

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

Работа допущена к защите

Заведующий кафедрой

_____ В.Н. Цеменко

«__» _____ 2019 г.

ВЫПУСКНАЯ КВАЛИФИКАЦИОННАЯ РАБОТА МАГИСТРА

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЙ АНАЛИЗ ВЛИЯНИЯ ПРЕДВАРИТЕЛЬНОЙ ДЕФОРМАЦИИ НА ЭФФЕКТ ПАМЯТИ ФОРМЫ В СПЛАВАХ СИСТЕМЫ Cu-Al-Ni

по направлению 22.04.02 Металлургия
по образовательной программе
22.04.02_12 Металловедение и термомеханическая обработка металлов и
сплавов

Выполнил
студент гр.23346/7

Н.А. Сидоров

Руководитель
профессор, д.т.н.

Е.Л. Гюлиханданов

Консультант
по нормоконтролю

Р.А. Паршиков

Санкт-Петербург

2019

СОДЕРЖАНИЕ

Введение	6
Глава 1. Литературный обзор.....	8
1.1. Деформация металлов.....	8
1.1.1. Механизмы деформирования металлов.....	8
1.1.2. Мартенситное превращение и изменение формы.....	9
1.1.3. Кристаллографическая теория мартенситных превращений	12
1.1.4. Механизмы реализации полиморфизма.....	14
1.2. Кинетика мартенситных превращений	15
1.2.1. Характеристические температуры термоупругих превращений	15
1.2.2. Особенности мартенситных превращений со взрывной кинетикой.....	18
1.3. Кристаллическая структура сплавов с термоупругим мартенситным превращением.....	20
1.3.1. Перестройка структуры при мартенситном превращении	20
1.3.2. Кристаллографическая обратимость мартенситных превращений в сплавах с упорядоченной структурой.....	24
1.4. Явления связанные с эффектом памяти формы.....	26
1.5. Материалы, обладающие эффектом памяти формы.....	29
1.5.1. Сплавы TiNi	30
1.5.2. Сплавы Cu-Al-Ni	39

1.5.3. Полимеры.....	47
1.6. Применение сплавов с эффектом памяти формы	48
Глава 2. Методика проведения эксперимента.....	57
2.1. Вакуумная выплавка прецизионного сплава Cu-14.5%Al-5.0%Ni	57
2.2. Выращивание монокристаллических прутков сплава Cu–14.5%Al–5.0%Ni	60
2.3. Термическая обработка монокристаллических прутков Cu–14.5%Al–5.0%Ni	63
2.4. Оборудование для построения термодформационных петель	64
2.5. Методика построения термодформационных петель.....	67
2.6. Рентгеноструктурный анализ.....	68
Глава 3. Эксперимент.....	70
3.1. Получение термодформационных петель.....	70
3.2. Рентгеноструктурный анализ.....	81
Заключение	84
Список использованных источников	86

ВВЕДЕНИЕ

Материалы, обладающие эффектом памяти формы, относят к категории «умных» или функциональных материалов. Такие материалы отличаются от традиционных материалов наличием особых функциональных свойств.

Функциональными свойствами являются:

- свойство эффективного накопителя механической энергии;
- свойство датчика, – свойство, которое позволяет материалу реагировать на изменение окружающей среды;
- свойство процессора, т.е. возможность оценить ситуацию и принять необходимое решение;
- функция исполнительного механизма, при котором материал совершает действие или подает сигналы.

В настоящее время материалы с эффектом памяти формы обладают:

- свойствами эффективного накопителя механической энергии, который кратно превышает способности к накоплению энергии традиционными материалами, например пружинами сталями;
- свойствами датчика, например, при изменении температуры и/или механического напряжения, магнитного поля и т.д.
- свойством исполнительного механизма, т.е. при достижении определенного уровня изменения внешней среды, материал способен совершить большую механическую работу.

Наиболее ярко и полно эффект памяти формы проявляется в поликристаллических сплавах Ni–Ti и монокристаллах Cu–Al–Ni. Эффектом

памяти формы называется способность материала возвращать ранее накопленную деформацию, то есть принимать первоначальную форму, под воздействием напряжения и/или температуры.

Сплавы с эффектом памяти формы возможно использовать в качестве силовых элементов различных механизмов. Благодаря уникальным свойствам таких материалов появляется возможность создавать конструкции с высокими технико-экономическими показателями, а также использовать такие сплавы для выполнения функций, не свойственных обычным материалам и сплавам. В настоящее время высказаны идеи об их масштабных применениях в инженерной практике, причем ряд из них уже реализован с большим технико-экономическим эффектом. В последние годы технический прогресс в области применения материалов с эффектом памяти формы, в значительной степени, связывается с созданием малогабаритных исполнительных механизмов.

Целью данной работы является изучение особенностей поведения монокристаллического сплава Cu-14,5\%Al-5\%Ni - накопления (эффект пластичности превращения) и возврата (эффект памяти формы) деформации при термоциклировании под нагрузкой.

Данная работа предполагает решение следующих задач:

- определение характеристических температур мартенситных превращений M_n , M_k , A_n и A_k в зависимости от действующего напряжения;
- определение величин накопленной, обратимой и остаточной деформации в зависимости от действующего напряжения в термоцикле;
- изучение структуры и фазового состава.

ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1. Деформация металлов

1.1.1. Механизмы деформирования металлов

Деформация в металлах разделяется на упругую и пластическую. Упругая деформация характеризуется сдвигом атомов на расстояние меньше межатомного, что позволяет атомам восстановить своё положение после удаления нагрузки. Пластическая деформация в металлах, напротив, остается даже после снятия нагрузки.

Пластическая деформация металлов в большинстве случаев осуществляется сдвигом, когда части кристаллов скользят по смежным атомным плоскостям кристаллической решетки – дислокационный механизм. В процессе такого скольжения вектор сдвига оказывается обязательно кратным межатомному расстоянию в направлении сдвига. Из этого следует, что взаимное расположение атомов в кристалле остается неизменным до и после сдвига. Такие взаимодействия решеток атомов не порождают стимулов для восстановления приобретенной деформации, то есть пластическая деформация в данном случае будет необратимой. При уменьшении размеров зерен скольжение дислокаций затрудняется, и деформация при этом уже реализуется зернограничным проскальзыванием [1]. В сплавах памяти формы из-за упорядочения структуры движение атомов затруднено, в таких сплавах деформация происходит двойникованием.

Механическое двойникование как механизм неупругой деформации родственно скольжению, но с некоторыми ограничениями. На рис.1.1 показан пример представления процесса механического двойникования в кристалле. В кристаллической решетке с параметром d , по плоскости скольжения aa (она же плоскость двойникования) происходит сдвиг на вектор s в каждом слое кристалла, так что результирующий вектор сдвига в n -м слое равен ns . Часть решетки, претерпевшая изменения, является как бы зеркальным отражением

неизменной части – меняет свою ориентацию. Такой сдвиг приводит к изменению формы кристалла. Если такая деформация происходит в ограниченной среде (например, внутри объема металла), при сдвиге в кристалле будут генерироваться напряжения, стремящиеся вернуть кристаллу исходную форму. В сплавах памяти формы деформация мартенсита происходит за счёт двойникования [2].

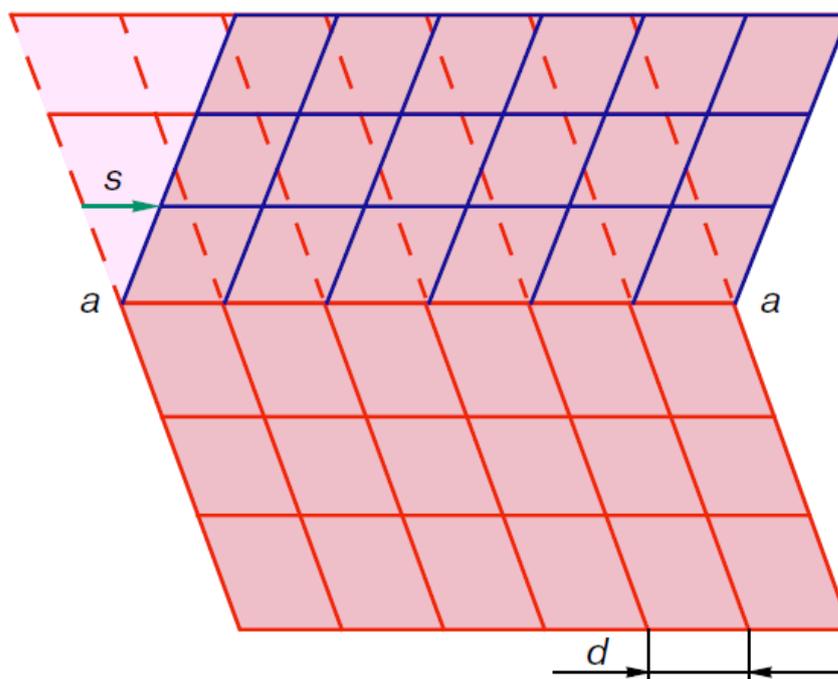


Рис.1.1. Схема реализации механического двойникования

1.1.2. Мартенситное превращение и изменение формы

Мартенситные превращения разделяются на термоупругие и нетермоупругие (превращения, происходящие с взрывной кинетикой). Характерными особенностями мартенситных превращений являются:

- Бездиффузионность – концентрация элементов в мартенситной и исходной фазах не изменяется. А также сохраняется упорядоченность структуры после превращения.

- Деформация формы – превращения сопровождаются деформацией формы, которую можно обнаружить по появлению поверхностного рельефа на полированной поверхности после протекания мартенситного превращения.
- Плоскость габитуса – мартенситные кристаллы имеют характерную форму пластины и плоскость, определенным образом ориентированную относительно решеток исходной и мартенситной фаз, так называемую плоскость габитуса. Если мартенситное превращение произошло во всем объеме кристалла аустенита, то межфазная граница имеет плоскую форму; если кристаллы мартенсита находятся внутри аустенитной матрицы, то обычно такие кристаллы имеют форму двояковыпуклой линзы (чечевицы) (рис.1.2).

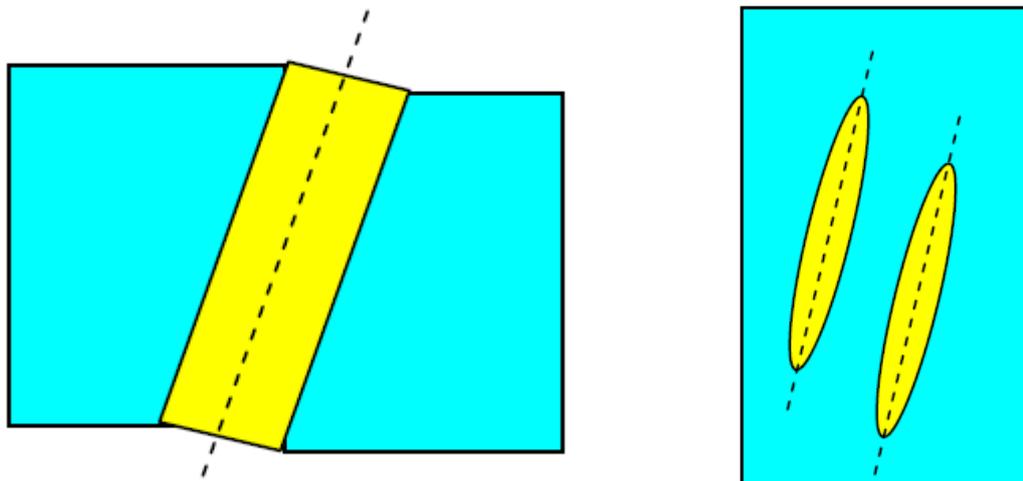


Рис.1.2. Плоскости габитуса

- Ориентационное соотношение – взаимная ориентация исходной решетки и решетки мартенситной фазы подчиняется строгому ориентационному соотношению.
- Двойники и дефекты упаковки – наличие в кристаллической структуре таких дефектов как двойники и дефекты упаковки. В дополнение к

деформации, связанной с изменением типа решетки, добавляется возможность деформации двойникованием.

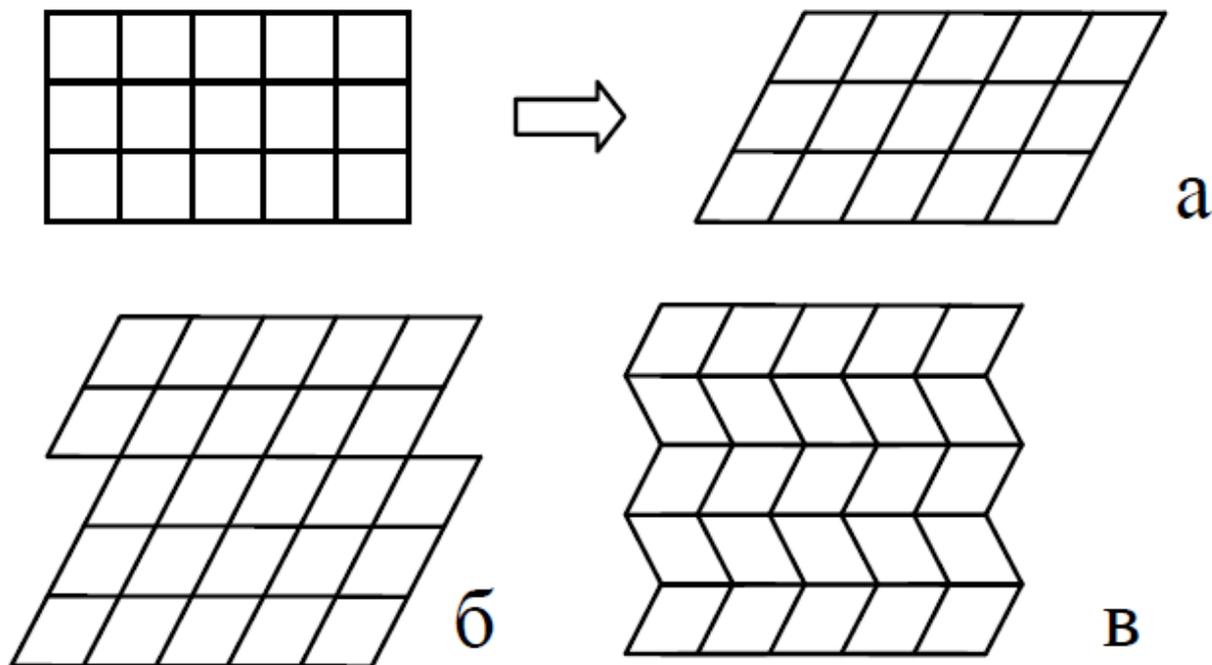


Рис.1.3. Деформация решетки при мартенситном превращении (а) и дополнительная деформация скольжением (б) и двойникованием (в)

Таким образом, важнейшими характеристиками мартенситных превращений являются параметры решетки мартенсита, плоскость габитуса, ориентационное соотношение и система двойникования.

При мартенситном превращении необходимым условием совместного движения атомов является когерентность (полная или частичная) решеток аустенита и мартенсита на межфазной границе. Механизм скольжения при мартенситных превращениях обеспечивает слабую зависимость подвижности границы от температуры, что является важнейшей особенностью мартенситных превращений. Межфазная граница может быть полностью когерентной при условии, что соприкосновение происходит по общей для решеток обеих фаз плоской поверхности раздела. При этом на границе фаз ряды атомов не прерываются, а лишь изменяют своё направление, примером идеальной

когерентной решетки является плоскость двойникования. Полная когерентность межфазной границы – достаточно редкое явление, но при незначительном несоответствии решеток когерентность на некоторой площади может поддерживаться за счет возникновения упругих напряжений. Такая полуккогерентная граница будет характеризоваться чередованием когерентных зон с участками, на которых вызванные несоответствием решеток напряжения формируют дефекты, например краевые дислокации.

1.1.3. Кристаллографическая теория мартенситных превращений

Основная задача кристаллографической теории мартенситных превращений: исходя из знания параметров решетки аустенита и мартенсита, а также заданной или предполагаемой деформации решетки, рассчитать дополнительную деформацию с инвариантной решеткой - систему скольжения или двойникования. Деформация с инвариантной решеткой в сумме с деформацией решетки составляет деформацию с инвариантной плоскостью, анализируя которую можно найти плоскость габитуса (инвариантная плоскость), направления и величины макросмещений, поворот кристалла мартенсита как целого, и, в конечном итоге, найти ориентационное соотношение. Кристаллографическая теория мартенситных превращений соответствует критерию минимума упругой энергии. Так, путём минимизации упругой энергии эллипсоидального кристалла мартенсита в упругой матрице на основе теории Эшелби позволила рассчитать ориентационное соотношение и систему двойникования для α -мартенсита в титановых сплавах, которое согласуется как с результатами кристаллографической теории, так и с экспериментом.

Поскольку выбор базиса кристаллических решеток неоднозначен, можно в качестве элементарных ячеек решеток аустенита и мартенсита взять ячейки с одинаковым числом атомов. Такие элементарные ячейки преобразуются друг в друга путем однородной деформации, которая математически описывается с

помощью системы линейных уравнений: некоторый вектор решетки мартенсита $|x\rangle = |x_1 x_2 x_3\rangle$ превращается в вектор $|y\rangle: y_j = a_{j1}x_1 + a_{j2}x_2 + a_{j3}x_3$ или $|y\rangle = \hat{A}|x\rangle$. В некоторых случаях соотношение между решетками аустенита и мартенсита кроме однородной деформации включает перемещения групп атомов внутри элементарной ячейки – «перетасовки».

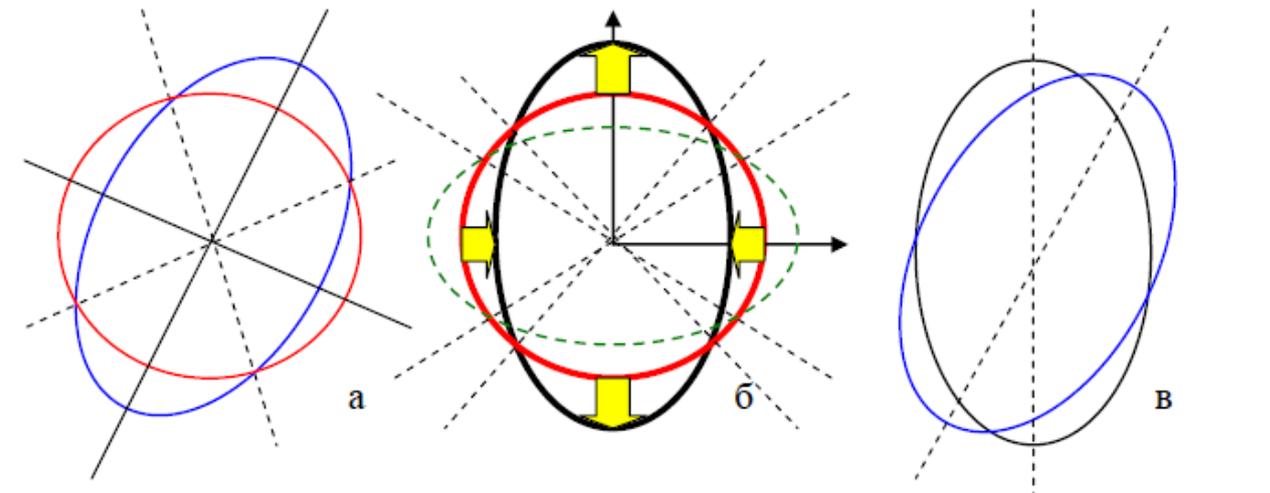


Рис.1.4. Однородная деформация и её составляющие: чистая деформация + вращение

При однородной деформации сфера единичного радиуса превращается в трехосный эллипсоид деформации (рис.1.4). Деформацию можно разложить на две составляющие - чистую деформацию и вращение. При чистой деформации главные оси не поворачиваются, а лишь меняют свою длину в η_1, η_2, η_3 раз. Соответствующие удлинения $\{(\eta_1 - 1); (\eta_2 - 1); (\eta_3 - 1)\}$ называются главными деформациями. Интерес представляет собой и эллипсоид обратных деформаций - фигура, которую однородная деформация преобразует в сферу единичного радиуса (пунктирный эллипс на рис.1.4 б).

В системе координат, связанной с главными осями деформации, уравнения единичной сферы, эллипсоида деформации и эллипсоида обратной деформации имеют вид:

$$x_1^2 + x_2^2 + x_3^2 = 1 \quad (1.1)$$

$$\frac{x_1^2}{\eta_1^2} + \frac{x_2^2}{\eta_2^2} + \frac{x_3^2}{\eta_3^2} = 1 \quad (1.2)$$

$$\eta_1^2 x_1^2 + \eta_2^2 x_2^2 + \eta_3^2 x_3^2 = 1 \quad (1.3)$$

Решение систем уравнений (1.1), (1.2) и (1.1), (1.3) позволяют выявить направления, вдоль которых деформация не меняет длин векторов. Эти направления лежат на конических поверхностях, проходящих через пересечения единичной сферы с эллипсоидом деформации и эллипсоидом обратной деформации, и удовлетворяют уравнениям:

$$\left(1 - \frac{1}{\eta_1^2}\right)x_1^2 + \left(1 - \frac{1}{\eta_2^2}\right)x_2^2 + \left(1 - \frac{1}{\eta_3^2}\right)x_3^2 = 0$$

$$(1 - \eta_1^2)x_1^2 + (1 - \eta_2^2)x_2^2 + (1 - \eta_3^2)x_3^2 = 0$$

Если одна из главных деформаций равна нулю, а две другие имеют разные знаки, то конические поверхности вырождаются в плоскости, которые, в конечном счете, и определяют инвариантную плоскость.

1.1.4. Механизмы реализации полиморфизма

Так как мартенситное превращение относится к бездиффузионному типу его можно рассматривать, как один из механизмов реализации полиморфизма – явления существования вещества в различных кристаллических модификациях. В области низких температур скорость диффузии крайне мала, что делает мартенситный механизм перестройки единственно возможным.

Термин мартенситное превращение говорит лишь о сдвиговом механизме перестроения кристаллической решетки в результате потери равновесия структуры по отношению к определенному типу сдвиговых волн. Физические причины потери устойчивости аустенита могут быть различными. Например, в сплавах системы *Mn-Cu* мартенситное превращение *ГЦК* → *ГЦТ* связано с магнитным упорядочением по антиферромагнитному типу, а в сверхпроводящих

соединениях структуры β -вольфрама ($AI5$), таких как Nb_3Ge , - с изменениями в зонной структуре электронной подсистемы.

В области высоких температур наряду с мартенситным превращением возможен и диффузионный механизм перестройки кристаллической решетки, когда рост кристаллов второй фазы происходит благодаря миграции отдельных атомов к межфазной границе (массивные превращения). В некоторых металлах как гафний, титан, цирконий в зависимости от скорости охлаждения превращение β -ОЦК \rightarrow α -ГПУ может происходить и по мартенситному механизму, и по механизму массивного перемещения.

1.2. Кинетика мартенситных превращений

1.2.1. Характеристические температуры термоупругих превращений

Мартенситные превращения по кинетике можно классифицировать как термоупругие и взрывные. Мартенситное превращение относится к фазовым переходам I рода из чего следует, что для него свойственны следующие особенности: область двухфазного равновесия; экзо- и эндотермические эффекты; температурный гистерезис, величина которого для термоупругих превращений будет составлять единицы и десятки градусов, а для взрывных – сотни градусов. Превращения I рода характеризуются температурой равновесия фаз T_0 , определяемой пересечением ветвей химической свободной энергии (рис.1.5). При достаточно сильном переохлаждении системы ниже температуры равновесия фаз T_0 мартенситное превращение протекает путем зарождения и роста со скоростью близкой к скорости звука в кристалле.

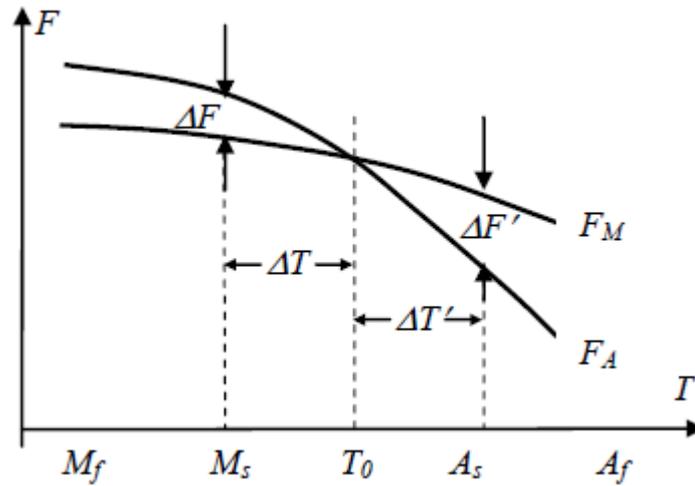


Рис.1.5. Ветви химической свободной энергии аустенита F_A и мартенсита F_M

Переохлаждение требуется из-за того, что для оценки полной свободной энергии двухфазной системы нужно учитывать влияние энергии нехимической природы, такой как энергия упругой и неупругой деформации зародыша мартенситной фазы в матрице аустенита и энергии поверхности раздела фаз. Мартенситное превращение не начнется если разность химических свободных энергий аустенита и мартенсита ΔF не превышает некоего критического значения (свободной энергии нехимической природы). Вклад нехимической энергии играет существенную роль во всех известных системах, поэтому мартенситные превращения начинаются при температуре M_s , которая ниже температуры равновесия фаз T_0 .

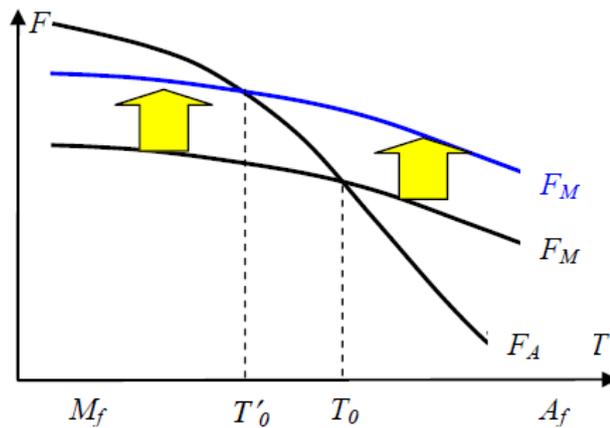


Рис.1.6. Температуры равновесия фаз при охлаждении и нагреве

Точно так же обратное превращение мартенсита в аустенит требует перегрева и начинается при температуре A_s выше температуры равновесия фаз. Также следует отметить, что при обратном превращении температура равновесия фаз T'_0 ниже T_0 . Эта разность температур - результат влияния нехимической свободной энергии мартенсита при температурах ниже M_f . Как видно на рис.1.6 при этом линия свободной энергии мартенсита сдвигается вверх, а точка пересечения сдвигается в область более низких температур. В итоге мы получаем следующие неравенства:

$$M_f < M_s < T_0 < A_f; \quad T'_0 < T_0; \quad M_f < T'_0 < A_s < A_f.$$

Объединив эти соотношения, мы получим следующие последовательности:

$$A_f > A_s > T_0 > T'_0 > M_s > M_f,$$

для сплавов *In-Tl*, *Ti-Ni*, *Cu-Zn*, *Ag-Cd*, *Au-Zn*, *Ni-Al*, *Fe₃Pt*,

и $A_f > T_0 > M_s > A_s > T'_0 > M_f$,

в сплавах *Au-Cd* и *Cu-Al-Ni*.

При термоупругих превращениях в процессе охлаждения при достижении температуры начала прямого мартенситного превращения M_s , начинают зарождаться кристаллы мартенсита, которые растут со скоростью, соответствующей скорости охлаждения, вплоть до температуры конца прямого мартенситного превращения M_f . В области температур $M_f < T < M_s$ в системе

возникает термоупругий эффект – кристаллы мартенсита вырастают до определенного размера при учете, что температура остается постоянной и наступает термоупругое квазиравновесие. Прерывание охлаждения и последующий нагрев образца сопровождается уменьшением размера кристаллов мартенсита. Обратное превращение мартенсита в аустенит характеризуется температурами начала A_s и конца A_f обратного мартенситного превращения при нагреве.

1.2.2. Особенности мартенситных превращений со взрывной кинетикой

В сплавах с взрывной кинетикой, таких как твердые растворы на основе железа, титана, циркония, других полиморфных металлов ($Fe-C$, $Fe-Mn$, $Fe-Ni$, $Ti-V$, $Ti-Mo$, $Ti-Cr$, $Ti-Mn$, $Zr-V$, $Zr-Mo$), при охлаждении ниже температуры M_s зародыши мартенсита практически мгновенно вырастают до своих окончательных размеров. При этом скорость роста отдельных кристаллов сравнима со скоростью распространения звуковых волн в твердых телах. Взрывная кинетика превращения определяется автокаталическим зарождением вторичных кристаллов в поле упругих напряжений первичного кристалла мартенсита. Рост кристаллов происходит путем скольжения когерентной межфазной границы до тех пор, пока её движение не тормозится препятствием (например, другими мартенситными кристаллами), либо граница теряет когерентность в результате релаксации упругих напряжений, увеличивающихся в процессе роста мартенситного кристалла. Увеличение количества мартенситной фазы при дальнейшем охлаждении связано не с ростом имеющихся кристаллов, а с зарождением новых кристаллов мартенсита в оставшейся исходной фазе (остаточном аустените).

В сплавах с взрывной кинетикой при обратном превращении мартенсит - аустенит (в процессе нагрева) кристаллы мартенсита переходят в исходную высокотемпературную фазу не путем скольжения межфазной границы путем

геометрического сокращения, а по нормальной кинетике - путем зарождения кристаллов аустенита внутри кристаллов мартенсита и их дальнейшего роста. Нагрев сопровождается уменьшением размеров кристаллов мартенсита.

Температурный гистерезис нетермоупругих мартенситных превращений, например, в сплавах на основе железа, и термоупругих мартенситных превращений различаются весьма существенно: в сплаве $Fe_{70}Ni_{30}$ гистерезис составляет $\sim 400^\circ C$, а в сплаве $In_{80}Tl_{20}$ - всего $4^\circ C$. Такие различия могут быть связаны с вкладом нехимической свободной энергии, который относительно мал в сплавах с термоупругим мартенситным превращением. Изменение размеров мартенситных кристаллов при понижении и повышении температуры говорит о большой подвижности межфазной границы, что возможно только в случае ее полной когерентности. В свою очередь когерентность границы определяет малую величину поверхностной энергии. То же можно сказать и об энергии пластической деформации. Обратимость термоупругих превращений практически без гистерезиса свидетельствует об отсутствии пластической деформации в исходной фазе и пластической деформации скольжением в мартенсите. Приведенные выше рассуждения позволяют сделать вывод, что изменение свободной энергии при термоупругих мартенситных превращениях описывается двумя слагаемыми - упругой энергией и энергией химической природы (зависящей от переохлаждения, т.е. от температуры). При охлаждении ниже M_s кристаллы мартенсита начинают расти, но по достижению некоторого размера их рост приостанавливается – в этот момент сумма термической химической свободной энергии и упругой нехимической свободной энергии достигает минимального значения. В системе возникает так называемый термоупругий эффект, обусловленный квазиравновесием упругого и термического факторов. Изменение температуры или внешних упругих напряжений нарушает состояние термоупругого равновесия и кристаллы

мартенсита начинают расти или сокращаться, приближаясь к новому квазиравновесному состоянию.

Таким образом, термоупругий эффект возможен в системах с относительно малым вкладом нехимической свободной энергии, поскольку в таких системах отсутствует пластическая деформация в исходной фазе и пластическая деформация скольжением в кристаллах мартенсита.

1.3. Кристаллическая структура сплавов с термоупругим мартенситным превращением

1.3.1. Перестройка структуры при мартенситном превращении

Мартенситные превращения в сплавах с исходной упорядоченной ОЦК структурой, получившие название сплавов с β -фазой, являются термоупругими. Кристаллическая структура этих фаз, показанная на рис.1.7, может быть упорядочена по типу $CsCl$ (β_2 -фаза), Fe_3Al (β_1 -фаза) или Cu_2MnAl (β_3 -фаза).

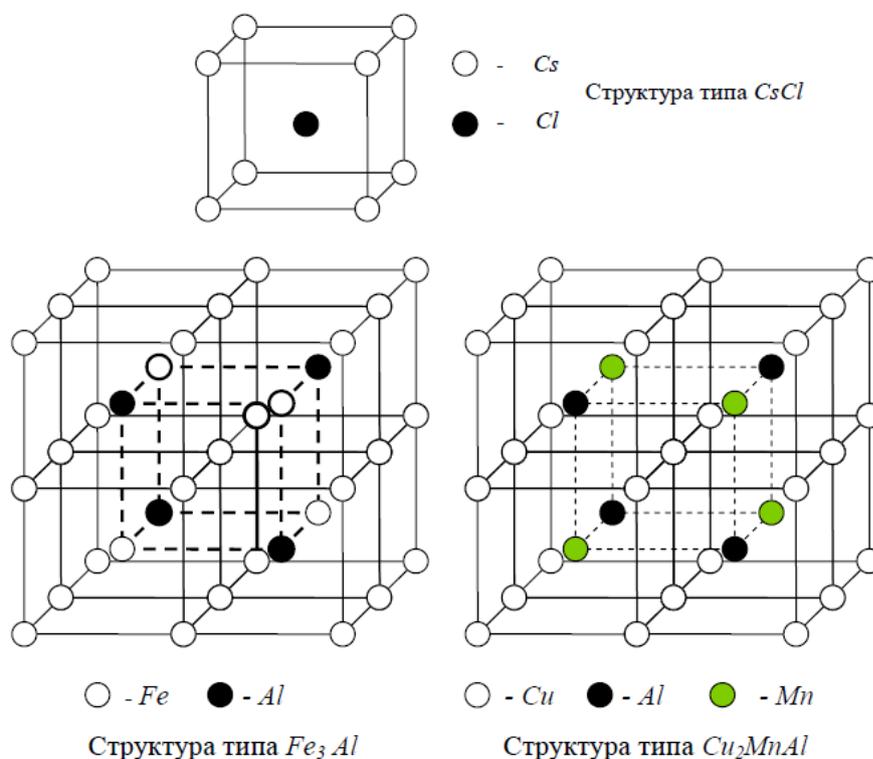


Рис.1.7. Кристаллическая структура ОЦК аустенита в сплавах с термоупругим мартенситным превращением.

Изменения кристаллической структуры при мартенситных превращениях в сплавах с β -фазой можно формально описать посредством деформации базисной плоскости (110) аустенита (рис.1.8) и сдвигом этих плоскостей в направлении [110]; в некоторых случаях дополнительно имеет место и перетасовка плоскостей, заключающаяся в упорядоченном или неупорядоченном смещении отдельных плоскостей в направлении противоположном сдвигу. При таком описании кристаллическая структура мартенсита представляет собой систему плотноупакованных плоскостей, уложенных друг на друга в определенной последовательности.

Если аустенитная фаза имеет структуру, упорядоченную по типу $B2$ ($CsCl$), то плотноупакованные мартенситные структуры в этих сплавах могут быть составлены из трех типов плотноупакованных плоскостей A , B , C , обозначенных на рис.2.3.3 символами A , B и C .

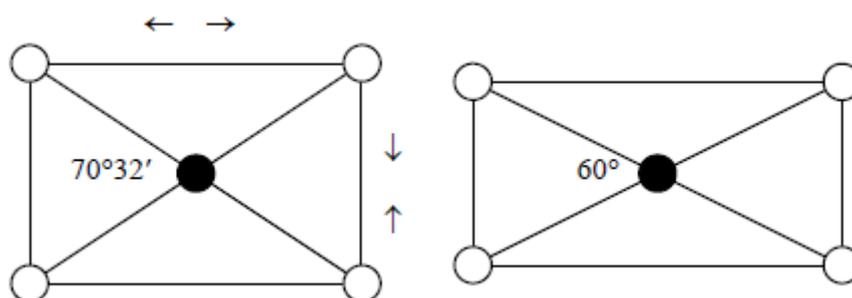


Рис.1.8. Деформация базисной плоскости {110} аустенита

Конфигурация атомов в плотноупакованных плоскостях имеет форму шестиугольника, при этом положение второго слоя B и третьего слоя C относительно первого слоя A подразумевает смещение соответствующих слоёв на $1/3$ и $2/3$ длины вектора [110] решетки исходной фазы, совпадающего с направлением [100] в решетке мартенсита.

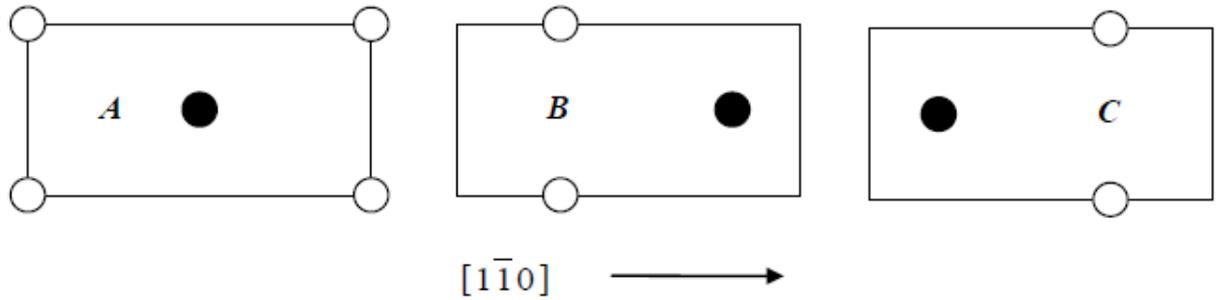


Рис.1.9. Элементарные ячейки в слоях плотной упаковки мартенсита, образовавшегося из аустенита, упорядоченного по типу $CsCl$, путем сдвига в направлении $[1\bar{1}0]$.

В случае исходных структур, упорядоченных по типу DO_3 (Fe_3Al) или $L2_1$ (Cu_2MnAl), структура мартенситных фаз также будет упорядочена, и число необходимых для построения мартенситных структур плотноупакованных плоскостей A , B , C , A' , B' , C' удваивается. Расположение атомов в плотноупакованных слоях для этих структур показано на рис.1.10.

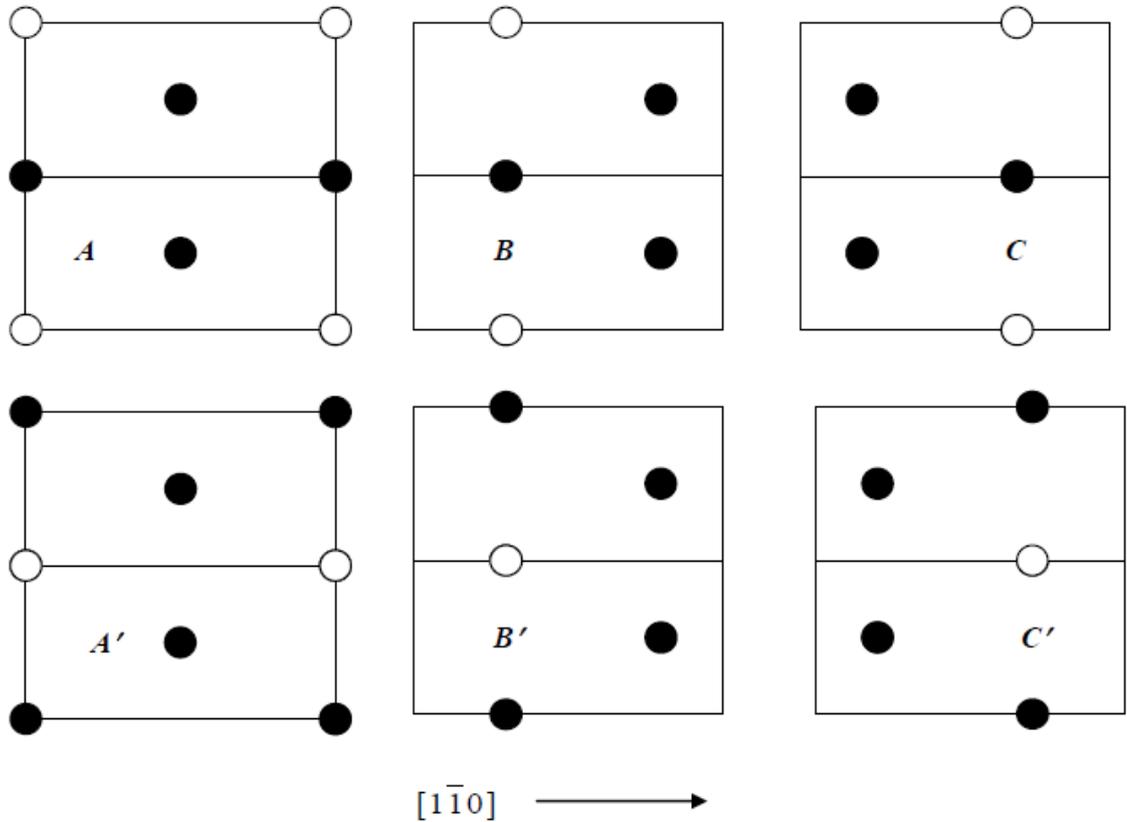


Рис.1.10. Элементарные ячейки в слоях плотной упаковки мартенсита, образовавшегося из аустенита, упорядоченного по типу Fe_3Al

Последовательность укладки плотноупакованных плоскостей определяет тип кристаллической решетки мартенсита, которая обычно описывается в гексагональном H или ромбоэдрическом R базисе, что находит отражение в буквенной части символов Рамсделла. Цифровой индекс в символах Рамсделла показывает число слоев в элементарной ячейке решетки мартенсита, поэтому будучи умноженным на расстояние между плотноупакованными плоскостями, определяет параметр "с" элементарной ячейки (ось "с" перпендикулярна базисной плоскости (110)). Следовательно, в общем случае многослойная структура мартенсита может быть описана в орторомбическом базисе. Однако в силу упорядоченного расположения атомов двух или трех элементов с различными атомными радиусами, конфигурация атомов в плотноупакованных плоскостях отличается от строго шестиугольной. Поэтому при наложении одной плоскости на другую соседние слои смещаются на расстояния, слегка отличные от $1/3$ или $2/3$ длины вектора $[110]$. В результате появляется наклон оси "с" относительно перпендикуляра к плоскости базиса, т.е. орторомбическая решетка становится моноклинной. Моноклинное искажение иногда описывается дополнительным индексом M перед символом Рамсделла. Последовательности плоскостей для некоторых гексагональных H и орторомбических R структур приведены в табл.1.1.

Таблица 1.1

Последовательность упаковки атомных слоёв в мартенситных фазах сплавов с атомно-упорядоченной структурой

Состав сплава	Структура аустенита	Структура мартенсита		
		Обозначения Рамсделла	Обозначения Жданова	Последовательность упаковки слоёв
1	2	3	4	5
<i>Ti-Au</i>	B2	2H	(1 $\bar{1}$)	AB
<i>Ti-Cu</i>	B2	4H	(2 $\bar{2}$)	ABAC
<i>Ni-Al</i>	B2	3R	(1) $_3$	ABC
<i>Cu-Zn</i>	B2	9R	(2 $\bar{1}$) $_3$	ABCBCACAB
<i>Cu-Sn</i>	DO $_3$	2H	(1 $\bar{1}$)	AB'

1	2	3	4	5
<i>Cu-Al-Ni</i>	DO ₃	6R	(1) ₆	AB'CA'BC'
<i>Cu-Sn</i>	DO ₃	18R ₁	(21) ₆	AB'CB'CA'CA'BA'BC'BC'AC'AB'
<i>Cu-Al-Ni</i>	DO ₃	18R ₂	(1131) ₃	AB'AB'CB'AB'CA'BA'BA'BC'AB'

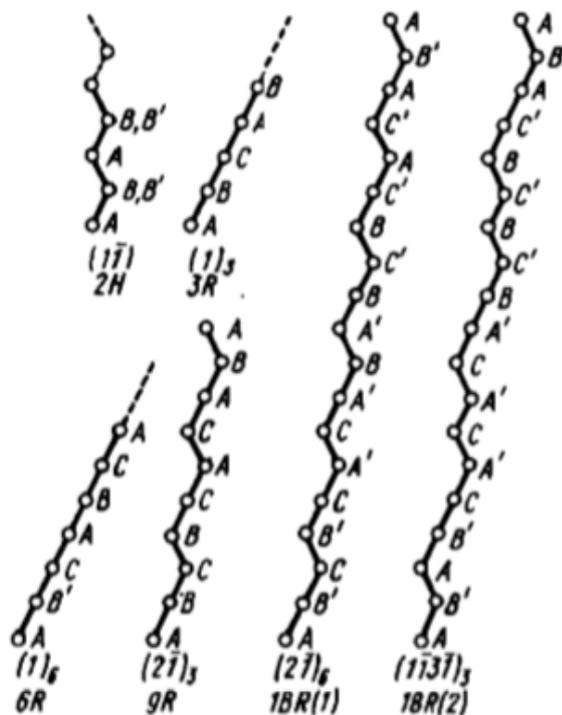


Рис.1.11. Периодические структуры с разной укладкой слоёв. Плоскости слоёв, обозначенные штриховой линией, соответствуют упорядоченной решётке по типу DO₃

Графическое представление последовательности упаковки слоев в мартенситных фазах показано на рис.1.11.

1.3.2. Кристаллографическая обратимость мартенситных превращений в сплавах с упорядоченной структурой

Упорядоченная кристаллическая структура аустенита (а, следовательно, и мартенсита) автоматически обуславливает кристаллографическую обратимость мартенситного превращения. Другими словами, при обратном превращении мартенсита в аустенит упорядочение препятствует формированию эквивалентных вариантов аустенита, не сохраняющих кристаллографическую

ориентировку исходной фазы. Т.е. превращение мартенсит - аустенит развивается по тому же пути, что и прямое, но с изменением направления движения атомов на противоположное. Для понимания механизма данного явления рассмотрим двухслойную структуру мартенсита $2H$, показанную на рис.1.12. Геометрия обратного превращения структуры $2H$ в структуру $B2$ допускает три варианта перестройки решетки путем сдвига второго слоя относительно первого в трех различных направлениях, кристаллографически эквивалентных в неупорядоченной решетке и неэквивалентных в упорядоченной решетке. В результате для неупорядоченных структур имеется три эквивалентных варианта сдвига, приводящих к формированию трех решеток аустенитной фазы, из которых только одна по своей ориентации соответствует исходной.

Для решеток с упорядоченным расположением атомов лишь перестройка по схеме I приводит к формированию структуры, совпадающей с кристаллической структурой исходной $B2$ -матрицы. Две другие схемы перестройки II и III приводят к аустениту с решеткой, отличной от исходной. Отличие заключается в *изменении типа упорядочения*: в исходной $OЦК$ $B2$ -решетке ближайшими соседями всегда являются атомы разного сорта, а в полученной по схемам II и III кубической решетке среди ближайшего окружения имеются атомы обоих сортов. Подобные изменения кристаллической структуры должны сопровождаться повышением энергии связи и на практике не реализуются. Таким образом, рассмотрение прямого и обратного мартенситных превращений в сплавах с упорядоченной структурой показывает, что энергетически выгодными являются кристаллографически обратимые переходы.

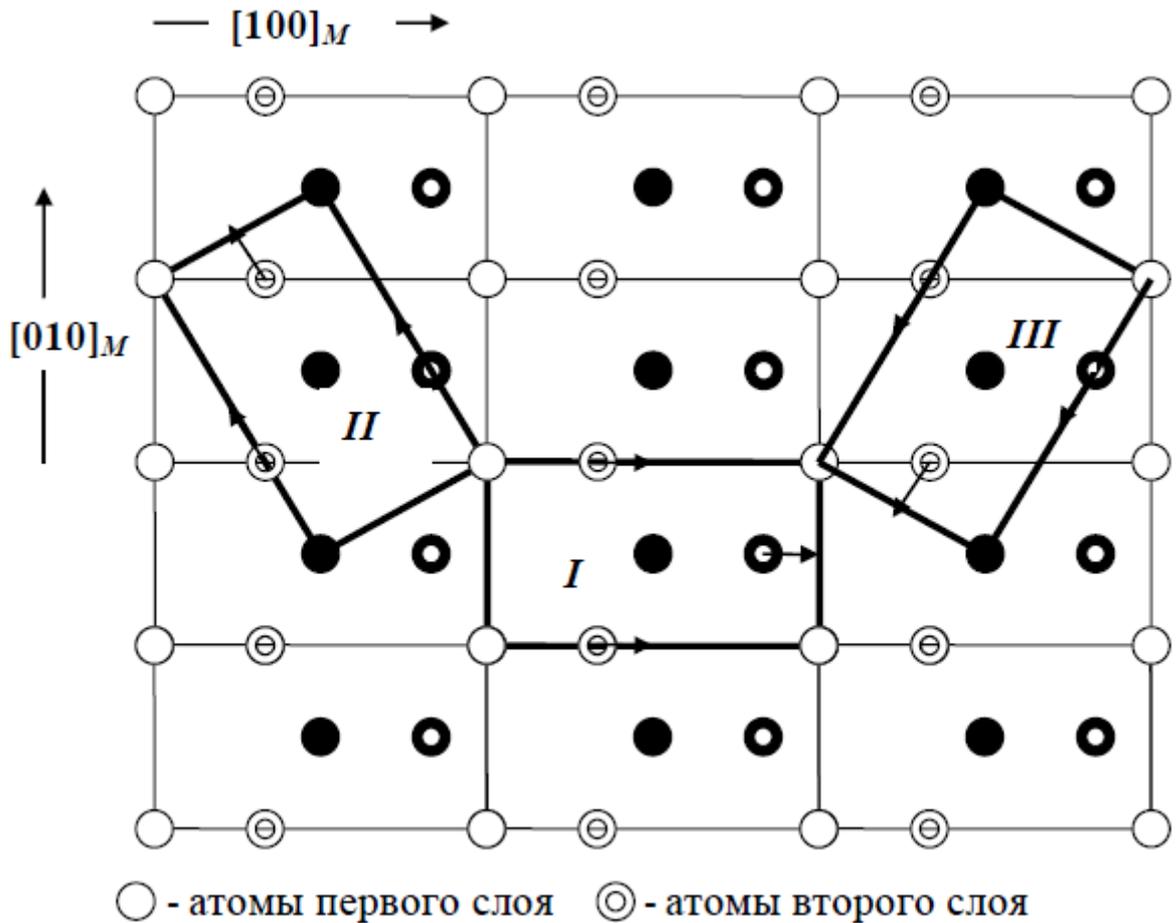


Рис.1.12. Механизм перестройки решетки при обратном превращении мартенсита $2H$ в $OЦК$ аустенит.

1.4. Явления связанные с эффектом памяти формы

Сверхупругость - свойство материала, подвергнутого нагружению до напряжения, значительно превышающего предел текучести, полностью восстанавливать первоначальную форму после снятия нагрузки (рис.1.13)[3]. Сверхупругость проявляется в области температур между началом прямого мартенситного превращения и концом обратного ($A_f < T < M_d$). Обратимость превращения при снятии напряжений определяется нестабильностью термоупругого мартенсита в отсутствие внешней нагрузки в области температур выше A_f [4].

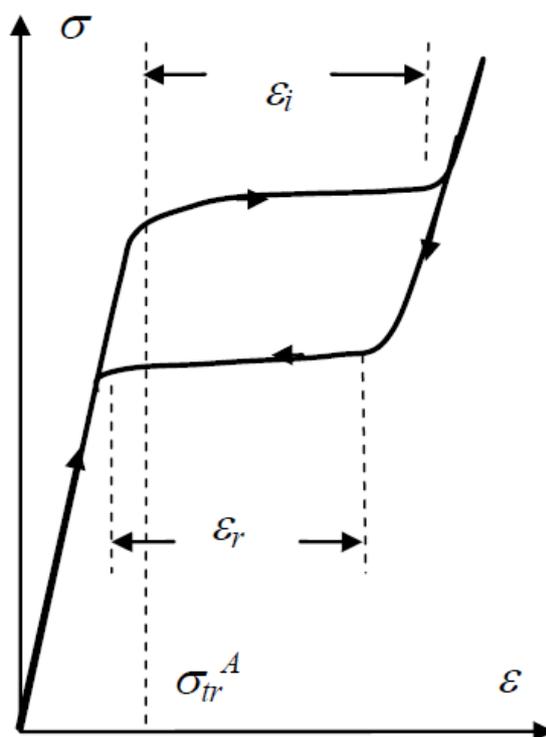


Рис.1.13. Диаграмма деформации и разгрузки при реализации сверхупругости;
 ε_i - наведенная деформация, ε_r - обратимая деформация

Сверхупругость и односторонний эффект памяти представляют собой одно и то же явление. Их отличие заключается только в причинах обратного мартенситного превращения. При сверхупругости обратное мартенситное превращение происходит непосредственно после снятия нагрузки, при эффекте памяти формы для возврата в первоначальное состояние требуется нагрев. Таким образом явление сверхупругости относится к классу механотермического возврата.

Сверхпластичность - состояние материала, имеющего кристаллическую структуру, которое допускает деформации, на порядок превышающие максимально возможные для этого материала в обычном состоянии[5].

Состояние сверхпластичности может проявляться в металлах и керамиках с размером зерна менее 20 мкм. Также для достижения состояния

сверхпластичности материалу требуется иметь высокую однородность распределения термопластичных компонентов связывающих границы зерен между собой в процессе пластического течения, что позволяет материалу сохранять кристаллическую структуру.

Сверхпластичность, как правило, проявляется при температурах, превышающих половину температуры плавления. При растяжении образцы из сверхпластичного материала не образуют «шейки». Многие аморфные материалы (например, стекла и полимеры) также демонстрируют возможность больших деформаций при повышенных температурах, но такое состояние нельзя отнести к сверхпластичности, так как такие материалы не имеют кристаллической структуры.

Пример такого сверхпластичного сплава показан на рис.1.14. Здесь представлен сплав из исследования высокоскоростной сверхпластичности (ВССП), проведенного коллективом кафедры физического материаловедения ННГУ им. Н.И. Лобачевского в сотрудничестве с НФ ИМАШ РАН и Уфимским государственным авиатехническим университетом. Данный сплав под номером 1421 имеет следующий химический состав: Al, 5.5% Mg, 2.2% Li, 0.12% Zr, 0.2% Sc. Сплав, полученный при температуре прессования 370°C методом равноканального углового прессования, имел наименьший размер зерна 0,4 мкм, множество частиц выделений вторых фаз, способствующих термической стабильности, и наибольшую пластичность при растяжении (относительное удлинение до разрушения ~1500% при испытаниях с начальной скоростью деформации 10^{-1} с^{-1} и порядка 1300% при начальной скорости деформации 10^{-2} с^{-1})[6].

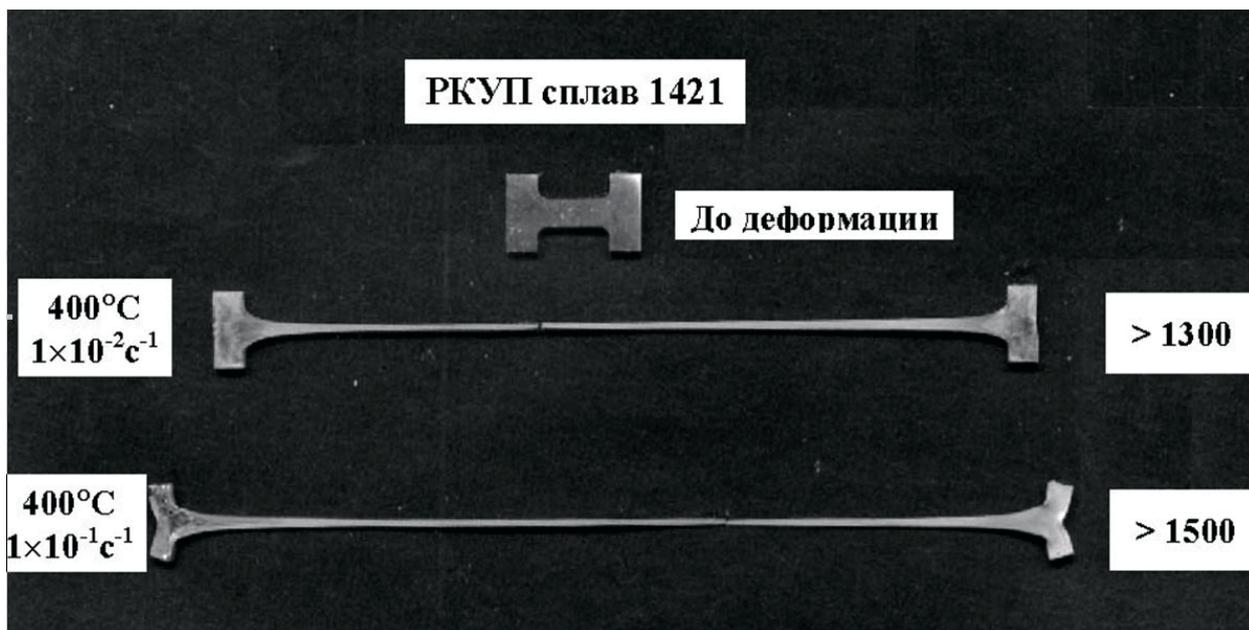


Рис.1.14. Вид образцов, полученных равноканальным угловым прессованием при температуре 370°C, продемонстрировавших высокоскоростную сверхпластичность (сверху исходный образец) [4]

1.5. Материалы, обладающие эффектом памяти формы

На сегодняшний день существует уже достаточно большое количество материалов и сплавов, в которых проявляется эффект обратимой деформации или памяти формы. В данной работе исследуются главным образом материалы, подходящие в качестве исполнительных механизмов или актуаторов - активных элементов системы, преобразующих один вид энергии в другую форму, а именно в механическую за счёт линейного перемещения или вращения. Принципиальная схема и более подробное описание актуаторов будет дано в следующих главах.

Таблица 1.2

Сплавы с эффектом памяти формы [7]

Ag-Cd (44-49 ат.% Cd)	Cu-Zn-X (X = Si, Al, Sn)	Ni-Fe-Ga
Au-Cd (46,5-50 ат.% Cd)	Fe-Pt (≈ 25 ат.% Pt)	Ti-Nb
Cu-Al-Ni (14-14,5 масс.% Al; 3-4,5 масс.% Ni)	Mn-Cu (5-35 ат.% Cu)	Ni-Ti ($\approx 55-60$ масс.% Ni)
Cu-Al-Ni-Hf	Fe-Mn-Si	Ni-Ti-Hf

Cu-Sn (≈ 15 ат.% Sn)	Co-Ni-Al	Ni-Ti-Pd
Cu-Zn (38,5-41,5 масс.% Zn)	Co-Ni-Ga	Ni-Mn-Ga

1.5.1. Сплавы TiNi

Сплавы на основе TiNi, проявляющие эффект памяти формы, являются промежуточной фазой переменного состава на основе интерметаллидного соединения примерно эквиатомного состава. Как видно из диаграммы состояния (рис.1.16), 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 Ti_2Ni и TiNi_3 . Данный распад можно подавить с помощью переохлаждения.

Исходная высокотемпературная фаза в сплавах Ti-Ni представляет собой объемноцентрированную кубическую (ОЦК) решётку вида CsCl, упорядоченную по типу B2. Мартенситная фаза в сплавах Ti-Ni представляет собой моноклинную ячейку. Модель кристаллической структуры мартенситной фазы представлена на рис.1.15.

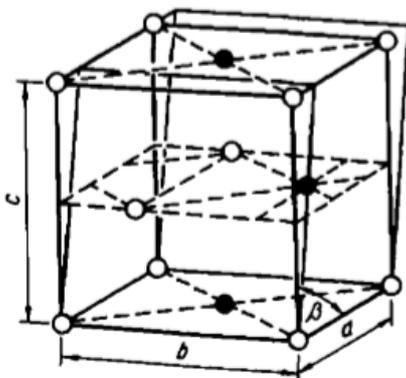


Рис.1.15. Модель кристаллической структуры мартенситной фазы в сплавах TiNi[8]. Видны два типа чередующихся плотноупакованных плоскостей в мартенсите, образующемся из промежуточной фазы TiNi. Сама ячейка искажена вследствие превращения и является моноклинной.

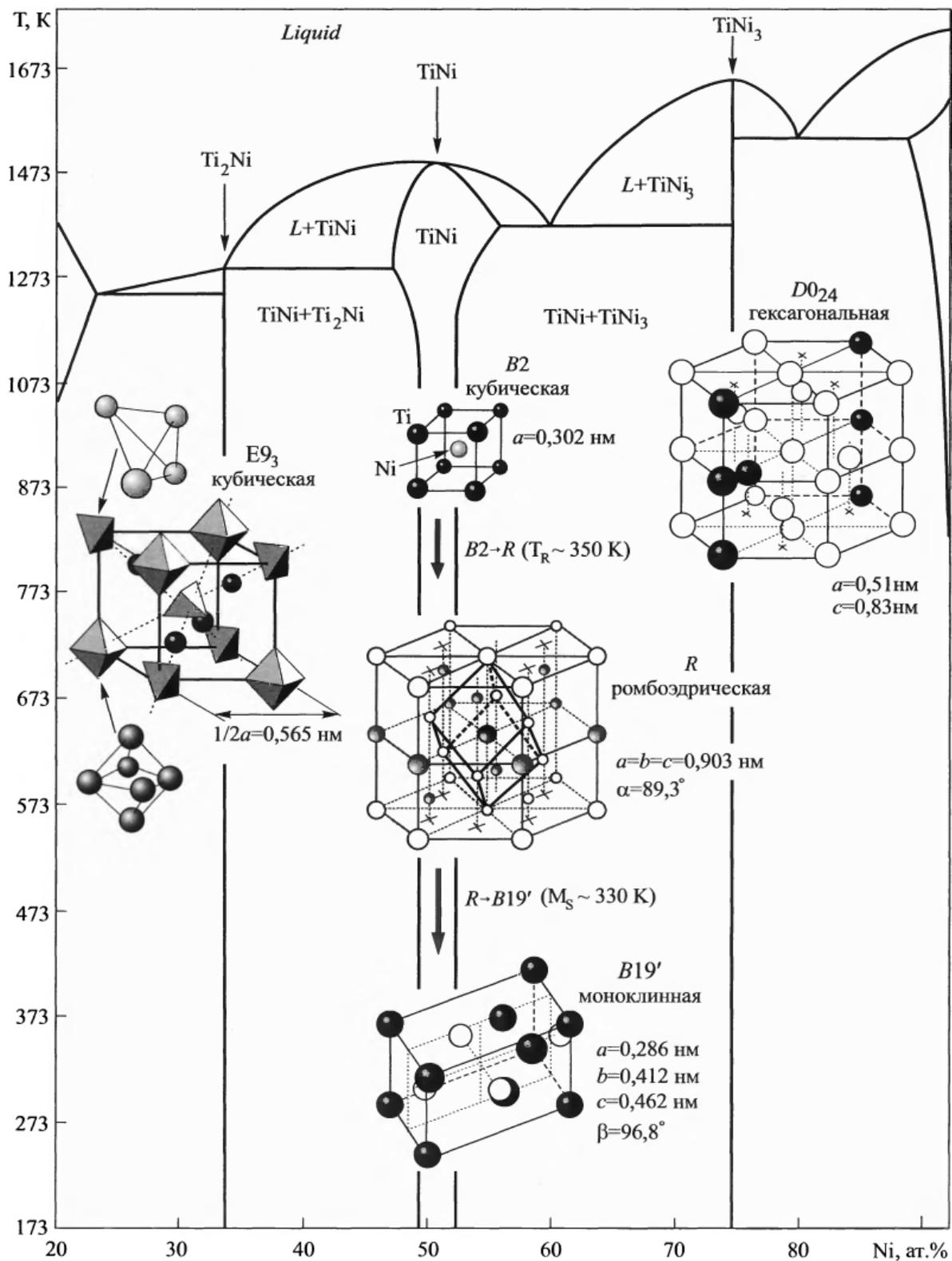


Рис.1.16. Диаграмма состояния и кристаллические структуры Ti-Ni

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

Повышая количество Ni, или вводя в сплав TiNi - Co или Fe, можно получить в структуре промежуточную мартенситную фазу. Таким образом получается, что, вводя легирующие элементы и изменяя состав сплава можно получить двухступенчатое мартенситное превращение: аустенит → промежуточная фаза → мартенсит. В работе [9] 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.1.17, 1.18 и 1.20 приведены термодформационные петли данных образцов.

На рис.1.17 показана термодформационная петля сплава TiNi эквиатомного состава.

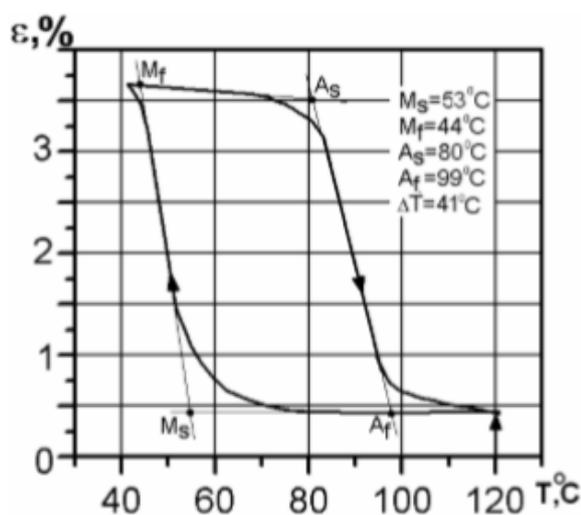


Рис.1.17. Термодформационная петля сплава TiNi эквиатомного состава после отжига 500°C [10].

Из рис.1.17 понятно, что превращение происходит в одну стадию: при охлаждении инициируется пластичность прямого МП и накопление деформации. Далее, при нагреве происходит обратное МП, восстанавливается

изначальная кристаллографическая структура исходной фазы, происходит восстановление формы. Мартенсит, образующийся при данных условиях, называют В19'. Решётка мартенсита В19' имеет моноклинную решётку (см. рис.1.19).

В сплавах TiNi с избыточным содержанием Ni или заменой последнего Co и Fe, как и указывалось ранее, наблюдается превращение в две стадии - с промежуточной фазой. На рис.1.18 показана термодформационная петля и дифрактограмма сплава TiNi с избыточным содержанием Ni.

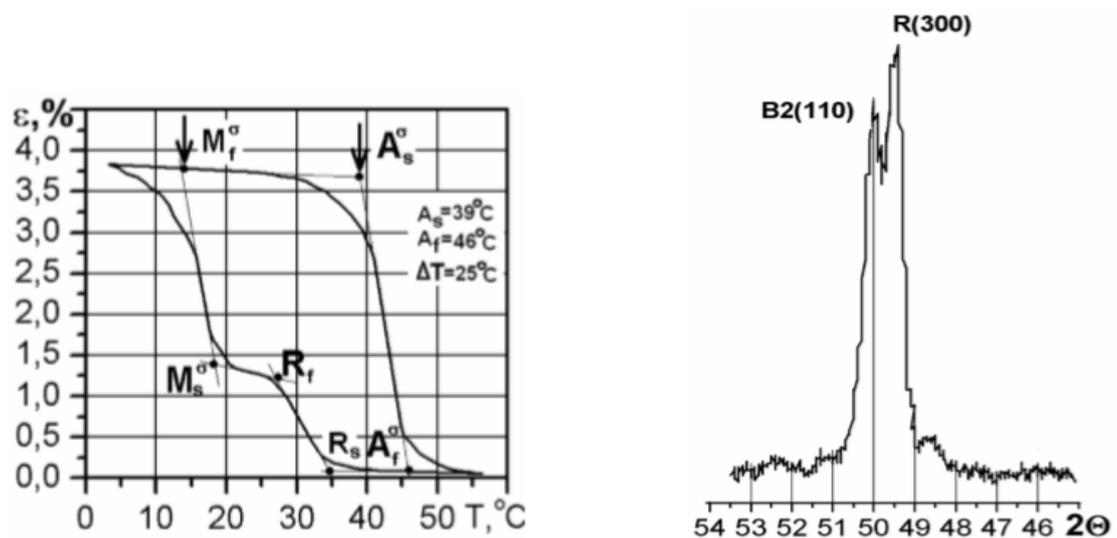


Рис.1.18. Термодформационная петля сплава TiNi (Ti - 50,4 ат.%Ni) после отжига 500°C и дифрактограмма с наложением пиков исходной В2 и промежуточной R фазой[11]

Промежуточную фазу называют R – фазой. Она имеет ромбоэдрическую решётку и является по своей сути ОЦК-решёткой исходной высокотемпературной фазы В2, подвергнувшейся дисторсии в одном из четырёх возможных направлений [111]. Схема образования R – фазы показана на рис.1.19.

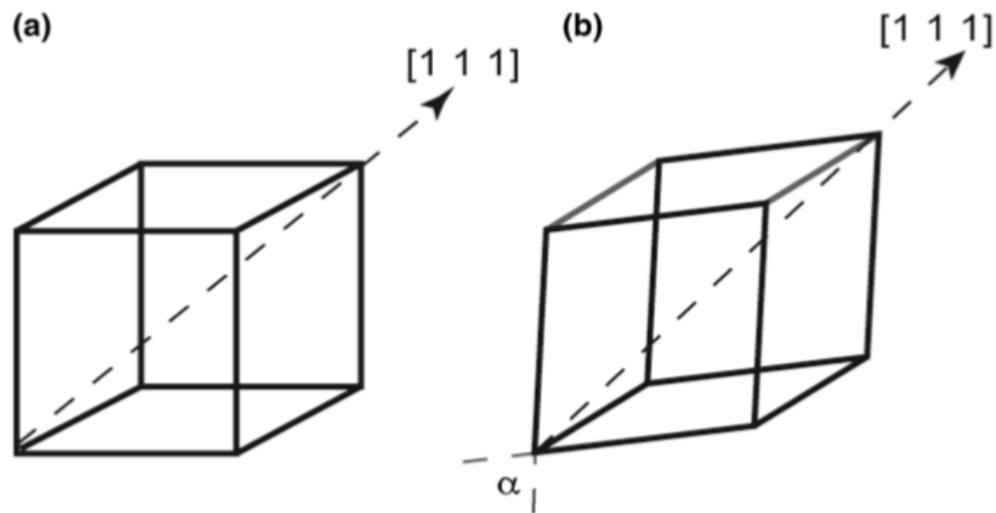


Рис.1.19. Схема образования R-фазы из исходной высокотемпературной фазы B2 (а - исходная фаза B2, б - R-фаза, α -угол дисторсии)[9]

Причиной образования промежуточной фазы является пониженный 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 B2, что свидетельствует о наличии R-фазы в данном сплаве[10]. Далее из R-фазы образуется описанный выше мартенсит B19'. В зависимости от симметричности превращения промежуточной фазы, обратное МП может проходить по двум возможным вариантам: последовательное превращение мартенсита в R и B2 фазу, или же сразу в B2 фазу. На рис.1.20 приведены эти два возможных сценария.

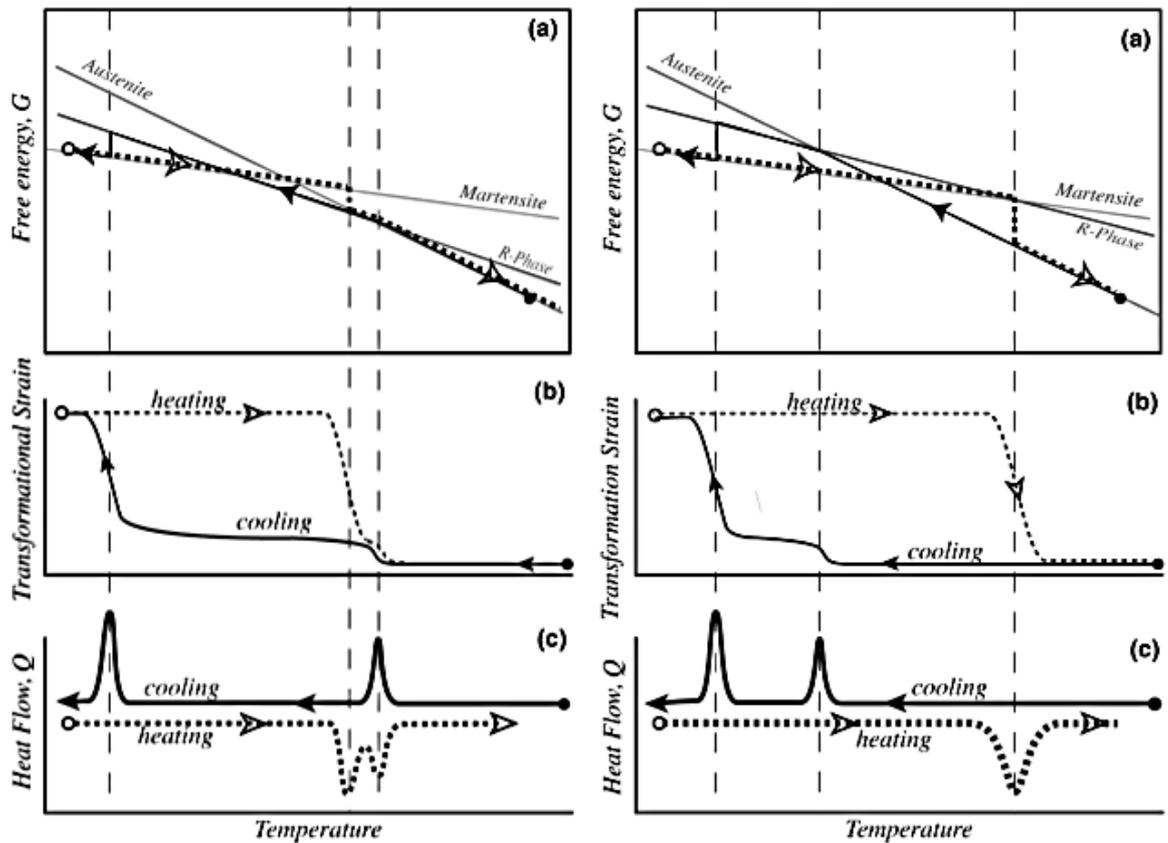


Рис.1.20. Симметричная и асимметричная трансформация R-фазы (а - диаграммы свободных энергий Гиббса исходной, промежуточной и мартенситной фаз, б - термомеханические гистерезисы, с - кривые ДСК)[10]

В сплавах TiNi с избытком Ti термодиформационная петля (см. рис.1.21) гораздо шире и смещена в область 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[9].

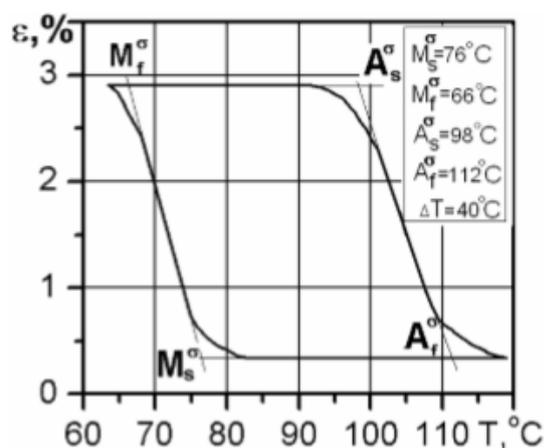


Рис.1.21. Термодеформационная петля сплава TiNi (Ti - 49,5 ат.%Ni) после отжига 500°C[10]

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 (двустадийное превращение), а при 15% Cu происходит превращение аустенита в ромбический мартенсит в одну стадию[8].

Примеси, также 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, Ti₄Ni₂O). 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 титановый сплав, понижая при этом температуру M_n.

Как правило, выплавку TiNi производят в индукционных печах в графитовых тиглях, поэтому попадание углерода в сплав практически

неизбежно. Углерод входит в твёрдый раствор на базе эквивалентного химического соединения и образует с элементами, в особенности с Ti, карбиды (TiC). Как следствие, обеднение твёрдого раствора титаном, в целом понижает температуру M_n . Образование карбидов титана не ухудшает механические свойства данных сплавов.

Из выше сказанного можно сделать вывод, что в зависимости от состава сплава, режимов термообработки, 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.

Также стоит отметить особенность возможности применения данных сплавов в поликристаллическом состоянии, которые обладают высокой пластичностью и не имеют на протяжении большого числа циклов внутрикристаллитного разрушения, что наблюдается в сплавах на медной 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 [9] были исследованы различные механизмы пластической деформации в закалённых монокристаллах сплава TiNi с добавлением Fe и Mo. На рис.1.22 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 В2 фазы [11].

Из рис. 1.22 можно сделать вывод, что присутствует анизотропия предела текучести монокристаллов в исходной В2 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.

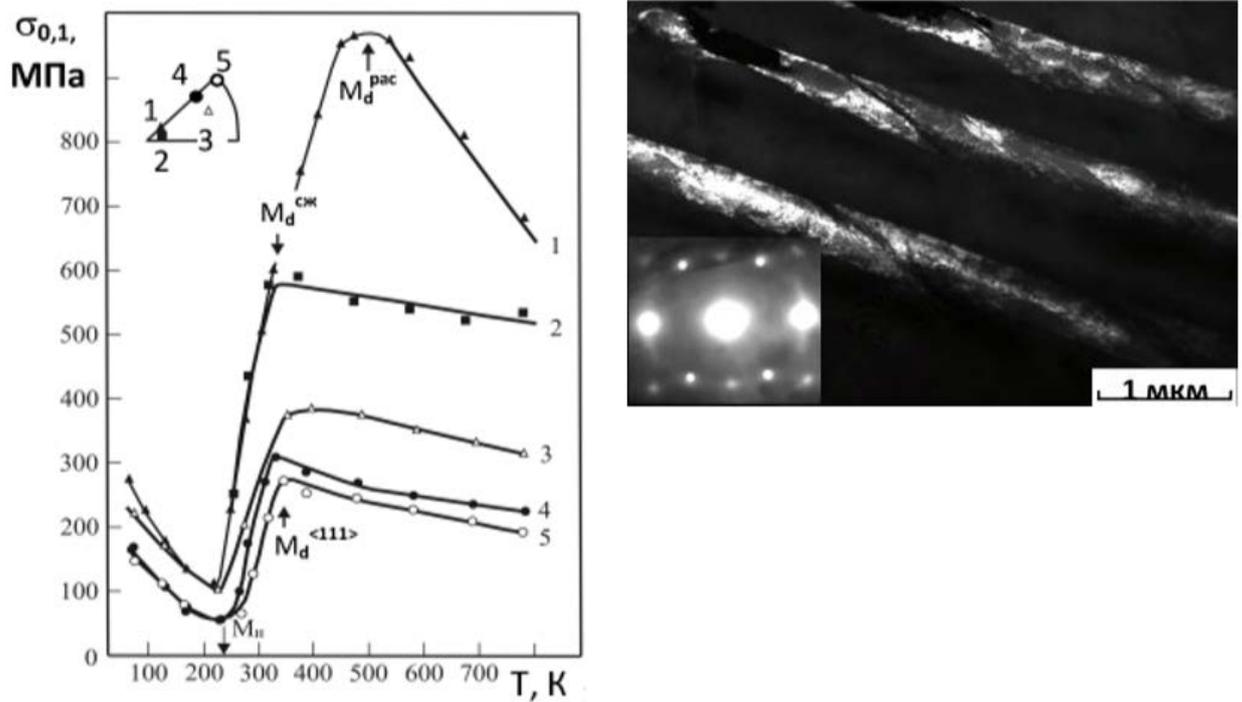


Рис.1.22. Температурные зависимости предела текучести и напряжения мартенситного превращения (кривая 2-одноосное сжатие, кривые 1,3,4,5 –одноосное растяжение). Ориентации монокристаллов показаны в стереографическом треугольнике. Справа показаны двойники, образованные в исходной В2-фазе [11].

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.

1.5.2. 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 основе меди. Одним из самых распространённых материалов являются сплавы тройной системы Cu-Al-Ni. Но также неоспоримым достоинством таких сплавов является возможность использования их в виде монокристаллов, что значительно повышает их эффективность при работе.

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 (рис.1.23) 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 температуры начала мартенситного превращения (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 , 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.1.23, происходит расширение β -области, смещение области в сторону более высокого содержания Al, происходит смещение эвтектоидной точки.

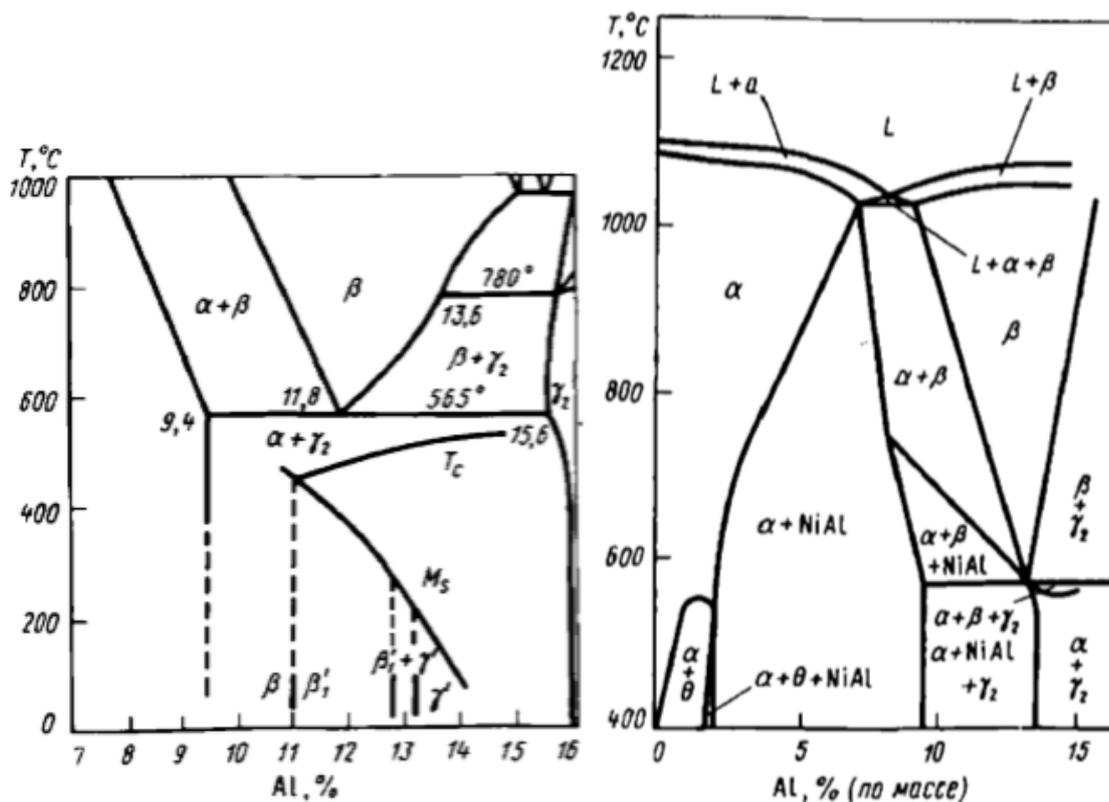


Рис.1.23. Диаграмма состояния Cu-Al и разрез диаграммы Cu-Al-Ni при 3%Ni [8].

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 термомеханические петли сплавов с различным содержанием Al почти идентичны (рис.1.24).

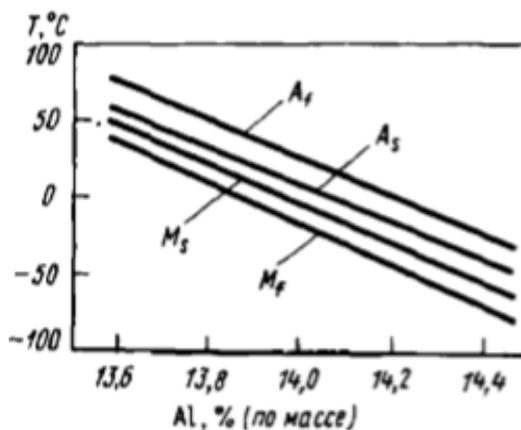


Рис.1.24. Зависимость температур превращения в сплавах Cu-Al-Ni от содержания Al [3].

В отличие от нитинола, сплавы тройной системы Cu-Al-Ni имеют ограничение по температуре использования, так как при повышении температуры происходит процесс старения, 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 [2,8,11] 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 [12]. На рис.1.25 представлены зависимости температур превращения от времени старения при 100°C и 250°C.

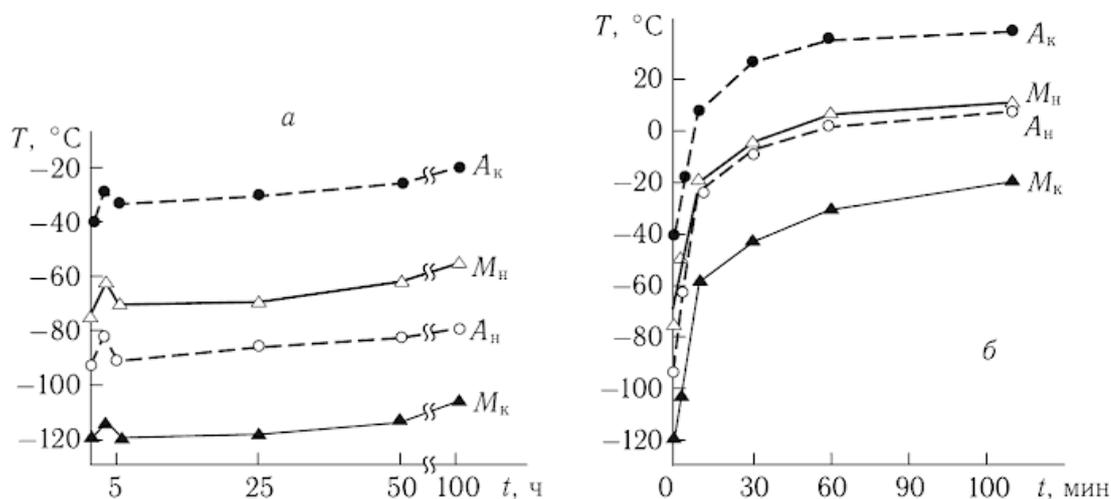


Рис.1.25. Зависимости температур превращения от времени старения (а - старение при 100°C, б - старение при 250°C) [12].

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 Рамсделу 9R, многослойная плотноупакованная решётка ромбоэдрической сингонии), в пределах 11-13% Al мартенсит является β'_1 -фазой (по Рамсделу 18R, многослойная плотноупакованная решётка ромбоэдрической сингонии), а при содержании 13-15% Al имеет место быть γ'_1 -фаза (по Рамсделу 2H, многослойная плотноупакованная решётка ромбоэдрической сингонии), индекс указывает на упорядочение данных фаз.

Все указанные выше типы мартенсита представляют собой наложенные друг на друга плотноупакованные плоскости, которые являются базисными плоскостями мартенситной фазы и являются плоскостями $\{110\}$ исходной β_1 -фазы. На рис.1.26 представлена модель образования ячейки γ'_1 мартенситной фазы, показывающая исходную фазу, упорядоченную по типу DO_3 и элементарную ячейку γ'_1 -фазы.

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.

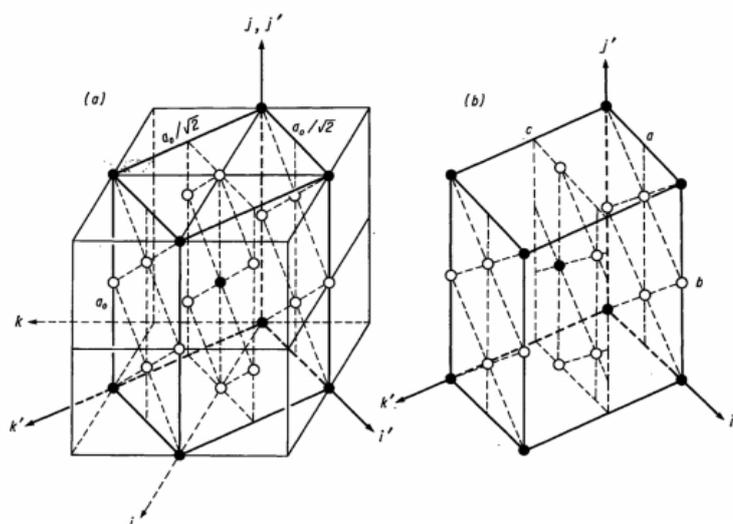


Рис.1.26. Модель образования γ'_1 -фазы в β_1 -фазе с упорядочением по типу DO_3 (заполненные шары - атомы Al, пустые шары – атомы Cu или Ni) [12].

Термоциклирование и циклическая деформация также играют 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 внутрикристаллитному разрушению.

Деформационное поведение поликристаллических образцов сплавов TiNi и Cu-Al-Ni сильно отличается. На рис.1.27 показано деформационное поведение монокристаллических и поликристаллических образцов системы Cu-Al-Ni.

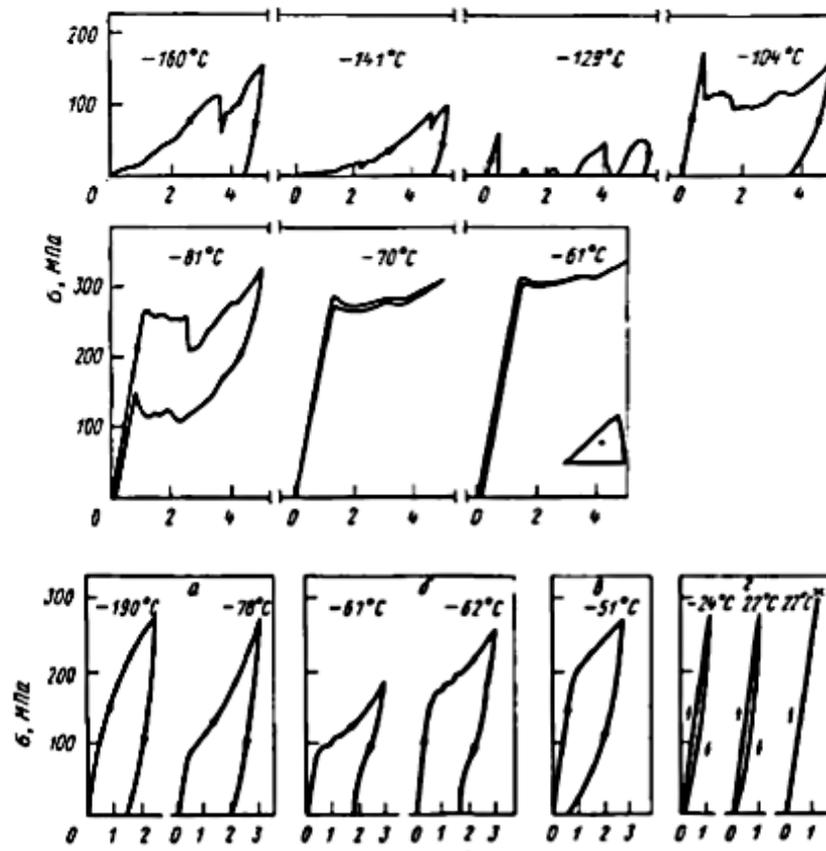


Рис.1.27. Деформационное поведение монокристаллов и поликристаллов системы Cu-Al-Ni (для монокристаллов: $M_H = -140^\circ\text{C}$, $M_K = -150^\circ\text{C}$, $A_H = -109^\circ\text{C}$, $A_K = -90^\circ\text{C}$; для поликристаллов: $M_H = -82^\circ\text{C}$, $M_K = -70^\circ\text{C}$, $A_H = -60^\circ\text{C}$, $A_K = -48^\circ\text{C}$) [8].

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 внутрикристаллитное 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 Бюргера дислокации, движущейся в сверхструктуре по типу DO₃ в два раза больше, чем величина вектора Бюргера 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[8].

Из выше сказанного можно сделать вывод, что внутрикристаллитное 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.

1.5.3. Полимеры

Многие полимеры используют в качестве конструкционных материалов для изготовления различных изделий и оборудования общего и специального назначения. Такие материалы должны обладать определенными механическими и эксплуатационными характеристиками, а их производство отличаться достаточной простотой и экономичностью. Другая группа материалов, назначение и применение которых в основном определяется их особыми и подчас уникальными свойствами — это так называемые функциональные полимерные материалы. Их типичные представители - полимеры и полимерные композиты, обладающие способностью к восстановлению формы.

По сравнению с металлическими сплавами полимеры с ЭПФ обладают рядом преимуществ: они имеют низкую плотность, высокую способность к восстановлению деформации, легко поддаются обработке и окрашиванию, а также относительно дешевы. Немаловажно и то, что в полимерных материалах ЭПФ реализуется при температурах, близких к комнатной, и в ряде случаев их легко регулировать, изменяя химический состав полимеров [13].

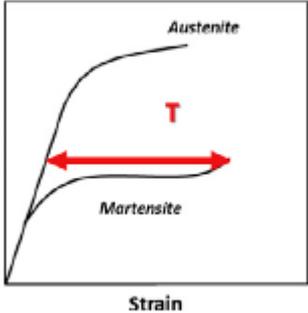
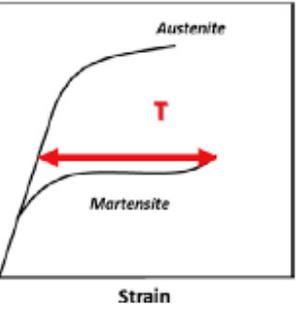
1.6. Применение сплавов с эффектом памяти формы

Как правило, области применения материалов с эффектом памяти формы можно разделить на четыре категории по их основной функциональности (табл.1.3), где эффект памяти формы (ЭПФ) может быть использован для генерации движения и/или движущей силы, а сверхупругость (СУ) может аккумулировать энергию деформации.

Таблица 1.3

Классификация материалов с эффектом памяти формы

Категория	Описание	График
1	2	3
Свободное восстановление формы	<p>Единственная функция такого элемента — это генерация напряжений.</p> <p>Принцип работы: элемент растягивается после чего напряжения снимаются. Он остается в растянутом состоянии до того момента пока его не нагреют выше температуры перехода, и он не начнет возвращать первоначальную форму. Охлаждение ниже температуры перехода не влияет на его макроскопические размеры.</p>	<p>Motion</p>
Генератор реактивных напряжений	<p>Элемент с памятью сопротивляется изменению его формы и генерирует усилия и напряжения.</p> <p>Принцип работы: элемент с памятью при растяжении сопротивляется к возврату к исходной форме и генерирует значительные напряжения при нагреве выше температуры перехода.</p>	<p>Force</p>

1	2	3
Актуатор или привод	<p>Элемент осуществляет движение против приложенной нагрузки. Существуют следующие типы актуаторов:</p> <p>Силовые актуаторы – элемент памяти создает усилие в значительном диапазоне и в течении многих циклов.</p> <p>Пропорционального контроля – элемент использует только часть накопленной энергии трансформация происходит при широком диапазоне температур, что позволяет позиционироваться с высокой точностью.</p> <p>Двухстороннего эффекта с внешним усилием сброса – такие элементы совершают работу преодолевая внешние нагрузки. Элемент нагревается для поднятия груза, а затем, при охлаждении, этот груз помогает вернуть элементу первоначальную форму.</p>	<p>Motion/Force</p>  <p>Stress</p> <p>Strain</p>
Сверхупругость	Применяются в условиях постоянной температуры и сохраняют потенциальную энергию.	<p>Motion/Force</p>  <p>Stress</p> <p>Strain</p>

В данной работе исследуются материалы, активно используемые для изготовления действующей части актуаторов (приводов) – активных элементов системы, преобразующих один вид энергии в другую форму, а именно в механическую за счёт линейного перемещения или вращения. На рис.1.28 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 вращение.

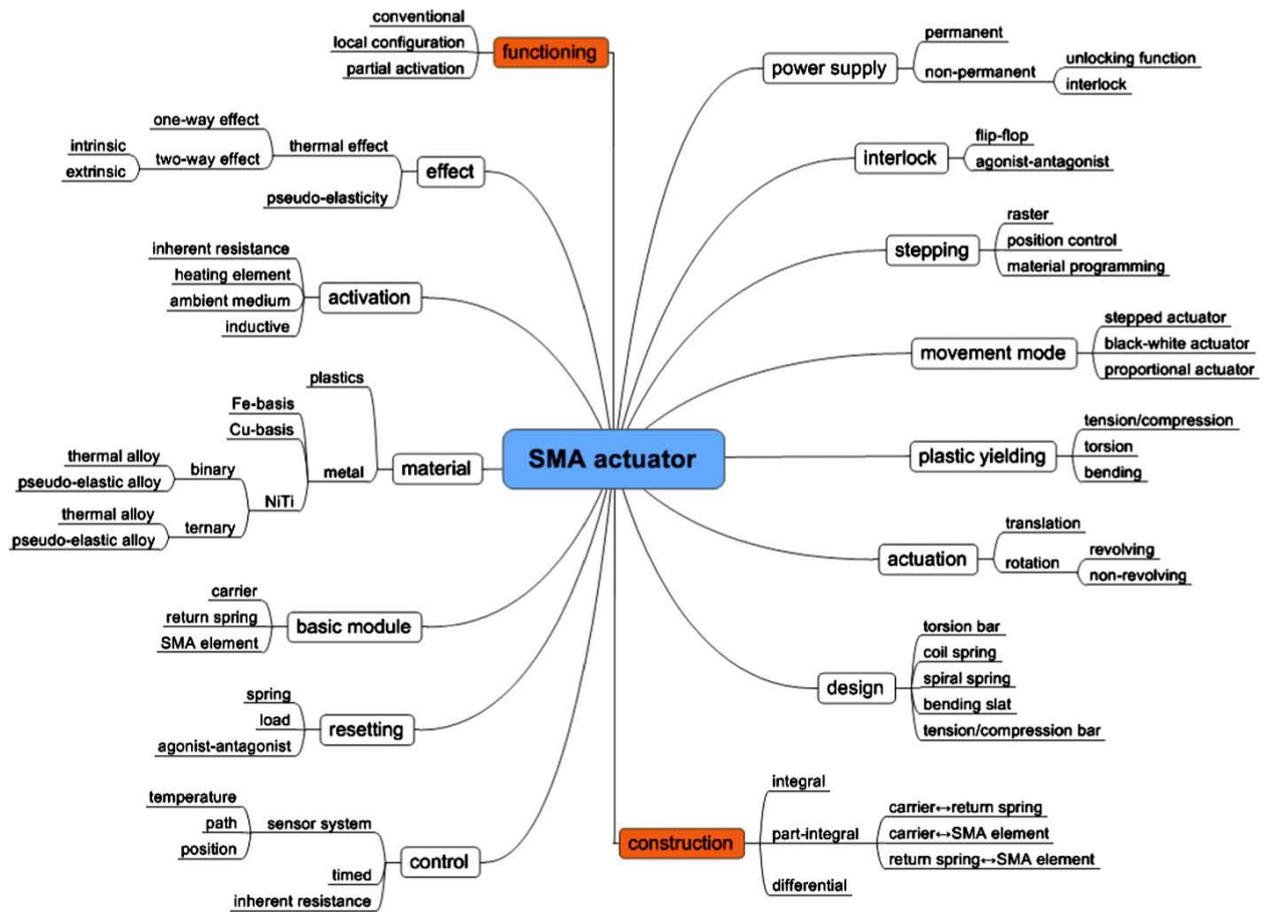


Рис.1.28. Принципиальная схема классификации актуаторов на основе сплавов с эффектом памяти формы[10]

Уникальное поведение NiTi нашло применение в аэрокосмической, машиностроительной, автоматизационной, энергетической, химической и прочих сферах.

В авиации и космонавтике: Boeing, General Electric Aircraft Engines, Goodrich Corporation, NASA, Texas A&M University и All Nippon Airways разработали шеврон с переменной геометрией с использованием NiTi. Такая конструкция сопла двигателя с изменяемой площадью (VAFN) позволит в будущем создавать более тихие и более эффективные реактивные двигатели. В 2005 и 2006 годах Boeing успешно провела летные испытания этой технологии.

Материалы с ЭПФ исследуются как демпферы вибрации для ракет-носителей и коммерческих реактивных двигателей. Большой гистерезис, наблюдаемый во время сверхупругого эффекта, позволяет таким материалам рассеивать энергию и гасить вибрации. Эти материалы обещают снизить высокие вибрационные нагрузки на грузе во время запуска, а также на лопатках в коммерческих реактивных двигателях, что позволит создавать более легкие и эффективные конструкции. Материалы с ЭПФ также показывают потенциал для других областей применения, где материалы подвергаются сильным ударам, такие как шариковые подшипники и шасси.

Также существует большой интерес к использованию ЭПФ для различных исполнительных механизмов в коммерческих реактивных двигателях, что значительно уменьшит их вес и повысит эффективность. Однако необходимо провести дальнейшие исследования в этой области, чтобы повысить температуры превращения и улучшить механические свойства этих материалов, прежде чем они могут быть успешно внедрены.

Также изучаются разнообразные технологии трансформации крыльев.

В машиностроении: Первым крупносерийным продуктом (> 5 млн. Приводов/год) является автомобильный клапан, используемый для управления пневматическими баллонами низкого давления в автокресле, которые регулируют контур поясничной опоры/валиков. Общие преимущества ЭПФ по сравнению с традиционно используемыми соленоидами (низкий уровень шума, электромагнитная совместимость, вес, форм-фактор, энергопотребление) стали решающим фактором при принятии решения о замене старой стандартной технологии на ЭПФ.

Chevrolet Corvette 2014 года стал первым транспортным средством, в котором использовались приводы, основанные на ЭПФ, которые заменили более тяжелые электроприводы, чтобы открывать и закрывать вентиляционное отверстие люка. Изучается также применение таких материалов в том числе как

электрические генераторы для выработки электроэнергии из тепла выхлопных газов и воздушные заслонки для оптимизации аэродинамики на различных скоростях.

В робототехнике: также были ограниченные исследования по применению таких материалов в робототехнике, поскольку они позволяют создавать очень легких роботов. Недавно был представлен протез руки, который может почти повторить движения человеческой руки. Другие биомеханические применения так же изучаются. Слабыми сторонами этой технологии являются неэффективность использования энергии, медленное время отклика и большой гистерезис.

Существует несколько прототипов роботизированной руки использующей ЭПФ для управления пальцами.

Внедрение динамических фиксаторов из нитинола в хирургию позвоночника позволило расширить показания к хирургическому лечению больных с патологическими переломами позвонков на фоне общего остеопороза и использовать его преимущества у лиц пожилого и старческого возраста.

Динамические фиксаторы из нитинола повышают анатомо-функциональные результаты лечения, сокращают сроки пребывания в стационаре и сроки медицинской реабилитации.

Преимущества фиксаторов из никелида титана с термомеханической памятью формы перед другими металлоконструкциями для спондилодеза складываются из нескольких составляющих: высокая надежность фиксации костных отломков и позвоночных сегментов; сокращение времени и меньшая травматичность операции; возможность протезирования связочнохрящевых образований и утраченных костных образований, а также осуществления дозированной компрессии. Пример таких фиксаторов приведен на рис.1.29.

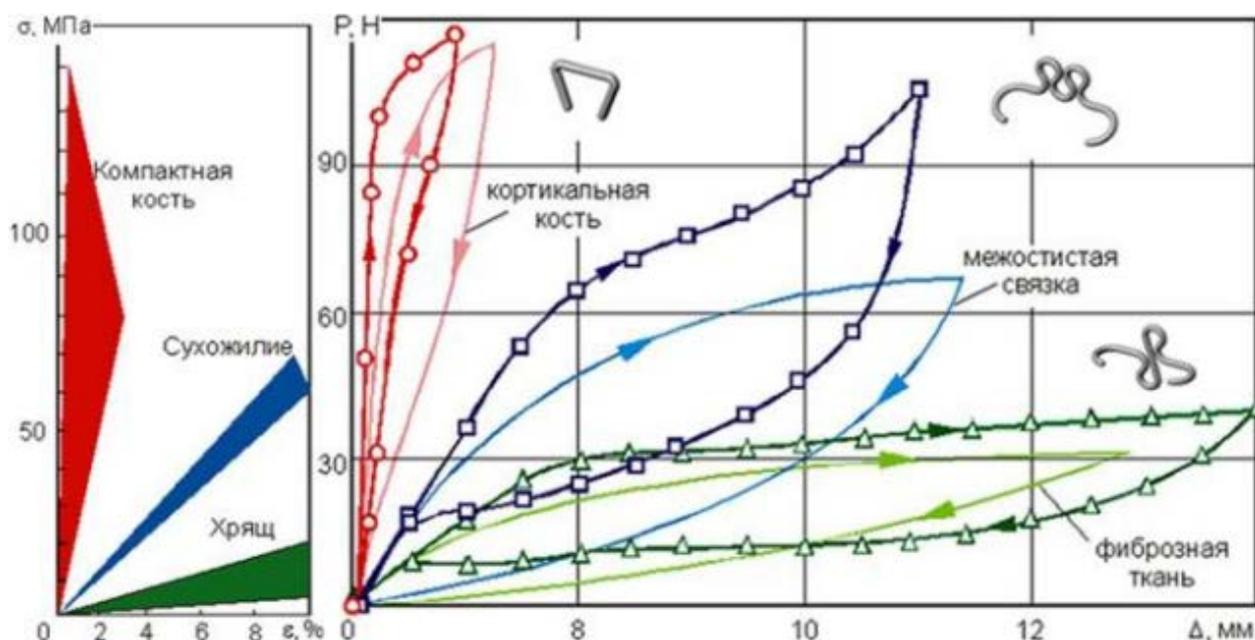


Рис.1.29. Механизм поведения тканей организма и имплантатов из никелида титана [14].

В строительстве: Материалы с ЭПФ находят множество применений в гражданских сооружениях, таких как мосты и здания. Одним из таких приложений является интеллектуальный железобетон (IRC), который включает провода с ЭПФ, встроенные в бетон. Эти провода могут чувствовать трещины и сжиматься, чтобы залечить трещины макроскопических размеров. Другое применение - активная настройка структурой собственной частоты с использованием проводов с ЭПФ для гашения вибраций.

Первым коммерческим применением было соединение для труб с эффектом памяти формы. Таким образом соединялись, например нефтепроводные трубы, водопроводные трубы и аналогичные виды трубопроводов для потребительского/коммерческого применения. Пример такого соединения приведен на рис.1.30.

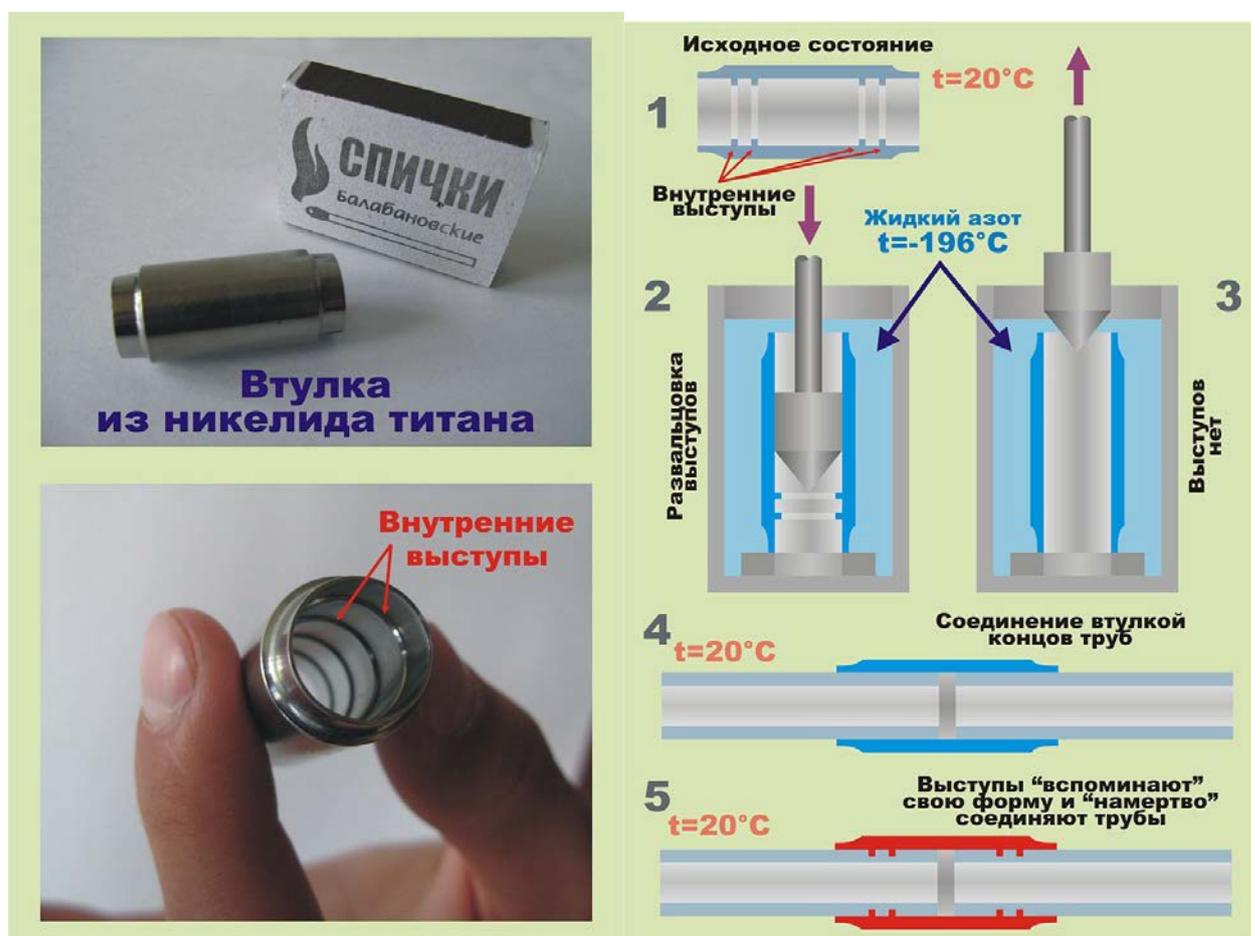


Рис.1.30 Пример использования соединительных втулок из никелида титана.

В телекоммуникациях: Вторым массовым применением был привод с автофокусом (AF) для смартфона. В настоящее время несколько компаний работают над модулем оптической стабилизации изображения (OIS), управляемым проводами из материалов с ЭПФ.

В медицине: Сплавы с памятью формы применяются в медицине, например, в качестве устройств фиксации для остеотомий в ортопедической хирургии, в зубных скобах для упразднения постоянного движения зубов, а в капсульной эндоскопии они могут использоваться в качестве активатора для биопсийного действия.

В конце 1980-х годов коммерческое внедрение нитинола в качестве стимулирующей технологии было реализовано в ряде минимально инвазивных эндоваскулярных медицинских применений. Хотя саморасширяющиеся

свойства нитиноловых сплавов, изготовленных по BTR (Body Temperature Response - реакции температуры тела), являются более дорогостоящими, чем из нержавеющей стали, они представляют собой привлекательную альтернативу старым расширяемым устройствам в стентах, где они дают возможность адаптироваться к форме определенных кровеносных сосудов под воздействием температуры тела. В среднем, 50% всех сосудистых стентов, доступных в настоящее время на мировом рынке, производятся из нитинола.

Оправы для очков, изготовленные из титансодержащих материалов с ЭПФ, продаются под торговыми марками Flexon и TITANflex. Эти оправы обычно изготавливаются из сплавов с памятью формы, у которых температура перехода установлена ниже ожидаемой комнатной температуры. Это позволяет каркасам подвергаться большой деформации под нагрузкой, и в то же время восстанавливать свою предполагаемую форму после повторной разгрузки металла.

Металл с ЭПФ использовался в ортопедической хирургии как устройство фиксации-сжатия для остеотомии, обычно для процедур на нижних конечностях. Устройство, обычно в форме крупной скобы, хранится в холодильнике в его податливой форме и имплантируется в предварительно просверленные отверстия в кости через остеотомию. По мере того, как скоба нагревается, она возвращается в свое неподатливое состояние и сжимает костные поверхности вместе, чтобы способствовать соединению кости.

Спектр применения материалов с ЭПФ вырос за эти годы, и основной областью развития является стоматология. Одним из примеров является распространенность зубных брекетов, использующих технологию памяти формы для воздействия на постоянно движущиеся зубы; нитиноловая дуга была разработана в 1972 году ортодонтом Джорджем Андреасеном. Сплав Андреасена имеет заданную память формы, расширяющуюся и сжимающуюся в заданных температурных диапазонах из-за его геометрического программирования.

В двигателестроении: Экспериментальные твердотельные тепловые двигатели, работающие на основе сравнительно небольшой разницы температур в резервуарах холодной и горячей воды, были разработаны с 1970-х годов, в том числе двигатель Бэнкса.

В системах охлаждения: Немецкие ученые из Саарского университета создали прототип машины, которая передает тепло с помощью проволоки из никель-титанового (нитинолового) сплава, обмотанной вокруг вращающегося цилиндра. Когда цилиндр вращается, тепло поглощается с одной стороны, а выделяется с другой, когда проволока переходит из своего «суперупругого» состояния в ненагруженное состояние. Согласно недавней статье, опубликованной Университетом Саарланда, эффективность передачи тепла выше, чем у обычного теплового насоса или кондиционера.

Почти все кондиционеры и тепловые насосы, используемые сегодня, используют сжатие пара хладагентов. Со временем некоторые хладагенты, используемые в этих системах, проникают в атмосферу и способствуют глобальному потеплению. Если новая технология, в которой не используются хладагенты, окажется экономичной и практичной, она может совершить значительный прорыв в усилиях по снижению изменения климата[15][16].

ГЛАВА 2. Методика проведения эксперимента

2.1. Вакуумная выплавка прецизионного сплава Cu-14,5%Al-5.0%Ni

Для получения высокочистого прецизионного сплава *Cu-Al-Ni* использовалась вакуумная выплавка из шихтовых материалов высокой чистоты. Были использованы следующие марки материалов:

медь М00 чистотой 99,99 % (ГОСТ 859-2001)

никель Н00 чистотой 99,99 % (ГОСТ 849-97)

алюминий А999 чистотой 99,999 % (ГОСТ 11069-74)

Исходные шихтовые материалы подвергались предварительной механической очистке поверхности с последующим электролитическим травлением. Медь после поверхностной очистки дополнительно переплавлялась в вакууме 10^{-4} Па с целью рафинирования и дегазации. В результате получался высокочистый медный слиток, отличающийся большим размером зерна (до 10–20 мм и более) (рис.2.1).

Для обеспечения требуемой температуры начала мартенситного превращения M_s , равной $60 \pm 30^\circ\text{C}$, расчетный состав сплава составляет:

$$\text{Cu} = 80,5 \text{ масс. \%}$$

$$\text{Al} = 14,5 \text{ масс. \%}$$

$$\text{Ni} = 5,0 \text{ масс. \% .}$$

Шихтовые материалы для получения требуемого состава взвешивались с точностью до 0,01 грамма, при этом суммарный вес шихты составлял 1000 грамм.

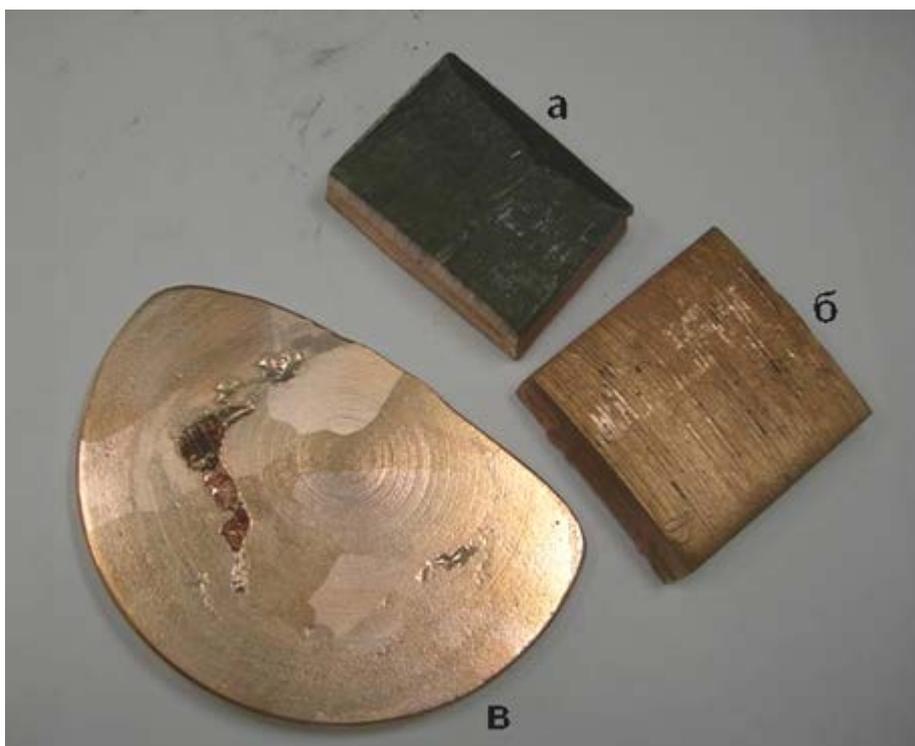


Рис.2.1. Медные заготовки на разных этапах подготовки к выплавке:
а) медная пластина с поверхностью в состоянии поставки,
б) медная пластина после очистки поверхности,
в) медный слиток после переплавки.

Исходные материалы помещались в графитовый тигель и подвергались индукционной вакуумной плавке на установке «Донец» в вакууме 10^{-4} Па (рис.2.2). Температура в процессе плавки доводилась до $1250\text{--}1300^\circ\text{C}$ и расплав выдерживался при данной температуре в течение 15–20 минут. Полученный слиток после охлаждения извлекался из тигля, переворачивался и подвергался второму вакуумному переплаву по описанной выше методике с целью достижения полной растворимости легирующих элементов и получения высокой однородности состава по всему сечению слитка.



Рис.2.2. Установка «Донец» для вакуумной выплавки сплавов.

Кристаллизация расплава проводилась в графитовом тигле в специальной тепловой зоне с градиентом температуры 100 К/см с целью выведения возможной усадочной раковины в верхнюю часть слитка (рис.2.3).



Рис.2.3. Заготовка сплава Cu–14.5%Al–5.0%Ni для выращивания монокристаллов после кристаллизации.

Полученный слиток затем использовался для выращивания профилированных монокристаллов методом Степанова.

2.2. Выращивание монокристаллических прутков сплава Cu–14.5%Al–5.0%Ni

Для выращивания монокристаллических прутков диаметром 3 мм сплава Cu–14.5%Al–5.0%Ni использовался способ Степанова, который ранее был разработан в ФТИ им. А.Ф. Иоффе. Сущность метода Степанова заключается в задании формы растущего кристалла в жидком состоянии за счет специальных физических эффектов, позволяющих жидкости приобрести заданную форму. Затем данная форма переводится в твердое состояние в результате подбора соответствующих условий кристаллизации. Придание жидкости определённой формы происходит за счет использования специального устройства – формообразователя. Это устройство определяет форму столба расплава перед его кристаллизацией. Материал формообразователя должен работать при температуре плавления кристаллизуемого вещества, не растворяться в расплаве и не загрязнять его примесями. Кроме того, на формирование столба расплава в значительной мере влияют его капиллярные свойства. Способом Степанова можно получать кристаллы различных форм: стержни, трубки, пластины, тонкие монокристаллические проволоки и даже нити [17].

Для выращивания профилированных монокристаллов сплава Cu–Al–Ni в форме прутков диаметром 3 мм использовалась тепловая зона, схема которой показана на рис.2.4. В приведенной схеме используется вариант несмачиваемого расплавом тигля и плавающего формообразователя. В качестве материала тигля и формообразователя применяется графит высокой чистоты марки МПГ.

Процесс выращивания кристаллов происходит следующим образом. На первом этапе расплавляется исходный слиток, на котором расположен

формообразователь. Затравка, представляющая собой монокристалл сплава Cu–Al–Ni, вырезанный в заданном кристаллографическом направлении, опускается до соприкосновения с расплавом в круглом отверстии формообразователя и частично расплавляется. Растущий монокристалл будет наследовать её кристаллографическую ориентацию. Температура расплава подбирается таким образом, чтобы фронт кристаллизации находился над верхней кромкой формообразователя. Это необходимо для предотвращения примерзания растущего кристалла к формообразователю и наблюдения за процессом кристаллизации. В процессе роста постепенно производится повышение скорости подъема затравки до достижения заданной скорости роста монокристалла.

Для получения монокристаллов сплава Cu–Al–Ni использовалась оригинальная установка, изготовленная в ФТИ им. А.Ф. Иоффе (рис.2.5).

Выращивание профилированных монокристаллов сплава Cu–13,525%Al–4,0%Ni в форме прутков диаметром 5 мм происходило со следующими параметрами:

- скорость выращивания 3 мм/мин;
- температура перегрева расплава 90–100°C;
- атмосфера – аргон высокой чистоты давлением 1,1 атмосферы;
- фронт кристаллизации поддерживался на высоте 1,5 – 2 мм относительно края формообразователя;
- точность поддержания температурного режима $\pm 0,1$ градуса.

При выращивании монокристаллов использовалась затравка с ориентацией оси роста [100]. После выращивания кристаллы подвергались травлению в 35% азотной кислоте для очистки поверхности. Затем вся

поверхность кристаллов визуально контролировалась на наличие границ зерен с помощью стереомикроскопа с увеличением до 20-60 крат.

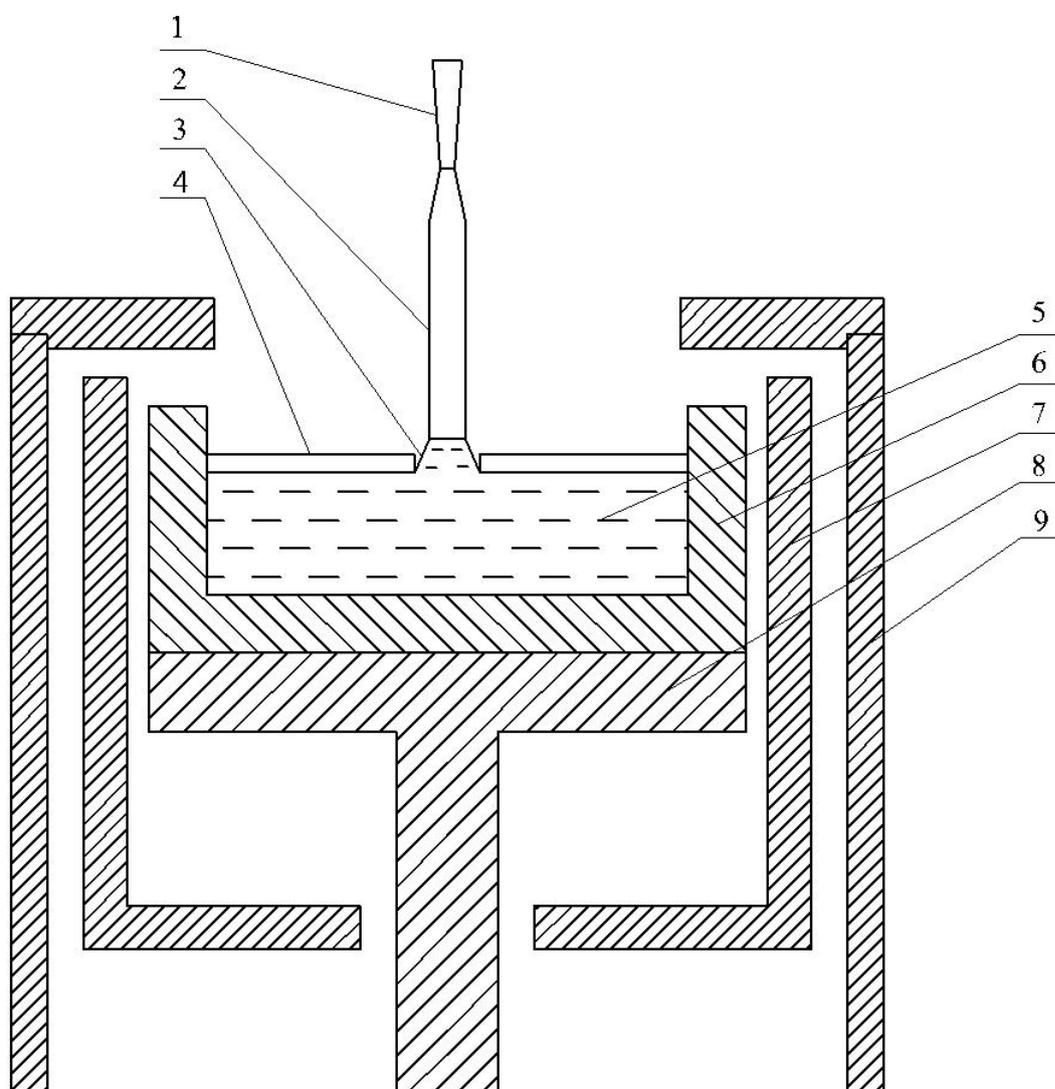


Рис.2.4. Схема тепловой зоны установки для выращивания профилированных монокристаллов сплавов Cu-Al-Ni.

1 – заправка, 2 – кристалл, 3 – столб расплава, 4 – формообразователь, 5 – расплав, 6 – тигель, 7 – нагреватель, 8 – подставка для тигля, 9 – верхний экран.



Рис.2.5. Установка для выращивания монокристаллов.

Выращенные монокристаллы не имели видимых дефектов типа наплывов и полосчатости. Точность воспроизведения диаметра кристаллов по длине составляла 0,02 мм, а отклонение от заданного диаметра 3 мм не превышало 0,05 мм для всех выращенных кристаллов.

2.3. Термическая обработка монокристаллических прутков Cu–14.5%Al–5.0%Ni

Термическая обработка монокристаллических прутков Cu–Al–Ni необходима для придания материалу специальных функциональных свойств. Высокотемпературная β -фаза сплавов Cu–Al–Ni в области концентраций алюминия от 10 до 15% представляет собой электронное соединение (фаза Юм-Розери) [18] с ОЦК решеткой. Параметр решетки составляет 0,292 нм. При закалке с 950-1000°C β -фаза претерпевает мартенситное превращение (рис.2.6),

которое имеет термоупругий характер вследствие чего материал способен демонстрировать эффект памяти формы. [19].

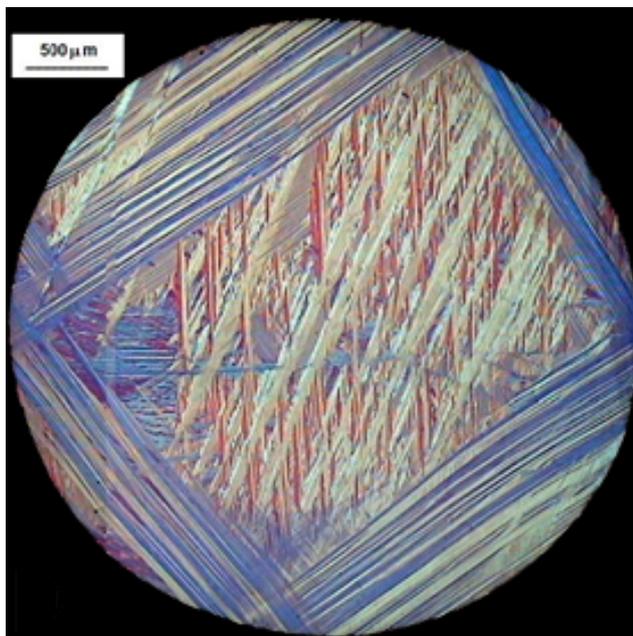


Рис.2.6. Поверхность монокристалла Cu–14.5%Al–5.0%Ni в исходном состоянии после закалки.

2.4. Оборудование для построения термомодеформационных петель

Для построения термомодеформационных петель использовалась узкоспециализированная установка, разработанная для изучения поведения материалов с эффектом памяти формы при растяжении (рис. 2.2). В ходе экспериментов производятся измерения температуры и деформации образца.

Схема установки представлена на рис.2.7. Для измерения температуры применяется термопара «хромель-копель» (ТХК) с разрешением $0,2^{\circ}\text{C}$ расположенная в середине образца. Деформация образца считывается при помощи датчика перемещения (ДД) контактного типа с дискретным выходом и разрешением 4 мкм. Сигнал с термопары усиливается и фильтруется с помощью дифференциального усилителя (УД). За обработку полученных сигналов отвечает однокристалльный микроконтроллер (ОМК). Аналого-цифровой преобразователь микроконтроллера преобразует сигналы в цифровой код.

Сигнал с выхода датчика перемещения поступает на вход микроконтроллера, который, в свою очередь, преобразует сигнал в числовое значение перемещения образца. Все считываемые данные с термопары и датчика перемещения поступают на персональный компьютер (ПК). Для согласования уровней сигналов микроконтроллера и персонального компьютера используется преобразователь уровня (ПУ). Программное обеспечение на персональном компьютере обрабатывает полученные данные с отображением промежуточных результатов в реальном времени. Полученные экспериментальные данные сохраняются в текстовый файл на персональном компьютере для дальнейшей обработки.

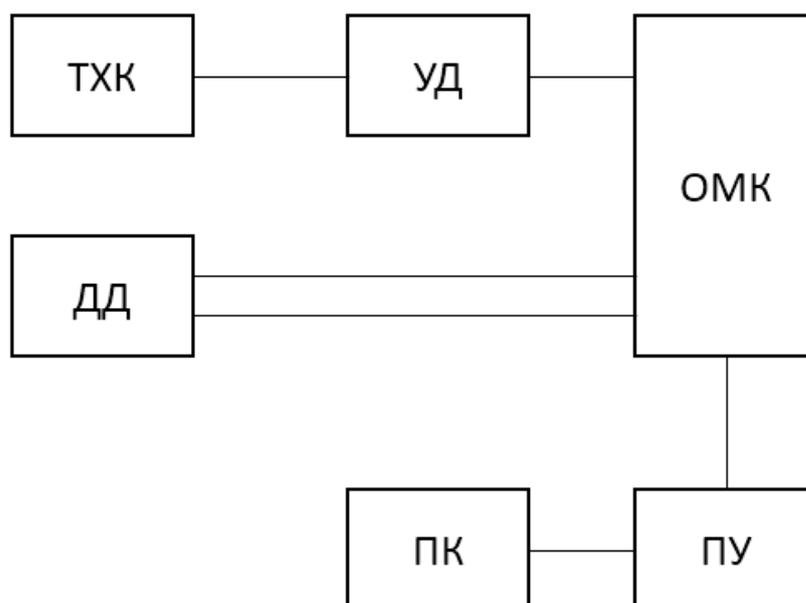


Рис.2.7. Блок-схема установки для построения термдеформационных петель, где

ТХК - термопара «хромель-копель»; УД - дифференциальный усилитель; ДД – дискретный датчик перемещения; ОМК – однокристалльный микроконтроллер; ПУ – преобразователь уровня; ПК – персональный компьютер.

Фотографии специальной установки для растяжения образцов и изучения эффекта памяти формы показана на рис.2.8. Она включает в себя печь, блок управления и датчики, веса и крепления для образцов.



Рис.2.8. Специальная установка для растяжения образцов с эффектом памяти формы, где **а** – вид установки с опущенной печью; **б** – вид закрепления термопары (ТХК) на образце при поднятой печи; **в** – набор грузов.

2.5. Методика построения термдеформационных петель

Для определения обратимой и остаточной деформаций, а также зависимости температур превращений от действующего напряжения эксперименты проводились при термоциклировании под нагрузкой в режиме одноосного растяжения. К испытываемому образцу прикладывалось заданное напряжение σ при температуре на 20-30 градусов выше температуры конца обратного мартенситного превращения $A_k(\sigma)$, после чего проводился цикл «охлаждение – нагрев» под нагрузкой. Интенсивное деформирование образца начиналось в полуцикле охлаждения при достижении температуры начала прямого мартенситного превращения $M_n(\sigma)$ и заканчивалось при температуре конца прямого мартенситного превращения $M_k(\sigma)$. Далее в полуцикле нагрева при достижении температуры начала обратного превращения $A_n(\sigma)$ начиналось интенсивное восстановление формы, которое заканчивалось при температуре конца обратного превращения $A_k(\sigma)$. Таким образом фиксировалась термдеформационная петля, соответствующая данному напряжению, после чего образец охлаждался до комнатной температуры и выдерживался от 24 до 48 часов под приложенной нагрузкой для фиксации изменений в структуре. Исследования проводились на монокристаллах сплава Cu–14.5%Al–5.0%Ni, выращенных вдоль направления $\langle 100 \rangle$.

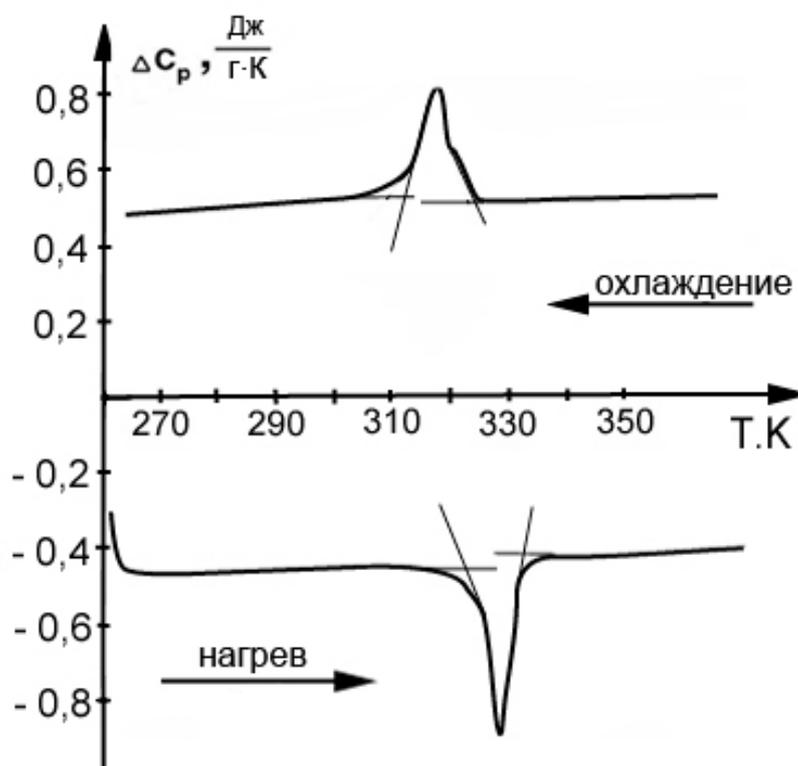


Рис.2.9. Результаты анализа ДСК для образца из монокристалла Cu-Al-Ni.

Образцы имели по данным дифференциального сканирующего калориметрического анализа (рис.2.9) следующие характеристические температуры мартенситных превращений:

$$M_H=51,7^{\circ}\text{C}, M_K=38^{\circ}\text{C}, A_H=48,7^{\circ}\text{C}, A_K=59,3^{\circ}\text{C}.$$

2.6. Рентгеноструктурный анализ

После выдерживания под нагрузкой из рабочей части образца вырезался фрагмент цилиндрической формы длиной 4 мм, основания которого подвергались полировке и травлению в разбавленной азотной кислоте. Травление производилось для снятия слоя, подвергшегося деформациям в процессе полирования.

На этих образцах были получены дифрактограммы с помощью дифрактометра Bruker D8 advance (рис.2.10). При съемке использовалось медное

излучение с длиной волны $K_{\alpha 1}=1,5406\text{\AA}$, $K_{\alpha 2}=1,54439\text{\AA}$ с параметрами шага размером 0,0194423 градуса и задержкой 2 секунды и постоянным вращением образца. Съемка производилась при комнатной температуре. Далее производилось сравнение полученных дифрактограмм при различных растягивающих напряжениях на кристалле.



Рис.2.10. Дифрактометр Bruker D8 advance

ГЛАВА 3. ЭКСПЕРИМЕНТ

3.1. Получение термомодеформационных петель

Термоциклирование с последующим охлаждением под нагрузкой было произведено на цилиндрических образцах из монокристалла сплава Cu-Al-Ni с ориентацией <001> закаленного в β -фазе (аустенитном состоянии).

Параметры образцов указаны в таблице 3.1.

Таблица 3.1

Параметры образцов

№ образца	Длина, мм	Диаметр, мм	σ , МПа
1-1	89.7	2.93	4.4
1-2	53.2	2.94	20
1-3	20.3	2.94	40
1-4	20.7	2.94	60
1-5	20.0	2.94	120
2-1	87.5	2.93	100

Относительная деформация была рассчитана по следующей формуле:

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

где Δl – удлинение образца, l_0 – исходная длина образца (за исходное состояние берется высокотемпературная фаза, выше температуры начала мартенситного превращения).

По данным полученным с установки для термоциклирования были построены графики в координатах ε , % от T , °C для каждой нагрузки: 4,4 МПа, 20 МПа, 40 МПа, 60 МПа, 80 МПа, 100 МПа, 120 МПа.

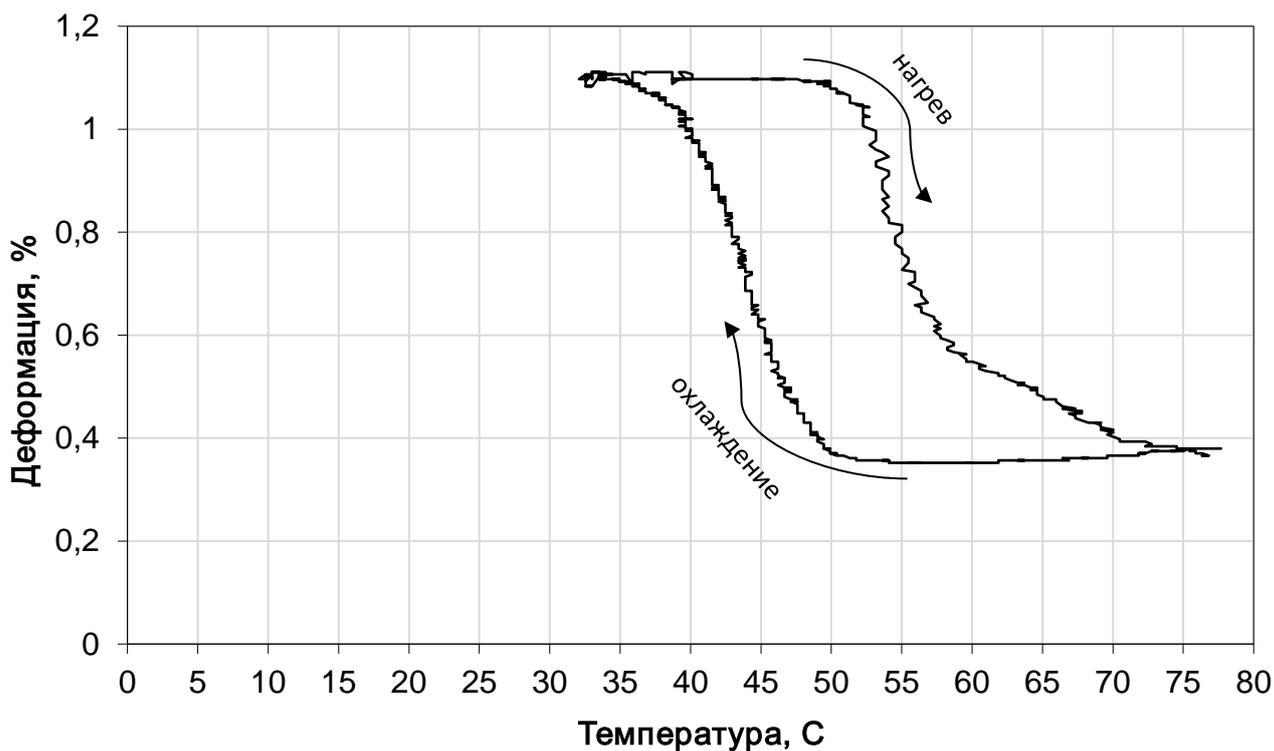


Рис.3.1. Термодеформационная петля для нагрузки 4,4 МПа

Важным свойством данного сплава, как видно на рис.3.1, является полное восстановление деформаций памяти формы, накопленной в процессе охлаждения, при нагреве. Также на графике наблюдается полное отсутствие остаточной деформации. Данные свойства – особенность монокристаллического сплава Cu-Al-Ni. Для изучаемого сплава при заданной нагрузке в 4,4 МПа были получены следующие температуры начала и конца превращений: $M_n=50^{\circ}\text{C}$, $M_k=33^{\circ}\text{C}$, $A_n=52^{\circ}\text{C}$, $A_k=75^{\circ}\text{C}$ (рис.3.1) и обратимая деформация – 0,75%. Кривые охлаждения и нагрева формируют фигуру петли гистерезиса.

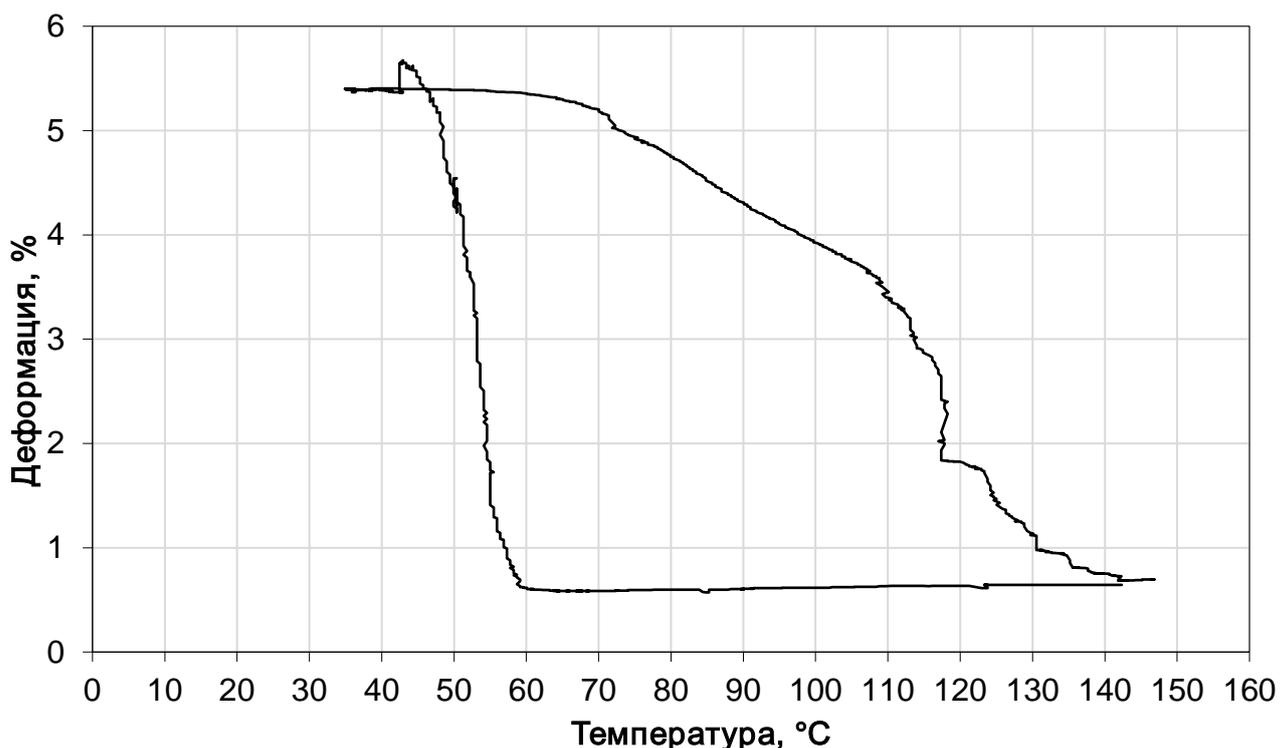


Рис.3.2. Термодеформационная петля для нагрузки 20 МПа

По полученному графику возможно определить характерные для МП температуры $M_n=59^{\circ}\text{C}$, $M_k=40^{\circ}\text{C}$, $A_n=65^{\circ}\text{C}$, $A_k=140^{\circ}\text{C}$ (рис.3.2). Величина обратимой деформации для данного образца — 4,79%. Процесс возврата деформации при нагреве (правая верхняя линия) можно условно поделить на два участка с разными углами наклона, между которыми находится область с явным поглощением тепловой энергии, что может указывать нам на двустадийность превращения для данной нагрузки. Сначала идет превращение $\beta_1 \rightarrow \beta'_1$ со свойственным ему узким гистерезисом. Из графика видно, что гистерезис значительно шире в нижней области, что может указывать на наличие $\beta_1 \rightarrow \gamma'_1$ превращения. При охлаждении (нижняя левая часть графика) кривая имеет резкий характер с двумя явно выраженными «просадками» по деформации, которые в процессе эксперимента сопровождаются громкими щелчками, это в свою очередь может указывать на наличие крупных кристаллов γ -мартенсита (рис.3.3).

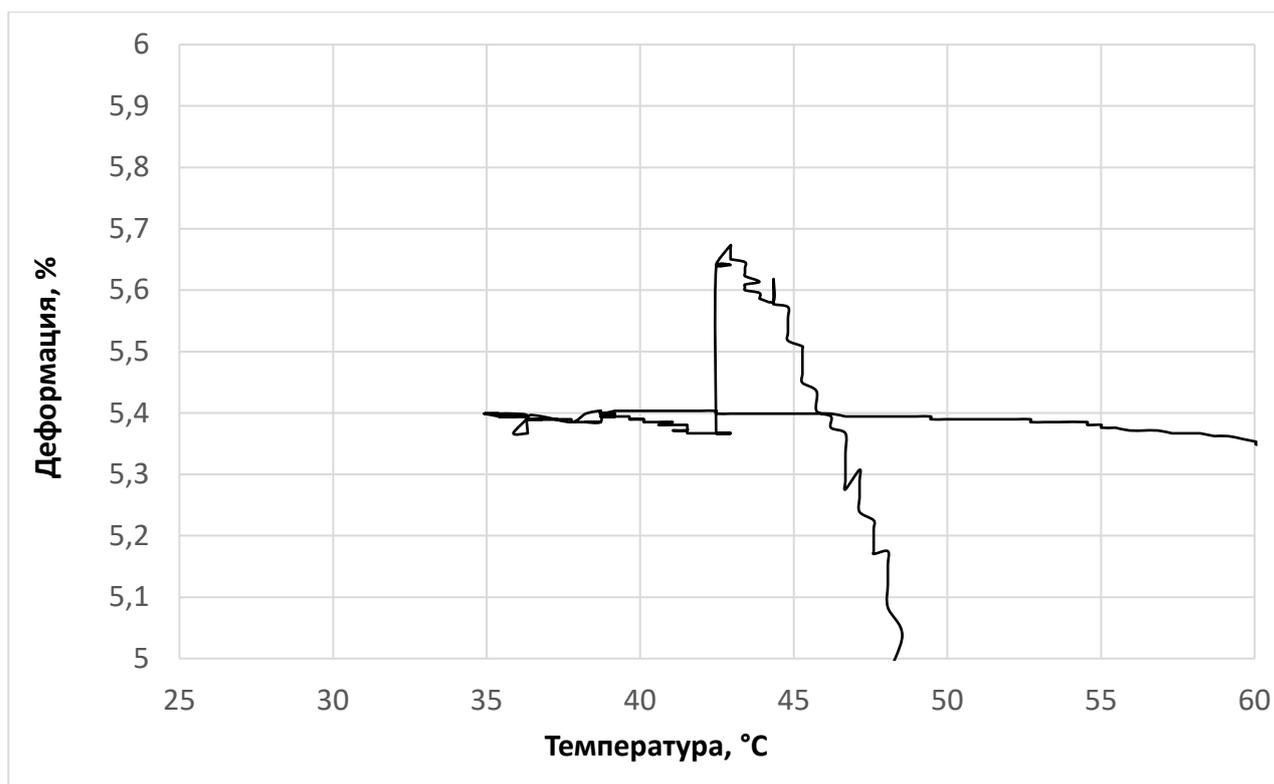


Рис.3.3. Эффект аномального поведения монокристалла Cu–14.5%Al–5.0%Ni [25].

В процессе протекания мартенситной реакции, монокристалл резко изменил направление формоизменения и частично восстановил накопленную деформацию, то есть проявил эффект памяти формы. Величина восстановленной деформации составила 0,3%. Данный эффект предположительно связан с «проскакиванием» крупного кристалла γ -мартенсита через объем образца [25]. Такое поведение монокристалла считается аномальным и обычно проявляется через несколько термоциклов.

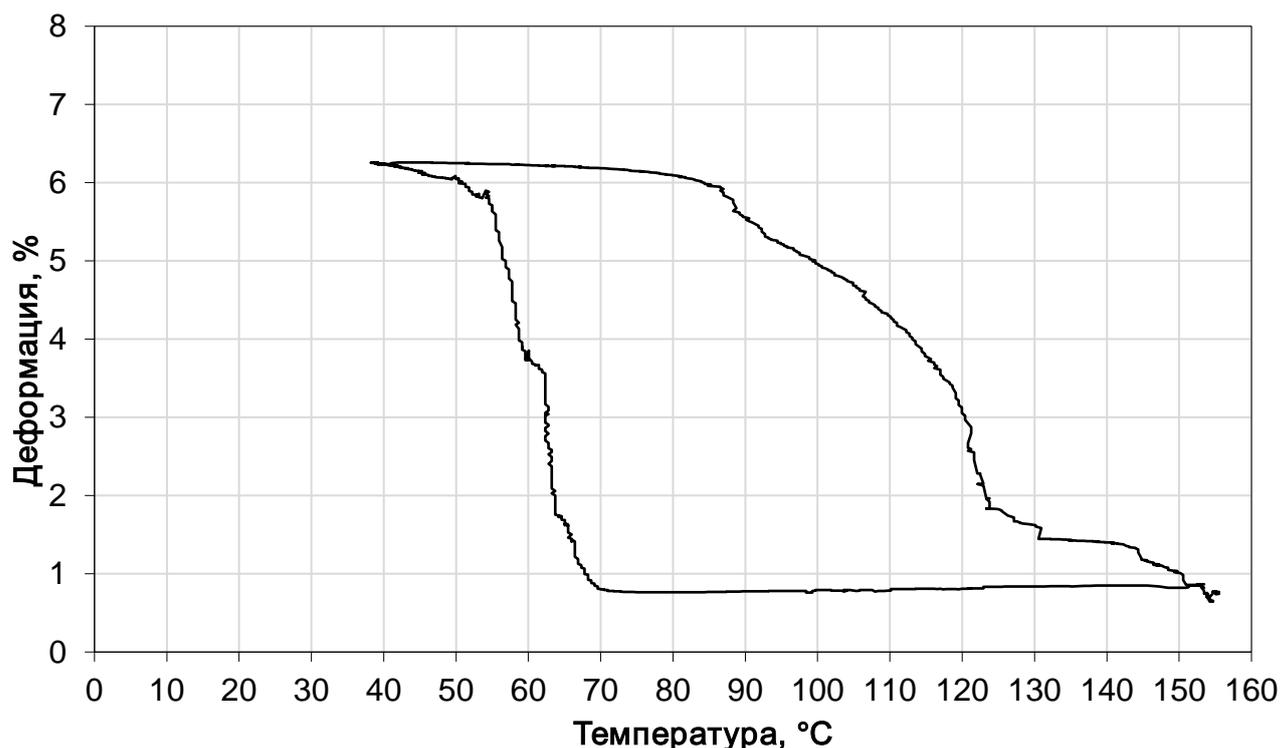


Рис.3.4. Термодеформационная петля для нагрузки 40 МПа

Для нагрузки в 40 МПа были получены следующие характеристические точки: $M_n=68^{\circ}\text{C}$, $M_k=41^{\circ}\text{C}$, $A_n=85^{\circ}\text{C}$, $A_k=151^{\circ}\text{C}$ (рис.3.4). Кривая нагрева так же имеет двухстадийный характер, при этом начало второй стадии происходит при более высоких температурах. Характер охлаждения для данной нагрузки выглядит плавнее, но, как и на кривой нагрева имеет две области с разными углами наклона, что так же может указывать на двухстадийность протекаемого процесса, на кривой отсутствуют резкие скачки свойственные большому объему γ -мартенсита. Обратимая деформация составила около 5,43%.

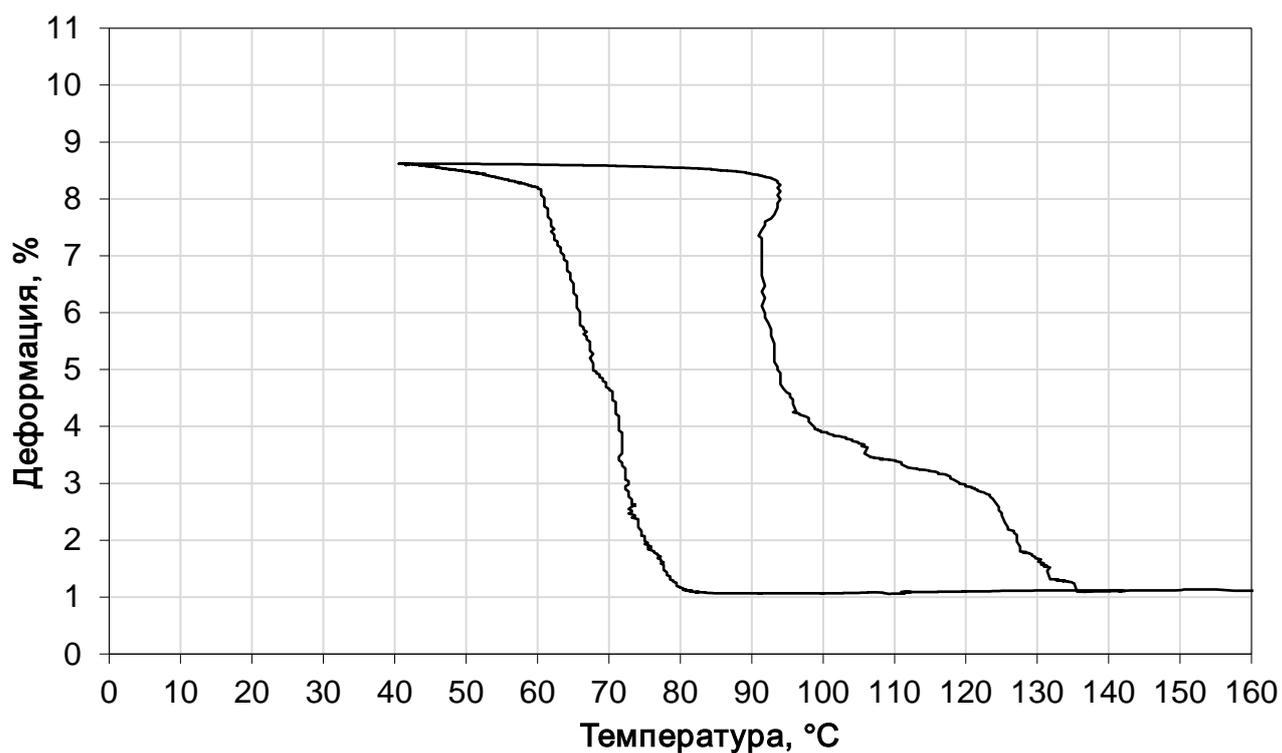


Рис.3.5. Термодеформационная петля для нагрузки 60 МПа

При 60 МПа характерные точки термодеформационной петли имеют следующие параметры: $M_H=78^{\circ}\text{C}$, $M_K=45^{\circ}\text{C}$, $A_H=93^{\circ}\text{C}$, $A_K=136^{\circ}\text{C}$ (рис.3.5). Обратимая деформация: 7,53%. Кривая нагрева имеет участок с поглощением тепла в данном случае при более низких температурах, что может указывать на независимость данной реакции материала от прилагаемой нагрузки. При нагреве мы так же видим две стадии процесса с разными углами наклона кривой. Охлаждение происходило так же, как и при более низкой нагрузке в 40 МПа.

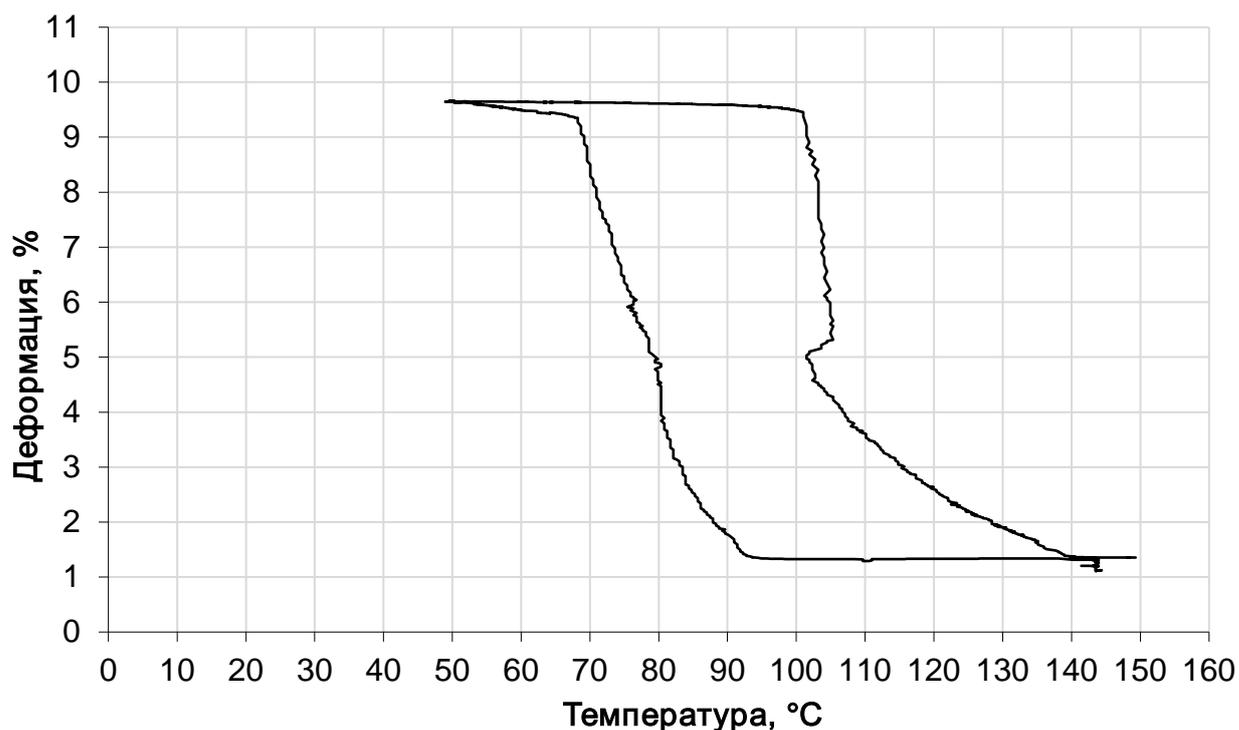


Рис.3.6. Термодеформационная петля для нагрузки 80 МПа

Для нагрузки в 80 МПа была получена петля со следующими характеристиками: $M_H=91^{\circ}\text{C}$, $M_K=54^{\circ}\text{C}$, $A_H=101^{\circ}\text{C}$, $A_K=141^{\circ}\text{C}$ и обратимая деформация – 8,29% (рис.3.6). По общему виду петель заметна тенденция к их уменьшению (по площади) по мере увеличения прилагаемой нагрузки. На данном графике в области нагрева заметен участок с реакцией поглощения тепловой энергии. Участки с разными стадиями различимы довольно четко. В фазе охлаждения кривая имеет уже привычный характер без каких-либо аномалий.

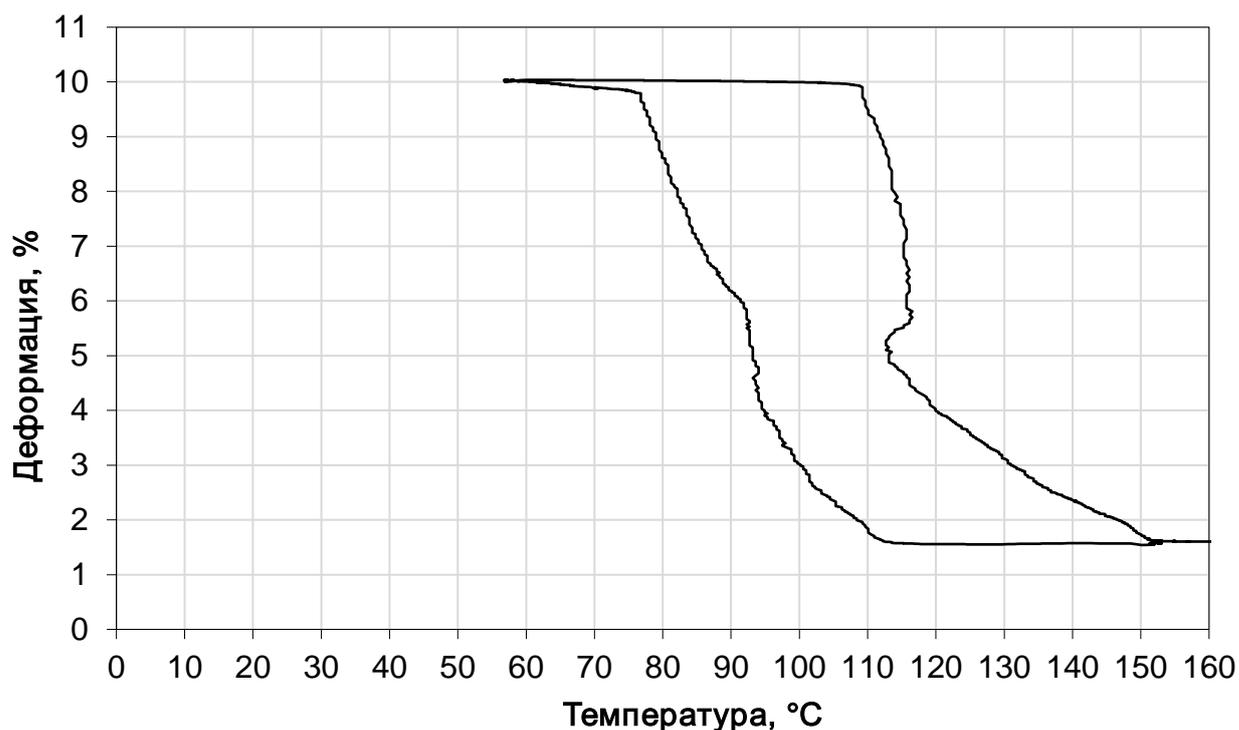


Рис.3.7. Термодеформационная петля для нагрузки 100 МПа

Высокая нагрузка заметно «сдвинула» термодеформационную петлю в область высоких температур и «уменьшила» её площадь (рис.3.7). Для нагрузки в 100 МПа были получены следующие точки: $M_n=113^{\circ}\text{C}$, $M_k=66^{\circ}\text{C}$, $A_n=109^{\circ}\text{C}$, $A_k=152^{\circ}\text{C}$. Обратимая деформация для данной нагрузки составила 8,45%. Характер кривой практически полностью повторяет аналогичный для нагрузки в 80 МПа. Так же интересен тот факт, что температура M_n при данной нагрузке выше A_n чего на других графиках не наблюдалось.

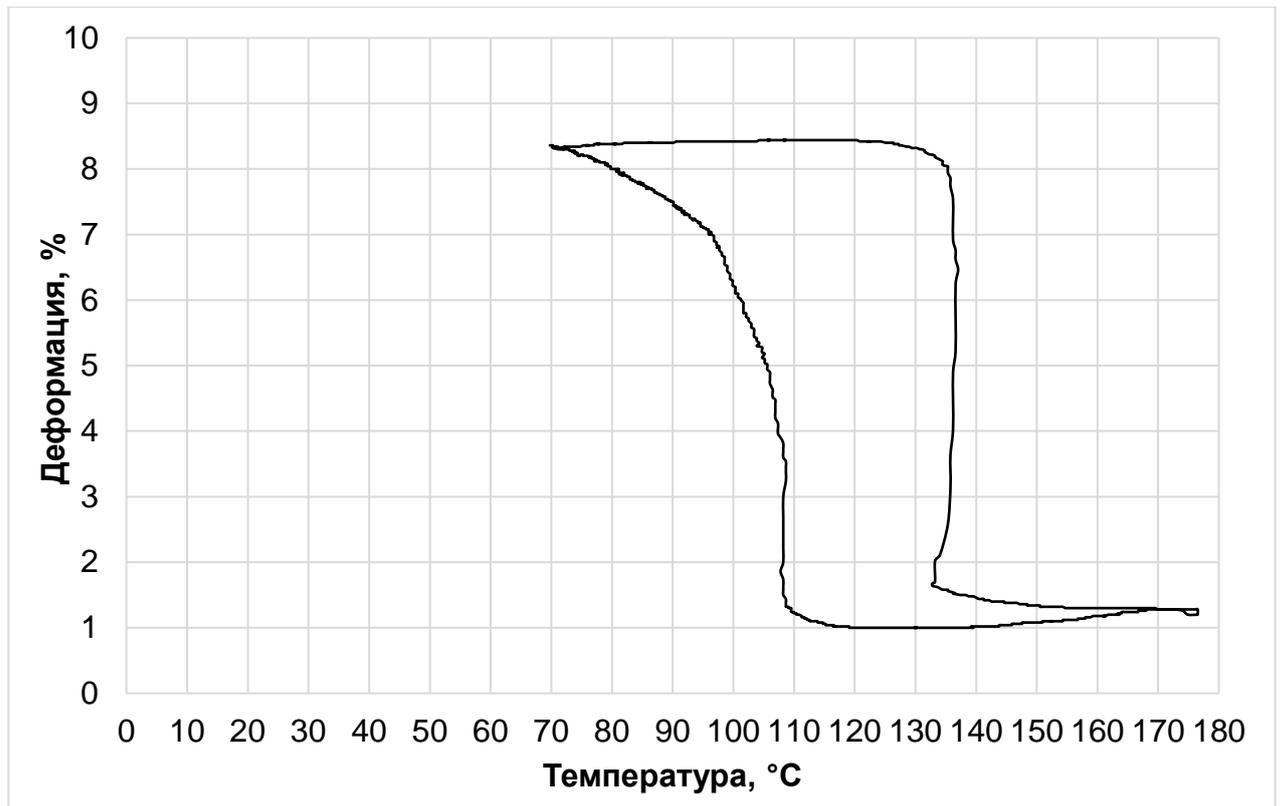


Рис.3.8. Термодеформационная петля для нагрузки 120 МПа

При нагрузке в 120 МПа получены следующие температуры превращений: $M_H=117^{\circ}\text{C}$, $M_K=70^{\circ}\text{C}$, $A_H=133^{\circ}\text{C}$, $A_K=170^{\circ}\text{C}$ (рис.3.8). Обратимая деформация составила 7,5%.

Обобщая полученные данные обработки термодеформационных петель при разных нагрузках, была составлена таблица 3.2.

Таблица 3.2

Свойства сплава при разных растягивающих нагрузках.

Нагрузка, <i>МПа</i>	Температура, °C				Обратимая деформация, %
	M_H	M_K	A_H	A_K	
0	51,7	38	48,7	59,3	-
4,4	50	33	52	75	0,75
20	59	40	65	140	4,79
40	68	41	85	151	5,43
60	78	45	93	136	7,53
80	91	54	101	141	8,29
100	113	66	109	152	8,45
120	117	70	133	170	7,5

Представим данную зависимость изменения характеристик сплава от нагрузки в виде графиков на рис.3.9 для характерных температур и на рис.3.10 для зависимости обратимой деформации от нагрузки.

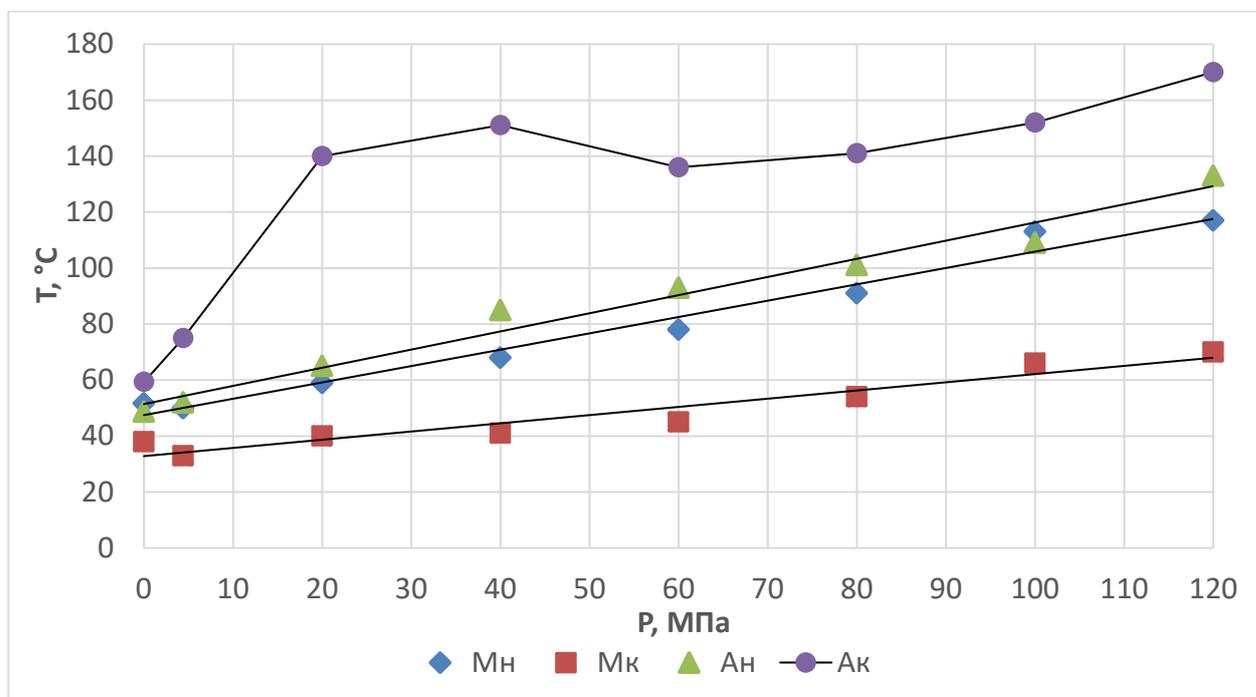


Рис.3.9. График зависимости характеристик сплава Cu-Al-Ni от приложенной нагрузки.

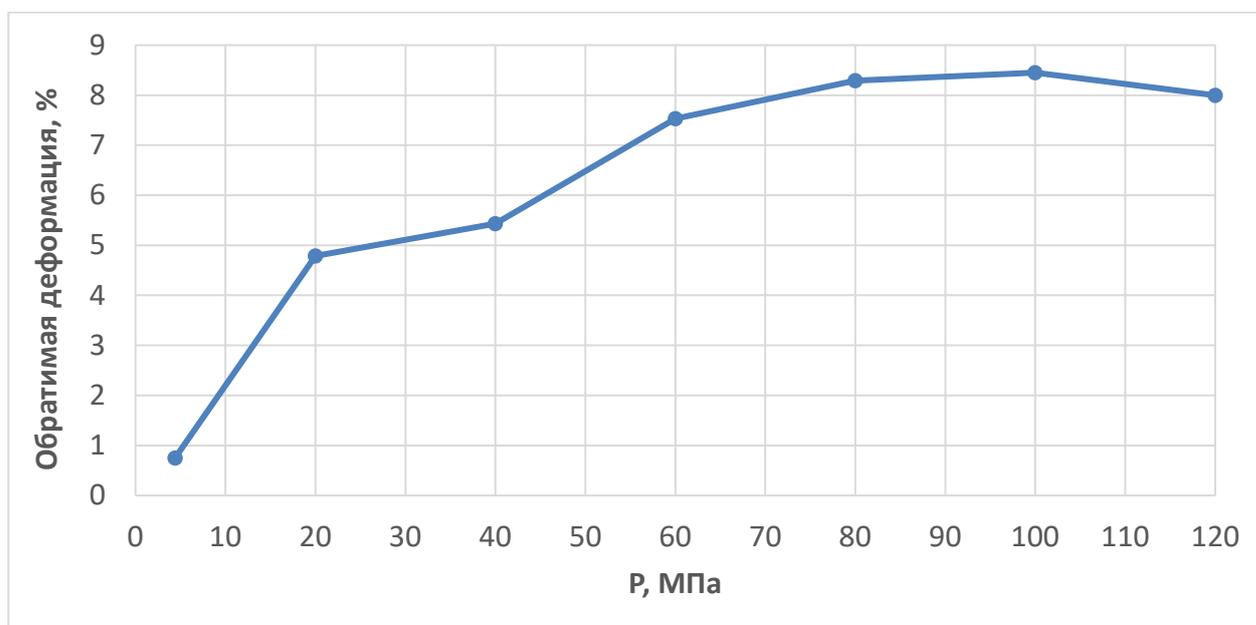


Рис.3.10. График зависимости обратимой деформации сплава Cu-Al-Ni от приложенной нагрузки.

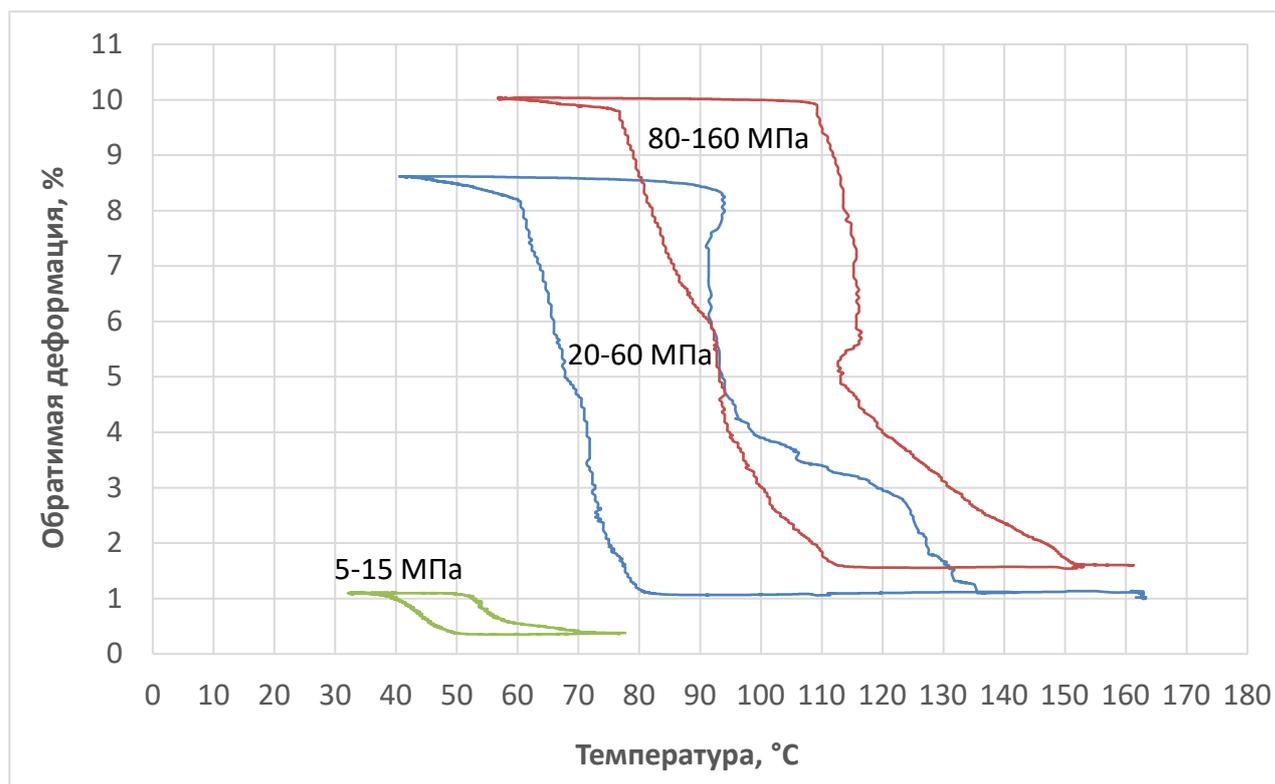


Рис.3.11. Сдвиг термодформационных петель.

Полученные термодформационные петли можно разделить условно на три типа по форме гистерезиса. Типичные петли указаны на рис.3.11. Петля характерная для напряжений 5 – 15 МПа имеет узкий гистерезис примерно в 10 градусов, второй тип (20 – 60 МПа) имеет характерное уширение гистерезиса в области второй стадии возврата шириной около 50 градусов, третий тип при напряжениях 80 – 160 МПа имеет форму гистерезиса внешне напоминающую первый тип, но шириной около 25 градусов.

На полученных графиках видно, что в целом, температуры M_n , M_k , A_n , как это было замечено ранее на термодформационных петлях (рис.3.11), сдвигаются в большую сторону при увеличении нагрузки, что соответствует закону Клапейрона-Клаузиуса. Но график температуры конца обратного мартенситного превращения (A_k) имеет отличный характер – в области напряжений от 20 до 60 МПа характерных для проявления в структуре γ' -

мартенсита (это заметно по уширению гистерезиса) кривая изменяется нелинейно. Обратимая деформация или деформация эффекта памяти формы также растет по мере повышения нагрузки с одной скоростью до 20 МПа, в области характерной для структуры β' -мартенсита, далее линия графика изменяет свой угол наклона в области проявления γ' -мартенсита и выравнивается при высоких напряжениях деформации замедляя свой рост.

При напряжениях от 20 до 60 МПа наблюдается аномальный возврат деформации в полцикле охлаждения, связанный с протеканием взрывного мартенситного превращения ($\beta'_1 \rightarrow \gamma'_1$).

Монокристаллы исследуемого сплава способны накапливать и возвращать до 8% деформации при отсутствии необратимой пластической деформации.

3.2. Рентгеноструктурный анализ

После снятия термодереформационных петель был проведен рентгеноструктурный анализ (РСА). Для каждого образца были сняты и проанализированы дифрактограммы, все найденные фазы были занесены в таблицу 3.3 и сгруппированы по трем типам термодереформационных петель.

Таблица 3.3

Обнаруженные фазы по результатам проведенного РСА (рис.3.12)

Предварительная нагрузка, МПа	Количество фазы (объем, %)			
	β_1	β'_1	γ'_1	R
Исходное состояние	2	58	-	40
5-15	25	20	25	30
20-60	-	-	30	70
80-160	-	-	23	77

В структуре сплава Cu-14,5%Al-5%Ni обнаружены три типа мартенситных фаз β'_1 , γ'_1 и R [20, 21, 22, 23, 24], образование которых зависит от действующего напряжения. Типичные фазы для каждого из трех типов термдеформационных петель в зависимости от приложенного напряжения в полцикле охлаждения – представлены в таблице 3.3.

Проанализировав данные из таблицы, можно прийти к выводу, что аномальное поведение монокристалла Cu-Al-Ni во втором типе термдеформационных петель связано с повышенным содержанием γ'_1 -фазы мартенсита, вызывающей взрывные реакции возврата. Структура монокристалла при высоких напряжениях стремится к однофазному состоянию, здесь в значительной степени повышается концентрация R-фазы.

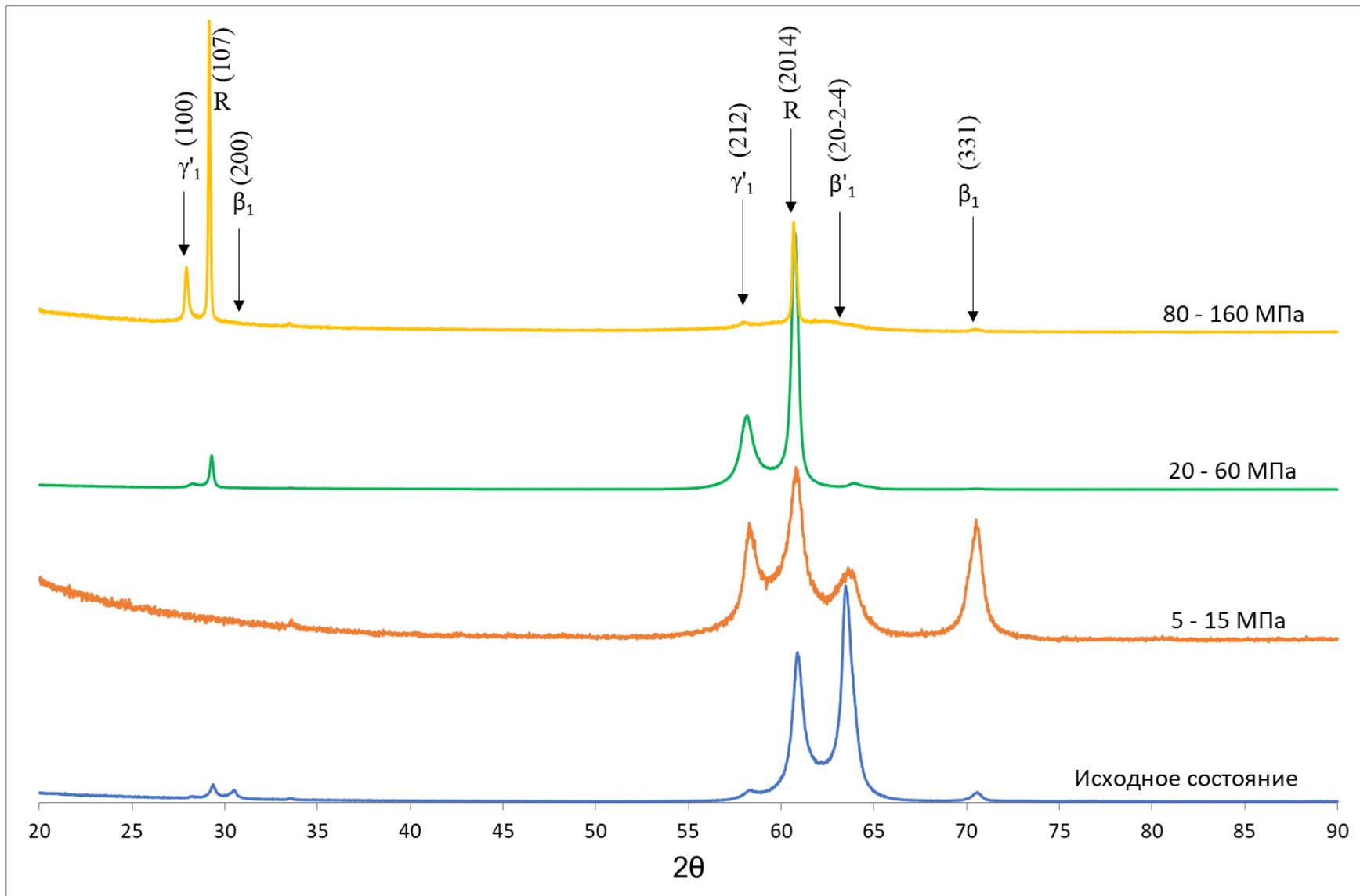


Рис.3.12. Типичные виды дифрактограмм для различных напряжений.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данной работе был осуществлен литературный обзор современной ситуации в области материалов с эффектом памяти формы. Также была разработана методика анализа влияния предварительных деформаций на эффект памяти формы. По этой методике были подготовлены и изучены образцы из монокристалла сплава Cu-14,5%Al-5%Ni в форме прутка.

В ходе работы были определены характеристические температуры мартенситного превращения для сплава Cu-14,5%Al-5%Ni в исходном состоянии при помощи дифференциальной сканирующей калориметрии и при различных растягивающих напряжениях с помощью анализа термомодеформационных петель. Определены зависимости характеристических температур превращений от прилагаемой нагрузки.

Для каждого напряжения была получена термомодеформационная петля, по которой была рассчитана обратимая и накопленная деформации. При этом было обнаружено, что при напряжениях от 20 до 60 МПа наблюдается аномальный возврат деформации в полцикле охлаждения, связанный с протеканием взрывного мартенситного превращения. Монокристаллы исследуемого сплава способны накапливать и возвращать до 8% деформации при отсутствии необратимой пластической деформации.

Также в работе была совершена попытка связать величину напряжения со структурным состоянием материала. Фазы, образованные в результате деформационного воздействия, были обнаружены при помощи рентгеноструктурного анализа. В структуре сплава Cu-14,5%Al-5%Ni обнаружены три типа мартенситных фаз β'_1 , γ'_1 и R, образование которых зависит от действующего напряжения. Было обнаружено, что зависимость фазового состава от величины деформации несет сложный характер и данная методика не позволяет полностью описать её закономерность. Также анализ

затрудняет факт отсутствия подробной картины кинетики распада β -фазы в данном сплаве при различных скоростях охлаждения.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

- [1] 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.
- [2] Лихачев В. А., Кузьмин С. Л., Каменцева З. П. Эффект памяти формы. // Л.: Издательство Ленинградского университета, 1987. – 216 с.
- [3] Бойко В. С., Гарбер Р. И., Косевич А. М. Обратимая пластичность кристаллов. — М.: Наука, 1991. — 280 с.
- [4] Хунджуа А.Г. Эффект памяти формы и сверхупругость. // Учебное пособие. - М.: Физический факультет МГУ, 2010. - 32 с.
- [5] Чумаченко Е.Н., Смирнов О.М., Цепин М. А. Сверхпластичность: материалы, теория, технологии. Серия «Синергетика: от прошлого к будущему». — М.: Комкнига, 2005. — 320 с.
- [6] Вестник Нижегородского университета им. Н.И. Лобачевского, 2010, № 5 (2), с. 58–69
- [7] Hamilton, R. F.; Dilibal, S.; Sehitoglu, H.; Maier, H. J. (2011). "Underlying mechanism of dual hysteresis in NiMnGa single crystals". *Materials Science and Engineering: A*. 528 (3): 1877.
- [8] Кайбышев О.А. Сверхпластичность промышленных сплавов. М.: Металлургия, 1984, 254 с.
- [9] 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.

- [10] 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.
- [11] 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.
- [12] Лободюк В.А., Эстрин Э.И. Мартенситные превращения. // М.:ФИЗМАТЛИТ, 2009. С.64-66.
- [13] В.А.Белошенко, В.Н.Варюхин, Ю.В.Возняк Эффект памяти формы в полимерах. // *Успехи химии* 74 (3) 2005
- [14] Применение биологически и механически совместимых имплантатов из нитинола для хирургического лечения повреждений и заболеваний позвоночника и спинного мозга / Е.А. Давыдов [и др.]; *Гений Ортопедии*, №1, 2010. — 11 с.
- [15] <https://phys.org/news/2019-03-team-artificial-muscles-air-conditioner.html>
- [16] https://en.wikipedia.org/wiki/Shape-memory_alloy
- [17] Антонов П.И., Затуловский Л.М. и др. Получение профилированных монокристаллов и изделий способом Степанова. Л., Наука, 1981, 280 с.
- [18] Хансен М., Андерко К. Структура двойных сплавов. М.: Металлургиздат, 1962, с.100.
- [19] Swann P. R., Warlimont H. *Acta Metallurg.*, 11, 511 (1963).

- [20] L.A. Matlakhova, E.C. Pereira, A.N. Matlakhov, S.N. Monteiro, R. Toledo, Mechanical behavior and fracture characterization of a monocrystalline Cu-Al-Ni subjected to thermal cycling treatments under load, *Mater. Charact.* 59 (2008) 1630-1637.
- [21] JCPDS — International Centre for Diffraction Data; 2000. Newton Square, PA, USA, PDF: 11-0010.
- [22] JCPDS — International Centre for Diffraction Data; 2000. Newton Square, PA, USA, PDF: 07-0108.
- [23] JCPDS — International Centre for Diffraction Data; 2000. Newton Square, PA, USA, PDF: 28-0016.
- [24] E.C. Pereira, L.A. Matlakhova, A.N. Matlakhov, C.J. Araújo, C.Y. Shigue, S. N. Monteiro, Reversible martensite transformations in thermal cycled polycrystalline Cu-13.7%Al-4.0%Ni alloy, *J. Alloys Compounds*, 688 (2016) 436-446.
- [25] К.В. Бетехтин, С.Л. Кузьмин, С.А. Пульнев, Аномальное поведение монокристаллов Cu-Al-Ni, обладающих эффектом памяти формы, *Вестник ТГУ*, т.5, вып.2-3, 2000.