис. 19 Схема инициации эффекта памяти формы(ε_1) и эффекта обратимой памяти формы(ε_2)

Как видно на рис. 19, основная доля деформации при нагревании восстанавливается в интервале температур $A_H - A_K$, то есть происходит при обратном МП, однако возможен возврат деформации как до A_H , так и после A_K . Как правило, до A_H возврат происходит из — за раздвоивания мартенсита[1], а также за счёт реакций мартенсит $\rightarrow$ мартенсит, при которых происходит ускоренный возврат деформации. Основная доля деформации, как было указано ранее, восстанавливается за счёт обратного МП, при котором образуется исходная высокотемпературная фаза, имеющая

идентичную кристаллографию, что и до охлаждения с последующей деформацией.

В случае эффекта памяти формы, инициированного после пластичности прямого МП, то есть когда образец охлаждают под напряжением, деформация начинает возвращаться именно в интервале $A_n - A_k$. Стоит отметить, что если при нагреве последовательно происходят обратные мартенситные превращения, то и возврат будет происходить в несколько стадий. В отличие от сообщения активной деформации, данный вид проявления эффекта памяти формы, характеризуется значительными деформациями, и, соответственно, большими возвратами.

В случае пластичности обратного МП, при охлаждении также возможно инициирование эффекта памяти формы. На рис. 19 он обозначен ε_2 . Как правило, данный возврат происходит одностадийно, происходит при прямом или обратном МП. Важным фактом является то, что независимо от способа задания деформации (активно или с помощью пластичности превращения) эффект памяти формы равен по величине в случае нагрева и охлаждения. Как было указано в прошлом абзаце, доля возвращаемой деформации при пластичности выше, чем при активной деформации. Таким образом, для задания определённой величины возврата деформации, необходимо приложить большую активную деформацию относительно пластичности превращения[1]. Причиной обратимой памяти формы служат внутренние напряжения, генерируемые за счёт необратимой пластической деформации. В результате, в течение пластичности превращения происходит накопление деформации. При дальнейшем нагреве происходит возврат накопленной деформации в интервале обратного МП[6].

Логично предположить, что так как эффект памяти формы является термически активированным явлением псевдоупругости, факторы, влияющие на псевдоупругость, аналогично влияют и на эффект памяти формы.

Кроме факторов, описанных в п.1.3.1 на эффект памяти формы также возможно влияние условий задания предварительной деформации и

напряжений. Величина эффекта памяти формы зависит от степени предварительной деформации: при увеличении степени деформации величина эффекта памяти формы возрастает и достигает своего максимума при некотором $\varepsilon_{кр}$. При дальнейшем повышении степени деформации возврат деформации снижается, что связано с активизацией необратимых каналов деформации, например дислокаций[1]. Также в 1.2.1 было указано, что наличие деформации изменяет характеристические температуры, в особенности A_k , изменяются интервалы обратных МП, появляются превращения мартенсит $\rightarrow$ мартенсит. В работе [7] были проведены исследования зависимости характеристических температур обратного МП, а также величины эффекта памяти формы от предварительной деформации. На рис. 20 показана схема изменения возврата деформации относительно количества термоциклов. Отчётливо наблюдается изменение характеристических температур, а именно понижение температуры начала обратного МП, что связано со стабилизацией мартенситной фазы при деформировании[7].

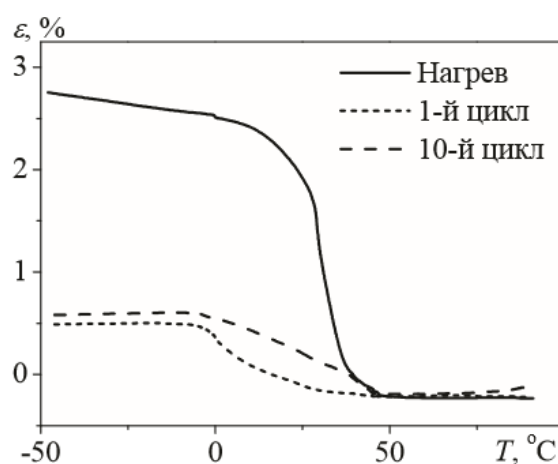


Рис. 20 Изменение деформации при нагревании биметаллического образца «сплав TiNi – сталь», деформированного до деформации $\varepsilon = 5\%$ ($\varepsilon_{ост} = 2,75\%$), и при нагревании в последующих первом и десятом термоциклах[7].

Также в данной работе были получены кривые зависимости величины эффекта памяти формы и коэффициента возврата от остаточной деформации, которые доказывают теоретические предположения о влиянии

предварительной деформации и напряжений на величину эффекта памяти формы.

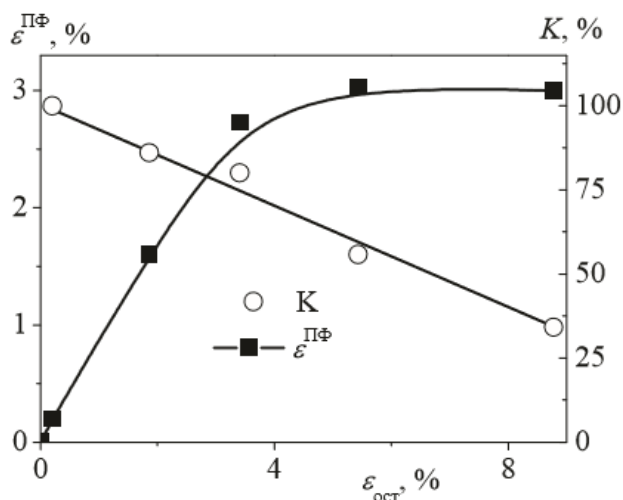


Рис. 21 Зависимость величины эффекта памяти формы и коэффициента возврата от остаточной деформации в биметаллическом композите «сплав TiNi – сталь»[7].

Образец биметаллического композита деформируют до некоторой величины $\varepsilon_{ост}$ (см. рис 21). Изменение формы слоя TiNi при проявлении одинарного эффекта памяти формы генерирует деформацию и напряжения в слое стали. То есть, чем больше предварительная деформация, тем больше возврат деформации в слое TiNi и выше напряжение, создаваемые в образце. Создаваемые напряжения препятствуют возврату деформации и коэффициент возврата падает. При охлаждении напряжения создают эффект пластичности превращения и происходит релаксация напряжений[7].

Также, на эффект памяти формы влияет кристаллическая структура. В случае поликристаллов, на эффект памяти формы влияет размер зерна (увеличение размера зерна повышает термодинамическую устойчивость исходной фазы, что приводит к смещению характеристических температур), а в случае монокристаллических образцов сильно зависит от ориентации образца.

Также, на проявление эффекта памяти формы влияет наличие наклёпа, и, следовательно, термическая обработка. Как правило, наличие наклёпа до определённой величины способствует возврату деформации за счёт увеличения предела текучести, что позволяет материалу деформироваться по обратимым каналам, таким как фазовая и двойниковая пластичность. При

дальнейшем увеличении наклёпа плотность дислокаций сильно увеличивается, происходит сильная разориентировка зёрен, то есть подавляется обратимый канал деформации. Таким образом, наклёп может влиять на температуры фазовых переходов, а также на кинетику превращения. В случае отжига, который целесообразен для высокой степени наклёпа, способствует снятию внутренних напряжений, следовательно, также влияет на кинетику и положение характеристических температур. В работе [8] было изучено влияние термообработки на структуру и свойства нанокристаллических сплавов TiNi.

С помощью кривых ДСК, приведённых в данной работе, можно сделать вывод, что при отжиге образцов, подвергшихся электропластической прокатке, вырожденный эффект памяти формы начинает проявлять себя в большей степени при более длительном термическом воздействии на материал. Также видно воздействие термической обработки на положение характеристических температур. Это объясняется тем, что при термическом воздействии происходит из – за уменьшения разориентации зёрен, изменяется соотношение фаз, испытывающих и не испытывающих МП. На рис. 22 приведены кривые ДСК для разных режимов отжига.

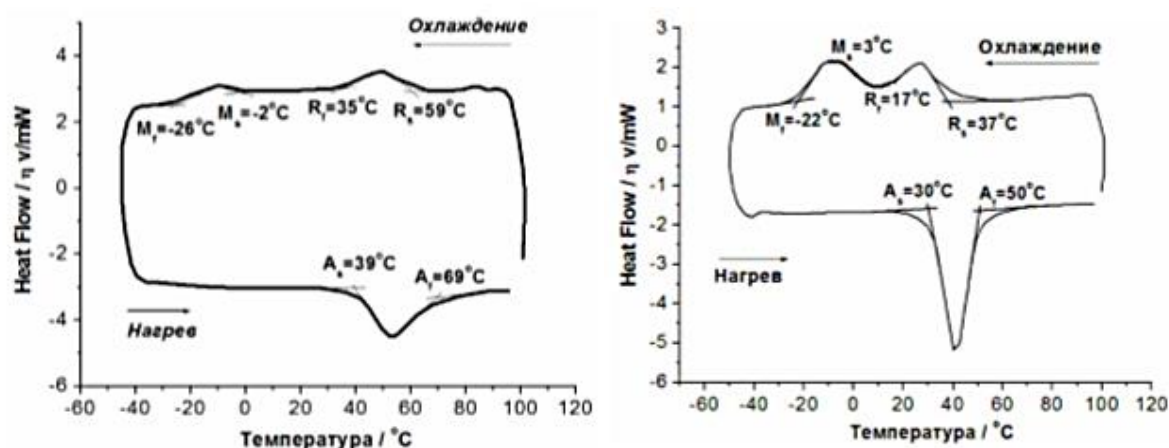


Рис. 22 Кривые ДСК для образца после ЭПП и отжига 420°C в течение 1,5ч[8]

Также в работе [8] с помощью трансмиссионного электронного микроскопа были получены микроструктуры образцов после ЭПП и отжига. Полученные структуры приведены на рис. 23.

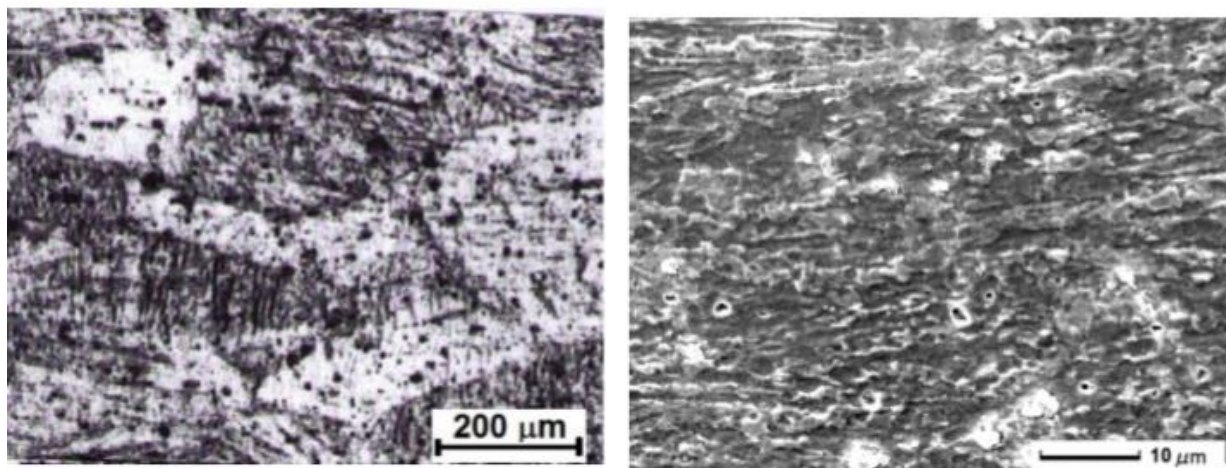


Рис. 23 Микроструктуры наноструктурированного сплава TiNi после ЭПП и последующего отжига[8].

В работе [8] указывается, что деформационные полосы после ЭПП очень широкие (15-70мкм), что говорит о сильной пластической деформации, полученной при прокатке. После отжига размер кристаллитов в поперечном сечении уменьшился до 2-5мкм при сохранении полосчатости, на границах были выявлены оксиды типа $Ti_4Ni_2O_x$, около них выделяются интерметаллические соединения Ti_3Ni_4 и Ti_2Ni , упрочняющие сплав, то есть происходит старение. При последующем отжиге происходит дальнейшая гомогенизация и коалесценция данных интерметаллидных фаз, что приводит к повышению полей упругих напряжений[8]. В результате этого проявляется эффект памяти формы.

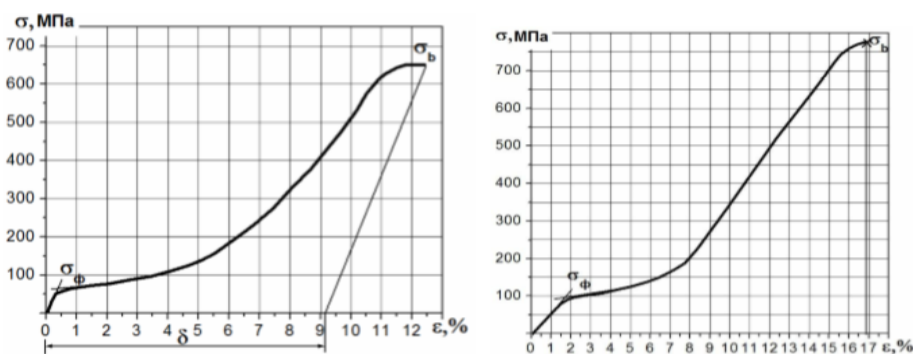


Рис. 24 Кривые напряжение – деформация для образцов после ЭПП и отжига[8]

Таким образом, можно сделать вывод, что проявление псевдоупругости и эффекта памяти формы зависит от многих факторов, которые в сумме могут либо полностью подавлять описанные свойства, либо усиливать их проявление.

1.4 Материалы, обладающие эффектом памяти формы.

В данной работе исследуются материалы, активно используемые для изготовления действующей части актуаторов – активных элементов системы, преобразующих один вид энергии в другую форму, а именно в механическую за счёт линейного перемещения или вращения. На рис. 25 приведена принципиальная схема классификации актуаторов на основе сплавов с эффектом памяти формы. Принцип работы заключается в оперировании температурой через интервалы прямого и обратного МП, и, как следствие, инициация проявления эффекта памяти формы. В результате, происходит линейное перемещение действующей части или её вращения.

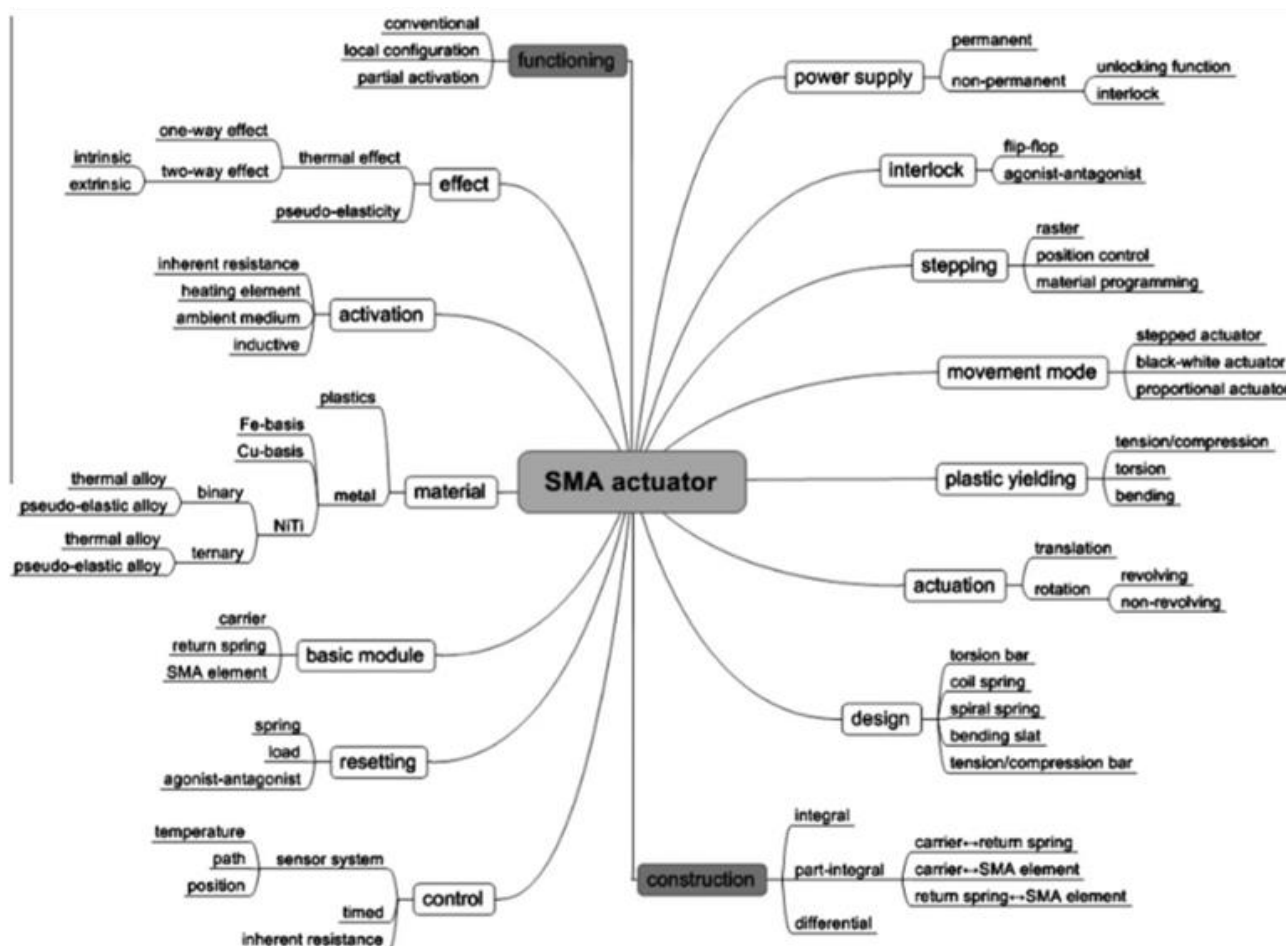


Рис. 25 Принципиальная схема классификации актуаторов на основе сплавов с эффектом памяти формы[9]

1.4.1 Сплавы TiNi.

Сплавы TiNi, проявляющие эффект памяти формы, являются промежуточной фазой переменного состава на основе интерметаллидного соединения примерно эквиатомного состава. Как видно из диаграммы состояния, данная промежуточная фаза является неустойчивой, она существует в интервале температур от 1310°C, являющейся температурой плавления сплава эквиатомного соотношения Ti и Ni, до 630°C, ниже которой существуют только интерметаллидные соединения Ti₂Ni и TiNi₃. Данный распад можно подавить с помощью быстрого охлаждения.

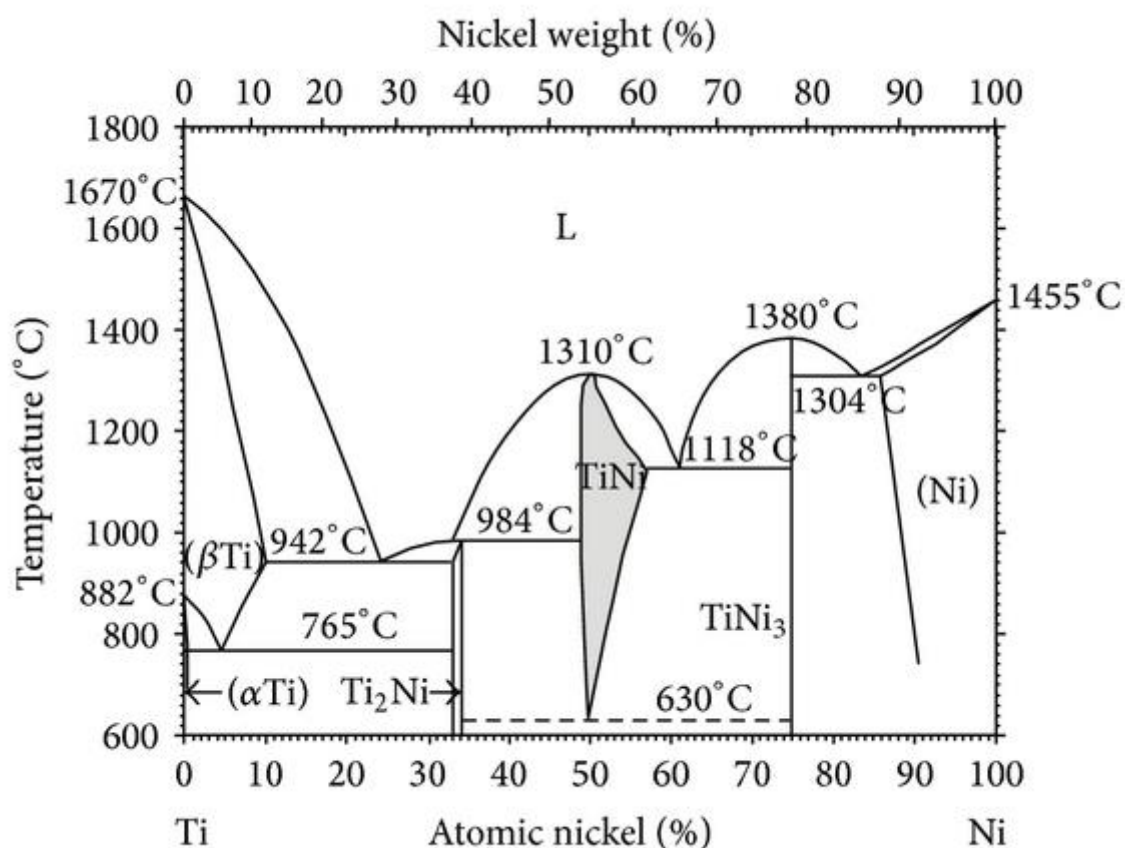


Рис. 26 Диаграмма состояния двойной системы Ti-Ni

Исходная высокотемпературная фаза в сплавах Ti-Ni представляет собой ОЦК-решётку вида CsCl, упорядоченную по типу В2 (см рис. 6). Мартенситная фаза в сплавах Ti-Ni представляет собой моноклинную ячейку. Модель кристаллической структуры мартенситной фазы представлена на рис.27.

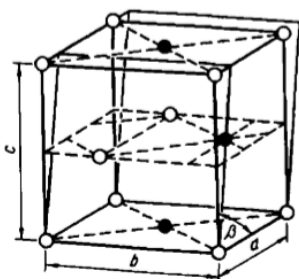


Рис. 27 Модель кристаллической структуры мартенситной фазы в сплавах Ti-Ni[3]. Видны два типа чередующихся плотноупакованных плоскостей в мартенсите, образуемому из промежуточной фазы TiNi. Сама ячейка искажена вследствие превращения и является моноклинной.

Стоит отметить, что превращение идёт как с перетасовкой базисных плоскостей, так и с сопровождением однородным сдвигом, ортогональным (то есть перпендикулярным ко всем линейным системам) к базисным плоскостям.

В сплавах TiNi, повышая количество Ni, или вводя в сплав Co или Fe, можно наблюдать промежуточную мартенситную фазу. Таким образом, легируя и изменяя состав сплава можно зарегистрировать двухступенчатое мартенситное превращение: аустенит $\rightarrow$ промежуточная фаза $\rightarrow$ мартенсит. В работе [10] был проведён анализ термомеханических гистерезисов различных вариаций состава сплава. Было исследовано три образца: эквиатомного состава (Ti-50,0 ат.%Ni), обогащённого никелем (Ti-50,4 ат.%Ni) и обогащённого титаном (Ti-49,5 ат.%Ni). На рис. 28, 29 и 32 приведены термомеханические гистерезисы данных образцов.

На рис. 28 показан термомеханический гистерезис сплава TiNi эквиатомного состава.

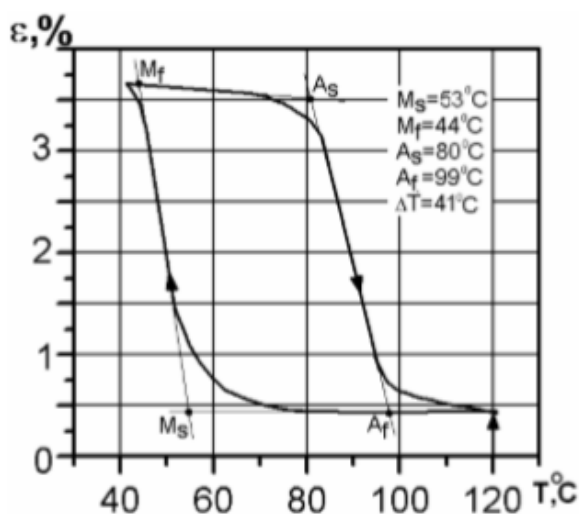


Рис. 28 Термомеханический гистерезис сплава TiNi эквиатомного состава после отжига 500°C[10]

Из рис. 28 понятно, что превращение происходит одностадийно: при охлаждении инициируется пластичность прямого МП и накопление деформации. Далее, при нагреве происходит обратное МП, восстанавливается изначальная кристаллография исходной фазы, происходит восстановление формы. Мартенсит, образующийся при данных условиях, называют В19'. Решётка мартенсита В19' имеет моноклинную решётку (см. рис. 27).

В сплавах TiNi с избыточным содержанием Ni или заменой последнего Co и Fe, как и указывалось ранее, наблюдается двухстадийное превращение с промежуточной фазой. На рис. 29 показан термомеханический гистерезис и дифрактограмма сплава TiNi с избыточным содержанием Ni.

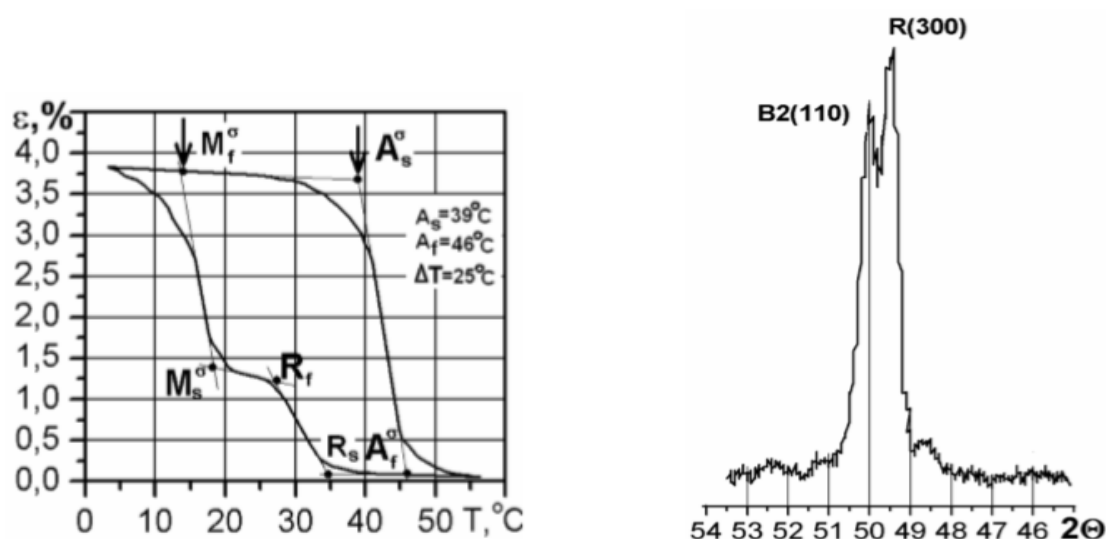


Рис. 29 Термомеханический гистерезис сплава TiNi (Ti-50,4 ат.%Ni) после отжига 500°C и дифрактограмма с наложением пиков исходной B2 и промежуточной R фазой[10]

Промежуточную фазу называют R – фазой. Она имеет ромбоэдрическую решётку и является по своей сути ОЦК-решёткой исходной высокотемпературной фазы B2, подвергнувшейся дисторсии в одном из четырёх возможных направлений [111]. Схема образования R – фазы показана на рис. 30.

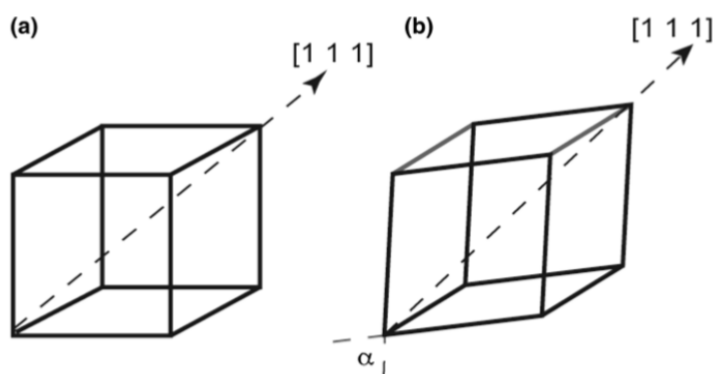


Рис. 30 Схема образования R-фазы из исходной высокотемпературной фазы В2 (а-исходная фаза В2, б-R-фаза, α -угол дисторсии)[11]

Причиной образования промежуточной фазы является более низкий кинетический барьер образования и гомогенный распад при отжиге с последующим выделением интерметаллидных частиц Ti_3Ni_4 , которые когерентны с матрицей. При дальнейшем отжиге происходит коалесценция данных частиц и срыв когерентности, что способствует гетерогенному зарождению R-фазы в процессе прямого МП[10]. На дифрактограмме наблюдается расщепление линии (110) исходной фазы В2, что свидетельствует о наличии R-фазы в данном сплаве[10]. Далее из R-фазы образуется описанный выше мартенсит В19'. В зависимости от симметричности превращения промежуточной фазы, обратное МП может проходить по двум возможным вариантам: последовательное превращение мартенсита в R и В2 фазу, или же сразу в В2 фазу. На рис. 31 приведены эти два возможных сценария.

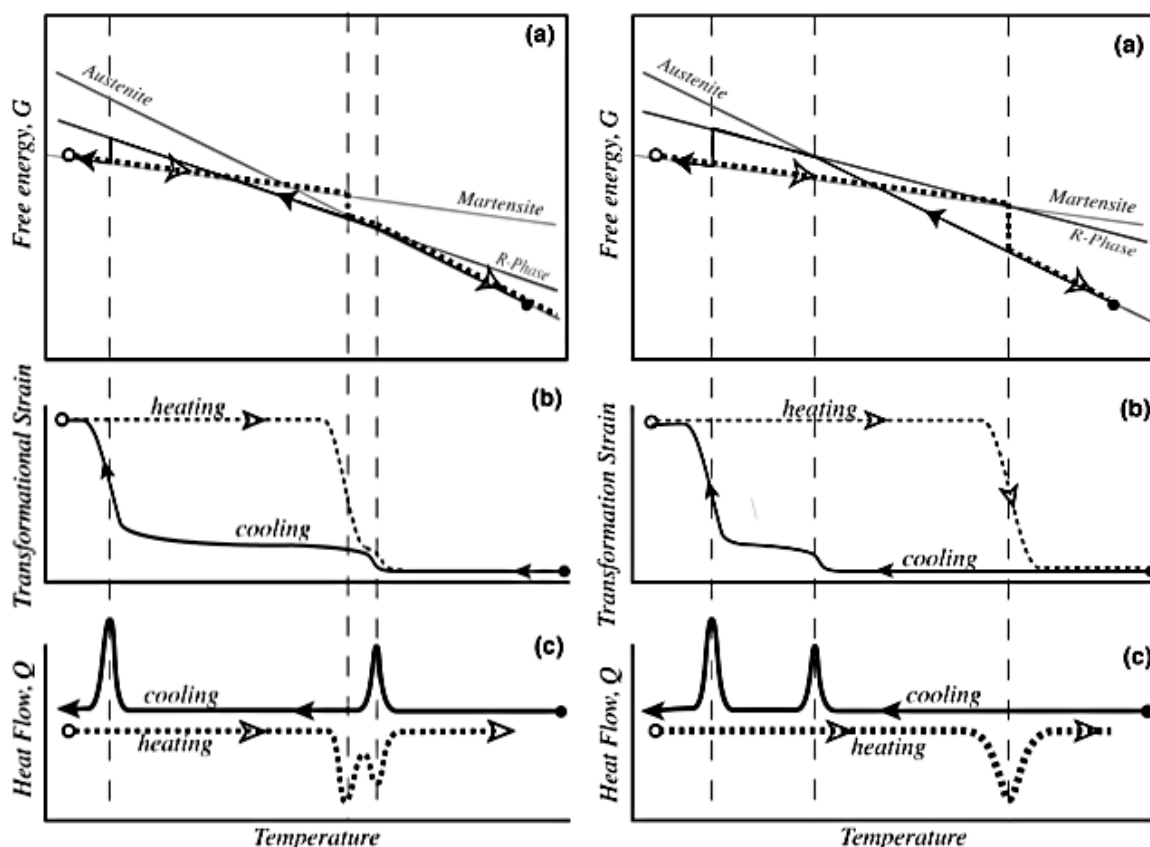


Рис. 31 Симметричная и ассиметричная трансформация R-фазы(а-диаграммы свободных энергий Гиббса исходной, промежуточной и мартенситной фаз, б-термомеханические гистерезисы, с-кривые ДСК)[11]

В сплавах TiNi с избытком Ti термомеханический гистерезис (см. рис. 32) гораздо шире и смещён в области более высоких температур. Также в данных сплавах наблюдаются мелкодисперсные выделения Ti_2Ni , когерентно связанных с исходной фазой B2 и не испытывающих МП, что в свою очередь ухудшает проявление эффекта памяти формы[10].

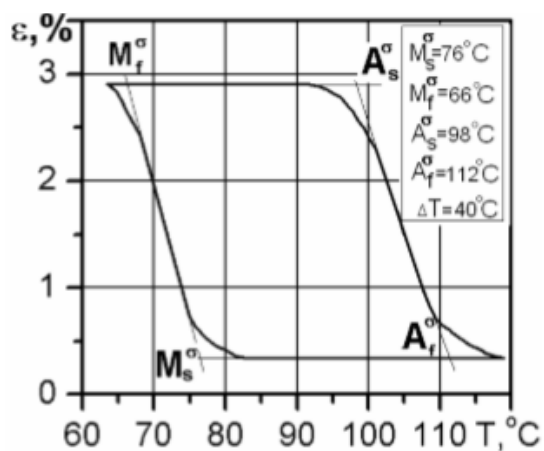


Рис. 32 Термомеханический гистерезис сплава TiNi (Ti-49,5 ат.%Ni) после отжига 500°C[10]

Стоит отметить, что легирование данного сплава медью (Ti-Ni-Cu) имеет ряд преимуществ: стоимость сплава значительно снижается, а

проявление эффекта памяти формы снижается не столь сильно. При легировании данного сплава Cu существенно изменяется последовательность фазовых превращений. Так, например, при 10%Cu происходит последовательное превращение исходной фазы в ромбический и моноклинный мартенсит, а при 15%Cu происходит одностадийное превращение аустенита в ромбический мартенсит[3].

Примеси, равно как и легирующие элементы, влияют на эффект памяти формы в TiNi. К примесям данных сплавов относят такие элементы, как углерод, кислород, и др.

Кислород, находясь в сплаве, связывается с элементами в кислородсодержащие соединения (например, Ti_4Ni_2O). Данные соединения не испытывают МП, и, как следствие, ухудшают проявление памяти формы. Также наличие данных соединений в сплаве сильно ухудшает механические свойства, охрупчивая сплав оксидными фазами, которые обедняют сплав Ti, понижая M_n .

Обычно, выплавку TiNi производят в индукционных печах в графитовых тиглях, поэтому попадание углерода в сплав практически неизбежно. Углерод входит в твёрдый раствор на базе эквиатомного химического соединения и образует с элементами, в особенности с Ti, карбиды(TiC). Как следствие, обеднение твёрдого раствора титаном, в целом понижает M_n . Образование карбидов титана не ухудшает механические свойства данных сплавов.

Из выше сказанного можно сделать вывод, что в зависимости от состава сплава, режимов ТО, содержания легирующих элементов, а также примесей, в данных сплавах могут проявляться различные вариации кристаллографических превращений, изменяются характеристические температуры прямого и обратного МП, усиливается или подавляется проявление возврата деформации и др.

Влияние других различных факторов (термообработка, влияние наклёпа и др.) на свойства сплавов было описано ранее (см. п.1.3.1 и 1.3.2).

Также стоит отметить особенность возможности применения данных сплавов в поликристаллическом состоянии, которые обладают высокой пластичностью и не имеют на протяжении большого числа циклов интеркристаллитного разрушения, что наблюдается в сплавах на Cu-основе.

Ввиду образования определённых типов структур при термомеханической обработке сплавов TiNi наблюдается сильная анизотропия таких свойств, как эффект памяти формы и сверхупругость. Таким образом, понимание ориентационной зависимости механических свойств и свойств, вытекающих из особенностей термоупругого МП, позволяет воссоздавать нужную структуру в поликристаллах для получения нужных свойств. В работе [12] были исследованы различные механизмы пластической деформации в закалённых монокристаллах сплава TiNi с добавлением Fe и Mo. На рис. 33 приведены температурные зависимости предела текучести и напряжения мартенситного превращения.

Кривые имеют три стадии: первая стадия происходит от 77К до температуры начала прямого мартенситного превращения $B2 \rightarrow B19'$, кривая σ_m характеризует температурную зависимость критических напряжений для миграции границ доменов; вторая стадия происходит в интервале температур $M_n - M_d$, напряжения в этой стадии подчиняются закону Клайперона-Клаузиуса (увеличиваются пропорционально температуре); третья стадия связана с пластической деформацией исходной B2 фазы [12].

Из рис. 33 можно сделать вывод, что присутствует анизотропия предела текучести монокристаллов в исходной B2 фазе. Также, предел текучести в «жёстких» направлениях деформирования почти в 3 раза выше предела текучести в «мягких» направлениях деформирования. В «мягких» направлениях деформирования основным механизмом деформирования является дислокационное скольжение, в «жёстких» направлениях основным механизмом деформирования является также дислокационное скольжение, но для активизации движения дислокаций требуется более высокие касательные компоненты напряжения. За счёт наличия в данных сплавах

мартенситного превращения, в исходной В2 фазе возможно двойникование в области температур, близких к началу МП.

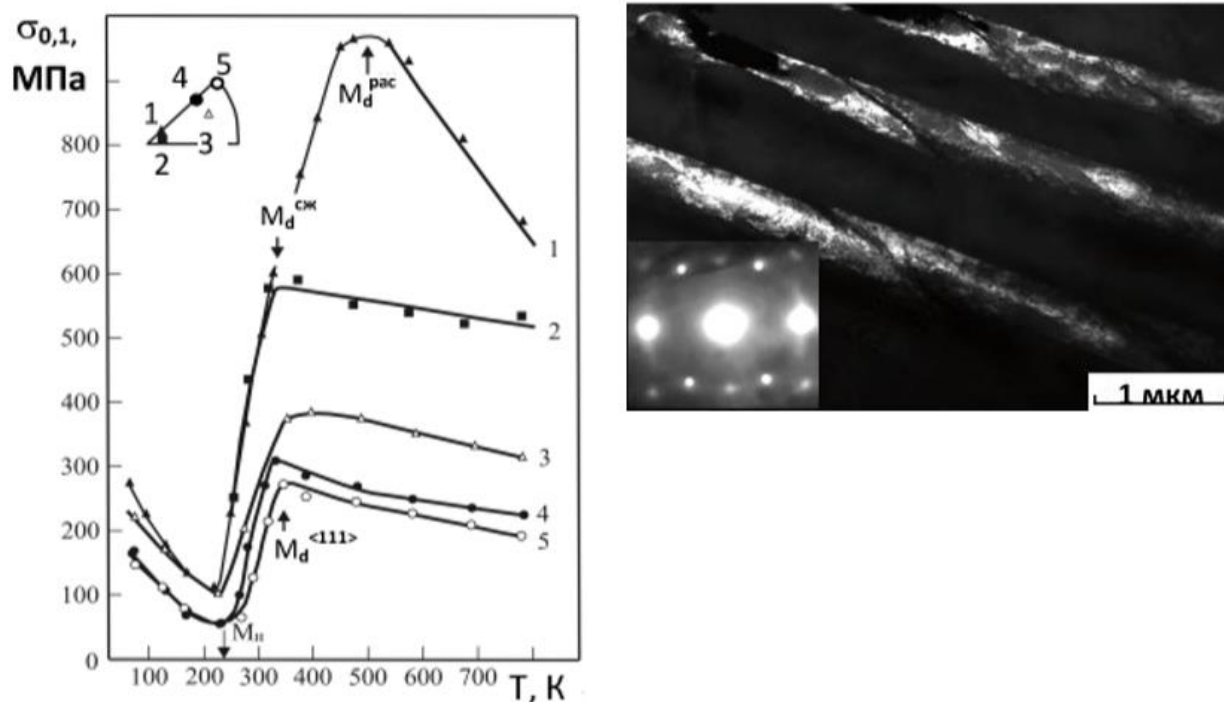


Рис. 33 Температурные зависимости предела текучести и напряжения мартенситного превращения (кривая 2-одноосное сжатие, кривые 1,3,4,5 –одноосное растяжение). Ориентации монокристаллов показаны в стереографическом треугольнике. Справа показаны двойники, образованные в исходной В2-фазе[12]

Таким образом, за счёт большого количества моделей пластического деформирования, сплавы TiNi обладают высокой пластичностью в поликристаллическом состоянии и, как правило, всегда имеет место быть вязкое разрушение.

1.4.2 Сплавы Cu-Al-Ni.

Ввиду сложности и высокой стоимости добычи сырья, изготовления и обработки сплавов TiNi, целесообразно производить поиск альтернатив. Одной из самых распространённых замен нитинолу являются β -сплавы на Cu-основе. Одним из самых распространённых материалов являются сплавы тройной системы Cu-Al-Ni.

Область сплавов, в которых наблюдается эффект памяти формы, находится в области β -фазы (примерно Cu-14%Al-4%Ni). β -фаза является метастабильной фазой и именно в ней протекает мартенситное превращение. Добавление Ni в систему Cu-Al не особо влияет на протекание МП, поэтому далее будет рассматриваться двойная система Cu-Al и разрез системы Cu-Al-Ni при 3%Ni.

Из диаграммы состояния Cu-Al (см. рис. 33) видно, что β -фаза существует в определённом интервале концентраций Al: примерно от 10 до 15% Al. β -фаза является твёрдым раствором стехиометрического состава Cu_3Al . В равновесных условиях при температуре 565°C наблюдается эвтектоидный распад β -фазы на α -фазу(твёрдый раствор замещения Al в Cu с ГЦК-решёткой) и γ -фазу(интерметаллидное соединение с кубической решёткой типа γ -латуни). Данный распад можно подавить быстрым охлаждением, а при достижении M_n инициировать МП. Как видно, при различном содержании Al образуются различные мартенситные фазы: β' -фаза, β'_1 -фаза, $\beta'_1 + \gamma'_1$, и γ'_1 -фаза. При концентрации Al больше 11% при охлаждении исходная β -фаза упорядочивается по типу DO_3 (см. п.1.2.2), приобретает дальний порядок и при начале мартенситного превращения мартенсит также сохраняет упорядоченность матричной фазы. При дальнейшем увеличении содержания Al даже при высоких скоростях охлаждения неизбежно происходит выделение γ_2 -фазы, которая подавляет термоупругое мартенситное превращение в данных сплавах. Никель, добавляемый в данные сплавы, в свою очередь подавляет диффузию меди и

алюминия и является β -стабилизатором. Как видно из рис. 34, происходит расширение β -области, смещение области в сторону более высокого содержания Al, происходит смещение эвтектидной точки.

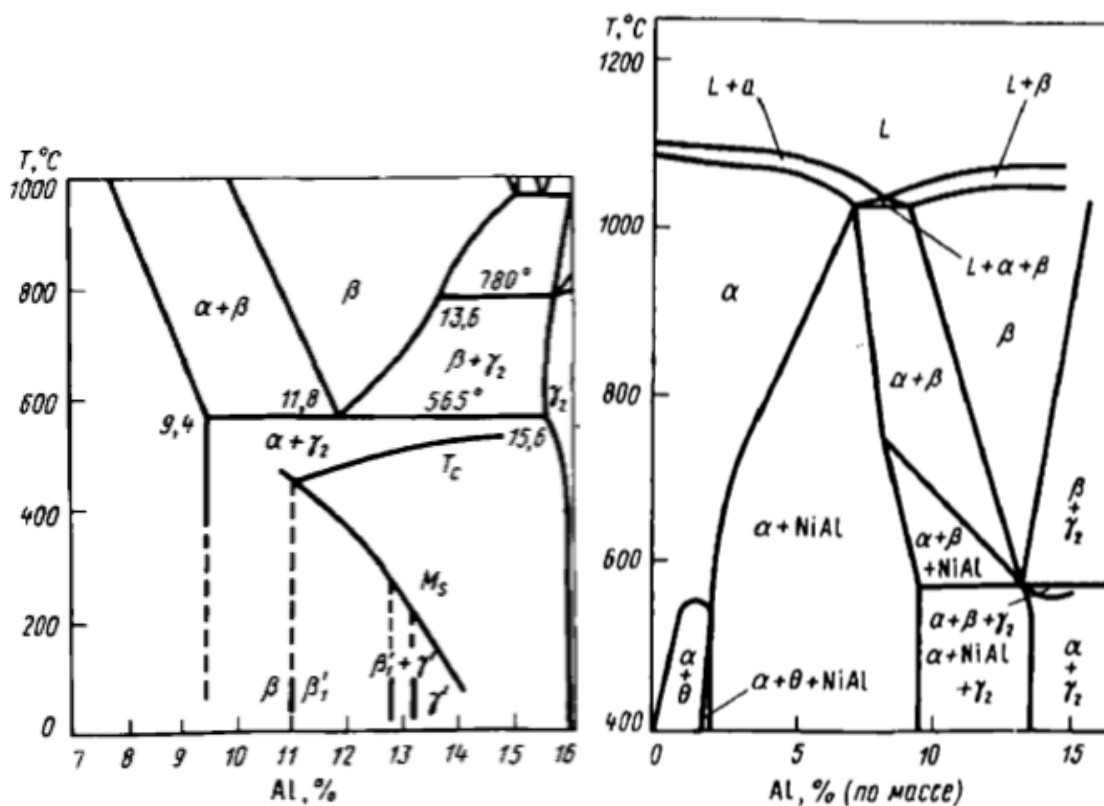


Рис. 34 Диаграмма состояния Cu-Al и разрез диаграммы Cu-Al-Ni при 3%Ni[3]

Увеличение содержания алюминия и никеля (Ni замещает Cu в твёрдом растворе при постоянном содержании Al, то есть в твёрдом растворе содержание Al увеличивается) в исходной β -фазе очень сильно влияет на характеристические точки начала и конца прямого и обратного МП, а именно понижает их. Линии, характеризующие зависимость температур начала и конца превращения от Al, имеют почти одинаковый наклон, поэтому температурные гистерезисы сплавов с различным содержанием Al почти идентичны.

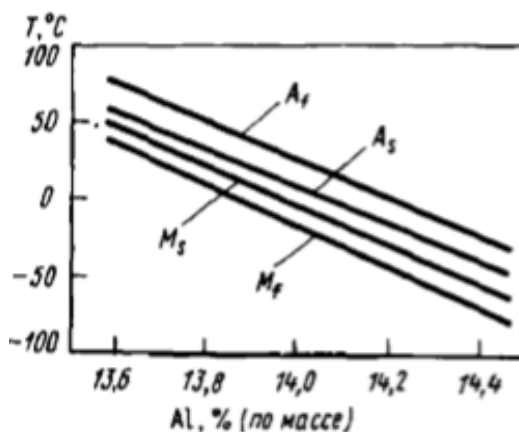


Рис. 35 Зависимость температур превращения в сплавах Cu-Al-Ni от содержания Al[3]

В отличие от сплавов TiNi, сплавы тройной системы Cu-Al-Ni имеют ограничение по температуре использования, так как при повышении температуры происходит старение данных сплавов, возникает срыв когерентности при образовании дисперсных частиц, что влияет на кинетику МП и, как следствие, происходит изменение температур превращения, что влияет на проявление эффекта памяти формы. В литературных источниках [1,3,13] указано влияние температуры и времени старения на параметры МП в сплавах на Cu-основе. Выявлено, что при температуре старения около 100°C сильного смещения точек МП не наблюдается, а при выдержке данных сплавов при температуре 250°C происходит значительный рост характеристических температур МП, при этом наблюдается одинаковая зависимость для этих температур: основной рост происходит на начальном этапе, а остальная доля накапливается в последующее время[13]. На рис. 35 представлены зависимости температур превращения от времени старения при 100°C и 250°C.

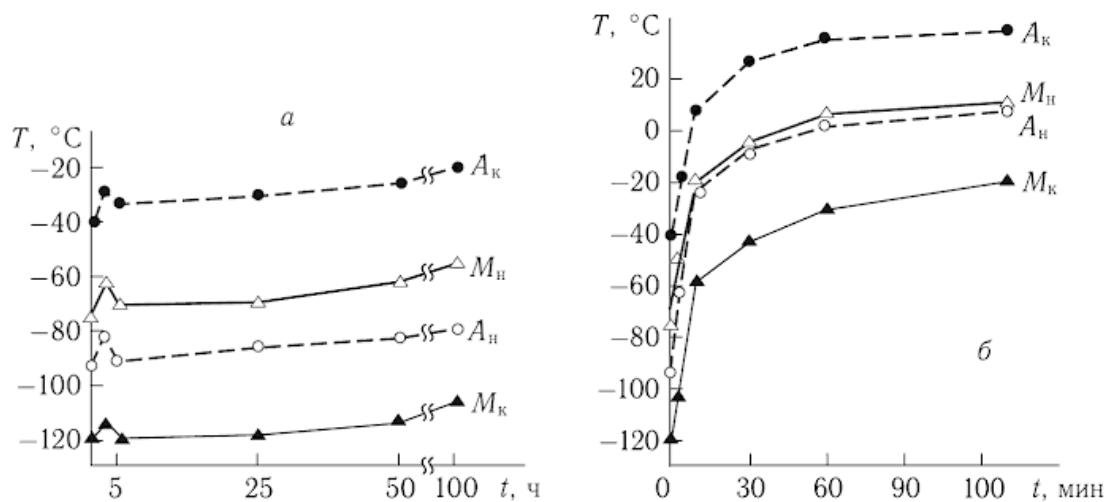


Рис. 36 Зависимости температур превращения от времени старения(а-старение при 100°C, б-старение при 250°C)[13]

На положение точек начала и конца прямого и обратного МП также играет роль скорости охлаждения данных сплавов и, как правило, характеристические точки превращений повышаются. Это связано с подавлением диффузионных процессов, что в свою очередь «замораживает»

вакансии, повышая их концентрацию, появление термических напряжений при закалке.

Как было указано ранее, при охлаждении образуется три типа орторомбического мартенсита охлаждения: до 11% Al мартенсит является β' -фазой (по Рамделу 9R, многослойная плотноупакованная решётка ромбоэдрической сингонии), в пределах 11-13% Al мартенсит является β'_1 -фазой (по Рамделу 18R, многослойная плотноупакованная решётка ромбоэдрической сингонии), а при содержании 13-15% Al имеет место быть γ'_1 -фаза (по Рамделу 2H, многослойная плотноупакованная решётка ромбоэдрической сингонии), индекс указывает на упорядочение данных фаз.

Все указанные выше типы мартенсита, как было указано в п. 1.2.2, представляют собой наложенные друг на друга плотноупакованные плоскости, которые являются базисными плоскостями мартенситной фазы и являются плоскостями $\{110\}$ исходной β_1 -фазы. На рис. 36 представлена модель образования ячейки γ'_1 мартенситной фазы, показывающая исходную фазу, упорядоченную по типу DO_3 и элементарную ячейку γ'_1 -фазы.

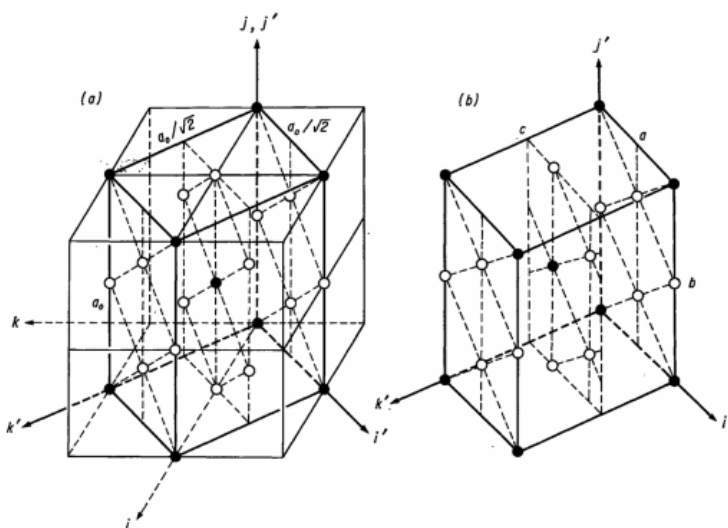


Рис. 37 Модель образования γ'_1 -фазы в β_1 -фазе с упорядочением по типу DO_3 (чёрные шары - атомы Al, светлые шары – атомы Cu или Ni)[14]

Данная модель справедлива и для остальных типов мартенсита. Но, стоит отметить, что сингония решётки определяется структурой плоскостей исходной фазы, из которых образуется мартенситная фаза.

Также стоит отметить, что при приложении нагрузки происходит переориентация мартенсита, происходит сдвиг или перетасовка данных базисных плоскостей в решётке мартенсита и образуется мартенситная фаза α_1' , характерная тем, что образуется только при ориентированной нагрузке (см. рис. 8 и 17).

Термоциклирование и циклическая деформация также играет роль на проявление ЭПФ и сверхупругости. При термоциклировании, как правило, стабилизируется мартенситная фаза, что выражено в повышении температуры начала прямого МП, а также появляется определённая дислокационная структура, во многом определяющая места появления первых кристаллов мартенсита. Дислокационная структура повышает предел текучести, так как дальнейшее движение дислокаций сильно затрудняется, что в свою очередь повышает поля упругих напряжений в материале. При циклической нагрузке иногда возможно наличие деформации скольжением в исходной фазе, которая не будет возвращена при снятии нагрузки. При этом возникают поля напряжений, которые содействуют появлению мартенсита напряжения при следующем цикле, а также смещают характеристические температуры МП. Так как в сплавах тройной системы Cu-Al-Ni деформация скольжением сильно затруднена, они являются стабильными относительно термоциклирования и циклического нагружения. Однако, в случае поликристаллических образцов Cu-Al-Ni, границы зёрен являются концентраторами данным напряжений, что приводит к образованию трещин и последующему интеркристаллитному разрушению.

Деформационное поведение поликристаллических образцов сплавов TiNi и Cu-Al-Ni сильно отличается. На рис. 38 показано деформационное поведение монокристаллических и поликристаллических образцов системы Cu-Al-Ni.

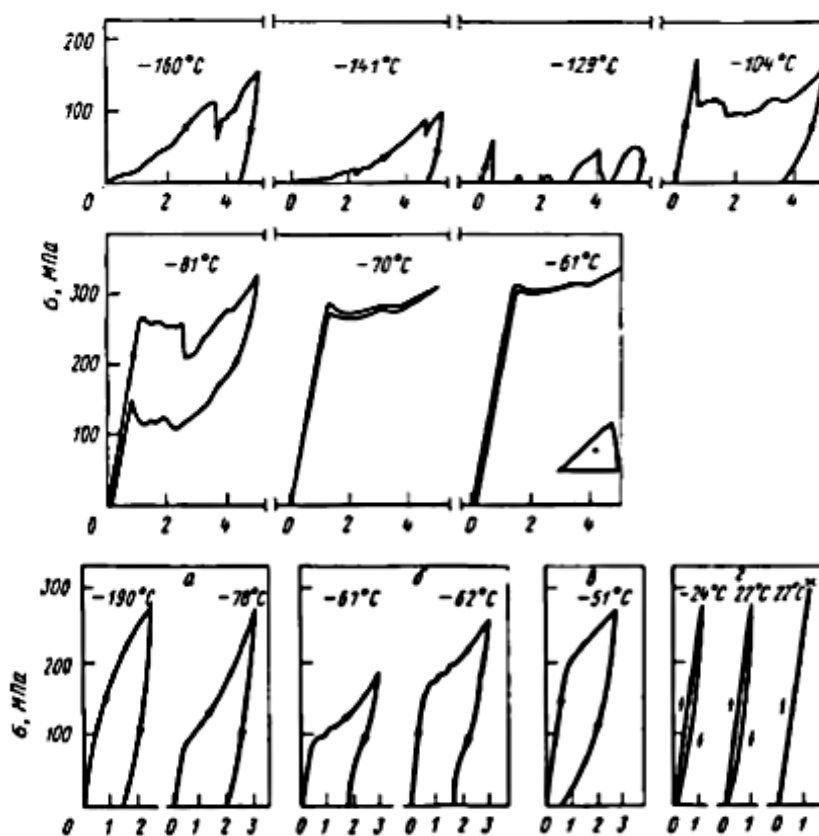


Рис. 38 Деформационное поведение монокристаллов и поликристаллов системы Cu-Al-Ni (для монокристаллов: $M_H = -140^\circ\text{C}$, $M_K = -150^\circ\text{C}$, $A_H = -109^\circ\text{C}$, $A_K = -90^\circ\text{C}$; для поликристаллов: $M_H = -82^\circ\text{C}$, $M_K = -70^\circ\text{C}$, $A_H = -60^\circ\text{C}$, $A_K = -48^\circ\text{C}$) [3]

В случае монокристаллических образцов при температуре ниже конца прямого МП термически стабильна γ'_1 -фаза, деформация происходит за счёт переползания границ исходной и мартенситной фаз, а также движением двойниковых границ, поэтому упругой деформации на кривых не наблюдается. В интервале температур между M_H и A_K наблюдается упругая стадия деформирования исходной фазы до достижения напряжения, при котором происходит взрывное образование мартенсита γ'_1 , что в свою очередь вызывает релаксацию напряжений за счёт большого выброса энергии деформации. При температурах ниже конца обратного МП накопленная деформация частично сохраняется, и, как и указывалось ранее, для её возврата требуется термическая активация, проявляется эффект памяти формы. При температурах выше конца обратного МП начинает образовываться мартенсит напряжения β'_1 , а при температурах, близких к A_K возможно взрывное образование γ'_1 , а при снятии напряжений мартенситная

фаза становится нестабильной, происходит обратное МП и полный возврат деформации.

В случае поликристаллических образцов миграция двойниковых границ и границ между исходной и мартенситной фаз затруднена стеснением зёрен. Тогда как монокристаллические образцы Cu-Al-Ni проявляют полную псевдоупругость, поликристаллические образцы разрушаются ещё до достижения напряжения, при котором возможны мартенситные фазы, то есть присутствует возврат только упругой деформации. Причиной этому служит интеркристаллитное разрушение в данных сплавах.

Исходная фаза сплавов TiNi и Cu-Al-Ni имеет ОЦК-решётку, однако в случае TiNi образуется упорядоченная структура B2, а в случае Cu-Al-Ni DO₃, элементарная ячейка которой в два раза больше, чем элементарная ячейка B2. То есть, величина вектора Бюргерса дислокации, движущейся в сверхструктуре по типу DO₃ в два раза больше, чем величина вектора Бюргерса дислокации в сверхструктуре B2. Поэтому в сплавах с упорядочение по типу DO₃ движение дислокаций сильно затруднено. Также, размер зёрен TiNi(несколько десятков микрометров) на порядок меньше размера зёрен системы Cu-Al-Ni(порядка миллиметра), поэтому в сплавах TiNi возникновение концентрации напряжений на границах зёрен сильно затруднено[3].

Из выше сказанного можно сделать вывод, что интеркристаллитное разрушение в сплавах на Cu-основе происходит за счёт концентрации напряжений на границах зёрен. Поэтому, для использования сплавов на основе Cu, и в частности сплавов тройной системы Cu-Al-Ni необходимо либо измельчать зерно (например, специальными легирующими присадками, закалкой из жидкого состояния и др.), либо использовать монокристаллические образцы, в которых исключается наличие границ зёрен.

1.5 Применение сплавов, проявляющих эффект памяти формы и сверхупругость.

Материал, способный к возврату неупругой деформации, находит применение в разных отраслях промышленности и инженерии. Например, данные материалы используются в различных конструкциях, позволяющие данным системам за счёт изменения температур менять форму: самораскрывающиеся антенны, телескопические конструкции и др.

Используя многократно обратимую память формы, предоставляется возможность использовать данные материалы в различных трансформируемых конструкциях, которые автоматически будут производить сборку и развёртывание. Данные материалы находят применение в различных автоматических системах пожаротушения, регулировки температур. Совмещение данных материалов с кинематическими блоками создаёт перспективы для создания новых устройств. Данные материалы нашли использование и в робототехнике. Тонкие нити из нитинола используются как электронные «мускулы». При пропускании тока через данные нити, они развивают значительные усилия, в сотни раз превышающие человеческие.

Втулки, изготовленные из нитинола, используются в качестве соединительных элементов. Так, например, трубы диаметром в десятки миллиметров скрепляются наружной или внутренней втулкой из нитинола с толщиной меньше десяти миллиметров за счёт объёмного напряжения. Трубы, соединённые данным методом, выдерживают внутреннее давление в сотни атмосфер. Учитывая, что для соединения труб газопровода нежелательно применение сварки, данный метод является безопасным: требуется небольшой нагрев для расширения втулки электрическим током. Также, данным способом возможно соединение металлических частей с керамикой, пластмассой и др. Демонтаж такой конструкции прост в осуществлении: необходимо также немного нагреть втулку и извлечь соединяемые части. На рис. 39 приведена схема крепления данной втулки.



Рис. 39 Схема крепления втулки из TiNi[15]

Сплавы с памятью формы являются биосовместимым материалом, поэтому их также применяют в медицине. Так, например, возможно их применение в качестве стержней для лечения сколиоза, ортопедических имплантов, в качестве дентальных имплантов, которые сначала охлаждаются в жидком азоте, а потом фиксируются в кости за счёт температуры тела. Данные материалы также используют для скоб для выпрямления зубов. Также, из данных материалов производят стенты, которые используются в хирургии.

В заключение представленного обзора, для дальнейшего выполнения возможно поставить следующие задачи:

- Выполнение экспериментов на специализированной установке по получению кривых гистерезиса при различных нагрузках в режиме циклирования на образцах из сплава Cu-13,5Al-4Ni, полученных методом Степанова из расплава и имеющим монокристаллическую структуру.
- Построение зависимостей параметров мартенситных превращений от нагрузки
- Определение закономерностей обратимой деформации в зависимости от нагрузки

Глава 2. Материалы и методика исследования.

2.1 Материалы.

Материалом для термоциклирования под нагрузкой в данной работе служил монокристаллический образец алюминиевой бронзы с добавкой никеля Cu-13,5Al-4Ni. Монокристаллический образец был получен методом Степанова. В Таблице 2 приведён примерный химический состав данной бронзы.

Таблица 2. Химический состав бронзы

Марка бронзы	Содержание химических элементов, % по массе								
	Al	Ni	Fe	Si	Mn	P	Pb	Zn	Sn
БрАН13,5-4	13,5	4	0,2	0,1	0,3	0,01	0,02	0,3	0,1

Получение металлических монокристаллов производят из газовой фазы или из расплава. Наибольшее применение в получении монокристаллов металлов и сплавов получили метод Бриджмена, метод Чохральского и метод Степанова.

Метод Бриджмена: шихта погружается в тигель с коническим дном, тигель нагревается в цилиндрической печи до температуры на 50°C выше температуры плавления. Далее тигель постепенно удаляется из печи, кристаллизация начинается в зоне вершины конуса, где появляются первые зародыши твёрдой фазы. Дальнейший рост монокристалла происходит из зародыша, преимущественное направление роста которого совпадает с направлением перемещения тигля, рост остальных зародышей подавляется. Для непрерывного роста необходимо соблюдать скорость выдвигания тигля из печи, примерно равную скорости кристаллизации данного расплава.

Метод Чохральского заключается в вытягивании монокристалла из расплава. В данной методе используется затравка, которая является небольшим образцом, извлечённым из монокристалла с наименьшей концентрацией структурных дефектов. Затравка погружается в поверхностный слой расплава, имеющего температуру немного выше температуры плавления. При этом, плоскость затравки должна иметь ту

кристаллографическую ориентировку, которую необходимо получить в монокристалле. Затравку выдерживают до момента расплавления её и установления равновесия между жидкой и твёрдой фазой. Далее затравку медленно выводят из расплава со скоростью, не превышающей скорость кристаллизации (1-2 мм/мин). Расплав, который захватывается затравкой, находясь в области более низких температур начинает кристаллизовываться, наследуя кристаллографическое направление плоскости затравки. Для минимизации ликвации и получения симметричного профиля тигель с расплавом вращается со скоростью до 100 об/мин, а навстречу ему вращается монокристалл с меньшей скоростью. Регулирование скорости выращивания позволяет получать разные диаметры монокристаллов.

На рис. 40 представлены схемы установок для получения монокристаллов по вышеописанным методам.

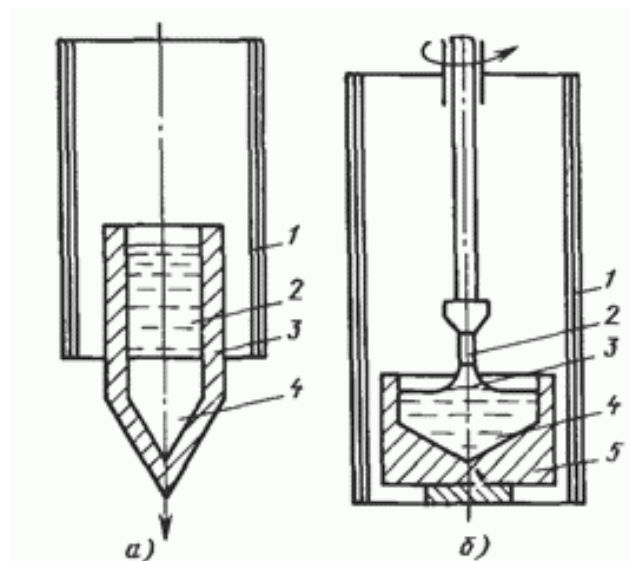


Рис. 40 Схема установки получения монокристаллов по методу Бриджмена (слева): 1-цилиндрическая печь, 2-расплав, 3-тигель с коническим дном, 4-растущий монокристалл; и по методу Чохральского (справа): 1-цилиндрическая печь, 2-вращающийся держатель с затравкой, 3-растущий монокристалл, 4-поверхностный слой расплава, 5-вращающийся тигель [16].

Метод Степанова является разновидностью метода Чохральского. Основным преимуществом данного метода является получение монокристаллов не только симметричного круглого профиля, но и других различных профилей более сложных форм, что минимизирует последующую механическую обработку. На поверхностном слое расплава находится

специальный формообразователь (фильера). За счёт сил поверхностного натяжения расплав поступает по капиллярным каналам формообразователя к его рабочей поверхности (мениска), которая задаёт контур тонкого слоя расплава. Таким образом, будущий профиль задаётся ещё в жидкой фазе. Далее, к рабочей поверхности формообразователя подносится затравка, а после установления равновесия между жидкой и твёрдой фазой начинается медленный подъём держателя с затравкой.

На рис. 41 приведена схема установки получения монокристаллов методом Степанова.

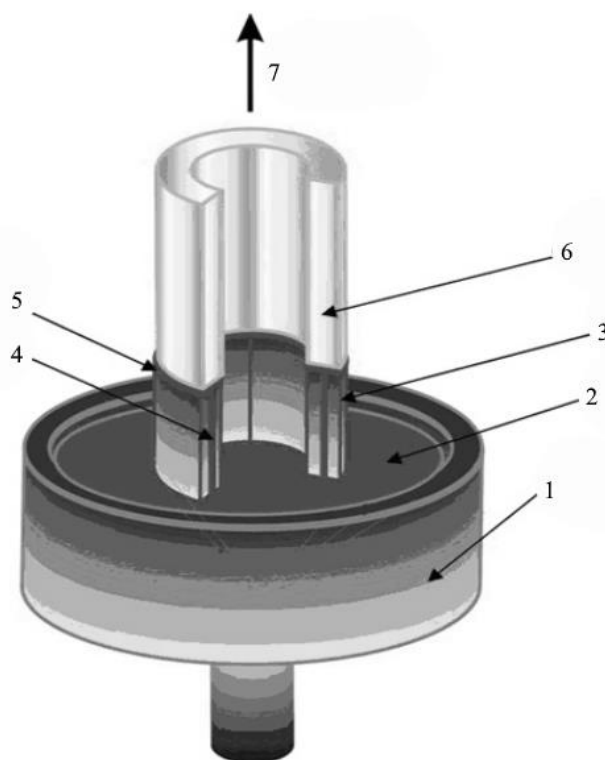


Рис. 41 Схема установки получения монокристаллов методом Степанова.(1-тигель, 2-поверхность расплава, 3-формообразователь, 4-капиллярный канал, 5-мениска, 6-растущий монокристалл, 7- направление подъёма держателя)[17]

В отличие от поликристаллов, в монокристаллах наблюдаются минимальное количество структурных несовершенств. Также, для монокристаллов характерна анизотропия свойств, поэтому, проявление таких свойств как эффект памяти формы и сверхупругость зависят от ориентации образца. Также, монокристаллы отличаются повышенной чистотой, отсутствием ликвации при кристаллизации.

2.2 Построение кривых термомеханического гистерезиса.

Для построение кривых термомеханического гистерезиса использовалась автоматическая информационно – измерительная система, специально разработанная для сбора и обработки данных при исследовании материалов, обладающих памятью формы. В ходе экспериментов измеряется температура и деформация образца.

Температура измеряется тремя термопарами «хромель-копель» ТХК с разрешением 0,2 °С: по обоим концам образца и посередине. Для измерения деформации используется датчик перемещения ДД контактного типа с дискретным выходом и разрешением 4 мкм. Сигналы с термопар усиливаются и фильтруются с помощью дифференциальных усилителей УД1, УД2 и УД3. Полученные сигналы поступают на аналоговые входы однокристального микроконтроллера ОМК(включает в себя процессор, ОЗУ, ПЗУ, модуль ввода аналогового сигнала и порты ввода-вывода для подключения внешних устройств). Аналого – цифровой преобразователь микроконтроллера преобразует сигналы в цифровой код. Сигнал с выхода датчика перемещения поступает на вход микроконтроллера. Микроконтроллер преобразует сигнал в числовое значение перемещения образца. Все полученные данные с термопар и датчика перемещения поступают на ПК. Для согласования уровней сигналов ОМК и ПК используется преобразователь уровня ПУ. Программа в ПК обрабатывает полученные данные с отображением результатов в реальном времени. Шаг опроса данных по времени может регулироваться через интерфейс программы. Программа рассчитывает значение температур, используя градуировочные таблицы. Полученные экспериментальные данные сохраняются в текстовый файл на ПК для дальнейшей обработки[18].

Термоциклирование было произведено помещением образца в цилиндрическую печь путём перемещения последней на уровень нахождения образца для его нагрева и последующим перемещением печи для последующего охлаждения образца.

На рис. 42 представлена блок-схема информационно – измерительной системы.

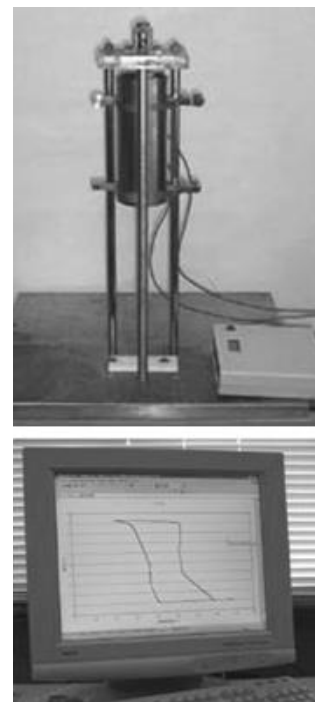
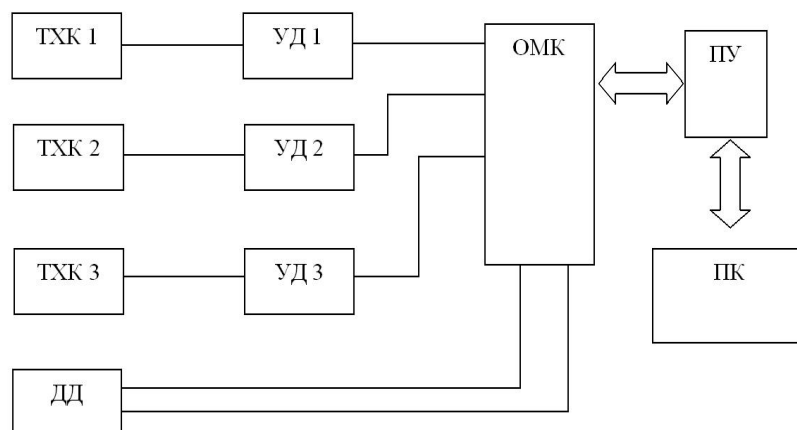


Рис. 42 Блок-схема информационно – измерительной системы и установка

Сначала образец был нагрет до аустенитного состояния, далее была приложена нагрузка. Потом печь была отодвинута из зоны образца для его охлаждения и за счёт пластичности прямого МП накапливалась деформация. После стадии активного деформирования печь снова была перемещена в зону образца для его нагрева. В ходе обратного МП наблюдался возврат деформации. После замыкания петли термомеханического гистерезиса все данные сохранялись в текстовый файл для последующей обработки.

Глава 3. Экспериментальная часть.

3.1 Получение гистерезисов.

Для проведения термоциклирования под нагрузкой был взят монокристаллический образец алюминиевой бронзы Cu-13,5Al-4Ni с ориентацией $\langle 001 \rangle$, закалённый из аустенитного состояния (β -фаза) и неоднократно подвергавшийся термоциклированию под нагрузкой.

Для измерения начальной длины образца l_0 и его диаметра d данный образец был погружён в горячую воду ($\approx 100^\circ\text{C}$, данная температура выше A_k , то есть образец в аустенитном состоянии) и измерен с помощью штангенциркуля:

$$l_0 = 87,3 \text{ мм}$$

$$d = 2,93 \text{ мм}$$

Относительная деформация рассчитывалась по формуле:

$$\varepsilon = \frac{\Delta l}{l_0} * 100\%,$$

где Δl – перемещение образца, зарегистрированное датчиком, l_0 – длина монокристаллического образца в исходной высокотемпературной фазе.

Из трёх температур, полученных с термопар, автоматически рассчитывалось среднее арифметическое:

$$\bar{T} = \frac{T_1 + T_2 + T_3}{3},$$

где T_1 – температура посередине образца, T_2 и T_3 – температуры на концах образца.

Далее были построены термомеханические гистерезисы в координатах $\varepsilon, \% - \bar{T}, ^\circ\text{C}$ для разных нагрузок.

В качестве примера на рис. 43 – 52 приведены полученные термомеханические гистерезисы при 10 МПа, 20 МПа, 30 МПа, 40 МПа, 50 МПа, 60 МПа, 70 МПа, 80 МПа, 90 МПа и 100 МПа.

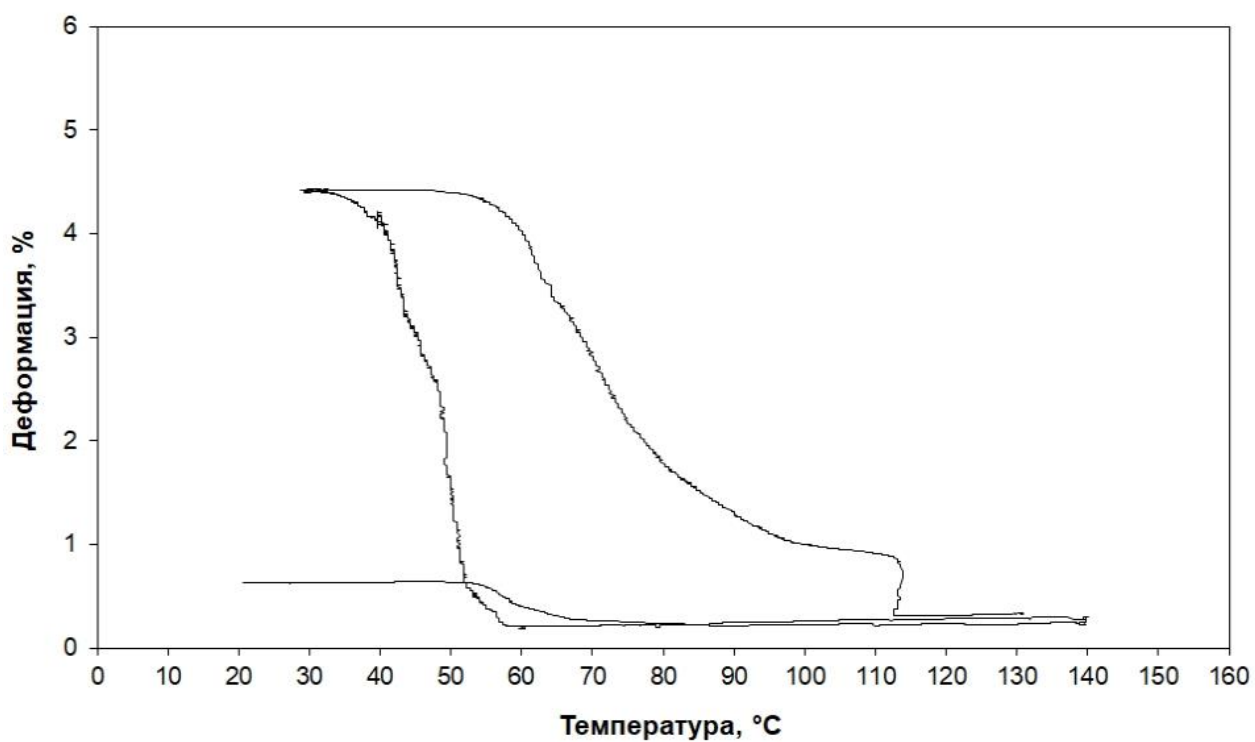


Рис. 43 Термомеханический гистерезис, полученный при нагрузке 10 МПа ($M_H=54^\circ\text{C}$, $M_K=35^\circ\text{C}$, $A_H=57^\circ\text{C}$, $A_K=115^\circ\text{C}$)

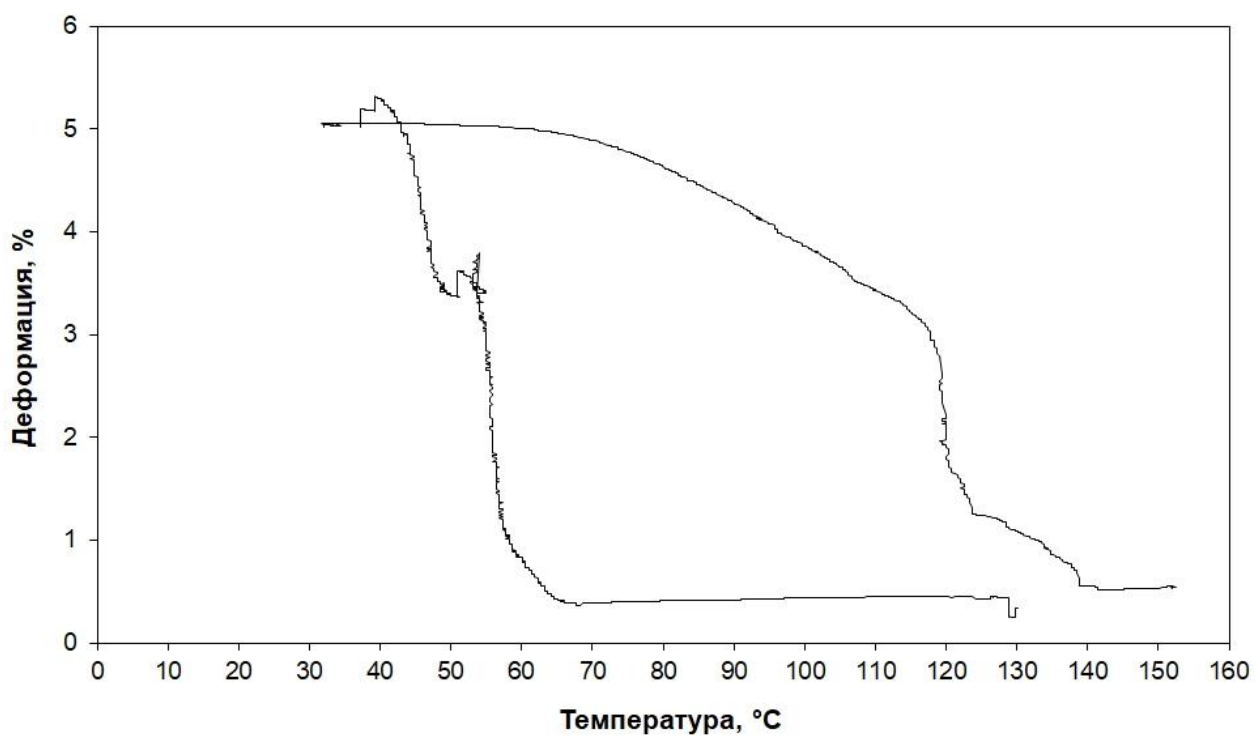


Рис. 44 Термомеханический гистерезис, полученный при нагрузке 20 МПа ($M_H=65^\circ\text{C}$, $M_K=39^\circ\text{C}$, $A_H=68^\circ\text{C}$, $A_K=139^\circ\text{C}$)

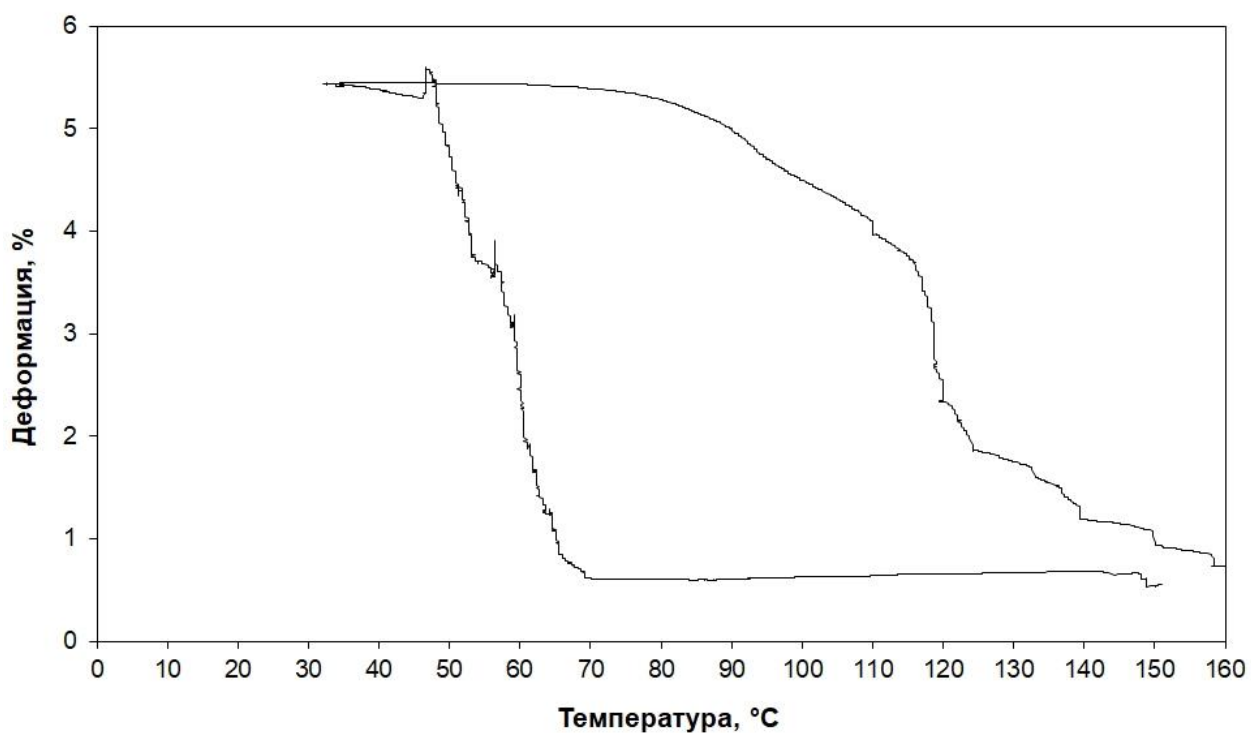


Рис. 45 Термомеханический гистерезис, полученный при нагрузке 30 МПа ($M_H=68^\circ\text{C}$, $M_K=45^\circ\text{C}$, $A_H=79^\circ\text{C}$, $A_K=159^\circ\text{C}$)

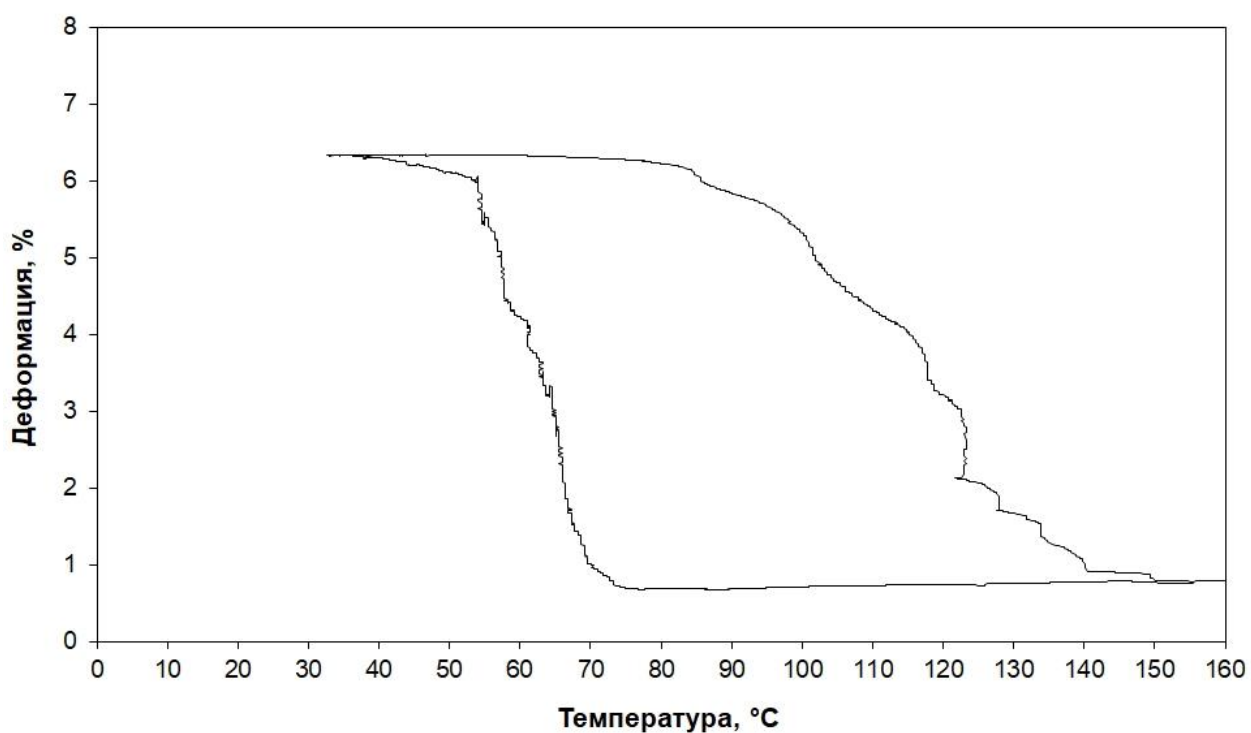


Рис. 46 Термомеханический гистерезис, полученный при нагрузке 40 МПа ($M_H=70^\circ\text{C}$, $M_K=41^\circ\text{C}$, $A_H=85^\circ\text{C}$, $A_K=156^\circ\text{C}$)

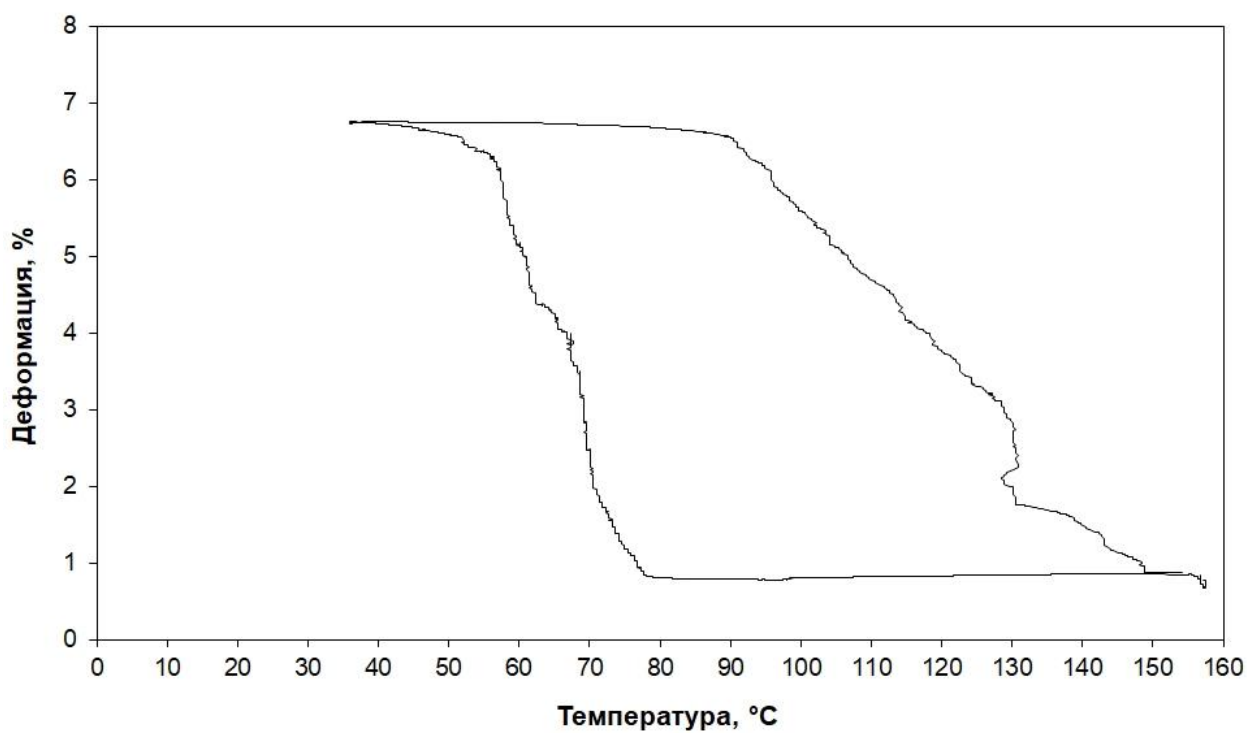


Рис. 47 Термомеханический гистерезис, полученный при нагрузке 50 МПа ($M_H=78^\circ\text{C}$, $M_K=44^\circ\text{C}$, $A_H=91^\circ\text{C}$, $A_K=149^\circ\text{C}$)

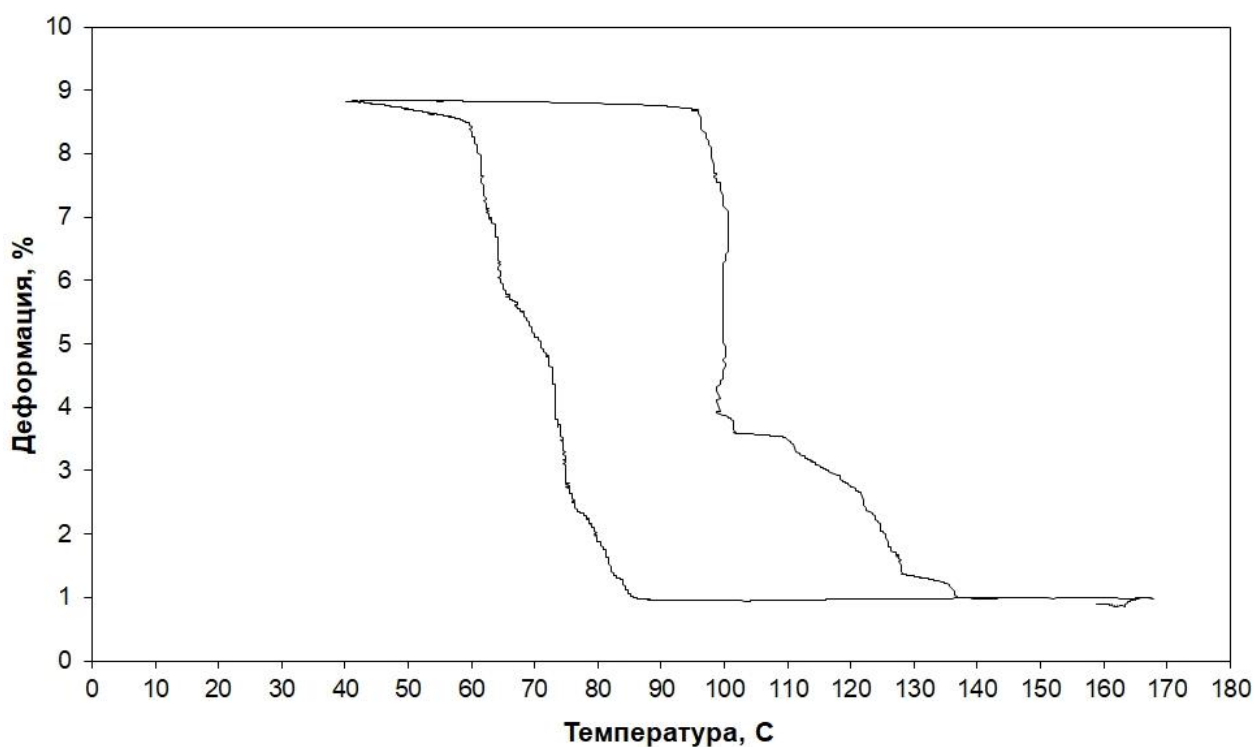


Рис. 48 Термомеханический гистерезис, полученный при нагрузке 60 МПа ($M_H=85^\circ\text{C}$, $M_K=46^\circ\text{C}$, $A_H=96^\circ\text{C}$, $A_K=149^\circ\text{C}$)

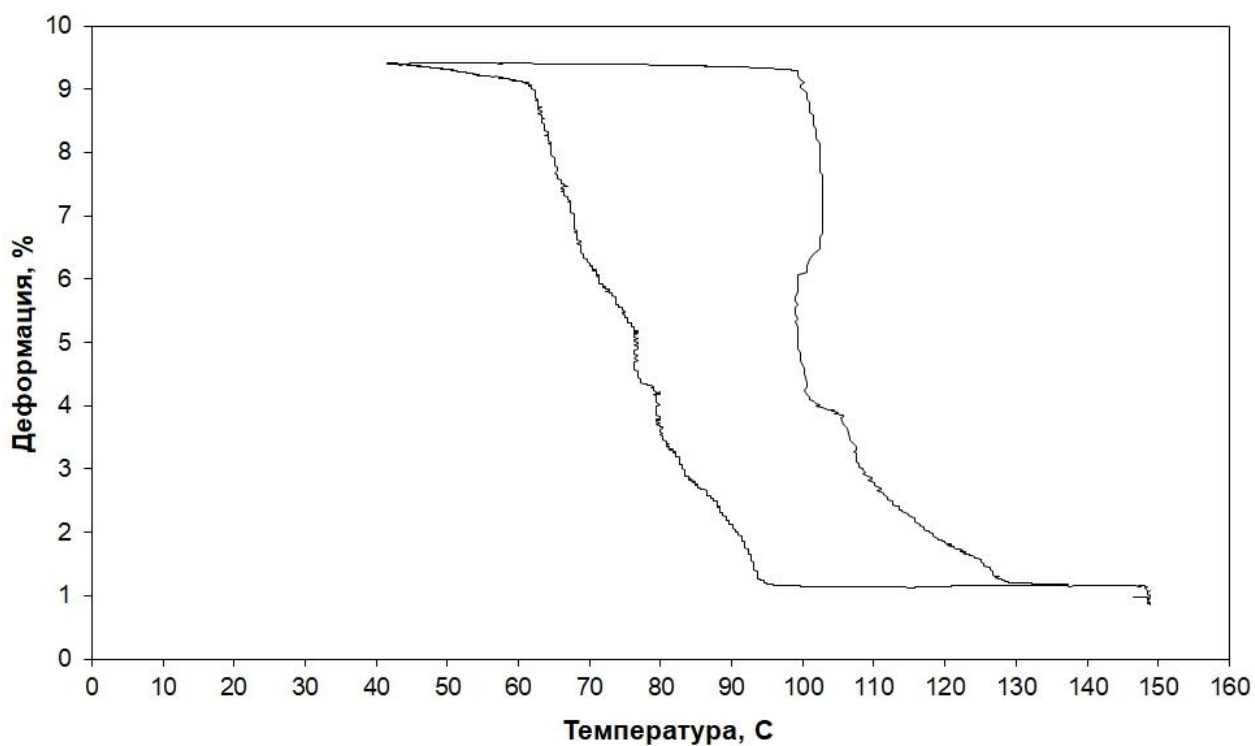


Рис. 49 Термомеханический гистерезис, полученный при нагрузке 70 МПа ($M_H=93^{\circ}\text{C}$, $M_K=46^{\circ}\text{C}$, $A_H=99^{\circ}\text{C}$, $A_K=149^{\circ}\text{C}$)

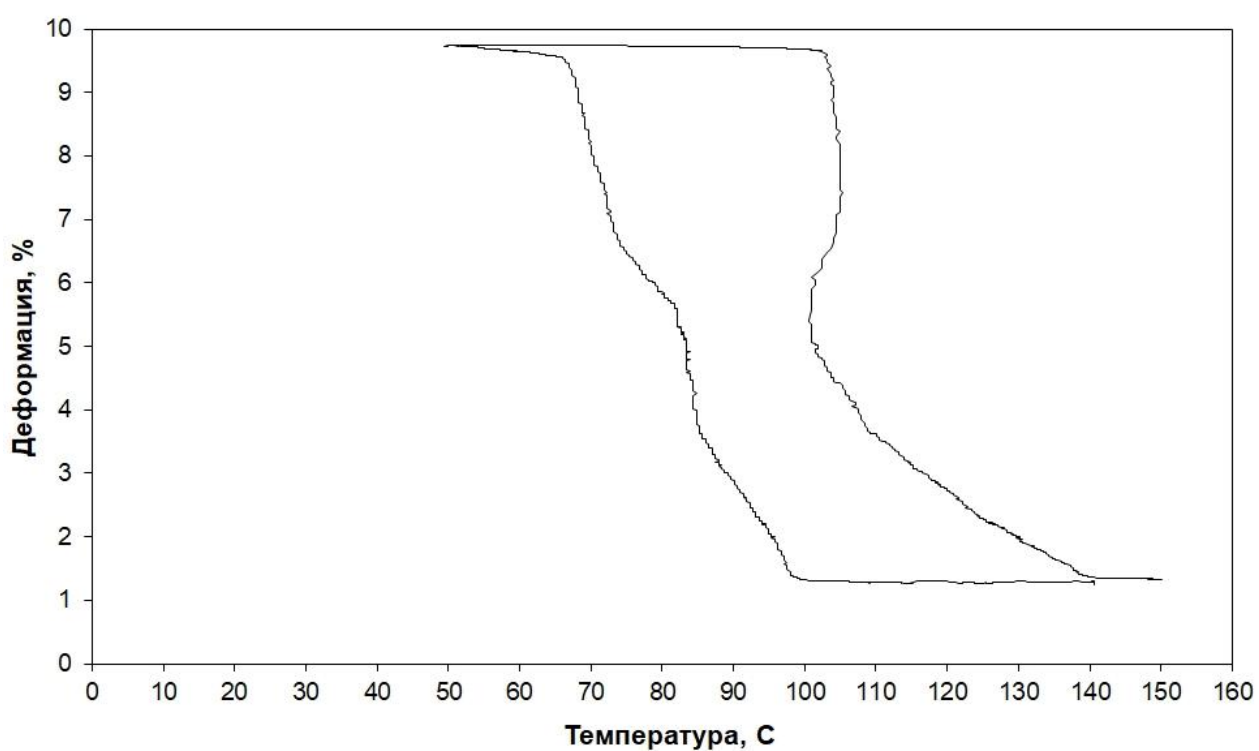


Рис. 50 Термомеханический гистерезис, полученный при нагрузке 80 МПа ($M_H=98^{\circ}\text{C}$, $M_K=56^{\circ}\text{C}$, $A_H=105^{\circ}\text{C}$, $A_K=141^{\circ}\text{C}$)

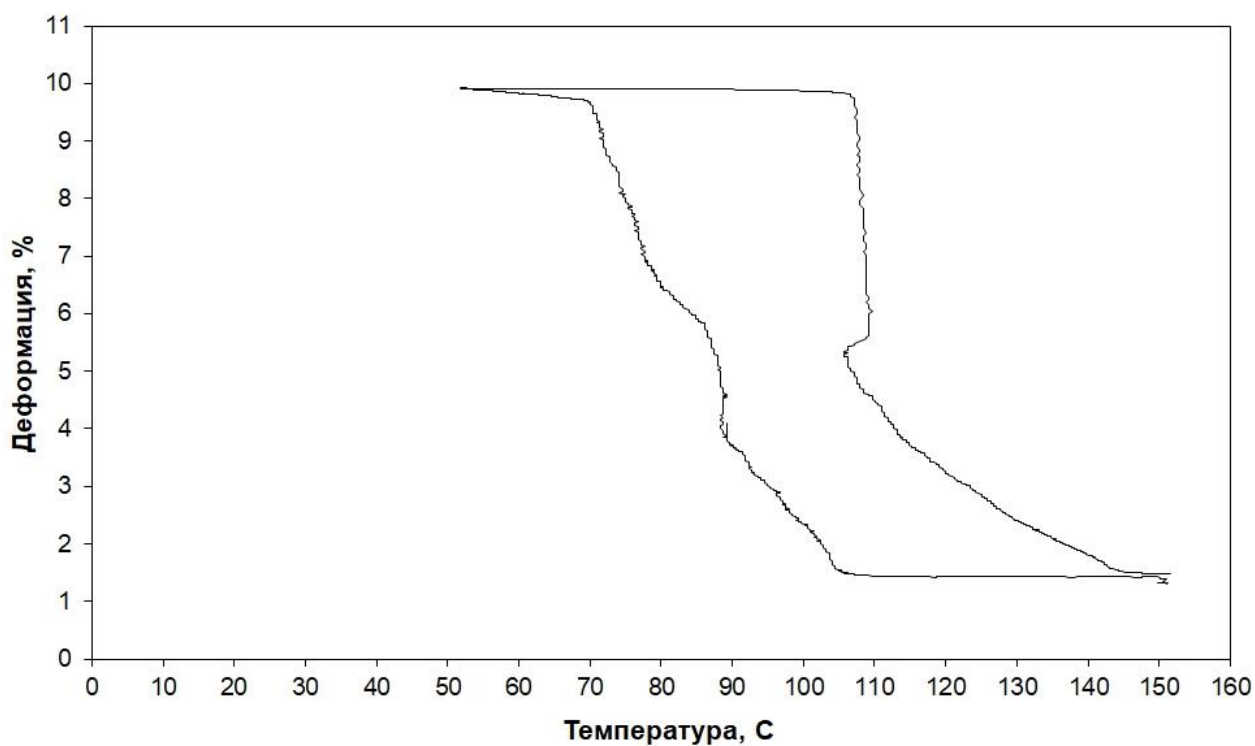


Рис. 51 Термомеханический гистерезис, полученный при нагрузке 90 МПа ($M_H=105^{\circ}\text{C}$, $M_K=60^{\circ}\text{C}$, $A_H=108^{\circ}\text{C}$, $A_K=151^{\circ}\text{C}$)

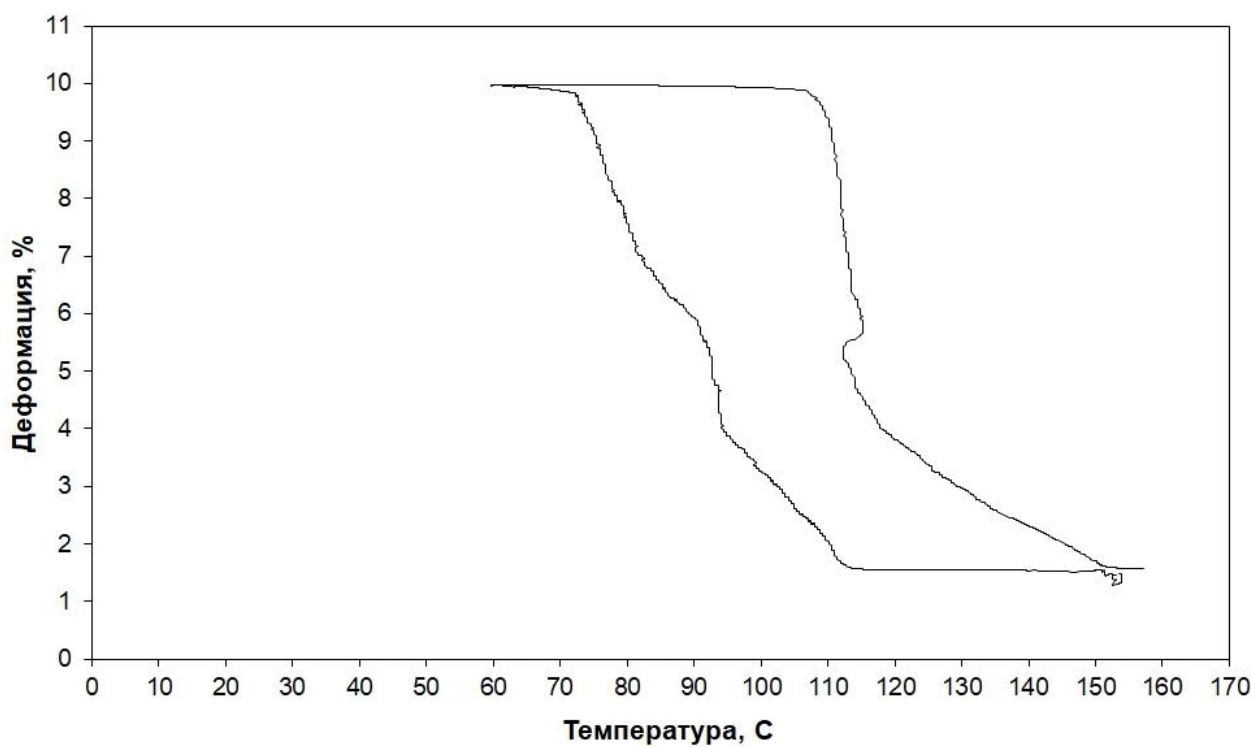


Рис. 52 Термомеханический гистерезис, полученный при нагрузке 100 МПа ($M_H=112^{\circ}\text{C}$, $M_K=66^{\circ}\text{C}$, $A_H=109^{\circ}\text{C}$, $A_K=152^{\circ}\text{C}$)

3.2 Построение зависимостей параметров мартенситного превращения от величины нагрузки.

Полученные термомеханические гистерезисы были проанализированы, выявлены температуры M_n , M_k , A_n , A_k .

На рис. 53 представлена зависимость характеристических температур от величины прилагаемой нагрузки.

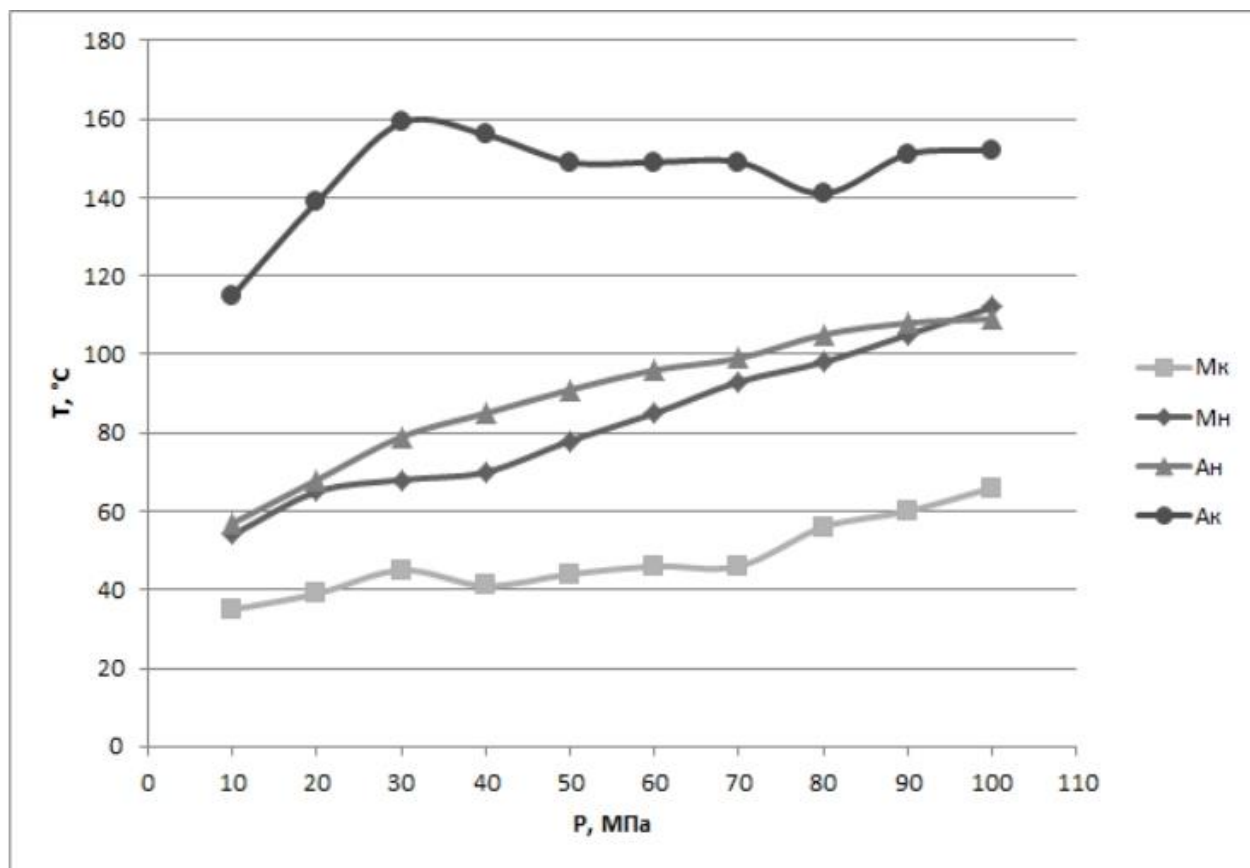


Рис. 53 Зависимости характеристических температур от прилагаемой нагрузки

Из рис. 53 видно, что при увеличении нагрузки температура начала и конца прямого и обратного МП смещаются в сторону более высоких температур, что согласуется с теоретическими данными, описанными в п. 1.1.

3.3 Построение зависимости обратимой деформации от величины нагрузки.

Также, полученные термомеханические гистерезисы были проанализированы на величину возвращаемой деформации.

В Таблице 3 приведены сведения об обратимой деформации относительно прилагаемой нагрузки. На рис. 54 приведена данная зависимость.

Таблица 3. Соотношение величин обратимой деформации и прилагаемой нагрузки.

Напряжение, МПа	Обратимая деформация, %
10	4,20
20	4,50
30	4,90
40	5,70
50	6,00
60	7,90
70	8,30
80	8,55
90	8,45
100	8,39

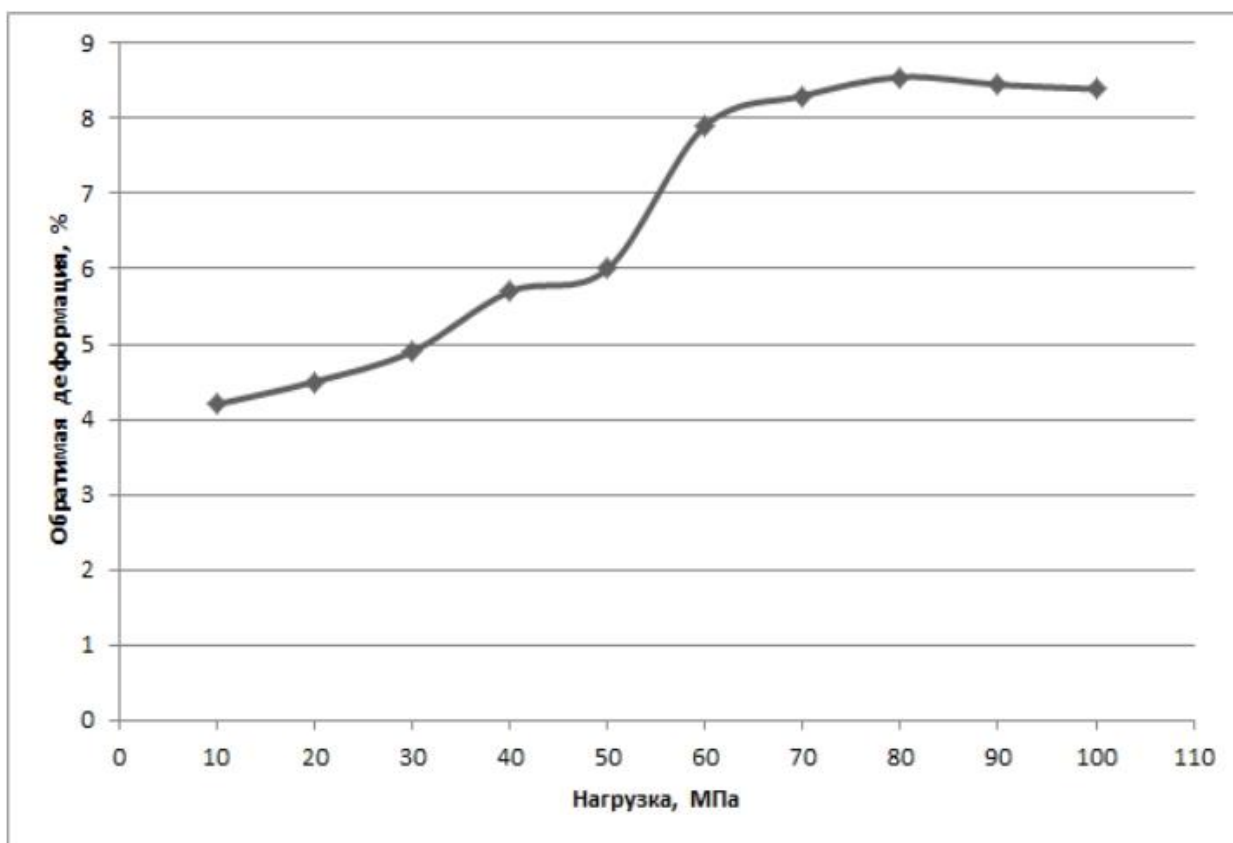


Рис. 54 Зависимость обратимой деформации от прикладываемой нагрузки

При увеличении нагрузки наблюдается рост величины возвращаемой деформации до определённого предела. Дальнейшее увеличение нагрузки не происходит, эффект памяти формы подавляется и величина возвращаемой деформации постепенно снижается. Это происходит за счёт активизации необратимых каналов деформации, что было описано в п. 1.3.2.

При всех нагрузках в ходе протекания прямого и обратного МП был слышен характерный треск, что говорит о взрывном превращении мартенсита. Также, на частях термомеханического гистерезиса, соответствующим протеканию мартенситных превращений, видно изменения наклона, изменения хода направления температуры, что говорит о перестройки одной решётки мартенсита в другую. То есть, в течение эксперимента были зарегистрированы различные многостадийные мартенситные превращения (β'_1 , γ'_1 , α'_1), сопровождающиеся выделением или поглощением скрытой теплоты превращения, а также выбросом энергии деформации.

Общие выводы по работе.

Выполнен обзор современного состояния вопроса об использовании эффекта памяти формы в TiNi и алюминиевых бронз с описанием термоупругого МП, кристаллографических особенностей в сплавах по типу упорядочения B2 и DO₃ соответственно, влияние различных факторов на проявление ЭПФ и сверхупругость.

Освоена методика исследования сплавов с памятью формы термоциклирования под нагрузкой, получены термомеханические гистерезисы для монокристаллического образца Cu-13,5Al-4Ni при разной нагрузке. Последующий анализ полученных данных показал:

- При увеличении нагрузки параметры мартенситного превращения смещаются в основном в область более высоких температур.

- Также, при анализе зависимости величины обратимой деформации от прилагаемой нагрузки была определена максимальная величина эффекта памяти формы для образца данной ориентировки <001>, она равна примерно 8,5%.

- Были зарегистрированы многостадийные мартенситные превращения, характерные для данного сплава, а также их взрывной характер, сопровождающиеся характерным треском за счёт образования больших внутренних напряжений.

Список литературы

- [1] Лихачев В. А., Кузьмин С. Л., Каменцева З. П. Эффект памяти формы. // Л.: Издательство Ленинградского университета, 1987. – 216 с.
- [2] Лихачев В. А. Эффект памяти формы // Соровский образовательный журнал, №3, 1997. С.107-114.
- [3] Ооцука К., Симидзу К., Судзуки Ю. и др. Сплавы с эффектом памяти формы. // Под ред. Фунакубо Х.: пер. с японского. – М.: Металлургия, 1990. – 224 с.
- [4] Овидько И.А., Шейнерман А.Г. Зернограничное проскальзывание и зарождение нанотрещин вблизи вершин трещин в нанокристаллических металлах и керамиках. // Materials Physics and Mechanics, №10, 2010. С.37-46.
- [5] Андреев В.А., Хусаинов М.А., Малых Н.В., Бондарев А.Б. Влияние скорости деформирования на эффект псевдоупругости сплава Ti -50,6 ат. % Ni. // Промышленный центр «МАТЭКС», Москва *Новгородский государственный университет им. Ярослава Мудрого. С. 1-6.
- [6] Беляев С. П., Кузьмин С. Л., Лихачев В. А., Щербакова Л. Н. Закономерности проявления эффектов обратимой памяти формы в никелиде титана. // Изв. вузов. Физика. 1990. Т. 33, № 5. С. 120-122.
- [7] Беляев С.П., Рубаник В.В., Реснина Н.Н., Рубаник В.В. мл., Ломакин И.В., Рубаник О.Е.. Влияние предварительной деформации на функциональные свойства биметаллического композита «TiNi – сталь». // Вестник ТГУ, т.15, вып.3, 2010 С. 1152-1153.
- [8] Бондарев А.Б., Хусаинов М.А., Петров Н.В.. Влияние термообработки на структуру и функциональные свойства наноструктурированных сплавов TiNi. // Вестник Новгородского Государственного Университета №73 Т.2 С.88-93.

- [9] Mond J., Leary M., Subic A., Gibson M.. A review of shape memory alloy research, applications and opportunities. // Materials and design, №56, 2014. P. 1078-1113.
- [10] Хусаинов М.А., Малухина О.А., Андреев В.А.. Фазовые переходы в сплавах никелида титана с эффектом памяти формы. // Вестник Новгородского Государственного Университета №3(86) ч.2, 2015. С. 81-83.
- [11] Duerig T.W., Bhattacharya K.. The Influence of the R-Phase on the Superelastic Behavior of NiTi. // ASM International, 2015. P. 1-9.
- [12] Сурикова Н.С., Корзникова Е.А.. Ориентационная зависимость микромеханизмов пластической деформации и разрушения монокристаллов TiNi при одноосном нагружении. // Вестник ТГУ, т.18, вып.4, 2013. С.2033-2034.
- [13] Лободюк В.А., Эстрин Э.И.. Мартенситные превращения.// М.:ФИЗМАТЛИТ, 2009. С.64-66.
- [14] Otsuka K., Shimizu K.. Morphology and Crystallography of Thermoelastic Cu-Al-Ni Martensite Analyzed by the Phenomenological Theory. // Trans. JIM, 1974. P.103-108.
- [15] https://ru.wikipedia.org/Эффект_памяти_формы
- [16] Арзамасов Б.Н., Сидорин И.И., Косолапов Г.Ф.. Материаловедение: Учебник для высших технических учебных заведений. // М.: Машиностроение, 1986. — 384 с.
- [17] <http://leycosapfir.ru/metod-stepanova>
- [18] <https://dic.academic.ru/dic.nsf/ruwiki/1072475>