

Коллеров М.Ю., Гусев Д.Е.,
Гуртовая Г.В., Ручина Н.В., Гвоздева О.Н.

ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ
С ЭФФЕКТОМ ПАМЯТИ ФОРМЫ

УЧЕБНОЕ ПОСОБИЕ

Допущено Учебно-методическим объединением высших учебных заведений РФ по образованию в области материаловедения, технологии материалов и покрытий в качестве учебного пособия для студентов высших учебных заведений, обучающихся по направлению подготовки магистратуры 22.04.01 «Материаловедение и технологии материалов».

Москва 2015

УДК
ББК
И
ISBN

Рецензенты:

д.т.н. Попов А.А.;
д.т.н. Шляпин А.Д.;
д.т.н. Мамонов А.М.

Функциональные материалы с эффектом памяти формы: учеб. пособие / Коллеров М.Ю., Гусев Д.Е., Гуртовая Г.В., Ручина Н.В., Гвоздева О.Н. – М., 2015. – 161 с.

В пособии рассматриваются особенности структуры и свойств функциональных материалов с эффектом памяти формы. Описаны кристаллографические характеристики мартенситных превращений и термомеханические свойства сплавов на основе различных металлов и интерметаллидов, а также методы их определения. Показаны основные области применения функциональных материалов с эффектом памяти формы.

Учебное пособие предназначено для студентов, аспирантов и преподавателей технических ВУЗов, а также для инженеров, специализирующихся в области разработки и применения новых функциональных материалов в современных конструкциях авиационно-космической техники, судостроения, транспорта, различных отраслей машиностроения, а также в медицинских изделиях.

Список условных обозначений и сокращений

A_K – температура конца обратного мартенситного превращения $B19' \rightarrow B2$ (при одностадийном превращении) или $R \rightarrow B2$ (при двух-стадийном превращении) при нагреве;

A_K^B – температура конца восстановления формы;

A_H – температура начала обратного мартенситного превращения $B19' \rightarrow B2$ (при одностадийном превращении) или $R \rightarrow B2$ (при двух-стадийном превращении) при нагреве;

A_H^B – температура начала восстановления формы;

a_B – удельная работа восстановления формы;

БПС – ближний порядок смещения в решетке исходной фазы в предмартенситном состоянии;

ВДП – вакуумная дуговая плавка;

ВДПНЭ – вакуумная дуговая плавка с нерасходуемым электродом;

ВИП – вакуумная индукционная плавка;

$B19'$ – моноклинная решетка мартенсита;

$B19''$ – триклинная решетка мартенсита;

ВФ – восстановление формы;

$B2$ – структурный тип кристаллической решетки бинарного соединения типа АВ (например, CsCl): простая кубическая решетка пространственной группы $Pm\bar{3}m$, в которой атомы А и В заполняют все пустоты; иногда $B2$ рассматривают, как упорядоченную ОЦК решетку, состоящую из двух простых кубических подрешеток атомов А и атомов В;

ГРЭ – Гарнисаж – Расходуемый Электрод;

ГЦК – гранецентрированная кубическая кристаллическая решетка;

ГЦТ – гранецентрированная тетрагональная кристаллическая решетка;

ДУ – дефект упаковки;

K_{β} – коэффициент β -стабилизации (для титановых сплавов);

M_d – температура, при которой осуществляют деформацию изделий из МПФ для реализации ЭПФ (как правило $M_d < A_H$);

M_K – температура конца прямого мартенситного превращения $B2 \rightarrow B19'$ (при одностадийном превращении) или $R \rightarrow B19'$ (при двух-стадийном превращении) при охлаждении;

M_K^{σ} – температура конца прямого мартенситного превращения под действием внешнего напряжения;

M_H – температура начала прямого мартенситного превращения $B2 \rightarrow B19'$ (при одностадийном превращении) или $R \rightarrow B19'$ (при двух-стадийном превращении) при охлаждении;

M_H^{σ} – температура начала прямого мартенситного превращения под действием внешнего напряжения;

M_{σ} – температура, выше которой мартенситное превращение под напряжением подавляется;

МП – мартенситное превращение;

ММП – мартенсит-мартенситное превращение;

МПФ – материалы с памятью формы;

M2H – моноклинная периодическая слоистая структура мартенсита с гексагональной симметрией плоскости укладки в вертикальном направлении;

2H – ромбическая периодическая слоистая структура мартенсита с гексагональной симметрией плоскости укладки в вертикальном направлении;

M3R – моноклинная периодическая слоистая (3 слоя) структура мартенсита с ромбоэдрической симметрией плоскости укладки в вертикальном направлении;

M9R – моноклинная длиннопериодическая слоистая (9 слоев) структура мартенсита с ромбоэдрической симметрией плоскости укладки в вертикальном направлении;

9R – ромбическая длиннопериодическая слоистая (9 слоев) структура мартенсита с ромбоэдрической симметрией плоскости укладки в вертикальном направлении;

M18R – моноклинная длиннопериодическая слоистая (18 слоев) структура мартенсита с ромбоэдрической симметрией плоскости укладки в вертикальном направлении;

18R – ромбическая длиннопериодическая слоистая (18 слоев) структура мартенсита с ромбоэдрической симметрией плоскости укладки в вертикальном направлении;

ОР – орторомбическая решетка мартенсита;

ОСВФ - общая степень восстановления формы при реализации ЭПФ, включающая упругую составляющую деформации;

ОЦК – объемно-центрированная кубическая кристаллическая решетка;

ОЦТ – объемно-центрированная тетрагональная кристаллическая решетка;

ПСС – промежуточные структуры сдвига в решетке исходной фазы в предмартенситном состоянии;

ПУ – псевдоупругость;

СВФ – степень восстановления формы при реализации ЭПФ;

СУ – сверхупругость;

ТМС – термомеханические соединения;

T_0 – температура термодинамического равновесия аустенитной и мартенситной фаз;

T_d – температура деформации;

T_R - температура перехода моноклинного в триклинный мартенсит;

ЭПФ – эффект памяти формы;

DO_3 – кубическая упорядоченная кристаллическая структура типа Fe_3Al , полученная из ОЦК решетки;

$L2_1$ – упорядоченная кристаллическая структура типа Cu_2MnAl , полученная из ОЦК решетки;

R – ромбоэдрическая решетка мартенсита;

v – скорость охлаждения;

$v_{кр}^1$ – первая критическая скорость охлаждения;

ε – деформация при испытании на растяжение, сжатие, изгиб;

γ – деформация при испытании на кручение;

$\varepsilon_{кр}^{0,2}$, $\gamma_{кр}^{0,2}$ – критическая степень наведенной деформации, определенная по заданному допуску на величину невосстановленной деформации (0,2 %);

$\varepsilon_{кр}^1$, $\gamma_{кр}^1$ – первая критическая степень деформации;

$\varepsilon_{кр}^2$, $\gamma_{кр}^2$ – вторая критическая степень деформации;

$\varepsilon_{в}$, $\gamma_{в}$ – восстановленная деформация;

$\varepsilon_{об}^K$, $\gamma_{об}^K$ – максимально возможная кристаллографически обратимая деформация;

$\varepsilon_{н}$, $\gamma_{н}$ – наведенная деформация;

$\varepsilon_{нв}$, $\gamma_{нв}$ – не восстановленная деформация;

$\varepsilon_{в}^0$, $\gamma_{в}^0$ – обратимая величина восстановления формы при обратимом ЭПФ;

$\varepsilon_{ост}$, $\gamma_{ост}$ – остаточная деформация;

$\varepsilon_{су}$, $\gamma_{су}$ – сверхупругая деформация;

$\varepsilon_{у}$, $\gamma_{у}$ – упругая деформация;

$\sigma_{кр}^{0,2}$, $\tau_{кр}^{0,2}$ – критическое напряжение, отвечающее критической деформации $\varepsilon_{кр}^{0,2}$ ($\gamma_{кр}^{0,2}$);

σ – нормальное напряжение;

$\sigma^{МП}$ – механическое напряжение, вызывающее образование мартенсита напряжения;

σ_H^B – напряжения начала возврата деформации;

σ_H^H – напряжения начала накопления деформации при нагружении;

σ_K^B – напряжения конца возврата деформации;

σ_K^H – напряжения конца накопления деформации при нагружении;

σ_M – критическое напряжение мартенситного сдвига;

$\sigma_{пц}$ – предел пропорциональности;

σ_R – реактивные напряжения;

$\sigma_{ск}$ – критическое напряжение скольжения;

σ_T – физический предел текучести;

$\sigma_T^{ДВ}$ – напряжение, вызывающее процесс двойникования и передвойникования в мартенсите;

σ_y – упругие напряжения;

τ – касательное напряжение;

φ – угол закручивания образца при испытании на кручение.

Оглавление

	Стр.
Введение.....	10
Глава 1 Общие представления о материалах с памятью формы.....	15
1.1. История открытия эффекта памяти формы.....	15
1.2. Некоторые понятия о материалах с памятью формы.....	18
Вопросы для самоконтроля к Главе 1.....	26
Глава 2 Кристаллографические особенности мартенситных превращений в материалах с памятью формы.....	27
2.1. Кристаллогеометрические характеристики.....	27
2.2. Механизмы накопления деформации.....	47
2.3. Механизмы возврата деформации.....	51
Вопросы для самоконтроля к Главе 2.....	53
Глава 3 Эффекты памяти формы и методы определения термомеханических свойств и характеристик.....	55
3.1. Классификация эффектов памяти формы.....	55
3.2. Термомеханические свойства материалов с эффектом памяти формы.....	58
3.3. Методы определения термомеханических свойств МПФ и характеристик образцов.....	64
Вопросы для самоконтроля к Главе 3.....	86
Глава 4 Особенности структуры и свойств сплавов с упорядоченной структурой.....	88
4.1. Структура и свойства сплавов на основе никелида титана.....	88
4.2. Особенности технологии производства слитков и деформированных полуфабрикатов сплавов на основе никелида титана.....	95
4.3 Влияние термической обработки на термомеханические свойства сплавов на основе никелида титана.....	103
4.4 Особенности структуры и свойств сплавов на основе меди.....	110
Вопросы для самоконтроля к Главе 4.....	113
Глава 5 Особенности проявления эффекта памяти формы в сплавах с неупорядоченной структурой.....	114
5.1 Сплавы на основе титана.....	114
5.2. Сплавы на основе железа и марганца.....	124
Вопросы для самоконтроля к Главе 5.....	126

	Стр.
Глава 6 Основные направления применения функциональных материалов с эффектом памяти формы в технике и медицине.....	127
6.1. Трансформирующиеся конструкции.....	128
6.2. Термомеханические соединения.....	131
6.3. Термосиловые исполнительные элементы.....	136
6.4. Сверхупругие элементы.....	142
6.5. Температурные датчики и терморегуляторы.....	142
6.6. Тепловые двигатели.....	146
6.7. Медицинские имплантаты и инструмент.....	149
Вопросы для самоконтроля к Главе 6.....	162
Заключение.....	163
Литература.....	164

Введение

По своему назначению материалы чаще всего разделяют на следующие группы:

- 1 Конструкционные
- 2 Инструментальные
- 3 Жаропрочные
- 4 Специальные

Конструкционные материалы предназначены для изготовления деталей машин, эксплуатирующихся при относительно невысоких температурах (для каждого материала это своя область температур). Основная задача конструкционных материалов сохранять форму изготовленных из них деталей (пластически не деформироваться и не разрушаться). Поэтому их главной характеристикой является предел текучести, определяющий максимальный уровень напряжений, которые может испытывать деталь в процессе эксплуатации. Некоторые особенности работы изделия могут накладывать дополнительные требования. Так, если деталь подвергается циклическим нагрузкам, то на первое место выходит предел выносливости материала. Если деталь должна обладать высокой жесткостью (сохранять форму в области упругих деформаций), то необходимо анализировать модули упругости материала. Для применения в авиации и космонавтике важными являются не абсолютные значения характеристик прочности и жесткости, а их удельные значения, отнесенные к плотности материала.

Жаропрочные материалы можно считать разновидностью конструкционных, но эксплуатирующихся при более высоких температурах, что накладывает на них специфические требования. В частности это требования к длительной прочности, ползучести др. Необходимо отметить, что рабочие температуры одних жаропрочных сплавов (например на основе алюминия) могут быть ниже температуры эксплуатации конструкционных сплавов на другой основе (стали, титановые сплавы).

Инструментальные сплавы объединяют в себе группу материалов, имеющих особые требования по ряду механических и физических свойств и предназначенных для изготовления инструмента и оснастки для обработки различных материалов. Обычно выделяют сплавы для изготовления режущего, штампового и другого подобного инструмента. К таким сплавам предъявляются требования повышенной твердости и сохранения ее при высоких температурах.

Сплавы, предназначенные для изготовления измерительного инструмента должны иметь низкий коэффициент термического расширения.

Сплавы специального назначения, как правило, можно отнести к вышеупомянутым материалам, но они имеют высокий уровень требований к каким-то определенным группам механических, физических или химических свойств. Можно выделить магнитные, электротехнические материалы, износостойкие сплавы и др. Особую группу специальных материалов иногда определяют как функциональные материалы, умные или интеллектуальные материалы (smart material). Их физические или механические свойства резко отличаются от поведения обычных конструкционных, жаропрочных или инструментальных материалов. К таким функциональным материалам относятся сплавы с эффектом памяти формы. Их механическое поведение в значительной степени зависит от внешних условий (температура, давление) и предыстории их изменения.

Материалы с памятью формы (МПФ) [1 – 4] способны при низких температурах при нагружении накапливать деформацию, а после нагрева полностью или частично ее восстанавливать. К таким материалам относят в первую очередь сплавы, в которых при термическом и/или механическом воздействии развиваются обратимые мартенситные превращения [5]. Эти сплавы могут быть основой композиционных материалов, в большей или меньшей степени способных к восстановлению формы.

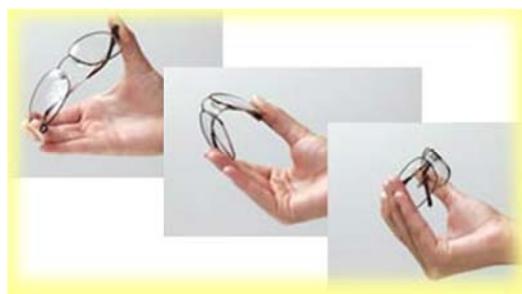
Подобное явление изменения формы наблюдается и в полимерных материалах. Однако природа формоизменения в них и условия его создания и реализации значительно отличается от сплавов с памятью формы.

Поэтому в настоящем учебном пособии под материалами с памятью формы мы будем понимать только сплавы с термически и механически обратимым мартенситным превращением и композиционные материалы на их основе.

Интерес к материалам с эффектом памяти формы за последние 50 лет изменялся от взлета к падению и снова к взлету. Первый пик пришелся на 70-80 годы прошлого столетия после открытия эффекта памяти формы (Shape memory effect) в никелиде титана в 1962 году. Этот всплеск интереса был обусловлен теми невероятными возможностями, которые сулило обнаруженное явление. Во всем мире было подано несколько десятков тысяч заявок на изобретения, в которых основным элементом является материал с памятью формы. Практически все изобретения получили патенты, но только несколько десятков из них могли быть реально использованы. Материал был настолько капризен, что заставить его работать так, как надо разработчику конструкции, удавалось крайне редко. Поэтому первоначальная эйфория от открытия сменилась пессимизмом. В 80-90 годах о нем начали забывать, но в этот период материал «перешел» из-под опеки изобретателей-конструкторов к материаловедом-технологам. В процессе долгих и кропотливых исследований, чередовании удач и неудач, они научились, в определенной степени, управлять структурой и свойствами этих материалов и обеспечивать большинство требований изобретателей-конструкторов и производителей-бизнесменов. Материал с памятью формы вновь стал востребован во многих отраслях экономики и интерес к нему с началом нового века вновь вырос. Он более широко стал использоваться в медицине и товарах народного потребления. Если вы видите человека с брекетами для исправления прикуса зубов, то скорее всего у него силовой элемент, обеспечивающий плавное, нетравматическое смещение зубов, выполнен из сверхупругой проволоки сплава на основе никелида титана (рис. 1.1 а). Такая же проволока используется в оправе очков (рис. 1.1 б) или в гибких рыболовных поводках для спиннинга (рис. 1.1 в).



а)



б)



в)

Рисунок 1.1 Примеры применения МПФ в медицине и товарах народного потребления:

а) силовой элемент брекет-системы; [источник фото - Стоматологическая клиника «Стоматов» [официальный сайт] Безлигатурные брекет-ы <http://stomatov.ru/areas/ispravlenie-prikusa/bezligaturnye-brekey/>]

б) оправа очков из МПФ; [источник фото - Сеть салонов оптики «Оптикомания» [официальный сайт] «Металлы с памятью формы» <http://www.optikomania.ru/mem.php>]

в) гибкие рыболовные поводки из МПФ для спиннинга;

Несмотря на очевидный успех в применении МПФ их возможности в настоящее время использованы ничтожно мало. Это связано с нерешенными проблемами обеспечения регламентированных характеристик и высокой стоимостью производства полуфабрикатов и изделий. Поэтому работы у материаловедов-технологов еще очень и очень много.

Настоящее учебное пособие составлено с целью ознакомления читателей со специфическими особенностями работы с материалами с эффектом памяти формы. Оно может быть полезно как для тех, кто

исследует этот материал, так и для тех, кто занимается производством или применением изделий из него.

Поскольку изделия из МПФ могут применяться в совершенно разных областях, то и специалисты по проектированию и применению таких изделий могут иметь подготовку в разных научных областях. Поэтому пособие составлено таким образом, что первая его часть (Глава 1) дает достаточно общее представление о МПФ, а другие разделы посвящены отдельным вопросам исследования, обработки, производства или применения этого материала. Читающие данное пособие (магистры, аспиранты, инженеры, научные работники и другие специалисты) могут сами выбирать те разделы, которые окажутся полезными с их точки зрения.

Мы будем благодарны читателям, которые сделают свои замечания по содержанию учебного пособия и пожелания по более углубленному изложению отдельных проблем МПФ. Мы постараемся все учесть и внести исправления и добавления в следующих изданиях.

Данное учебное пособие обобщает опыт изучения функциональных материалов обладающих эффектом памяти формы зарубежных и российских ученых, а также результаты собственных исследований авторов, выполненных на кафедре «Материаловедение и технология обработки материалов» «МАТИ»-РГТУ им. К.Э. Циолковского начиная с 1980 года.

Пособие предназначено для подготовки бакалавров и магистров по направлению «Материаловедение и технологии материалов» (22.03.01 ПК-3, ПК-5, ПК-9, ПК-11, ПК-12 и 22.04.01 ПК-2, ПК-3, ПК-4, ПК-7, ПК-14) по дисциплинам «Перспективные материалы и технологии», «Материаловедение и технологии современных и перспективных материалов», а также будет полезно для подготовки бакалавров по направлению «Биотехнические системы и технологии» (12.03.04 ПК-1, ПК-5, ПК-6) по дисциплине «Биотехнические системы медицинского назначения», для аспирантов по специальности «Металловедение и термическая обработка» и «Материаловедение (Машиностроение)», инженеров (40.086: А/03.5, С/03.7; 40.083: С/05.7; 40.085: В/04.6, В/05.6, В/06.6; 40.017: С/07.7, 31.013: С/01.4, С/04.4, С/06.4) и научных работников,

занимающихся изучением и применением материалов с эффектом памяти формы.

Глава 1. Общие представления о материалах с памятью формы

1.1. История открытия эффекта памяти формы

Первое упоминание о необычном поведении материала можно отнести к 1932 году, когда на всемирной технической выставке в Брюсселе шведским исследователем А.Оландером был продемонстрирован стержень из сплава золота с кадмием, который под действием прикрепленного к концу груза изгибался при охлаждении, а при нагреве выпрямлялся и поднимал этот груз. В 1948 году Г.В.Курдюмов и Л.Г.Хандрес опубликовали статью, в которой описали обратимое при нагреве и охлаждении превращение в сплавах Cu-Zn. Они назвали его «термоупругим» мартенситным превращением. Как выяснилось позже, такой механизм превращения характерен для материалов с памятью формы и определяет их необычное поведение. Это явление в 1981 году было зарегистрировано как открытие (эффект Курдюмова; эффект восстановления заданной конфигурации или эффект памяти формы). Правда авторство наших ученых признается только в России и Украине. Но настоящий интерес к МПФ возник после сообщения на одной из научных конференций в 1962 году У. Бюгером и Ф. Вангом об открытом ими материале, проявляющем память формы. Эти ученые работали в военноморской артиллерийской лаборатории (Naval Ordnance Laboratory) и при изучении жаростойкости и жаропрочности сплавов системы Ti-Ni обратили внимание, что при эквиатомном составе (50 ат.%Ti + 50 ат.%Ni) материал в охлажденном состоянии способен накопить значительную деформации, а при последующем нагреве полностью ее восстановить, т.е. вернуться к первоначальной форме. Они назвали материал «нитинол» по обозначению элементов, входящих в него, и аббревиатуре лаборатории, в которой они работали. В 1965 году состав и название сплава были запатентованы.

С этого момента начались интенсивные исследования нитинола и поиски его применения. Одним из первых примеров серийного

производства и применения МПФ стали муфты для термомеханических соединений трубопроводов. Американская фирма Raychem разработала и производит муфты, которые при температуре жидкого азота деформируются для увеличения внутреннего диаметра и вводят в них концы труб. После отогрева до нормальной температуры муфты стремятся вернуться к прежнему размеру и надежно соединяют концы труб. Такие соединения применялись на палубном истребителе-перехватчике F-14 «Tomcat». На каждом из таких самолетов (а их было более тысячи) стояло около 800 муфт, и за 30 лет эксплуатации не было зафиксировано ни одного случая разрушения соединения.

В 70-ых годах прошлого столетия к исследованию нитинола присоединился Советский Союз. Во «Всесоюзном институте легких сплавов» было налажено опытно-промышленное производство полуфабрикатов (слитков, прутков, листов) из материала, который у нас был назван сплавом на основе никелида титана. Этот сплав получил обозначение ТН1 и по химическому составу практически полностью соответствовал нитинолу (таблица 1.1). Кроме того, производились сплавы дополнительно легированные железом (ТН1К) и медью (ТНМЗ). В небольших объемах, в основном для исследований и модельных конструкций, сплавы на основе никелида титана получали в институте металлургии им. А. А. Байкова РАН, Томском политехническом и других институтах. Было освоено производство муфт для термомеханических соединений в авиации и космонавтике, например на первых выпусках Ту-204 и других самолетах. Использовались сплавы на основе никелида титана и в космонавтике. Так на станции «Мир» с помощью муфт была собрана ферма для двигателя ориентации, а на космическом аппарате «Прогресс 40» была раскрыта пространственная конструкция с проволочными приводами из сплава на основе никелида титана.

Таблица 1.1. Химический состав сплавов нитинол, ТН1, ТН1К, ТНМЗ.

Сплав	Нормативный документ	Содержание элементов, % по массе							
		Ti	Ni	O	C	N	H	Fe	Cu
Нитинол	ASTMF 2063-2012	Основа	54,5÷57,5	≤0,05 вместе с N	≤0,07	-	≤0,005	≤0,05	≤0,01
ТН1	ТУ I 809394-84	Основа	53,5÷56,5	≤0,2	≤0,1	≤0,05	≤0,013	≤0,3	-
ТН1К	ТУ I 809394-84	Основа	50,0÷53,5	≤0,2	≤0,1	≤0,05	≤0,013	2,0÷4,5	-
ТНМЗ	ТУ I 809394-84	Основа	48,0÷52,5	≤0,2	≤0,1	≤0,05	≤0,013	≤0,3	3,0÷6,0

Большое развитие в Советском союзе получило направление использования материала с памятью формы в медицине. Были разработаны различные конструкции для остеосинтеза (соединения) кости, фиксации позвоночника и др. Но с наступлением 90-ых годов и распадом Советского союза разрушились сложившиеся связи между организациями производителями и потребителями МПФ. Ученые, технологи, конструкторы и производители оказались в разных государствах. Резкое сокращение исследований и производства авиакосмической и военной техники сделало невыгодным производство сплавов с памятью формы в небольших объемах. Металлургия и переработка сплавов на основе никелида титана в России и странах СНГ практически прекратились.

В тоже время научный потенциал исследователей этих материалов частично смог сохраниться, и с начала нового тысячелетия в России постепенно происходит восстановление утраченных позиций. Основное влияние на этот процесс оказала переориентация ученых с машиностроительных и оборонных задач на медицину, в которой стала возрастать потребность в инновационных материалах и технологиях. Достижения в этой области российских ученых являются общепризнанными в мире. Некоторые из них, кто в свое время вынужден был уехать за границу, продолжали заниматься материалами с памятью формы в США, Израиле, Франции и сохраняли научные связи со своей родиной. Поэтому производство имплантатов из МПФ является одним из немногих высокотехнологических наукоемких продуктов, экспортируемых из России в страны Европы и Азии. Хотелось бы надеется, что успехи

российских ученых в применении МПФ в медицине получают продолжение и в других отраслях экономики.

1.2. Некоторые понятия о материалах с памятью формы

Одной из сложностей работы с МПФ является то, что до сих пор не создано общепризнанной терминологии, позволяющей описать весь комплекс явлений, связанных с памятью формы, и определить их характеристики. Это затрудняет правильную оценку результатов исследований разных ученых и проектирование новых изделий с требуемыми характеристиками работоспособности. Потребители материала не знают, какие характеристики требовать от производителей, а производители не знают, что же нужно потребителям. Для преодоления этого препятствия необходима добрая воля научного и технического сообщества, чтобы не держаться каждому за придуманные собой формулировки, а прийти к единству, обусловленному желанием развивать это научное и практическое направление.

Чтобы описать более-менее общепринятые понятия в области материалов с памятью формы необходимо сделать небольшое отступление, тесно связанное с вышеизложенными мыслями. Это касается понятий мартенсит и мартенситное превращение, которые являются основополагающими в определении явления эффекта памяти формы.

Понятие мартенсит было введено для описания структуры закаленных углеродистых сталей. Вначале оно трактовалось как мелкоигльчатая структура, наблюдаемая в оптический микроскоп на образцах и изделиях из стали, охлажденных с высокой скоростью в воде или масле от высоких температур. Название эта структура получила от фамилии немецкого ученого А. Мартенса, который один из первых изучил ее и описал. Затем понятие мартенсита было уточнено как «пересыщенный твердый раствор углерода в α -железе». Так как образование мартенсита резко меняло свойства стали, то механизм его формирования интенсивно изучали, что привело к созданию теории мартенситного превращения, как бездиффузионного сдвигового превращения, в процессе которого соседние

атомы не меняют своих соседей при переходе из высокотемпературной в низкотемпературную кристаллическую структуру.

В процессе развития научных знаний о мартенситном превращении было показано, что оно свойственно практически всем полиморфным металлам, многим интерметаллидам и огромному числу сплавов. Разработанная теория мартенситного превращения очень хорошо описывала явления, наблюдаемые в этих материалах. Но постепенно выяснилось, что полностью приложить эту теорию к углеродистым сталям очень сложно, так как атомы углерода в кристаллической решетке железа остаются достаточно подвижными даже при больших скоростях охлаждения, что не позволяет обеспечить главный признак мартенситного превращения – бездиффузионность. В результате по современной теории мартенситных превращений в углеродистых сталях нет мартенситного превращения, а есть диффузионно-корпоративный переход. Поэтому в научной литературе есть совершенно разные, противоречащие друг другу формулировки понятий мартенсита и мартенситных превращений. Все зависит от того, по каким учебникам учился исследователь или к какой научной школе относится. Мы будем основываться на понятиях научной школы материаловедения академика РАН А.А. Ильина.

Итак, эффект памяти формы (ЭПФ) проявляется в процессе обратимого мартенситного превращения. Представим себе, что высокотемпературная фаза материала имеет кубическую решетку, которая на схеме показана квадратами, рисунок 1.2. Обычно эту фазу называют аустенитом (не путать с твердым раствором углерода в γ -железе). Если материал с такой структурой подвергается деформации при температурах значительно выше температур превращения, то его формоизменение происходит по упругому механизму, пока не будет достигнуты напряжения скольжения. После этого образование и движение дислокаций необратимо меняет форму кристалла (рисунок 1.2, схема 1). После разгрузки и последующего нагрева измененная форма сохраняется.

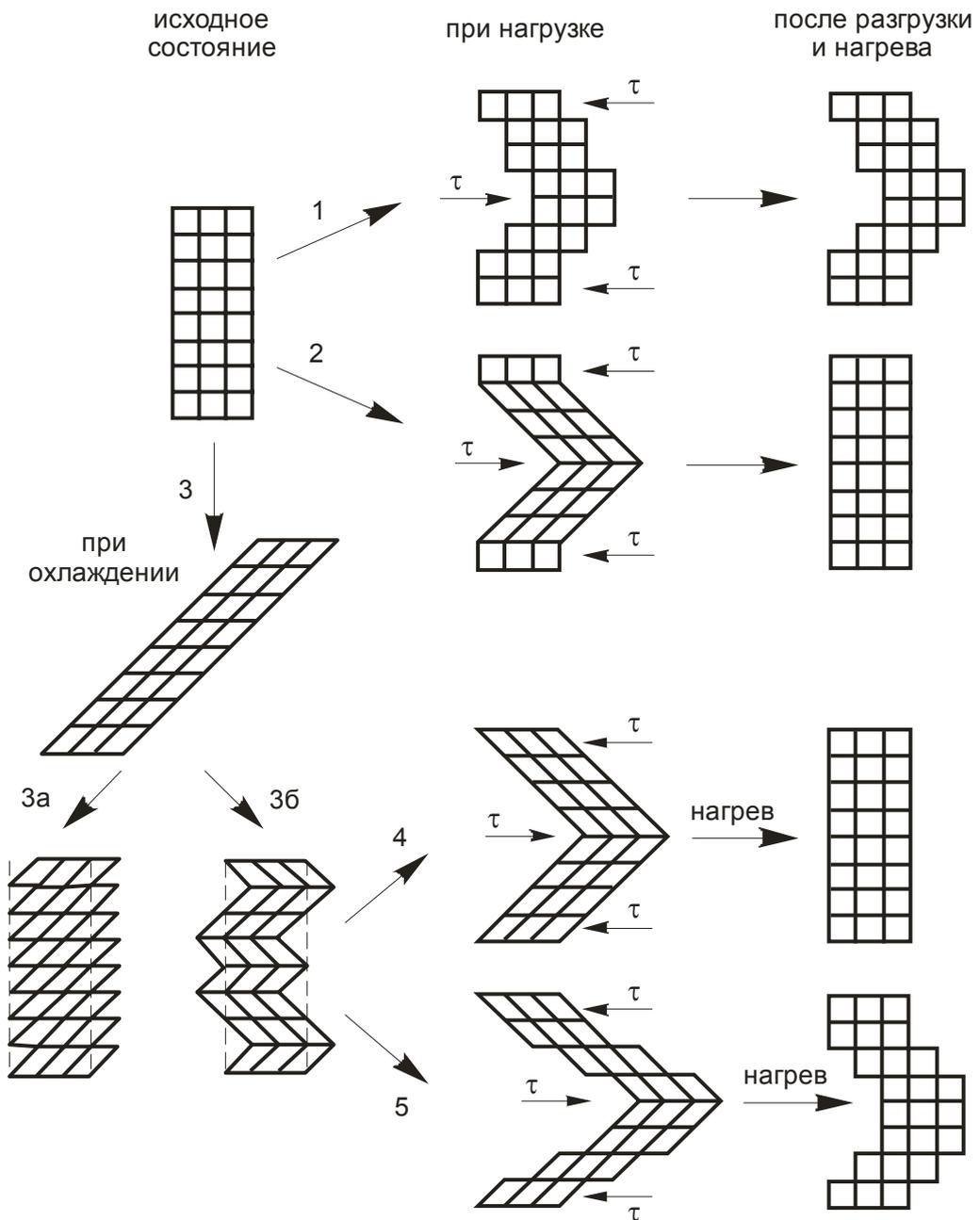


Рисунок 1.2. Схема реализации эффекта памяти формы и сверхупругости при обратном переходе аустенитной кристаллической решетки (квадраты) в мартенсит (параллелограммы) при изменении температуры и деформации.

При охлаждении кристалла ниже температуры M_H начинается, а ниже M_K заканчивается превращение аустенита в мартенсит, кристаллическую решетку которого на схеме мы представим параллелограммами (рисунок 1.2, схема 3). Так как кристалл аустенита переходит в кристалл мартенсита в окружении других таких же кристаллов, то его макроформа не может измениться значительно. Из-за этого кристалл мартенсита подвергается

дополнительной аккомодационной деформации скольжением (рисунок 1.2, схема 3а) или двойникованием (рисунок 1.2, схема 3б), чтобы сохранить макроформу, которую имел при высоких температурах кристалл аустенита. Для обеспечения полного возврата деформации при реализации ЭПФ необходимо, чтобы все деформационные процессы были механически обратимы, что предполагает отсутствие дислокационного скольжения как способа аккомодационной деформации при мартенситном превращении.

Чтобы наблюдать ЭПФ кристалл мартенсита должен быть подвергнут деформации, а затем нагрет. При нагреве выше температуры A_H начинается, а до A_K заканчивается обратное мартенситное превращение кристалла мартенсита в аустенит.

Если при внешнем нагружении деформация мартенситного кристалла реализуется по механизмам двойникования, то при последующем нагреве после разгрузки из-за обратного мартенситного превращения происходит полное восстановление формы исходного кристалла аустенита (рисунок 1.2, схема 4). В этом случае в процессе прямого и обратного превращения атомы кристалла сохраняют соседство друг с другом.

Если деформация мартенсита осуществляется по механизмам скольжения, то при обратном превращении вновь необходима деформация, чтобы сохранить форму кристалла аустенита, т.к. атомы в решетке меняют своих соседей. Очевидно, что если деформация кристалла мартенсита протекает по механизмам скольжения, полностью восстановить исходную макроформу кристалла аустенита невозможно (рисунок 1.2, схема 5). Поэтому эффект памяти формы будет полностью реализовываться в том случае, когда материал деформируется по механизмам двойникования.

Теперь представим, что мы нагружаем кристалл аустенита при температуре выше температуры M_H . В кристалле возникают напряжения, которые в соответствии с уравнением Клаузиуса-Клапейрона повышают температуру M_H . Она может достигнуть температуры, при которой происходит нагружение кристалла, и он претерпит превращение в мартенсит. Так как мартенситный кристалл имеет более низкую симметрию кристаллической решетки, то решетка аустенита, представленная на рис. 1.2

в виде квадратов, трансформируется в мартенситную решетку, представленную в виде параллелограммов (рисунок 1.2, схема 2). Если в каком-то направлении действуют растягивающие напряжения, то кристаллы мартенсита будут ориентироваться в этом направлении большей диагональю параллелограмма, если – сжатие, то меньшей диагональю. Таким образом, макроформа кристалла изменится. Если кристалл разгрузить, то температура M_H вновь станет ниже температуры нагружения. В том случае, если эта температура выше A_K , то мартенсит претерпит переход в аустенит. При этом форма кристалла аустенита полностью вернется к исходной (рисунок 1.2, схема 2). Это явление носит название сверхупругость (СУ) (рисунок 1.3в). Особенностью сверхупругого поведения материала является то, что его упругая линейная, в соответствии с законом Гука, деформация это только небольшая часть полностью обратимого формоизменения. При нагружении материала после линейного участка наблюдается текучесть с ярко выраженным изменением угла наклона кривой нагружения.

Однако если проводить разгрузку материала нагруженного выше предела текучести, то вся деформация будет устранена, причем вновь не линейно. Для сплавов на основе никелида титана такая обратимая деформация может превышать обычную упругую на порядок. Если температура нагружения была ниже A_K , то при разгрузке сохраняется кристаллическая структура мартенсита и деформированная макроформа его кристалла. При нагреве такого деформированного кристалла мартенсита выше температур обратного мартенситного превращения произойдет переход в аустенит и полное восстановление формы его кристалла. Это явление носит название - эффект памяти формы (односторонний или необратимый эффект памяти формы), см. рис. 1.3а. Он может быть реализован и при нагружении ниже температуры M_K . В этом случае двойники в мартенситном кристалле выстраиваются таким образом, чтобы снизить упругую энергию кристалла (происходит передвойникование).

Деформированная макроформа кристалла сохраняется до тех пор, пока он не будет нагрет выше температур A_H и A_K . В процессе обратного

мартенситного превращения произойдет полное восстановление макроформы исходного аустенитного кристалла (рисунок 1.2 схема 4).

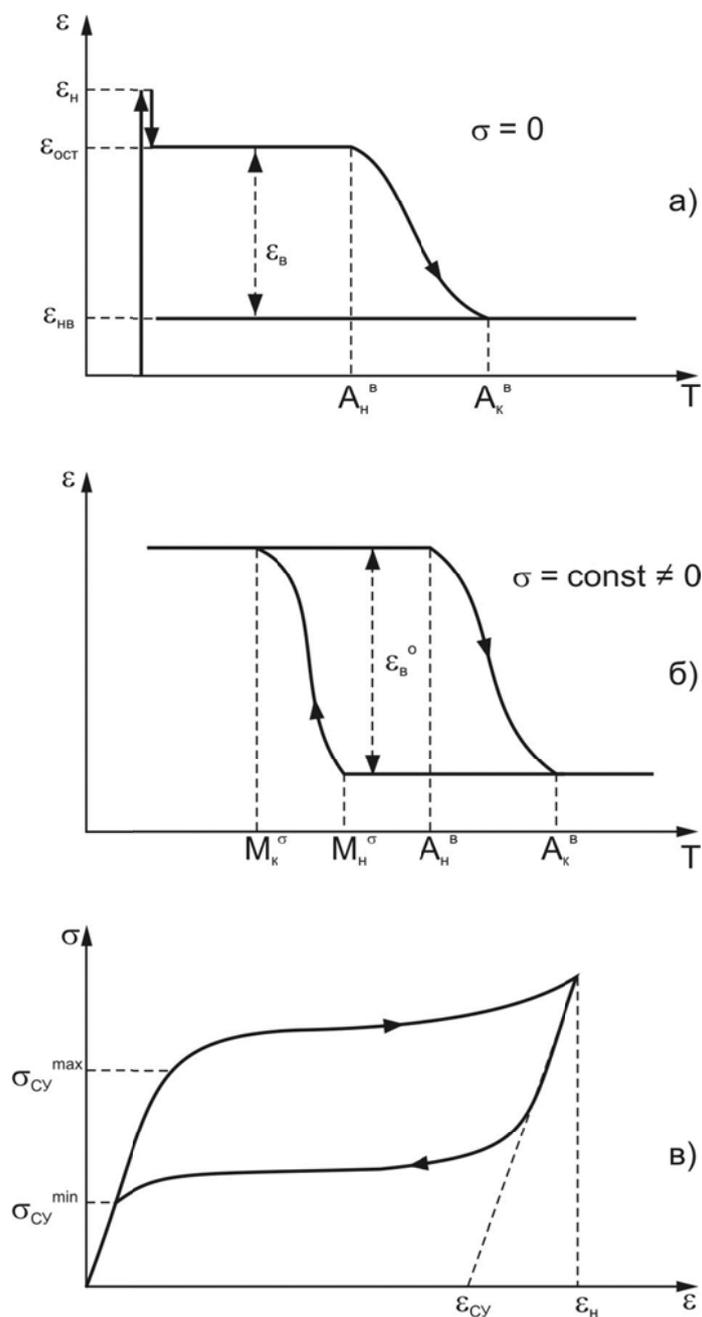


Рисунок 1.3. Схема реализации одностороннего (а) эффекта памяти формы, обратимого (б) и сверхупругости (в) в МПФ.

Возможен вариант, когда кристалл аустенита нагружается чуть ниже предела текучести при температурах выше A_K . Это вызывает небольшую

упругую деформацию кристалла. При охлаждении ниже M_H предел текучести материала резко снижается и действующая на кристалл нагрузка вызывает значительную деформацию за счет образования мартенсита с благоприятно ориентированными, по отношению к напряжениям, двойниками (рисунок 1.3б). Такое явление называют «пластичность превращения». Оно может быть реализовано под действием приложенной нагрузки (как было описано выше), и под действием внутренних напряжений в кристалле, обусловленных деформационной или структурной неоднородностью материала. В этом случае материал может «самостоятельно» менять свою форму при охлаждении, а при последующем нагреве вновь восстанавливать исходную. Такое явление называется «обратимым эффектом памяти формы» (двухпутевым эффектом), см. рисунок 1.3б. Величина такого эффекта не велика, и для сплавов на основе никелида титана обычно составляет около 1,5-2%.

Конечно, это достаточно упрощенная схема мартенситного превращения, но она дает представление об основных особенностях проявления эффекта памяти формы и позволяет в первом приближении понять влияние на него основных факторов (температуры, деформации, напряжений). Так, например, очевидно, что величина деформации, которая может быть накоплена при прямом и восстановлена при обратном мартенситном превращении, определяется кристаллографическими особенностями (тип и параметры кристаллических решеток) превращающихся фаз. В нашем примере такая деформация будет равна отношению диагоналей параллелограмма решетки мартенсита к диагонали квадрата решетки аустенита. При сжатии это меньшая диагональ параллелограмма, а при растяжении – большая. Анализ кристаллографических особенностей мартенситного превращения в сплавах на основе никелида титана показывает, что максимальная деформация растяжения может достигать 8%, а сжатия около 6%. В сплавах систем Ti-β-стабилизатор (V, Mo, Nb и др.) эти величины, как правило, не превышают 3÷5%. Более подробно кристаллографические особенности мартенситного

превращения рассмотрены в Главе 2, а характеристики эффекта памяти формы и методы их определения изложены в Главе 3.

Деформация двойникованием мартенсита также ограничена кристаллографическими особенностями его структуры. При осевом растяжении в процессе передвойникования кристаллы ориентированные вдоль оси минимальной диагональю параллелограмма, переходят в кристаллы, ориентированные максимальной диагональю. Накапливаемая при этом деформация может достигать суммы деформаций сжатия и растяжения перехода кристаллических решеток аустенита и мартенсита. В случае сплавов на основе никелида титана - более 12 %.

Из рассмотренного выше становится ясно, что эффект памяти формы будет проявляться в металлах и сплавах, в которых протекает обратимое мартенситное превращение, а деформация мартенсита происходит по механизму двойникования. Среди материалов с памятью формы, в которых это явление обусловлено протеканием обратного мартенситного превращения, можно выделить две основные группы: сплавы на основе интерметаллидов с упорядоченной кристаллической структурой (TiNi, CuZn, AuCd и др.) и сплавы на основе неупорядоченных твердых растворов (Ti-Nb, Ti-Mo, Fe-Mn и др.). Различие в проявлении эффекта памяти формы этих двух групп связано, в основном с тем, что в упорядоченных сплавах как правило более легко реализуется двойникование кристаллической решетки по сравнению со скольжением, которое приводит к нарушению порядка в расположении атомов. Это обеспечивает более полное протекание мартенситного превращения без накопления пластической необратимой деформации, а следовательно, к более полному восстановлению исходной формы материала. В сплавах с неупорядоченной структурой твердого раствора в процессе развития мартенситного превращения под нагрузкой стимулируется образование и движение дислокаций, приводящих к необратимому формоизменению материала. Поэтому при обратном мартенситном превращении не происходит полного восстановления формы, а величина восстановленной деформации не превышает 2-3%, что составляет не более 30% возможностей

кристаллографической деформации превращения. Кроме того в упорядоченных сплавах диффузия атомов затруднена из-за энергетической неравнозначности позиций атомов в кристаллической решетке (не выгоден перескок атома одного компонента сплава в узел решетки, который должен занимать атом другого компонента). В неупорядоченной решетке такого ограничения нет, и коэффициенты диффузии значительно выше. Это затрудняет реализацию бездиффузионного обратного мартенситного превращения при нагреве в области повышенных (свыше 300°C) температур. Более подробно особенности реализации эффекта памяти формы в титановых сплавах с неупорядоченной структурой и сплавах других металлов изложены в Главе 5.

Вопросы для самоконтроля к Главе 1

1. Назовите самый известный сплав, проявляющий эффект памяти формы.
2. Какие сплавы с эффектом памяти формы на основе никелида титана были разработаны в нашей стране? В чем их отличие от американского сплава?
3. Объясните механизмы эффекта памяти формы в сплавах.
4. Объясните механизмы сверхупругого поведения сплавов.
5. Что такое мартенситное превращение? С помощью каких характеристик можно описать мартенситные превращения в сплавах?
6. Чем необратимый ЭПФ отличается от обратимого?
7. В каких еще сплавах, кроме сплавов на основе никелида титана, обнаружен ЭПФ?
8. Каких значений может достигать величина восстановленной деформации в сплавах на основе никелида титана при одностороннем ЭПФ?
9. Каких значений может достигать величина восстановленной деформации в сплавах на основе никелида титана при двухпутевом ЭПФ?
10. Каких значений может достигать величина восстановленной деформации в сплавах на основе никелида титана при сверхупругости?

Глава 2. Кристаллографические особенности мартенситных превращений в материалах с памятью формы

2.1. Кристаллогеометрические характеристики

В классическом виде под эффектом памяти формы (ЭПФ) понимают способность материала устранять в процессе обратного мартенситного превращения (МП) наведенную в мартенситном состоянии деформацию. Теоретические и экспериментальные исследования, проведенные после открытия ЭПФ, показали, что ЭПФ должен рассматриваться в более широком плане как комплекс эффектов неупругого поведения, связанных со способностью материалов возвращать накопленную в процессе термомеханического или механического воздействия значительную по величине деформацию.

В отличие от упругого деформирования в основе таких эффектов лежат фазовые и структурные превращения, которые сопровождаются обратимыми процессами кооперативного движения атомов, при котором возможно сохранение их соседства, несмотря на большую (20-25%) деформацию. К таким фазовым превращениям относятся, прежде всего, МП, сопровождающиеся обратимыми структурными изменениями, связанными с двойникованием и образованием дефектов упаковки. Поэтому необходимой основой для проявления ЭПФ является наличие в сплаве МП.

Возможность реализации довольно больших по величине деформаций заложена в самой природе МП, как фазового превращения, сопровождающегося деформацией формы кристалла и деформацией с инвариантной решеткой, обеспечивающей сохранение когерентности на границе растущего мартенситного кристалла. Однако для обеспечения полного возврата деформации необходимо, чтобы МП было кристаллографически и термически обратимо, а все деформационные процессы должны быть механически обратимыми. Последнее предполагает отсутствие дислокационного скольжения как способа деформации с инвариантной решеткой.

В настоящее время широко распространено мнение, что ЭПФ проявляется только в сплавах с термоупругим МП. В свою очередь полагают, что для его реализации необходимо выполнение следующих требований: а) малая движущая сила; б) небольшие объемные изменения; в) упорядоченная структура; г) небольшая сдвиговая деформация при превращении; д) смягчение решетки, отражающееся на температурной зависимости модулей упругости в предмартенситном состоянии.

В таблицах 2.1 и 2.2 приведены основные характеристики МП в сплавах, в которых в той или иной степени реализуется ЭПФ. Эти данные обобщены в работе [6] на основе анализа большого количества отечественных и зарубежных литературных источников.

Как видно в табл. 2.2 имеется большая группа сплавов с неупорядоченной структурой, для которых большинство перечисленных выше требований не выполняется, тем не менее, в них реализуется ЭПФ. По-видимому, наличие термоупругого мартенситного превращения является необходимым условием для полного восстановления формы (ВФ) при реализации ЭПФ, но память формы может быть характерна и для сплавов, в которых МП протекает по атермической и даже взрывной кинетике.

Таблица 2.1

Характеристики МП, исходной и мартенситной фаз в сплавах с упорядоченной кристаллической структурой

Система	Состав сплава	$M_H, ^\circ C$	M_H-M_K (A_H-A_K), $^\circ C$	$A_H-M_H,$ $^\circ C$	Класс МП по Вейману	Изменение кристал- лической структуры при МП	Размягчение модулей упругости	Тонкое строение мартенсита
$Ti_{50+X}Ni_{50-X}$	$X=0\div 2Ni$ (ат.%)	$80\div 55$ -20	~ 20 0	$10\div 15$ 0	I -	$B2\rightarrow B19'$ $B19'\rightarrow B19$	OC -	Дв -
$Ti_{50-X}Ni_{50+X}$	$X=0\div 1,5Ni$ (ат.%)	$35\div 50$ $55\div 180$	- $20\div 30$	$2\div 3$ $10\div 20$	- I	$B2\rightarrow R$ $B2\rightarrow B19'$ или $R\rightarrow B19'$	OC OC	Дв Дв
$Ti_{50}Ni_{50-X}B_X$	B:Fe,Co,Cr $X=0\div (4\div 8)$ (ат.%)	$35\div -70$ $55\div -180$	0 $20\div 50$	$2\div 3$ $15\div 50$	- I	$B2\rightarrow R$ $R\rightarrow B19'$	OC OC	Дв Дв
$Ti_{50}Ni_{50-X}B_X$	B:Cu $X=0\div 9,0$ (ат.%)	$50\div 60$	$20\div 40$	$5\div 10$	I	$B2\rightarrow B19'$	OC	Дв
	$X=9\div 15$ (ат.%)	67 $53\div 0$	35 40	5 50	II II	$B2\rightarrow B19$ $B19\rightarrow B19'$	OC -	Нет Нет
$Ti_{50}Ni_{50-X}B_X$	B:Au,Pt,Pd $X=0\div 5$ (ат.%)	$35\div 20$	0	$1\div 2$	-	$B2\rightarrow R$	C	Дв
	$X=0\div (7\div 10)$ (ат.%)	$55\div 0$	20	$5\div 20$	II	$B2\rightarrow B19'$ или $R\rightarrow B19'$	C	Дв+ДУ
	$X=(7\div 10)\div (10\div 15)$ (ат.%)	$0\div (50\div 100)$ $0\div 190$	$30\div 40$ $40\div 60$	~ 30 ~ 40	II II	$B2\rightarrow B19$ $B19\rightarrow B19'$	OC	-
	$X=(10\div 15)\div 5$ 0 (ат.%)	$(50\div 100)\div (500\div 900)$	$30\div 50$	$10\div 30$	II	$B2\rightarrow B19$	-	-
$Ti_{50-X}Ni_{40+X}Cu_{10}$	$X=0\div 2Ni$ (ат.%)	$67\div 23$ $0\div -110$	$35\div 7$ $40\div 120$	$5\div 10$ $50\div 80$	II II	$B2\rightarrow B19$ $B19\rightarrow B19'$	- -	- -
Au-Cd	$46,5\div 50Cd$	$30\div 100$	$10\div 15$	~ 15	I	$B2\rightarrow M2H$	OC	Дв

Система	Состав сплава	$M_H, ^\circ C$	M_H-M_K (A_H-A_K), $^\circ C$	$A_H-M_H,$ $^\circ C$	Класс МП по Вейману	Изменение кристаллической структуры при МП	Размягчение модулей упругости	Тонкое строение мартенсита
	(ат.%)							
Cu-Sn	14,7÷15,4 Sn (ат.%)	0÷-150	~30	60÷120	I	DO ₃ →M2H или M18R	C	Дв
Cu-Zn	38,5÷41,5 Zn (мас.%)	-10÷-180	~50	~10	II	B2→9R или M9R	C	ДУ+Дв
Cu-Al-Ni	14÷14,5Al 3÷4,5Ni (мас.%)	-140÷100	15÷30	~20	I	DO ₃ →2H	C	ДУ+Дв
Cu-Al-Mn	11÷14Al 4÷8Mn (мас.%)	160÷-90	35÷60	~20	I	DO ₃ →18R	-	Дв+ДУ
Cu-Zn-B _x	15÷25Zn B:Si,Sn,Ga (мас.%)	-180÷100	~50	~10	II	B2→9R (M9R) DO ₃ →18R (M18R)	-	ДУ+Дв
Cu-Zn-Al	15÷30Zn 5÷16Al (мас.%)	-180÷100	~45	~40	II	B2→9R (M9R) DO ₃ →18R (M18R)	C	ДУ+Дв

Примечание: решетки мартенсита: B19' - моноклинная, B19'' - триклинная, R - ромбоэдрическая, OP - орторомбическая; ОС - очень сильное, С - сильное, Ср - среднее, Сл - слабое, Дв - двойниковое, ДУ - дефекты упаковки, Дс - дислокационное, прочерк - отсутствие экспериментальных данных

* определяется режимами термической обработки

Таблица 2.2

Характеристики МП, исходной и мартенситной фаз в сплавах с неупорядоченной кристаллической структурой

Система	Состав сплава	$M_H, ^\circ C$	M_H-M_K (A_H-A_K), $^\circ C$	$A_H-M_H, ^\circ C$	Класс МП по Вейману	Изменение кристал- лической структуры при МП	Размягчение модулей упругости	Тонкое строение мартенсита
Ti-Al-Mo	3÷5Al; 12÷13Mo; 3÷5Al; 14÷15Mo (мас.%)	100÷0	~120	>0	I	ОЦК→ОР	-	Дв+Дс
		0÷-180	~150	<0	II	ОЦК→ОР	С	Дв
Ti-Al-V	3Al;12÷14V 3Al;15÷18V (мас.%)	200÷0	~150	>0	I	ОЦК→ОР	-	Дв+Дс
		0÷-180	~150	<0	II	ОЦК→ОР	С	Дв
Ti-Al-V-Mo*	1,6÷3,8Al; 4,0÷5,0V; 4,5÷5,5Mo (мас.%) (BT16)	550÷ -180	~150	<0	II	ОЦК→ОР	Ср	Дв+Дс
Ti-Al-V-Fe	3,2Al;9,3V; 1,8Fe (мас.%)	-170	~100	230	I	ОЦК→ОР	-	Дв

Система	Состав сплава	$M_H, ^\circ C$	M_H-M_K (A_H-A_K), $^\circ C$	$A_H-M_H, ^\circ C$	Класс МП по Вейману	Изменение кристал- лической структуры при МП	Размягчение модулей упругости	Тонкое строение мартенсита
Ti-Al-V-Mo- Cr-Fe	4÷6,2Al; 4,0÷5,0V; 1,5÷2,5Mo; 0,8÷1,4Cr; 0,4÷0,6Fe (мас.%) (BT23)	550÷ -180	~150	<0	II	ОЦК→ОР	Ср	Дв
In-Tl	15÷31Tl (ат.%)	152÷ -150	0	~3	-	ГЦК→ГЦТ	ОС	Дв
Fe-Pd	~30Pd (ат.%)	-100	0	~0	-	ГЦК→ГЦТ	-	Дв
Mn-B _x	B:Cu,Ni,Ge,Ga и др. X=10÷25B (ат.%)	150÷ -110	0	~3	-	ГЦК→ГЦТ	ОС	Дв
Fe-Ni	20÷33Ni (мас.%)	300÷ -200	~100	250÷ 300	I	ГЦК→ОЦК	Ср	Дс+Дв
Fe-Ni-Nb	22÷30Ni;	140÷	150÷200	250÷	I	ГЦК→ОЦТ	Сл	-

Система	Состав сплава	$M_H, ^\circ C$	M_H-M_K (A_H-A_K), $^\circ C$	$A_H-M_H, ^\circ C$	Класс МП по Вейману	Изменение кристал- лической структуры при МП	Размягчение модулей упругости	Тонкое строение мартенсита
	2,5÷11Nb (мас.%)	-180		700				
Fe-Ni-Co-Ti	23Ni; 10Co;10Ti (мас.%) H23K10T10	0	140	150	I	ГЦК→ОЦТ	-	Дс+Дв
	31÷33Ni; 10Co;4Ti (мас.%)	-127÷ -80	30÷125	25÷150	I	ГЦК→ОЦТ	-	Дв+Дс
Fe-Mn	~17Mn (мас.%)	107	80	60	II	ГЦК→ГП	-	ДУ+Дс
Fe-Mn-Si	24,3÷35,9Mn; 2,6÷6,5Si (мас.%)	123÷ -100	50	65÷130	I	ГЦК→ГП	-	ДУ

Примечание: решетки мартенсита: B19' - моноклинная, B19'' - триклинная, R - ромбоэдрическая, OP - орторомбическая; OC - очень сильное, C - сильное, Cp - среднее, Cl - слабое, Дв - двойниковое, ДУ - дефекты упаковки, Дс - дислокационное, прочерк - отсутствие экспериментальных данных

* определяется режимами термической обработки

Более того, выделять термоупругие МП в отдельный класс МП не совсем корректно, так как термоупругое равновесие, а именно о нем говорили в своей работе Курдюмов Г. В. и Хандрос Л. Г. [7], может наблюдаться и при МП в неупорядоченных структурах. Другое дело, что упорядоченная структура, небольшие сдвиговые деформации с инвариантной плоскостью, смягчение решетки и некоторые другие факторы, о которых пойдет речь ниже, способствуют проявлению термоупругости в наиболее ярком виде. Это позволяет достаточно надежно наблюдать явление термоупругого равновесия между мартенситными кристаллами и исходной фазой непосредственно при металлографических исследованиях.

В общем случае для реализации термоупругого равновесия необходимо, чтобы величина накапливаемой при росте мартенситного кристалла упругой энергии была достаточна для компенсации химической движущей силы прямого МП, но не настолько велика, чтобы вызвать пластическую релаксацию и нарушить когерентность на межфазной границе. При температурах выше M_H роль движущей силы может выполнять механическая движущая сила, которая обусловлена механическим напряжением ($\sigma^{МП}$) и вызывает образование мартенсита напряжения. Изменение M_H^σ под действием σ описывается уравнением Клаузиуса-Клапейрона.

Изложенное выше о термоупругом равновесии хорошо иллюстрируется результатами экспериментальных исследований и теоретических оценок для никелида титана, показанных на рис. 2.1. Возникающие на когерентной межфазной границе упругие напряжения (σ_y) не могут релаксировать ни в мартенсите, ни в матрице, т. к. обе фазы имеют значительно более высокие значения предела текучести (σ_T), чем значения σ_y . В тоже время низкие значения напряжения, вызывающие процесс двойникования и передвойникования ($\sigma_T^{ДВ}$) в мартенсите В19', способствуют аккомодации межфазных напряжений и сохранению когерентности.

В интервале прямого МП (M_H-M_K) основную долю в запасенной энергии должна играть упругая энергия межфазной границы "исходная фаза - мартенсит", что делает практически безгистерезисным переход от роста

мартенситного кристалла при охлаждении к его сокращению при нагреве в интервале температур A_H - A_K . Величина возможного гистерезиса в такой ситуации зависит от подвижности межфазной границы, которая определяется строением габитусной плоскости и необратимыми процессами на межфазной границе.

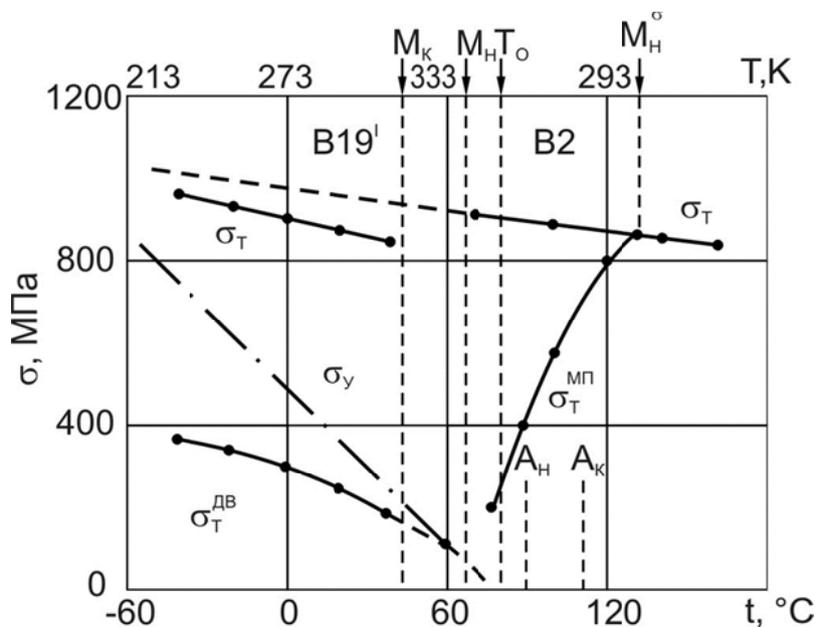


Рисунок 2.1. Температурная зависимость предела текучести B2-фазы, обусловленного протеканием МП под нагрузкой при $T > M_H$ (σ_T) двойникованием B19' мартенсита при $T < M_K$ и пластической деформацией скольжением (σ_T) никелида титана (σ_y — расчетные напряжения на межфазной границе) [8, стр. 194]

В случае полного завершения прямого МП основную долю в запасенную энергию вносят внутренние напряжения, возникающие в мартенсите из-за наличия аккомодационных двойников, дефектов упаковки и различных кристаллографических вариантов мартенсита, а также поверхностей раздела внутренних дефектов в структуре мартенсита. В силу того, что перечисленные выше дефекты, в отличие от дислокаций, не наследуются при обратном МП, накопленная энергия складывается с химической движущей силой обратного МП, в результате чего обратное МП может начаться при температурах ниже M_H . Во многом именно этим обусловлено существование двух классов МП согласно классификации Веймана (характеристические температуры МП: M_H , M_K , A_H , A_K , M_H^{σ}). Для

первого класса разность $A_H - M_H$ положительная ($A_H > M_H$), а для второго - отрицательная ($A_H < M_H$). Однако следует отметить, что на соотношение характеристических температур МП оказывают влияние вероятность возникновения концентрационных флуктуации и структурное состояние исходной фазы.

Например, в сплавах с неупорядоченной структурой вероятность возникновения флуктуации концентрации в исходной фазе возрастает. Это может приводить к тому, что МП относящееся к I классу в малолегированных сплавах, переходит во второй класс при увеличении содержания легирующего элемента в исходной фазе. Примером такого непрерывного перехода при увеличении содержания ванадия в β -фазе являются сплавы системы Ti-Al-V.

Структурное состояние исходной фазы, даже если она упорядочена, также влияет на соотношение характеристических температур МП (рисунок 2.2). При высокой степени дефектности кристаллической структуры В2-фазы никелида титана, наведенной холодной пластической деформацией, температурный интервал МП ($M_H - M_K$, а соответственно $A_K - A_H$) расширяется в несколько раз. При этом гистерезис МП становится отрицательным ($A_H - M_H < 0$). Он вновь становится положительным при переходе к полигонизованной и далее рекристаллизованной структуре В2-фазы. Соответственно температурный интервал МП резко сужается и его протяженность составляет $20 \div 30^\circ\text{C}$, что обычно характерно для упорядоченной структуры В2-фазы с минимальным количеством дефектов кристаллического строения.

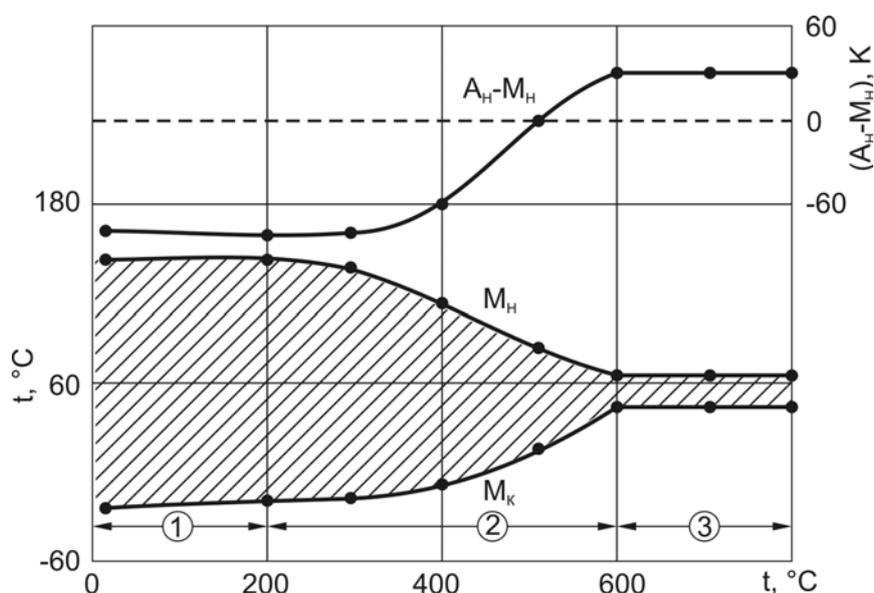


Рисунок 2.2. Влияние температуры отжига ($\tau=0,5$ часа) на температурный интервал (M_H-M_K) и гистерезис (A_H-M_H) МП в никелиде титана, деформированного прокаткой со степенью обжатия 40% (1 - деформированная, 2 - полигонизованная, 3 - рекристаллизованная структура В2-фазы) [8, стр. 194]

При прочих равных условиях класс МП и гистерезис определяются соотношением движущей силы МП и изменением свободной энергии нехимического происхождения (упругой и поверхностной) при образовании зародыша мартенсита и его роста. Процесс зарождения облегчается, если вблизи M_H модули упругости исходной фазы и деформация сдвига при МП минимальны. Это может быть обеспечено выполнением двух условий. Во-первых, в предмартенситном состоянии ($T > M_H$) модули упругости должны снижаться с понижением температуры, или как принято говорить - размягчаться. Во-вторых, в исходной фазе должны образовываться промежуточные структуры сдвига (ПСС), характеризующиеся тем, что положение атомов в их решетке отвечает некоторому промежуточному положению между положением в исходной фазе и мартенсите.

Модули сдвига кубического кристалла C_{44} и $C' = 1/2(C_{11} - C_{12})$ являются мерой сопротивления решетки упругим сдвиговым деформациям типа $\{100\} \langle 010 \rangle$ и $\{110\} \langle 110 \rangle$, соответственно, а параметр упругой анизотропии кристаллической решетки $A = C_{44}/C'$ характеризует степень относительного сопротивления кристалла двум заданным типам сдвиговой деформации.

Для сплавов со структурой B2, DO₃ или ОЦК габитусная плоскость и направление макроскопического сдвига при образовании мартенситных фаз часто являются близкими к $\{110\} \langle 110 \rangle$. Поэтому сильное размягчение модуля C' при высокой упругой анизотропии будет определять потерю устойчивости решетки сдвигу в системе $\{110\} \langle 110 \rangle$ и низкие значения накопленной упругой энергии, т. е. облегчать процесс зарождения, как это имеет место в сплавах на основе меди. Сходная картина должна наблюдаться в сплавах титана с β -стабилизаторами, дополнительно легированных алюминием, в которых сдвиг по $\{110\} \langle 110 \rangle$ является определяющим при МП.

Несколько иная ситуация наблюдается в сплавах на основе TiNi, в которых в предмартенситной области происходит одновременное уменьшение модулей C_{44} и C' при низких значениях A , что отражает "смягчение" всей длинноволновой части фотонного спектра и способствует развитию неустойчивости решетки во всех кристаллографических системах сдвига, открывая возможности развития МП по нескольким каналам. Аналогичная ситуация наблюдается для титана и его сплавов с β -стабилизаторами, в которых возможно развитие $\beta \rightarrow \alpha'$ (α'') и β - ω МП.

В сплавах на основе Fe и, в частности, Fe - Ni, также имеет место размягчение упругих модулей C_{44} и C' , но оно выражено в меньшей степени, чем для рассмотренных выше сплавов, при более высоком уровне модулей упругости. Это создает определенные трудности в накоплении упругой энергии, тем более, что аустенит в этих сплавах имеет низкий предел текучести.

Предмартенситные состояния исходной фазы характеризуются не только размягчением модулей упругости, но и возникновением ближнего порядка смещения (БПС) и уже упомянутых ПСС или в другой терминологии "несоизмеримых" структур. Смещения атомов локализованы в доменах. Поскольку существуют все кристаллографически эквивалентные варианты доменов, расположенные хаотически, то кристаллическая структура исходной фазы в среднем сохраняет исходную симметрию. БПС и ПСС играют важную роль в зарождении мартенсита "неклассическим путем", являясь центрами, на которых практически безбарьерно может образовываться зародыш, т.к. при образовании БПС и ПСС сдвиговая

деформация МП минимальна. Зарождение может быть еще более облегчено, если образуется промежуточная фаза, например, R-фаза в никелиде титана (см. табл. 2.1).

Результаты исследования предмартенситных состояний показывают, что в сплавах на основе железа эволюция внутренней структуры исходной фазы заканчивается образованием БПС, в сплавах на основе титана могут формироваться начальные стадии ПСС. В сплавах на основе меди и других благородных металлов происходит формирование как БПС, так и ПСС, а в сплавах на основе никелида титана имеет место весь спектр структурных изменений в исходной фазе.

Здесь необходимо отметить, что в неупорядоченной структуре, вследствие существования флуктуации концентрации в различных микродоменах БПС и ПСС, можно ожидать возникновения неодинаковых условий для зарождения мартенсита. При высокой упругой энергии и низком пределе текучести это существенно расширяет температурный интервал МП, в котором превращение развивается по атермической кинетике. При наличии в структуре мартенсита обратимых дефектов (двойников, дефектов упаковки) и небольшого энергетического барьера зарождения это может способствовать началу обратного МП при температурах ниже M_H ($A_H < M_H$), что имеет место в сильно легированных сплавах на основе титана. В противном случае обратное МП начинается при $A_H > M_H$, что характерно для большинства сплавов на основе железа и малолегированных сплавов на основе титана (см. табл. 2.2). Упрочнение исходной фазы, например, дисперсными включениями или растворенными атомами легирующих компонентов может способствовать сохранению когерентности во всем интервале МП, что делает возможным существование термоупругого равновесия даже в сплавах на основе Fe.

Кристаллогеометрия МП во многом определяет максимально возможные значения кристаллографически обратимой деформации (величину деформации решетки) и структуру мартенсита. В подавляющем большинстве сплавов, проявляющих ЭПФ, за исключением сплавов на основе Fe, Mn и In - Ti, исходная фаза, если не учитывать упорядочения, имеет ОЦК кристаллическую решетку (см. табл. 2.1 и 2.2).

С учетом упорядочения исходная фаза может иметь три вида сверхструктур:

- 1) структура типа CsCl (B2) со стехиометрическим составом АВ;
- 2) структура типа Fe₃Al (DO₃) стехиометрического состава A₃B;
- 3) структура типа Cu₂MnAl (L2₁) стехиометрического состава A₂BC.

Соответственно рассматриваются и твердые растворы на основе этих структур.

В результате МП формируются мартенситные структуры, которые наследуют упорядочение исходной фазы и имеют более низкую симметрию кристаллической решетки, обычно являющейся подгруппой группы симметрии исходной решетки.

Большинство МП в сплавах с ЭПФ это - превращения I рода, сопровождающиеся деформацией с инвариантной плоскостью и наличием гистерезиса. Такого рода превращения в сплавах с B2, DO₃, L2₁ и ОЦК решеткой можно рассматривать как структурные превращения, обусловленные деформацией самой плоскости (110) и сдвигом в направлении [110] этой плоскости. Окончательное кристаллическое строение мартенсита может быть получено различной последовательностью укладки наиболее плотноупакованных плоскостей. В результате формируются различные политипы мартенсита, в том числе и длиннопериодные структуры. Из B2-структуры образуется 2H, 3R и 9R (или M2H, M3R и M9R) мартенсит, а из DO₃ - 2H(γ' ₁), 6R (α' ₁), 18R₁ (β' ₁), 18R₂ (β' ₂) мартенсит, который также может иметь моноклинное искажение. Кристаллография ГЦК - ОЦК (ОЦТ) и ГЦК - ГП переходов в сплавах на основе Fe рассмотрена в работах [9, 10].

Наиболее часто встречающиеся структуры атермического мартенсита в сплавах с ЭПФ приведены в табл. 2.1 и 2.2. Однако возможный набор мартенситных структур не ограничивается этим, т.к. после различных видов обработок иногда обнаруживают мартенсит, состоящий из двух типов или при внешнем силовом воздействии происходит переход одного типа мартенсита в другой - мартенсит-мартенситные превращения (ММП).

В табл. 2.1 приведены основные кристаллографические характеристики B2 \rightarrow B19' МП в сплавах на основе никелида титана, рассчитанные с использованием геометрического метода.

Кристаллографический анализ МП в рамках феноменологической теории дает полезную информацию не только об ориентационных соотношениях и главных деформациях при МП, но, что не менее важно для сплавов с ЭПФ, характеристики деформации с инвариантной решеткой, механизм которой определяет строение и подвижность габитусной плоскости. Например, (таблица 2.3), для многих сплавов на основе никелида титана инвариантность габитусной плоскости в микромасштабе не наблюдается (индексы инвариантной плоскости иррациональны), и для того чтобы обеспечить ее инвариантность в макромасштабе, требуется дополнительная деформация мартенсита с инвариантной решеткой.

Таблица 2.3

Кристаллографические характеристики В2→В19' МП
в сплавах на основе никелида титана [17]

Характеристики МП	Величина характеристик для сплавов		
	Ti-50 ат.%Ni	Ti-50,8 ат.%Ni	Ti-48,2 ат.%Ni- 36 ат.%Cu
Чистая деформация	$\eta_x=1,0862$ $\eta_y=0,9536$ $\eta_z=0,9637$ $\varepsilon_x=8,62\%$ $\varepsilon_y=-4,64\%$ $\varepsilon_z=-3,63\%$	$\eta_x=1,0847$ $\eta_y=0,9513$ $\eta_z=0,9703$ $\varepsilon_x=8,47\%$ $\varepsilon_y=-4,49\%$ $\varepsilon_z=-2,97\%$	$\eta_x=4,0744$ $\eta_y=0,9479$ $\eta_z=0,9738$ $\varepsilon_x=7,44\%$ $\varepsilon_y=-5,21\%$ $\varepsilon_z=-2,62\%$
Угол моноклинности	$\gamma=97,5^\circ$	$\gamma=96,5^\circ$	$\gamma=96,05^\circ$
Кристаллографическая ориентация главных деформаций	$\eta_1(\varepsilon_1)$ [122] $\eta_2(\varepsilon_2)$ [411] $\eta_3(\varepsilon_3)$ [011]	$\eta_1(\varepsilon_1)$ [102222] $\eta_2(\varepsilon_2)$ [431010] $\eta_3(\varepsilon_3)$ [011]	$\eta_1(\varepsilon_1)$ [255] $\eta_2(\varepsilon_2)$ [511] $\eta_3(\varepsilon_3)$ [011]
Главные деформации	$\eta_x=1,1132$ $\eta_y=0,9305$ $\eta_z=0,9637$ $\varepsilon_x=11,32\%$ $\varepsilon_y=-6,95\%$ $\varepsilon_z=-3,63\%$	$\eta_x=1,1053$ $\eta_y=0,9335$ $\eta_z=0,9703$ $\varepsilon_x=10,53\%$ $\varepsilon_y=-6,65\%$ $\varepsilon_z=-2,97\%$	$\eta_x=1,0879$ $\eta_y=0,9362$ $\eta_z=0,9738$ $\varepsilon_x=8,79\%$ $\varepsilon_y=-6,38\%$ $\varepsilon_z=-2,61\%$

Характеристики МП	Величина характеристик для сплавов		
	Ti-50 ат.%Ni	Ti-50,8 ат.%Ni	Ti-48,2 ат.%Ni-36 ат.%Cu
Индексы нормали к инвариантной плоскости	$[\bar{10} \bar{18} \bar{18}]$	$[\bar{10} \bar{16} \bar{16}]$	$[\bar{10} \bar{13} \bar{13}]$
Угол между инвариантной и габитусной плоскостями	13°	15,7°	7,5°
Сдвиговая составляющая деформации с инвариантной плоскостью	$S^M=0,23$	$S^M=0,214$	$S^M=0,17$
Объемный эффект	$\Delta=0,18\%$	$\Delta=-0,12\%$	$\Delta=0,83\%$

Хорошее совпадение экспериментальных результатов с выводами феноменологической теории было получено для AuCd, некоторых сплавов на основе Fe, Ti и TiNi, а также сплавов системы Си-Zn-Al. Однако, если для AuCd хорошая аккомодация обеспечивается деформацией по полной системе двойникования, то для $DO_3 \rightarrow 2H$, $DO_3 \rightarrow 18R$ МП в сплавах на основе Си и для $B2 \rightarrow B19'$ МП в сплавах на основе TiNi для хорошей аккомодации необходимо, чтобы деформация с инвариантой решеткой обеспечивалась двойникованием по нескольким системам [11, 12] (рис. 2.3).

В то же время для некоторых сплавов систем Ti - Ni - Cu, Ti - Ni - Au, Ti - Ni - Pd и Ti - Ni - Pt габитусная плоскость инвариантна микроскопически, что не требует деформации с инвариантной решеткой и определяет ее высокую подвижность. Качественная характеристика тонкого строения мартенсита приведена в таблицах 2.1 и 2.2.

24 вариантам мартенсита. Проведенный авторами анализ показал, что морфология самоаккомодированных групп мартенсита в разрезе имеет вид треугольника и состоит из 3-х или 4-х мартенситных вариантов, сгруппированных вокруг одного из трех полюсов $\{011\}_{B2}$. Поверхность раздела между каждыми двумя из трех вариантов соответствует плоскости двойникования для направления $\langle 011 \rangle_{B19'}$ (тип I) или плоскости $\{001\}_{B19'}$ (объединенный тип II) - рисунок 2.3. Такие самоаккомодированные группы образуются во всех сплавах, в которых протекает $B2 \rightarrow B19'$ МП.

В сплаве $Ti_{50}Ni_{40}Cu_{10}$ реализуется $B2 \rightarrow B19$ МП. Вследствие того, что одна из главных деформаций этого МП равна нулю габитусная плоскость является микроскопически инвариантной, что не требует протекания аккомодационной деформации и обеспечивает высокую подвижность габитусной плоскости. Самоаккомодация же различных вариантов мартенсита достигается путем комбинации трех вариантов мартенсита вокруг каждой из осей семейства $\langle 111 \rangle$ исходной фазы. Это приводит к морфологии мартенситных кристаллов, которая представляет в разрезе треугольник и сводит на нет деформацию формы соседних кристаллов (рис. 2.3).

В сплавах Fe-Pd; In-Ti, на основе Mn и TiNi (табл. 2.1 и 2.2) ГЦК-ГЦТ и $B2$ -R переходы не являются фазовыми превращениями I рода. Они характеризуются практически полным отсутствием двухфазной области и гистерезиса. При превращении также отсутствует габитусная плоскость.

Из геометрических соображений ГЦК \rightarrow ГЦТ и $B2$ (ОЦК) \rightarrow R (ромбоэдрическая) переходы представляются как непрерывные переходы, когда бесконечно малая деформация в каком-либо кристаллографическом направлении изменяет симметрию кристаллической решетки. Для ГЦК \rightarrow ГЦТ перехода это происходит путем возникновения тетрагональных искажений за счет деформации в одном из направлений семейства $\langle 100 \rangle$, а для $B2 \rightarrow R$ - за счет увеличения расстояния в направлении $\langle 111 \rangle$. При этом деформация решетки увеличивается по мере усиления ее искажения с уменьшением температуры. Безгистерезисность при обратном превращении обеспечивается возвратом к симметрии решетки исходной фазы при той же температуре, при которой она изменялась при охлаждении.

Эти превращения можно отнести к бездиффузионным фазовым превращениям, развивающимся по механизму непрерывного смещения атомов.

В основе рассмотренных переходов лежат изменения в фононном спектре исходной фазы при понижении температуры, что находит отражение в размягчении определенного модуля упругости. Сильное размягчение модуля C' перед ГЦК→ГЦТ и C_{44} перед В2→R переходах способствует тетрагональным искажениям в первом случае и ромбоэдрическим во-втором.

Из-за отсутствия габитусной плоскости при таких превращениях деформации с инвариантной решеткой не требуется. Однако, вследствие кристаллографической многовариантности развития превращения возможно образование самоаккомодированных групп.

При В2→R переходе образуются самоаккомодированные группы, состоящие из четырех вариантов, обусловленных удлинением оси $\langle 111 \rangle$. Три комбинации (типа) этих вариантов дают нулевую деформацию формы и приводят к крестообразной (скрещенной) морфологии R-фазы. Различные варианты разделены поверхностями раздела, представляющими собой три плоскости двойникования $\{110\}$ и три - $\{100\}$. При ГЦК→ГЦТ переходе также наблюдается самоаккомодация. Возникает три типа доменов со взаимно перпендикулярными осями с $\langle 100 \rangle$. Поверхностями раздела в этом случае являются плоскости двойникования $\{110\}$.

Все рассмотренные МП (см. табл. 2.1 и 2.2) термически обратимы. Различие лишь состоит в том, что для реализации обратного МП необходимо обеспечить такую скорость нагрева, при которой исключается развитие диффузионных релаксационных процессов. Для сплавов с невысокими температурами A_H и A_K и низкой диффузионной подвижностью атомов компонентов, как, например, в сплавах на основе никелида титана, обратное МП реализуется при любых скоростях нагрева. В тоже время для сплавов с неупорядоченной структурой и, соответственно, с широким температурным интервалом обратного МП, требуются высокие скорости нагрева.

При МП в отсутствий напряжений локальная деформация формы при образовании отдельного кристалла (домена) мартенсита вследствие

самоаккомодации различных кристаллографических вариантов взаимно компенсируется, в результате чего изменение формы в макромасштабе отсутствует. Деформация формы отдельного кристалла определяется деформацией решетки и деформацией с инвариантной решеткой. Поэтому при оптимальных условиях механического и термического воздействия максимальные величины ϵ_{Cu} и ϵ_{B} (максимальное обратимое изменение формы образца при разгрузке и/или последующем нагреве) определяется деформацией решетки при МП, которая представляет собой максимально возможную кристаллографически обратимую деформацию ($\epsilon_{\text{OB}}^{\text{K}}$) - максимальная величина и знак $\epsilon_{\text{OB}}^{\text{K}}$ МП зависит от ориентации, что для B2→B19' МП в TiNi проиллюстрировано в таблице 2.4. Информация для других МП в различных сплавах может быть почерпнута из работ [12, 13].

Таблица 2.4

Максимальные значения кристаллографически обратимой деформации растяжения ($+\epsilon_{\text{uvw}}^{\text{max}}$) и сжатия ($\sim\epsilon_{\text{uvw}}^{\text{max}}$), реализующиеся при B2-B19' МП в различных кристаллографических направлениях решетки B2-фазы сплавов на основе никелида титана [17]

Хим. состав сплава (ат.%)	Вид деформации	Величина деформации растяжения ($+\epsilon_{\text{uvw}}^{\text{max}}$) и сжатия ($\sim\epsilon_{\text{uvw}}^{\text{max}}$) в кристаллографическом направлении [uvw], (%)						
		[010]	[011]	$[\bar{1}11]$	$[\bar{1}21]$	[013]	$[\bar{1}23]$	ϵ_{L}
Ti-50 Ni	растяжение	[010]	[011]	$[\bar{1}11]$	$[\bar{1}21]$	[013]	$[\bar{1}23]$	ϵ_{L}
	сжатие	[100]	[110]	$[1\bar{1}1]$	[211]	[310]	[321]	ϵ_{L}
Ni-50,8Ni	растяжение	+1,9	+8,6	+9,7	+9,6	+5,8	+10,5	+7,0
	сжатие	-5,2	-5,4	-4,2	-5,9	-6,6	-5,9	-5,0
Ti-48,2Ni-3,6Cu	растяжение	+2,3	+8,5	+8,6	+8,9	+5,9	+9,9	+6,9
	сжатие	-5,3	-4,9	-3,8	-5,5	-6,4	-5,5	-5,0
Ti-48,2Ni-3,6Cu	растяжение	+2,0	+7,4	+6,7	+7,2	+5,2	+8,3	+5,6
	сжатие	-5,5	-4,4	-3,6	-5,0	-6,1	-5,2	-3,7

Примечание: ϵ_{L} — усредненная деформация для бестекстурного поликристалла.

Для монокристалла и особенно поликристалла достижение максимальных значений ϵ_{Cu} и ϵ_{B} возможно только в том случае, если образуется монодомен наиболее благоприятной ориентировки, а сам

процесс накопления и возврата будет осуществляться только обратимыми носителями деформации при полной кристаллографической обратимости МП. В реальных материалах обеспечить такие условия не всегда удается и величина наиболее важных для практики параметров $\varepsilon_{\text{СУ}}$ и $\varepsilon_{\text{В}}$ определяется тем, какой из возможных механизмов реализуется.

2.2. Механизмы накопления деформации

В настоящее время считают, что накопление деформации в сплавах с МП при термомеханическом воздействии может осуществляться следующими механизмами.

1. Зарождение и рост кристаллов мартенсита, благоприятно ориентированных по отношению к приложенному напряжению.

Ориентирующее действие напряжений заключается в том, что из возможных вариантов мартенсита образуются только те кристаллы, которые благоприятно ориентированы по отношению к этому напряжению. В таких условиях самоаккомодации не происходит, а $\varepsilon_{\text{СУ}}$ и $\varepsilon_{\text{В}}$ равны деформации формы превращенного объема. Например, для TiNi она составляет около 6%.

Если кристаллогеометрия МП обеспечивает инвариантность габитусной плоскости на микроуровне, или создаются такие условия нагружения, что не требуется деформация с инвариантной решеткой, то $\varepsilon_{\text{Н}}$ может достигать значений $\varepsilon_{\text{ОБ}}^{\text{К}}$.

Если ориентирующее действие напряжений особенно сильно сказывается на стадии зарождения, то рассмотренный механизм накопления деформации является наиболее эффективным. Он действует при различных способах наведения деформации для реализации необратимого и обратимого ЭПФ, а также сверхупругости.

Механизм ориентированного зарождения и роста мартенсита является единственным при накоплении деформации для реализации обратимого ЭПФ за счет ориентированных микронапряжений. Из-за неоднородности распределения микронапряжений при пластической деформации их ориентирующее действие на МП не столь значительно, как внешних. Более эффективно влияют микронапряжения, возникающие на границе дисперсных когерентных выделений, полученных старением под

напряжением. В этом случае накапливаемая при охлаждении через интервал МП деформация столь велика, что лист, согнутый в цилиндр, разворачивается на 360° , образуя новый цилиндр. Такой ЭПФ назван круговым.

2. Изменение симметрии решетки исходной фазы и усиление степени искажения новой решетки с понижением температуры.

Этот механизм характерен для превращений типа смещения ($B2 \rightarrow R$, ГЦК \rightarrow ГЦТ). При увеличении степени ромбоэдричности (R) или тетрагональности (ГЦТ) решетки с понижением температуры происходит накопление до 1% деформации. Во избежание самоаккомодации охлаждение проводят в условиях действия внешних или внутренних напряжений. Такой механизм лежит в основе обоих видов ЭПФ, хотя имеются сообщения [12, 14], что он может реализовываться при различных видах псевдоупругости.

3. Переориентация кристаллов мартенсита под действием приложенного напряжения.

Это наиболее распространенный механизм накопления деформации. Переориентация осуществляется перемещением двойниковых границ в самоаккомодированных группах и границ между группами. В результате такого роста благоприятно ориентированных кристаллов за счет кристаллов, имеющих неблагоприятную ориентировку, образец в целом становится состоящим из одного домена. Монодоменизация мартенсита без нарушения внутреннего двойникового строения обеспечивает накопление деформации, равной в предельном случае деформации формы.

В поликристаллах обычно полной монодоменизации не происходит, а формируется текстура с наибольшей долей благоприятных ориентировок. Причем тип текстуры, возникающей при переориентации мартенсита, совпадает с типом текстуры, формирующейся при ориентированном росте. Механизм переориентации действует и при нагружении сплавов в изотермических условиях со структурой R или ГЦТ мартенсита.

Рассмотренный механизм лежит в основе накопления деформации для реализации необратимого ЭПФ и ферроупругости. Способ наведения деформации, при котором реализуется механизм переориентации, менее

эффективен, чем при реализации механизма ориентированного роста. Особенно это сказывается в сплавах с неупорядоченной структурой.

4. Изменение двойниковой структуры мартенсита, образовавшейся в результате деформации с инвариантной решеткой при МП.

Этот механизм может осуществляться раздвойникованием, междвойниковым ростом и передвойникованием. В первом случае приложенные напряжения вызывают полное устранение двойников превращения, в результате чего накапливается деформация, равная разности деформации решетки и деформации формы. Этот механизм обычно действует вслед за первым и третьим механизмами при повышении деформирующей нагрузки. Его реализация сопряжена с возможностью дислокационного скольжения, что во многих случаях не позволяет полностью реализовать максимальные значения ε_H .

5. Превращение мартенсита в другой мартенсит под действием напряжения – ММП.

Этот механизм действует в сплавах с плотноупакованными структурами. В общем случае ММП осуществляется дополнительным однородным сдвигом в базисной плоскости путем движения частичных дислокаций. Считают, что ММП происходит с инвариантной плоскостью путем образования и роста зародышей. Последовательность ММП при нагружении монокристаллов сплавов Си-А1-Ni показана на рисунке 2.4.

Термодинамические и термомеханические характеристики некоторых ММП, происходящих в этих монокристаллах, в сравнении с характеристиками обычных МП показаны в таблице 2.5 [15]. Как видно, для начала МП требуется большая движущая сила, чем для ориентированного зарождения и роста мартенсита из исходной фазы. При этом изменение энтальпии (ΔH) при прямом ММП положительное. В результате ММП может накапливаться деформация величиной до 20%.

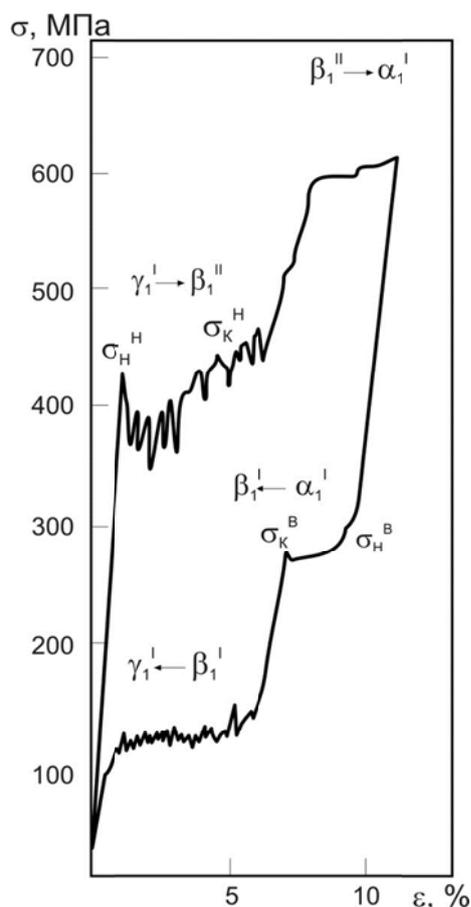


Рисунок 2.4. Кривые напряжение-деформация монокристаллов сплава Cu-Al-Ni с исходной структурой γ'_1 мартенсита [13, стр. 54]

Таблица 2.5

Термодинамические и термомеханические характеристики мартенсит - мартенситных превращений в монокристаллах сплавов Cu-Al-Ni [15]

МП или ММП	$\sigma_{\text{H}}^{\text{H}} = \sigma_{\text{K}}^{\text{H}}$, МПа	$\sigma_{\text{H}}^{\text{B}} = \sigma_{\text{K}}^{\text{B}}$, МПа	$\Delta\sigma$, МПа	$\frac{\Delta S, \text{ Дж}}{\text{моль} \cdot \text{K}}$	$\frac{\Delta H, \text{ Дж}}{\text{моль} \cdot \text{K}}$	ΔG , Дж/моль	$d\sigma/dT$, МПа/К	$\varepsilon_{\text{H}} = \varepsilon_{\text{B}}$, %
$\beta_1 \leftrightarrow \beta'_1$	200	192	8	1,1	2,12	-2,5	2,0	8
$\beta_1 \leftrightarrow \gamma'_1$	225	125	100	1,3	320	-21	3,4	5
$\gamma'_1 \leftrightarrow \beta''_1$	380	100	280	0,05	110	-55	-0,16	5
$\beta'_1 \leftrightarrow \alpha'_1$	315	155	160	0,06	217	-67	-0,13	11

Накопление обратимой деформации при ММП наблюдали для сплавов Cu-Zn-Al и Au-Cd [6]. Для TiNi ММП экспериментально не установлены из-за преждевременного разрушения образцов. Однако

расчеты показывают, что при реализации различных ММП образцы из TiNi могли бы накапливать от 6 до 17 % обратимой деформации.

2.3. Механизмы возврата деформации

В основе любого механизма возврата накопленной деформации лежит обратное МП и ММП или обратная переориентация мартенсита при изменении знака напряжения.

Для возврата накопленной деформации при обратном МП необходимо, чтобы полностью восстановилась кристаллографическая ориентация превращенного объема исходной фазы (кристаллографическая обратимость) и дефекты, накопленные мартенситом, не наследовались высокотемпературной фазой (механическая обратимость). Существует мнение, что устранение при превращении аккомодационных дефектов прямого МП, которые не наследуются при обратном МП, обеспечивают ему полную кристаллографическую обратимость [16]. Можно выделить несколько условий, выполнение которых способствует полной кристаллографической обратимости МП и полному возврату накопленной деформации.

1. Упорядоченная структура. Роль упорядочения в обеспечении кристаллографической обратимости состоит в том, что решетка исходной фазы может быть восстановлена движением атомов при обратном МП по единственному пути, полностью повторяющему путь при прямом МП.

2. Более низкая симметрия кристаллической решетки мартенсита, чем исходной фазы, что уменьшает количество вариантов обратного МП по сравнению с прямым. В отсутствие упорядочения это может играть важную роль в полноте ВФ, что и наблюдается в подавляющем большинстве сплавов с неупорядоченной структурой (см. табл. 2.2).

3. Способность восстанавливать исходное энергетическое состояние, обусловленное дефектами кристаллического строения, характерное для высокотемпературной фазы перед прямым МП. Анализ, проведенный Лихачевым В.А. с сотрудниками [16], показал, что при обратном МП возможно наследование полных дислокаций, если унаследованная дислокация может легко преобразовываться в дислокацию, характерную для новой структуры. Значительно затрудняется процесс наследования

частичных дислокаций, дефектов упаковки и двойников. В последнем случае вообще может наступить полный энергетический запрет на любые пути обратного МП, кроме единственного, адекватного кристаллографического пути при прямом МП. При этом аккомодационные двойники, обеспечивая протекание МП по принципу "точно назад", сами исчезают. Из этого следует, что наличие в структуре мартенсита частичных дислокаций, дефектов упаковки и особенно двойников должно способствовать кристаллографической обратимости МП и благоприятно влиять на полноту ВФ. При неупорядоченной структуре этот фактор, по-видимому, является определяющим для реализации ЭПФ и СУ (см. табл. 2.1 и 2.2). Точно так же наличие в структуре полных дислокаций, наследуемых при МП, должно способствовать реализации обратимого ЭПФ.

4. Обратимость степени искажения кристаллической решетки при повышении температуры для превращений, развивающихся по типу смещения атомов. Зависимость степени ромбоэдричности R-фазы или тетрагональности ГЦТ-фазы только от изменения температуры обеспечивает стабильный и безгистерезисный возврат накопленной при охлаждении деформации с полным ВФ при восстановлении симметрии исходной фазы.

Касаясь требований, необходимых для полной кристаллографической обратимости МП, следует отметить, что ни одно из условий самостоятельно его не обеспечивает. Необходимо их сочетание, в котором обязательно должно выполняться третье условие. Выполнение всех трех условий обеспечивает обратимость деформации для любых видов памяти формы с полным ВФ в сплавах с упорядоченной структурой (см. табл. 2.1). Естественно, во всех случаях МП должно быть термически обратимо.

Сформулированные выше условия возврата накопленной деформации взаимосвязаны с механизмами накопления деформации. Отсутствие дислокационного скольжения при аккомодационной деформации при МП и высокая подвижность двойниковых границ в упорядоченном мартенсите В19' сплавов на основе никелида титана позволяют сформировать при нагружении такую текстуру мартенсита, которая обеспечивает накопление деформации, близкой по величине к усредненной деформации решетки при МП (табл. 2.4). При этом сформировавшаяся текстура и накопленная

деформация полностью обратимы при обратном МП при нагреве. Следует отметить, что при переориентации и ориентированном зарождении и росте мартенсита формируются адекватные текстуры мартенсита. В последнем случае текстура исходной В2-фазы в результате протекания обратного МП полностью восстанавливается, если накопление деформации происходило механизмами, исключая дислокационное скольжение.

Для сплавов с неупорядоченной структурой выполнение второго и третьего условий во многих случаях дает почти полное ВФ, если мартенсит имеет двойниковое строение. Например, в сплавах In-Te и сплавах на основе титана. В сплавах Fe-Mn-Si, в которых МП (см. табл. 2.2) обеспечивается движением частичных дислокаций, ВФ неполное.

Недостаточно ясны в настоящее время причины частичного ВФ при ОЦК→ГЦТ переходе в сплавах Fe-Ni и полного ВФ при ОЦТ→ГЦК переходе в состаренных сплавах Fe-Ni-Co-Ti (см. табл. 2.2). Существует мнение о решающей роли в этом процессе механизма наследования дефектов кристаллического строения [16] и внутренних напряжений, создаваемых когерентными частицами второй фазы [12].

Выполнение условия полной кристаллографической обратимости МП обуславливает возможность генерирования при обратном МП реактивных напряжений (σ_p) и совершения полезной работы (a_B). При этом выполнение всех необходимых условий кристаллографической обратимости МП в сплавах с упорядоченной структурой, при условии высокого истинного предела текучести (например в TiNi), обеспечивает высокие значения σ_p и a_B .

Вопросы для самоконтроля к Главе 2

1. Что такое термоупругое мартенситное превращение? Каковы его признаки?
2. В каких сплавах ЭПФ проявляется наиболее ярко: с упорядоченной структурой или с неупорядоченной структурой?
3. Как влияет структурное состояние аустенитной фазы на интервал температур мартенситного превращения?
4. Какой тип сверхструктуры имеет аустенитная фаза в сплавах на основе никелида титана?

5. Какой тип сверхструктуры имеет аустенитная фаза в сплавах на основе меди?
6. Какую структуру имеет мартенситная фаза, образующаяся из B2-структуры?
7. Какую структуру имеет мартенситная фаза, образующаяся из DO₃-структуры?
8. Что такое самоаккомодация кристаллов мартенсита?
9. Назовите механизмы накопления обратимой деформации в МПФ.
10. Назовите механизмы возврата деформации в МПФ.
11. Какие условия способствуют наиболее полной обратимости возврата накопленной деформации в МПФ?
12. Назовите МПФ с наиболее высоким комплексом характеристик ЭПФ.

Глава 3. Эффекты памяти формы и методы определения термомеханических свойств и характеристик

3.1. Классификация эффектов памяти формы

В зависимости от того, изменение какого параметра является определяющим в процессе возврата наведенной деформации, все эффекты, связанные с восстановлением формы (ВФ), можно разделить на две группы:

- 1) ЭПФ, обусловленные термомеханическим возвратом;
- 2) ЭПФ, обусловленные механотермическим возвратом.

Первая группа эффектов обусловлена в основном изменением температуры, а напряжение играет второстепенную роль, а вторая - изменением напряжения, когда температура обеспечивает только необходимые термодинамические условия. Естественно, что во всех случаях наведение деформации происходит при приложении напряжения.

3.1.1 Эффекты, обусловленные термомеханическим возвратом

Эта группа эффектов связана с возвратом накопленной деформации в процессе обратного МП при нагреве до температур выше A_K . В зависимости от способа наведения и механизма накопления деформации можно выделить следующие эффекты.

Односторонний или необратимый ЭПФ. Классическим вариантом необратимого ЭПФ является ВФ при нагреве после деформации образцов со структурой атермического мартенсита ($T_D < M_K$) или мартенсита напряжения ($A_K > T_D > M_H$). Вторым вариантом необратимого ЭПФ является эффект, при котором накопление деформации происходит за счет пластичности МП при охлаждении в интервале $M_H - M_K$ в присутствии внешних напряжений.

Рассмотренный ЭПФ при различных способах наведения деформации необратим в том смысле, что для его повторной реализации необходимо провести повторное нагружение для накопления деформации (см. рис. 1.3а). Основными характеристиками необратимого ЭПФ являются наведенная деформация (ϵ_H), восстановленная деформация (ϵ_B), степень ВФ ($СВФ = (\epsilon_B / \epsilon_H) 100\%$) и температуры начала и конца ВФ (A_H^B и A_K^B). При ВФ в

условиях внешнего противодействия определяют также удельную работу (a_B) или развиваемые реактивные напряжения (σ_P).

Обратимый эффект памяти формы. Этот эффект реализуется при многократном термоциклировании через интервал, охватывающий прямое и обратное МП (см. рис. 1.3 б). Существует два способа наведения обратимой при термоциклировании деформации. Первый способ состоит в термоциклировании в условиях действия внешнего напряжения, когда накопленная за счет реализации пластичности прямого МП деформация полностью или частично возвращается при нагреве при действии того же внешнего напряжения. При такой схеме может быть достигнута значительная (до 100%) обратимая деформация, величина которой, однако, уменьшается с увеличением числа теплосмен. Во многих случаях после 10-20 теплосмен возможна стабилизация величины обратимой деформации.

Второй способ состоит в предварительном воздействии на материал, в результате которого создаются внутренние ориентированные напряжения, обеспечивающие реализацию пластичности МП и возврат накопленной деформации при обратном МП. В этом случае обратимая деформация достигает 4%. Внутренние напряжения могут быть вызваны:

- а) пластической деформацией материала в мартенситном состоянии или состоянии исходной фазы;
- б) однократным нагревом или охлаждением под постоянным напряжением через интервал прямого и обратного МП;
- в) термоциклированием под напряжением через интервал прямого и обратного МП;
- г) образованием дисперсных выделений в исходной фазе с последующей пластической деформацией.

В литературе встречаются также названия: двухсторонний, двунаправленный, двухпутевой эффект и многообратимая память формы. Все они относятся к обратимому ЭПФ. Специфическим видом обратимого ЭПФ является круговой ЭПФ и эффект реверсивно-обратимой памяти формы.

3.1.2 *Эффекты, обусловленные механотермическим возвратом*

Эта группа эффектов связана с возвратом накопленной при нагружении в изотермических условиях деформации при уменьшении или изменении знака деформирующего напряжения. Она объединяется понятием - псевдоупругость (ПУ) или сверхупругость, которые по сути являются синонимами. В зависимости от механизма накопления и возврата деформации, а также соотношения температуры, при которой производится механическое воздействие, с характеристическими температурами МП выделяют следующие основные виды псевдоупругости.

Сверхупругость (СУ). Этот эффект обусловлен образованием мартенсита напряжения. Полный возврат накопленной деформации происходит только при условии, что $M_H^\sigma > T_D > A_K$. При $A_K > T_D > A_H$ только часть деформации устраняется за счет СУ, а при $T_D < A_H$ СУ полностью подавляется.

Сверхупругость мартенсит-мартенситных превращений. Этот эффект не имеет специального названия, хотя по своей природе это - сверхупругость, и для его обозначения целесообразно использовать термин сверхупругость мартенсит - мартенситного превращения (СУММП). Его суть состоит в том, что при нагружении в мартенситном состоянии возможно накопление деформации за счет политипизма мартенситных плотноупакованных структур, выражающегося в переходах одной мартенситной структуры в другую путем изменения последовательности укладки плотноупакованных плоскостей, и ее возврат при разгрузке (см. рис. 2.4).

Разновидностями сверхупругости являются также ферроупругость и резиноподобное поведение, которые появляются при нагружении в мартенситном состоянии.

Ферроупругость (ФУ). Она обусловлена накоплением и возвратом деформации при знакопеременном нагружении в мартенситном состоянии. Площадь образующейся петли (подобно петле магнитного гистерезиса ферромагнетиков) характеризует механическую энергию, рассеянную мартенситной структурой за один цикл деформирования, и определяет ее демпфирующую способность (рисунок 3.1).

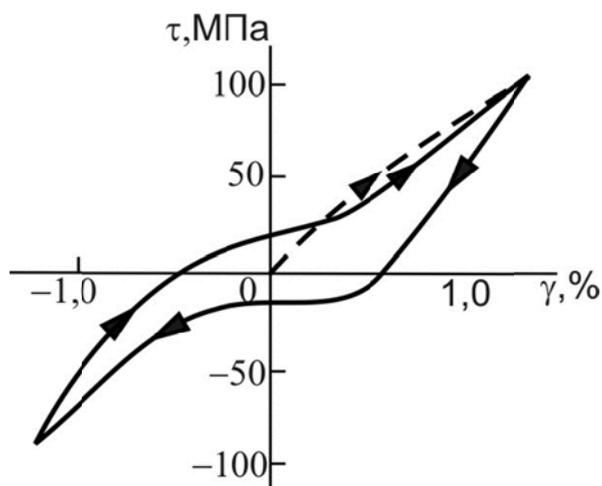


Рисунок 3.1. Диаграмма циклического знакопеременного деформирования сплава Ti-50Ni в мартенситном состоянии (кручение при 20°C) [8, стр. 204]

3.2. Термомеханические свойства материалов с эффектом памяти формы

3.2.1 Какие свойства используют для описания материалов с эффектом памяти формы?

Как было показано в п. 3.1 ЭПФ является обобщенным понятием, который включает в себя много проявлений – обратимый и необратимый эффекты памяти формы, пластичность превращения, сверхупругость и др. [6, 7]. Перечисленные явления реализуются при различных внешних условиях (температура, давление, схема и степень деформации) и зависят от химического состава и структуры самого материала. Для того, чтобы можно было использовать материалы с памятью формы (МПФ) для разработки различных конструкций необходимо иметь набор необходимых и достаточных для описания проявлений ЭПФ термомеханических свойств и стандартизированных методов их определения. Они должны позволять сравнивать различные материалы и рассчитывать их поведение в готовой конструкции и ее характеристики при различных условиях эксплуатации. В настоящее время таких стандартов нет и каждый исследователь, конструктор и инженер-технолог по-своему оценивает свойства МПФ. Это зачастую приводит к непониманию, ошибкам и трудностям широкого использования материалов с памятью формы.

Следует отметить, что МПФ трудно, а зачастую не нужно, оценивать комплексом механических свойств, который является стандартным для обычных конструкционных материалов (предел временной прочности, предел текучести, относительное удлинение и сужение, твердость, ударная вязкость и др.). Эти свойства для МПФ сильно зависят от температуры испытаний, предыстории достижения этой температуры (достигнута в процессе нагрева или охлаждения), величины и скорости деформации и т.п. В зависимости от этих условий в материале могут развиваться или нет обратимые мартенситные превращения, меняя величины прочностных, пластических и других механических свойств материала в несколько раз. Поэтому в нормативных документах на МПФ эти свойства приводят в очень широком диапазоне, что делает невозможным оценку качества материала и их использование в расчетах при проектировании конструкций. Необходимо понять, что работоспособность конструкций из таких функциональных материалов как МПФ будет определяться не комплексом механических свойств, а специальными термомеханическими свойствами.

Мы постараемся определить основные термомеханические свойства МПФ на основе личного опыта работы с этими материалами, общения с другими исследователями, конструкторами и технологами, работающими в этой области и анализа отечественных и зарубежных публикаций.

Для начала необходимо ввести уточняющие понятия. В том случае, когда мы говорим о материале с ЭПФ как таковом или в виде полуфабрикатов (лист, проволока, прутки и пр.) мы будем рассуждать о *термомеханических свойствах*. Когда речь будет вестись об образцах или готовых изделиях, мы будем говорить о *термомеханических характеристиках* конкретного объекта. Принципиально термомеханические характеристики изделия определяются термомеханическими свойствами материала, а также конструкцией (дизайном) изделия и особенностями измерения самих характеристик. Задача материаловедов заключается в том, чтобы дать конструкторам надежный алгоритм - как по термомеханическим свойствам материала рассчитать термомеханические характеристики проектируемого изделия.

Необходимо выделить несколько групп основных термомеханических свойств материала – температурные, деформационные, силовые и энергетические.

3.2.2 Температурные свойства МПФ

Это одни из самых важных свойств МПФ, поскольку определяют как условия предварительного изменения формы материала, так и условия восстановления формы.

К основным температурным свойствам материала будут относиться температуры прямого (M_H и M_K) и обратного (A_H и A_K) мартенситного превращения. Они могут быть определены по температурным изменениям различных физических свойств (электросопротивлению, теплоемкости, магнитной восприимчивости и др.). Стандарт ASTM F2004 - 05(2010). «Standard Test Method for Transformation Temperature of Nickel-Titanium Alloys by Thermal Analysis» рекомендует использовать сканирующую калориметрию, когда по изменению поглощения или выделения тепла, при нагреве и охлаждении, определяется температуры обратного и прямого превращения, соответственно. Однако, необходимо учитывать, что эти характеристики зависят от деформации и напряжений в материале. Если на материал действует усилие, то в нем возникают напряжения, которые согласно уравнению Клаузиуса-Клапейрона будут изменять температуры равновесия мартенситной и аустенитной фазы, а, соответственно, температуры начала и конца превращений. Напряжения в материале могут возникать и под действием внутренних причин (неоднородность химического состава, деформационные искажения кристаллической решетки, упругие напряжения от выделения вторых фаз и т.п.). Они меняют температуры мартенситных переходов и обуславливают формирование обратимого (двухпутевого) эффекта памяти формы.

Степень деформации при реализации ЭПФ (ε – при растяжении, сжатии и изгибе, γ – при кручении) также влияет на температурные характеристики. Это в основном, связано с тем, что по мере увеличения степени деформации постепенно исчерпывается объем кристаллов наиболее благоприятно ориентированных по отношению к направлению нагрузки. Для того, чтобы превращение при последующей деформации

продолжалось, необходимо увеличивать напряжения в материале. В результате этого повышаются температуры мартенситного превращения.

От температур мартенситного превращения зависят температуры восстановления формы. Отличия между ними будут заключаться в том, что образующиеся при увеличении напряжений и деформации кристаллы мартенсита будут иметь различающиеся температуры обратного мартенситного превращения. Возникающие при малых деформациях и напряжениях мартенситные кристаллы имеют наиболее низкие температуры перехода в аустенит, близкие к A_H , а при больших напряжениях и деформациях – наиболее высокие (как правило выше A_K). Восстановление формы при нагреве деформированного материала осуществляется в диапазоне температур (A_H^B и A_K^B). Причем, чем больше степень деформации и напряжений, тем шире этот интервал температур восстановления формы, рисунок 3.2.

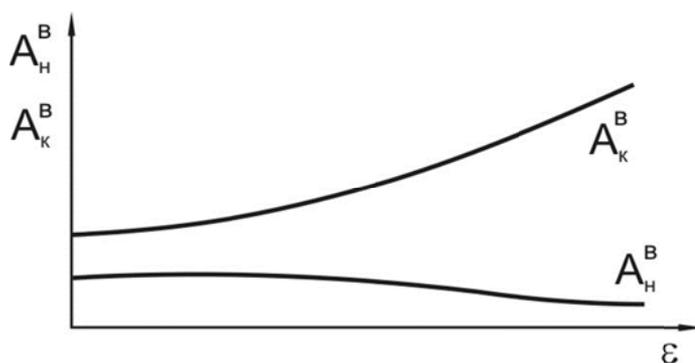


Рисунок 3.2. Зависимость температур восстановления формы от степени деформации.

Существенное влияние на температуры восстановления формы оказывают условия нагрева. Если в процессе нагрева создается противодействие восстановлению формы, то в материале возникают реактивные напряжения (σ_p), которые повышают температуры обратного мартенситного превращения. Жесткость противодействия также может быть различной. Если нагрев полуфабриката или изделия происходит в заневоленном состоянии, то реактивные напряжения повышаются постепенно в зависимости от жесткости противодействия, пока не произойдет полное восстановление формы (при малой жесткости противодействия), или не будут достигнуты напряжения скольжения (при

большой жесткости противодействия). В последнем случае полного восстановления формы не произойдет даже после разгрузки изделия, а в некоторых случаях возможно его разрушение. При этом температура конца восстановления формы будет значительно выше температуры A_K .

Поэтому температуры прямого (M_H и M_K) и обратного (A_H и A_K) мартенситного превращения характеризуют материал при нормальном давлении без деформации. Температуры, при которых начинается и заканчивается процесс накопления деформации при охлаждении (M_H^σ и M_K^σ) и температуры восстановления формы (A_H^B и A_K^B) определяются условиями, при которых полуфабрикат или изделие было охлаждено, деформировано, а затем нагрето.

Следовательно, целесообразно разделять температурные свойства материала (M_H , M_K , A_H , A_K) и характеристики конкретного полуфабриката или изделия (M_H^σ , M_K^σ , A_H^B , A_K^B). В первом случае температуры определяются без предварительной деформации материала и при нормальном давлении, а во втором необходимо строго оговаривать схему, степень предварительной деформации, а также условия восстановления формы.

3.2.3 Деформационные свойства МПФ

Деформационные свойства определяют величину формоизменения полуфабриката или изделия при восстановлении формы. Они будут определяться схемой, степенью и условиями деформации материала, а также условиями его нагрева (скорость нагрева, наличие противодействия и т.п.) при восстановлении формы. Необходимо выделить следующие параметры:

ε_H, γ_H – наведенная деформация,

$\varepsilon_{ост}, \gamma_{ост}$ – остаточная деформация;

ε_B, γ_B – восстановленная деформация;

$\varepsilon_{y(cy)}, \gamma_{y(cy)}$ – разность между наведенной и остаточной деформацией.

Последний параметр определяет величину формоизменения материала при разгрузке. В зависимости от температуры формоизменения эта величина может значительно изменяться. При температурах деформации ниже A_H

разгрузка МПФ происходит по обычному упругому механизму и формоизменение определяется только упругой деформацией и обозначается ε_y или γ_y . При температурах выше A_K в МПФ при нагрузке образца образуется, а при разгрузке исчезает мартенсит в результате чего реализуется сверхупругость материала. Поэтому разность наведенной и остаточной деформации определяется не только упругой, но и сверхупругой деформацией и должно обозначаться ε_{cy} , γ_{cy} .

В интервале температур $A_H \div A_K$ при разгрузке мартенсит переходит в аустенит только частично, поэтому сверхупругость реализуется не полностью, но для формоизменения целесообразно использовать ε_{cy} или γ_{cy} .

Величина восстановленной деформации (ε_B) изменяется в процессе нагрева МПФ. При этом остаточная деформация материала снижается или полностью устраняется. Разность $\varepsilon_{ост}$ до и после нагрева определяет ε_B . В некоторых случаях в процессе охлаждения МПФ может происходить самопроизвольное накопление остаточной деформации, т.е. наблюдаться эффект обратной памяти формы. В этом случае такую деформации необходимо выделять как ε_B^0 – обратимую величину восстановления формы (см. рис. 1.3 а, б).

В некоторых случаях для экспрессной оценки деформационных характеристик образца используют *степень восстановления формы* (СВФ) как процентное отношение восстановленной к остаточной деформации. В этом случае полное восстановление формы соответствует 100% СВФ.

3.2.4 Силовые и энергетические свойства МПФ

При противодействии восстановлению формы в МПФ при реализации ЭПФ возникают *реактивные напряжения восстановления* (σ_p). Их величина зависит не только от химического состава и структуры МПФ, но и от условий восстановления формы и, в первую очередь, от схемы противодействия. Принципиально можно различить два крайних случая: постоянные напряжения противодействия, например, от груза, подвешенного к пружине МПФ (см. рис. 6.8а); и возрастающие с определенной жесткостью напряжения противодействия, например

восстановление муфты термомеханического соединения на трубопроводе. В большинстве случаев противодействие восстановлению формы происходит по более сложной схеме, включающей этапы свободного восстановления формы. Сочетание развиваемых реактивных усилий (напряжений) и перемещение (деформация) при восстановлении формы определяют работу, отношение которой к объему деформированного материала является *удельной работой восстановления формы* (a_B) и характеризует энергетический потенциал МПФ.

3.3 Методы определения термомеханических свойств МПФ и характеристик образцов

Параметры, характеризующие термомеханические свойства различных материалов можно разделить на три основные группы:

а) температурные свойства

- температуры начала восстановления формы (A_H^B) [$^{\circ}\text{C}$];

- температуры конца восстановления формы (A_K^B) [$^{\circ}\text{C}$];

б) деформационные свойства

- степень восстановленной деформации (ϵ_B) [%];

- степень сверхупругой деформации ($\epsilon_{СУ}$) [%];

- степень восстановления формы (СВФ) [%];

в) силовые свойства

- реактивные напряжения восстановления формы (σ_P) [Па];

- удельная работа восстановления формы (a_B) [Дж/м³].

Определение этих параметров во многом зависит от методики испытаний, схемы и степени деформации. Температура деформации должна быть не выше температуры A_H^B , кроме случая определения сверхупругой деформации, которая оговаривается специально (как правило, выше A_K^B).

3.3.1 Определение термомеханических характеристик образцов при испытаниях на растяжение и сжатие

Измерения характеристик проводят на испытательных машинах, предназначенных для испытаний металлических образцов на растяжение-сжатие. При растяжении используют стандартные цилиндрические или плоские образцы, вырезанные из прутков, плит, листов, для статических

испытаний. При сжатии применяют цилиндрические образцы с соотношением высоты и диаметра не более 1,5, предназначенные для испытаний на осадку.

На первом этапе образцы при заданной температуре деформируют с записью кривой усилие (P) – перемещение (Δl) (рисунок 3.3), до заданной степени наведенной деформации (ϵ_H) [17].

$$\epsilon_H = \frac{\Delta l_H}{L} \cdot 100\% \quad (1)$$

где Δl_H – перемещение захватов, определяемой по кривой P- Δl или по датчикам испытательной установки; L – длина рабочей части образца для растяжения (расстояние между переходами от головки к рабочей части с постоянным диаметром) или высота образца для испытаний на осадку (рис. 3.3), [м].

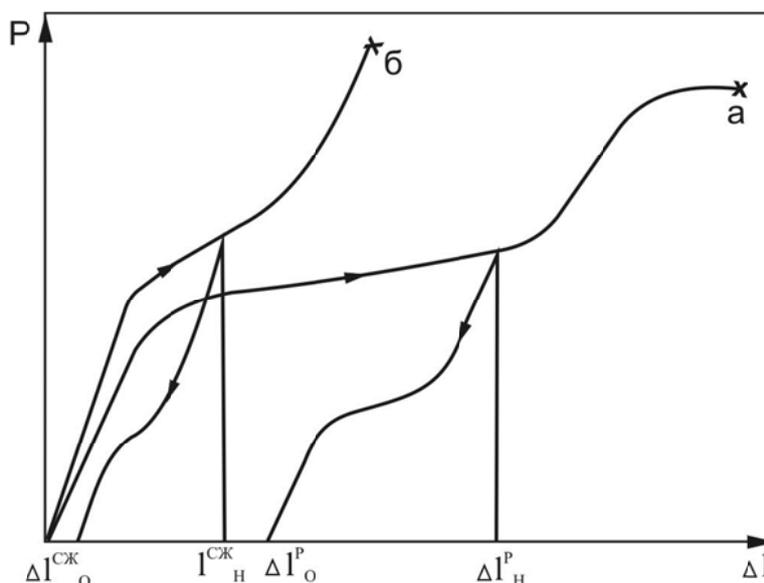


Рисунок 3.3. Кривые нагрузки-разгрузки образцов при деформировании растяжением (а) и сжатием (б) [17, стр. 47]. **Знак «Ж» на кривых нагрузки-разгрузки означает разрушение образца.**

Степень наведенной деформации задается исходя из предварительной информации о испытываемом материале и задачи эксперимента. Для сплавов на основе никелида титана ϵ_H обычно задают последовательно от 1 до 15% через 1÷2%.

После разгрузки определяют остаточное удлинение (при растяжении) или укорочение (при сжатии) образца ($\Delta l_{осм}$) по кривой P- Δl или непосредственно обмером образца (рисунок 3.4).

Рассчитывают степень остаточной деформации ($\varepsilon_{ост}$) образца:

$$\varepsilon_{ост} = \frac{\Delta l_{ост}}{L} \cdot 100\% \quad (2)$$

Для образцов, которые проявляют сверхупругость рассчитывают степень сверхупругой деформации ($\varepsilon_{СУ}$) (рис. 3.4 б):

$$\varepsilon_{СУ} = \frac{\Delta l_H - \Delta l_{ост}}{L} \cdot 100\% \quad (3)$$

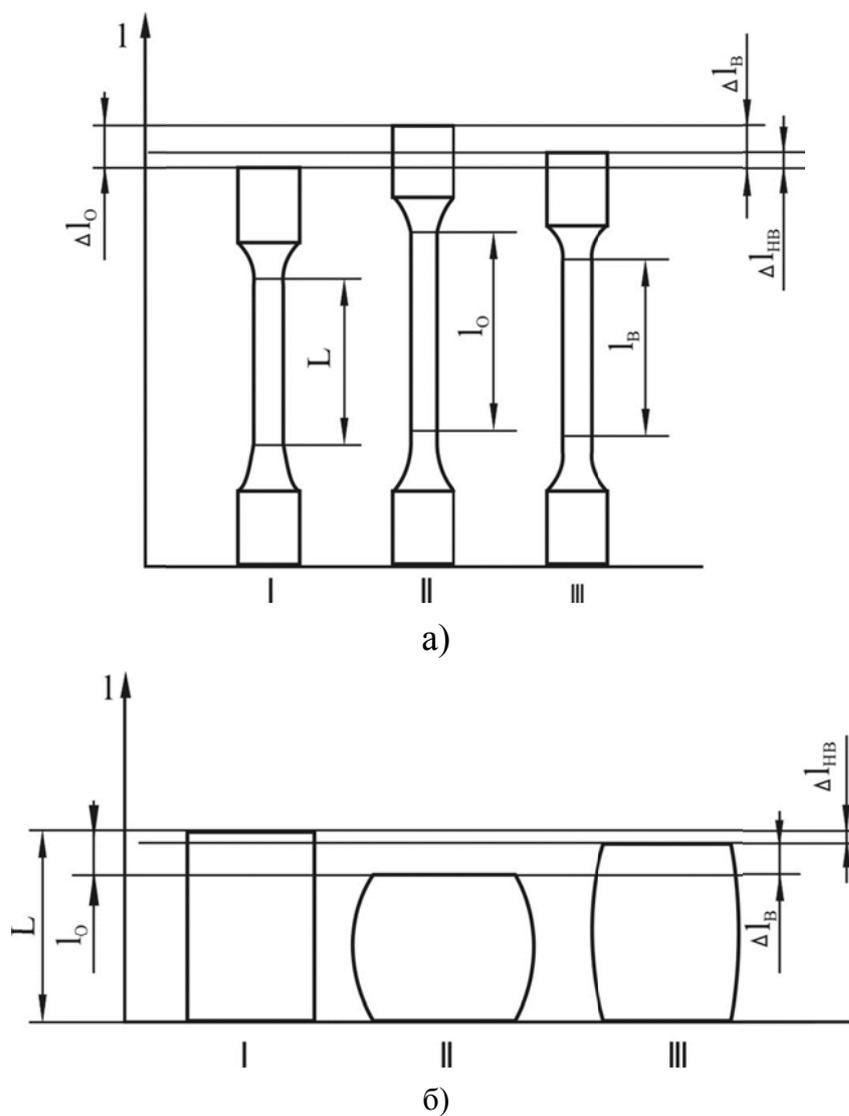


Рисунок 3.4. Размер образцов для растяжения (а) и сжатия (б) в исходном состоянии (I), после деформации (II) и восстановления формы (III) [17, стр. 47]

Деформированные образцы помещают в дилатометр (типа ДКВ5, ДКВ7 и т.п.) и проводят нагрев со скоростью от 2 до 10°С в минуту с записью кривой удлинение (Δl) – температура (t) (рисунок 3.5). Нагрев

проводят до температуры выше температур завершения восстановления формы, после чего образец охлаждают (желательно также с записью кривой $\Delta l - t$).

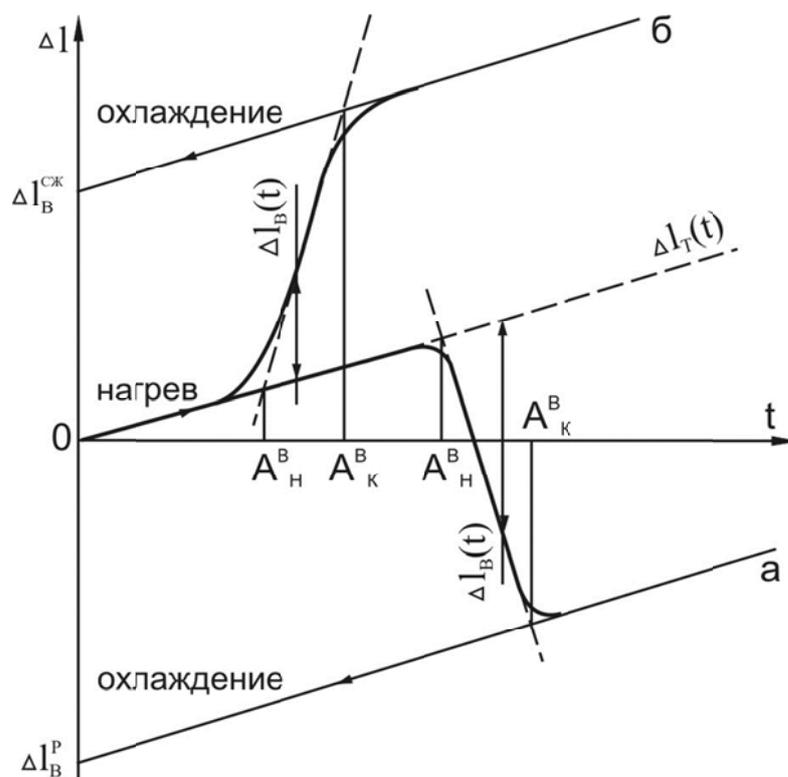


Рисунок 3.5. Изменение размеров (Δl) образца, предварительно деформированного растяжением (а) и сжатием (б) [17, стр. 49]

Из показаний удлинения образцов вычитают (образцы, деформированные сжатием) или к показаниям прибавляют (образцы, деформированные растяжением) термическое расширение образцов (Δl_T) в зависимости от текущей температуры нагрева или охлаждения. Определение $\Delta l_T(t)$ можно проводить по кривой $\Delta l - t$ для недеформированных образцов из такого же материала и той же геометрии, что и испытуемый образец, либо экстраполяцией участка $\Delta l - t$ при нагреве из области, где не происходит восстановления формы в области более высоких температур (рис. 3.5).

По результатам расчетов определяют текущее значение степени восстановленной деформации - $\epsilon_B(t)$, степень восстановленной деформации - ϵ_B и степень восстановления формы (СВФ):

$$\varepsilon_B(t) = \frac{|\Delta l(t)| \pm |\Delta l_T(t)|}{L} \cdot 100\% = \frac{\Delta l_B(t)}{L} \cdot 100\% \quad (4)$$

$$\varepsilon_B = \frac{\Delta l_B}{L} \cdot 100\% \quad (5)$$

$$\text{СВФ} = \frac{\varepsilon_B}{\varepsilon_{\text{ост}}} \cdot 100\% \quad (6)$$

где $\Delta l(t)$ – текущее значение удлинения (укорочения) образца при нагреве или охлаждении [м]; $\Delta l_T(t)$ – текущее значение термического расширения образца [м]; $\Delta l_B(t)$ – текущее значение удлинения (укорочения) образца при восстановлении формы [м]; знак «+» соответствует образцам, деформированным растяжением, знак «-» - деформированным сжатием; Δl_B – значение удлинения (упрочнения) образца по сравнению с деформированным состоянием после завершения цикла нагрев – охлаждение, определенное по кривой Δl - t или непосредственным обмером образца (рис. 3.4) [м].

По результатам дилатометрических исследований деформированных образцов определяют температурные параметры эффекта памяти формы A_H^B и A_K^B . Для этого участок кривой Δl - t соответствующий восстановлению формы образца аппроксимируют прямой (на отрезке соответствующем примерно 70÷80% величины Δl_B) и по ее пересечениям с прямыми экстраполирующими термическое расширение образцов при нагреве и охлаждении находят температуры начала (A_H^B) и конца (A_K^B) восстановления формы (рис. 3.5).

Силовые характеристики определяют на испытательных установках непосредственно после деформации на заданную степень. Образец разгружают и подвергают нагреву со скоростью 1÷4°С в минуту непосредственно в захватах установки с записью кривой усилия (Р) – температура (t) (рисунки 3.6). Так как в процессе нагрева происходит термическое расширение образца и участков захватов, находящихся в зоне нагрева, необходимо учитывать, связанное с этим изменение усилия – $P_T(t)$.

Величина $P_T(t)$ определяется по предварительным экспериментам, проведенным на недеформированных образцах из такого же материала и той же геометрии, что и испытуемый образец. Так как при нагреве образцов деформируемых растяжением величина $P_T(t)$ уменьшается с ростом

температуры ее значения нужно прибавлять к уровню усилий, регистрируемых установкой, а перед нагревом нагружать образцы с некоторой начальной силой P_H для избегания потери контакта между образцом и захватами.

Для образцов деформированных сжатием $P_T(t)$ с ростом температуры увеличивается, и ее значение необходимо вычитать из уровня усилий, регистрируемых установкой. Предварительного нагружения образцов подвергнутых сжатию не требуется.

По результатам эксперимента и записи кривой $P - t$ при нагреве и охлаждении определяют текущие значения усилия восстановления формы - $P_B(t)$ и усилие восстановления формы P_B (рис. 3.6), по которым рассчитываются соответствующие реактивные напряжения восстановления формы - $\sigma_P(t)$ и σ_P :

$$\sigma_P(t) = \frac{P \pm P_T(t)}{S} = \frac{P_B(t)}{S}, [\text{Па}] \quad (7)$$

$$\sigma_P = \frac{P_B}{S}, [\text{Па}] \quad (8)$$

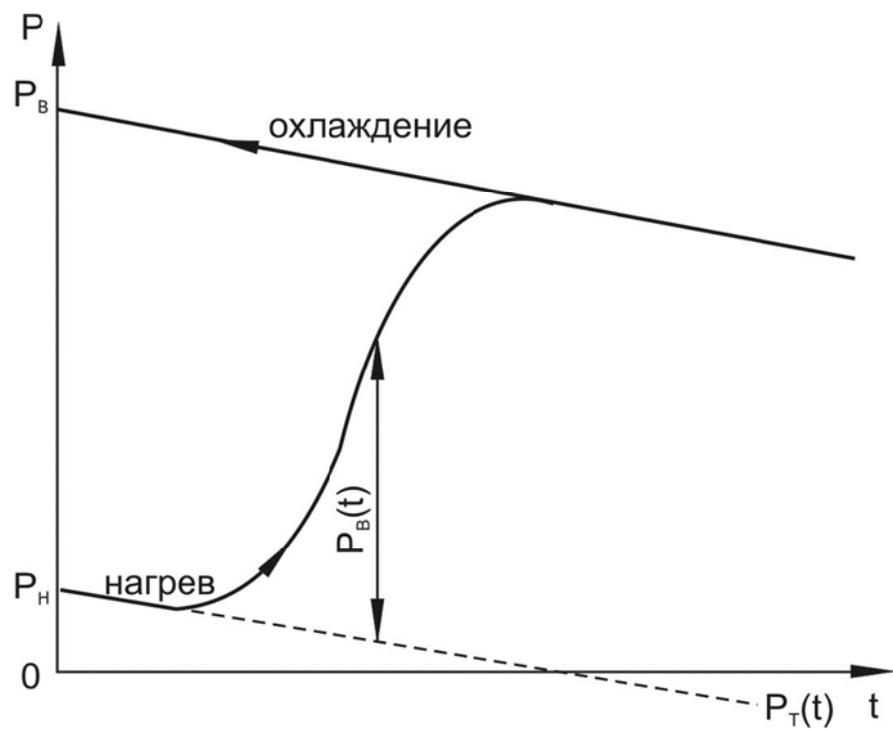
где P – текущее значение усилия [Н]; $P_T(t)$ – текущее значение нагрузки, связанное с термическим расширением образца и захватов [Н]; $P_B(t)$ – текущее значение усилия восстановления, см. рис.3.1, [Н]; P_B – значение усилия восстановления, определяемое после охлаждения образца до температуры деформации [Н]; S – площадь поперечного сечения образца перед деформацией [м^2].

Знак «+» соответствует образцам, деформированным растяжением, знак «-» - деформированным сжатием.

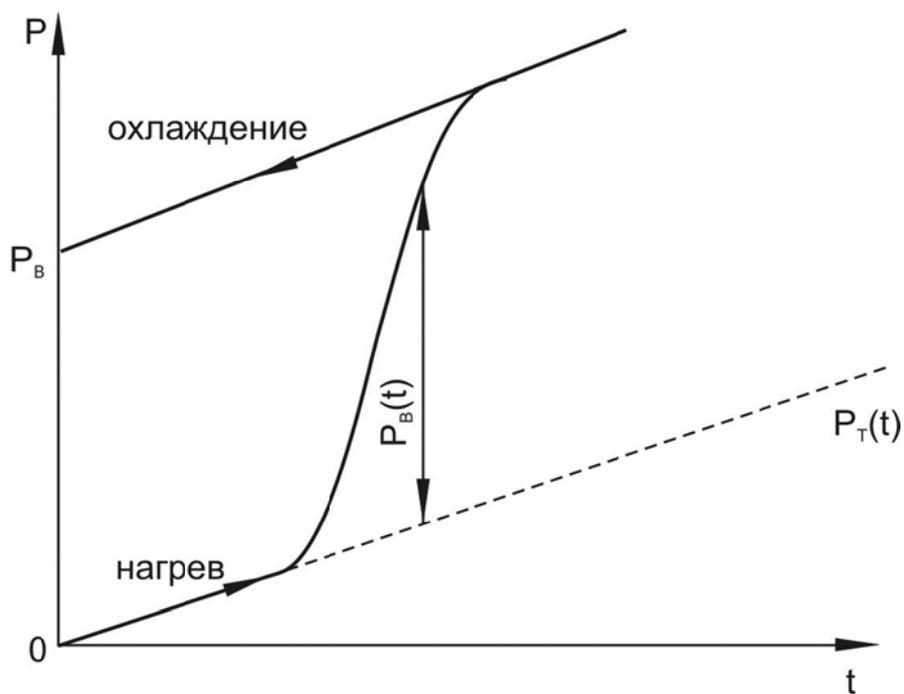
Удельная работа восстановления формы a_B рассчитывается:

$$a_B = \frac{P_B^2}{S \cdot L \cdot K}, \left[\frac{\text{Дж}}{\text{м}^3} \right] \quad (9)$$

где K – жесткость испытательной установки [Н/м].



а)



б)

Рисунок 3.6. Развитие усилий восстановления формы образцом, предварительно деформированного растяжением (а) и сжатием (б), при нагреве в захватах испытательной установки [17, стр. 52]

3.3.2 Определение термомеханических характеристик образцов при испытаниях на кручение

Исследование термомеханических характеристик при испытаниях проволоочных образцов на кручение обычно проводят на установке типа «обратный крутильный маятник» [17]. В этих установках нижний конец образца (проволоки) закреплен в захвате неподвижно, а верхний – в подвижном захвате, подвешенном на вертикальной нити с грузом, перетянутой через блок. Закручивание верхнего захвата относительно оси образца обеспечивает его деформацию. При этом определяют угол закручивания φ , по которому рассчитывают степень деформации кручением (γ) (рисунок 3.7).

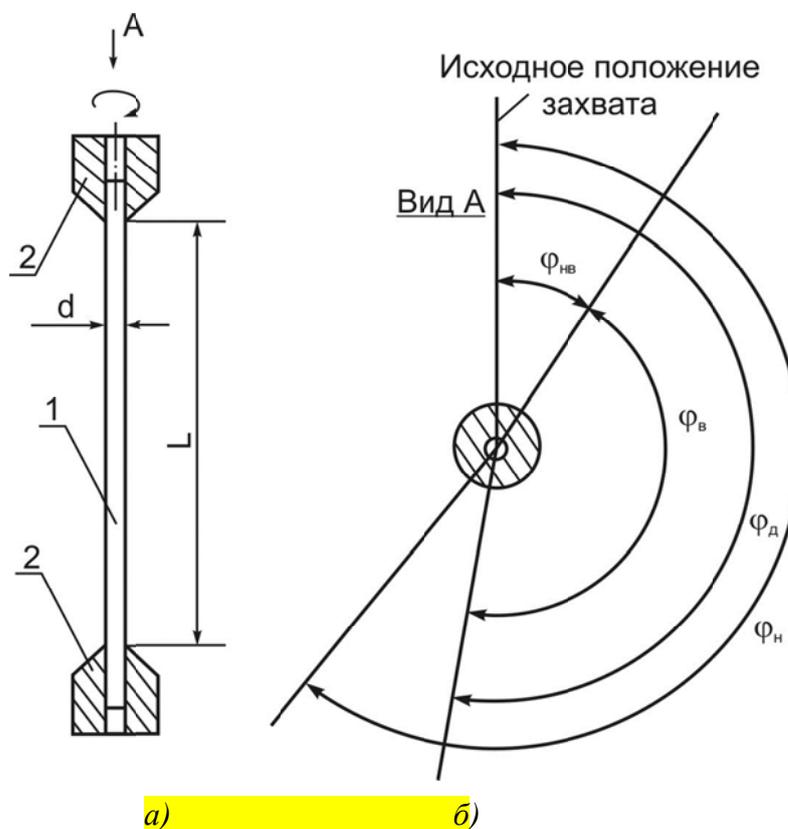


Рисунок 3.7. Схема определения углов закручивания проволоочного образца на установке типа «обратного крутильного маятника» [17, стр. 55] (а – вид сбоку, б – вид сверху): 1 – проволоочный образец, 2 – захваты крутильного маятника.

Степень наведенной деформации

$$\gamma_H = \frac{\varphi_H \cdot d}{2L} \cdot 100\% \quad (10)$$

Степень остаточной деформации

$$\gamma_{ocm} = \frac{\varphi_{ocm} \cdot d}{2L} \cdot 100\% \quad (11)$$

Степень восстановленной деформации

$$\gamma_B = \frac{\varphi_B \cdot d}{2L} = \frac{(\varphi_{ocm} - \varphi_{HB}) \cdot d}{2L} \cdot 100\% \quad (12)$$

Степень невосстановленной деформации

$$\gamma_{HB} = \frac{\varphi_{HB} \cdot d}{2L} = \frac{(\varphi_{ocm} - \varphi_B) \cdot d}{2L} \cdot 100\% \quad (13)$$

При определении степени сверхупругой деформации:

$$\gamma_{CV} = \frac{(\varphi_H - \varphi_{ocm}) \cdot d}{2L} \cdot 100\% \quad (14)$$

где L – длина рабочей части образца (расстояние между захватами), м; d – диаметр рабочей части образца, м; φ_H – угол закручивания образца при деформации (угол поворота верхнего захвата), рад; φ_{ocm} – угол закручивания образца после разгрузки, рад; φ_{HB} – угол закручивания образца после восстановления формы, рад.

При нагреве деформированного образца определяют температурную зависимость угла закручивания при восстановлении формы - $\varphi_B(t)$ (рисунок 3.8), по которой рассчитывают температурную зависимость степени восстановленной деформации:

$$\gamma_B(t) = \frac{\varphi_B(t) \cdot d}{2L} \cdot 100\% \quad (15)$$

При этом определяют температуры начала и конца восстановления формы (A_H^B и A_K^B , соответственно).

Схема «обратного крутильного маятника» удобна для определения силовых характеристик образцов. При их исследованиях к верхнему захвату установки прикладывают постоянный крутящий момент (M_{KP}). Под действием этого момента в образце возникают касательные (тангенциальные) напряжения τ .

$$\tau = \frac{16M_{KP}}{\pi d^3}, [\text{МПа}] \quad (16)$$

Деформированный на определенную степень образец, нагруженный заданными тангенциальными напряжениями нагревают и фиксируют изменение угла закручивания от температуры, по которому рассчитывают

$\gamma_B(t)$, γ_B и γ_{HB} , (рисунок 3.9), а также удельную работу восстановления формы:

$$a_B = \frac{\pi \gamma_B \cdot \tau}{100\% \cdot 360^\circ}, \text{ [Дж/м}^3\text{]} \quad (17)$$

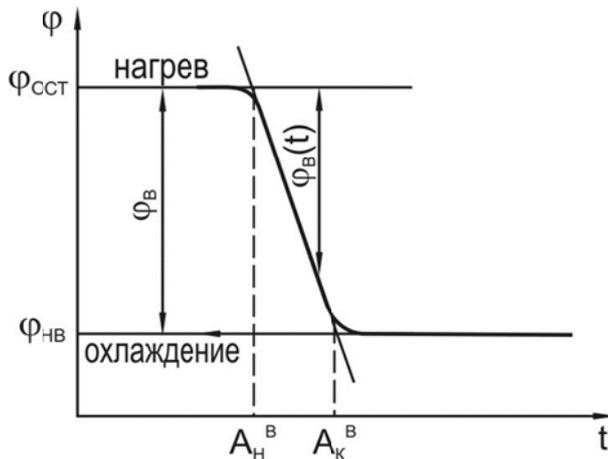


Рисунок 3.8. Изменение угла закручивания (φ) при нагреве образца, предварительно деформированного кручением [17, стр. 55]

Такой эксперимент повторяют при разных уровнях тангенциальных напряжений и по его результатам строят зависимости γ_B от τ и a_B от τ (рисунок 3.10).

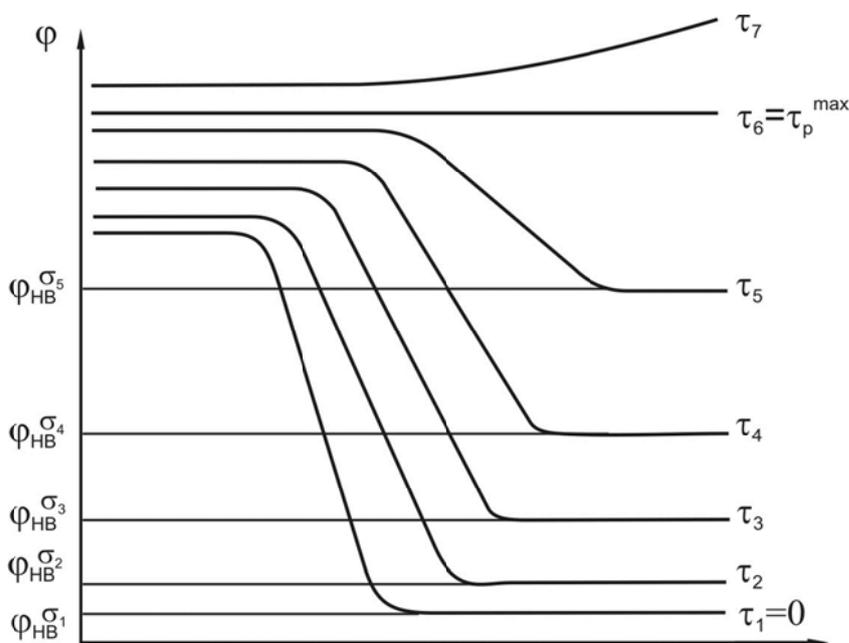


Рисунок 3.9. Изменение угла закручивания (φ) при нагреве деформированного образца, нагруженного до различного уровня тангенциальных напряжений (τ) [17, стр. 57]

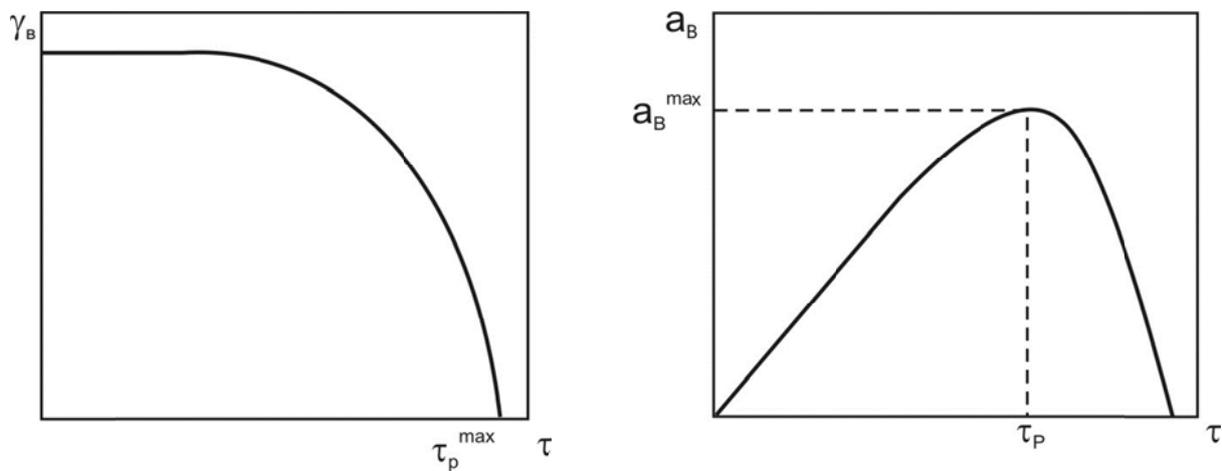
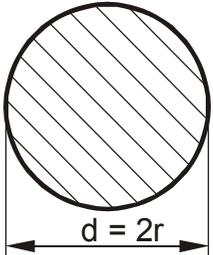


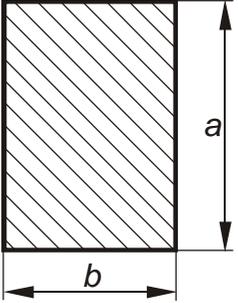
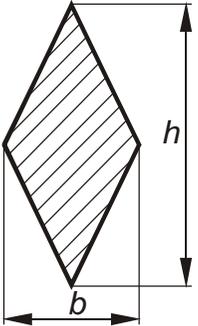
Рисунок 3.10. Влияние противодействующих напряжений (τ) на степень восстановленной деформации ($\gamma_{\text{в}}$) и удельную работу восстановления формы ($a_{\text{в}}$) [17, стр. 57]

По этим зависимостям находят величины $\tau_{\text{р}}^{\text{max}}$ ($\gamma_{\text{в}} = 0$) и $(a_{\text{в}})^{\text{max}}$ при $\tau_{\text{р}}$ (предельные рабочие напряжения).

Как правило, при испытаниях на кручение используют образцы с круглым сечением. Однако, в качестве образцов для испытаний можно использовать также прутки с более сложным сечением. При этом для расчета характеристик используются формулы, аналогичные формулам (10) – (17). Расчетные формы для образцов различного сечения приведены в таблице 3.1.

Расчет термомеханических характеристик при деформировании кручением образцов различного сечения [17]

Вид сечения	Деформация, %	Касательные напряжения, Па	Работа ВФ, Дж	Удельная работа ВФ, Дж/м ³
	$\gamma = \frac{\varphi \cdot r}{l}$ <p> φ - угол закручивания, рад r - радиус образца, м l - длина образца, м </p>	$\tau_{\max} = \frac{M_{\text{кр}}}{0,2 \cdot d^3} = \frac{m \cdot g \cdot R}{0,2 \cdot d^3}$ <p> $M_{\text{кр}}$ – момент кручения, Н·м d – диаметр образца, м m – масса груза, обеспечивающего постоянный крутящий момент, кг g – ускорение свободного падения, ($g \approx 9,8 \text{ м/с}^2$) R – плечо (характеристика испытательной установки), м </p>	<p>Для любого вида сечения</p> $A = \frac{M_{\text{кр}} \cdot \varphi}{2} = \frac{m \cdot g \cdot R \cdot \Delta\varphi}{2}$	$a_B = \frac{A}{V}$ $V = \pi \cdot r^2 \cdot l$

	$\gamma = \frac{\varphi \cdot \alpha \cdot b}{\beta \cdot l}$ <p>α, β - коэффициенты (зависят от отношения h/b) l - длина образца, м b - меньшая сторона прямоугольника, м</p>	$\tau_{\max} = \frac{M_{KP}}{W_{KP}} = \frac{m \cdot g \cdot R}{\alpha \cdot a \cdot b^2}$ <p>m - масса груза, кг g - ускорение свободного падения, ($g \approx 9,8 \text{ м/с}^2$) R - плечо, (характеристика испытательной установки), м</p>		$a_B = \frac{A}{V}$ $V = a \cdot b \cdot l$
	$\gamma = \frac{\varphi \cdot \alpha \cdot b}{\beta \cdot l}$ <p>φ - угол закручивания, рад h - большая диагональ куба, м l - длина образца, м</p>	$\tau_{\max} = \frac{M_{KP}}{W_{KP}} = \frac{9 \cdot m \cdot g \cdot h \cdot R}{b \cdot (h^2 + b^2)}$ <p>m - масса груза, кг g - ускорение свободного падения, ($g \approx 9,8 \text{ м/с}^2$) R - плечо, (характеристика испытательной установки), м h - большая диагональ ромба, м b - малая диагональ ромба, м</p>		$a_B = \frac{A}{V}$ $V = \frac{h \cdot b \cdot l}{2}$

3.3.3 Определение термомеханических характеристик при испытаниях на изгиб

Деформацию образцов в виде полосы, вырезанной из листа, или проволоки при определении характеристик при изгибе проводят обкаткой вокруг вала определенного диаметра (рисунок 3.11). При этом угол загиба не влияет на степень деформации образца, а изменяет только деформированный объем, что важно при определении удельной работы восстановления формы [17].

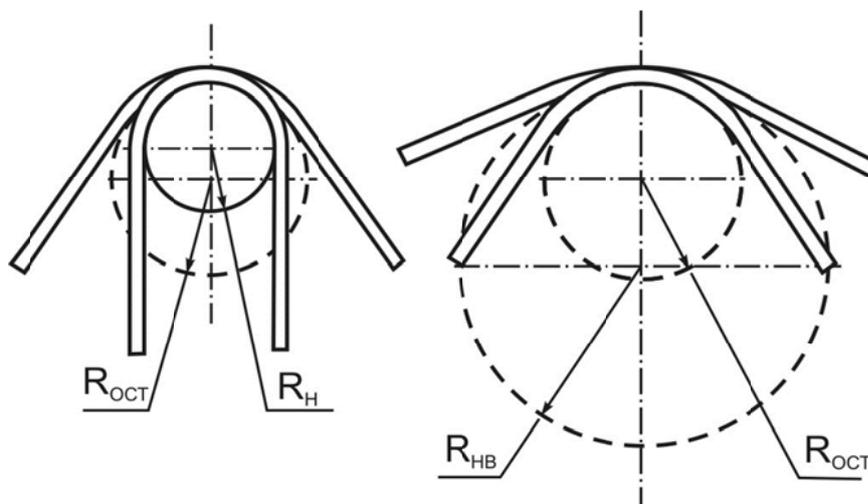


Рисунок 3.11. Схема определения радиуса кривизны образца после деформации (а) и последующего нагрева (б) [17, стр. 60]

В общем виде степень деформации образца при изгибе можно описать формулой:

$$\varepsilon = h \left(\frac{1}{2R_1 + h} - \frac{1}{2R_2 + h} \right) \cdot 100\% \quad (18)$$

где h – толщина образца в плоскости изгиба, [м]; R_1 и R_2 – исходный и конечный радиусы изгиба образца.

Если исходный образец не имеет изгиба ($R_1 \rightarrow \infty$), то степень наведенной деформации равна:

$$\varepsilon_{\text{н}} = \frac{h}{2R_{\text{н}} + h} \cdot 100\% \quad (19)$$

где $R_{\text{н}}$ – радиус оправки, вокруг которой обкатывается образец.

Степень остаточной деформации $\varepsilon_{\text{ост}}$:

$$\varepsilon_{ocm} = \frac{h}{2R_{ocm} + h} \cdot 100\% \quad (20)$$

где R_{ocm} – радиус изгиба образца после снятия нагрузки.

Невосстановленная степень деформации ε_{HB} :

$$\varepsilon_{HB} = \frac{h}{2R_{HB} + h} \cdot 100\% \quad (21)$$

где R_{HB} – радиус изгиба образца после восстановления формы.

Степень восстановленной деформации ε_B :

$$\varepsilon_B = \varepsilon_{ocm} - \varepsilon_{HB}, [\%] \quad (22)$$

Степень восстановления формы СВФ:

$$СВФ = \frac{\varepsilon_B}{\varepsilon_{ocm}} \cdot 100\% = \frac{R_{HB} - R_{ocm}}{R_{HB} + 0,5h} \cdot 100\%, \quad (23)$$

Замеры R_{ocm} , R_{HB} обычно осуществляют подбором радиуса кривизны по планшету, на который заранее нанесены окружности различного радиуса. Такой замер не всегда удобен и не позволяет проводить запись изменения текущего радиуса от температуры для точного определения температур восстановления формы. Поэтому часто используют схему деформации четырехточечного изгиба с определением величины прогиба (f) образца при нагружении и восстановлении формы, рисунок 3.12.

При этом для малых (упругих) деформаций выполняется соотношение:

$$f = \frac{Pl^3}{48EJ}, [\text{мм}] \quad (24)$$

где P – усилие [Н]; E – модуль упругости материала [МПа]; J – момент инерции сечения образца (для круглого сечения $J = \frac{\pi d^4}{64}$; для прямоугольного – $J = \frac{bh^3}{12}$; где d – диаметр образца [мм], b и h – ширина и толщина образца) [мм⁴]; l – расстояние между опорами [мм].

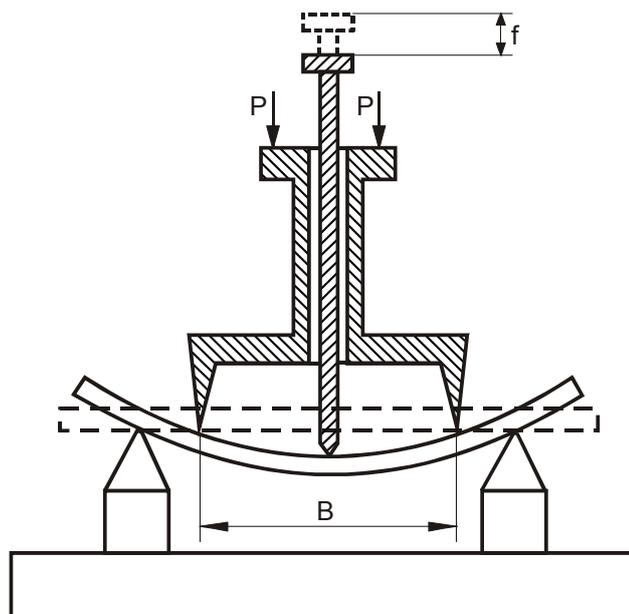


Рисунок 3.12. Схема установки для определения термомеханических характеристик методом четырехточечного изгиба [17, стр. 62]

Расчет характеристик проводят по формулам 19 – 23.

Этим методом можно определить удельную работу восстановления формы:

$$a_B = \frac{P \cdot \Delta f}{S \cdot l}, \text{ [Дж/м}^3\text{]} \quad (25)$$

где P – **усилие, приложенное к образцу**, [Н]; Δf – изменение величины прогиба; S – площадь поперечного сечения, [м²].

Для экспресс анализа характеристик часто применяют метод консольного изгиба (рисунок 3.13). В данном методе образец (1) в виде пластины или проволоки закрепляют одним концом в неподвижном захвате и изгибают вокруг вала (2) определенного радиуса на угол примерно 90°. Ось вала совмещена с осью измерительного круга (3), на котором закреплен упорный штырь (4), соприкасающийся с образцом. К измерительному кругу может быть приложен изгибающий момент $M_{изг.}$ с помощью груза (5):

$$M_{изг.} = \frac{P \cdot D}{2}, \text{ [Н}\cdot\text{м]} \quad (26)$$

где P – вес груза, [Н], D – диаметр измерительного круга, [м].

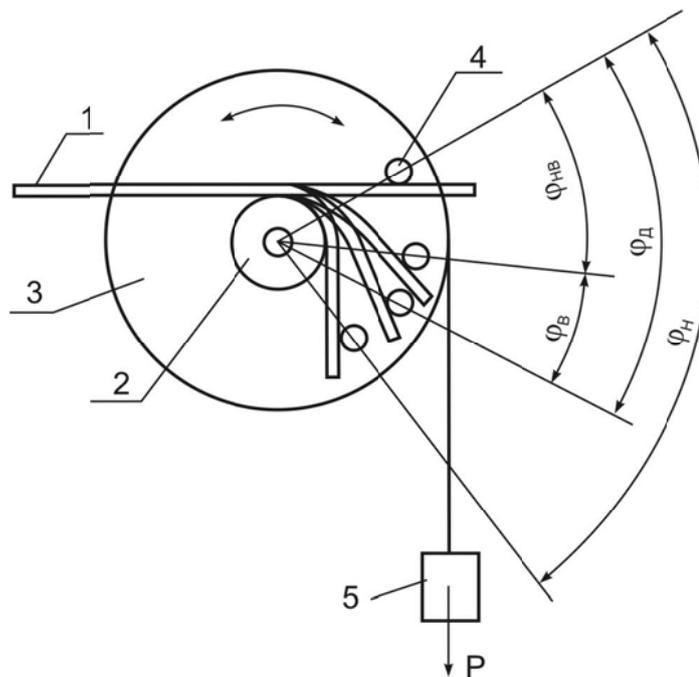


Рисунок 3.13. Схема установки для определения термомеханических характеристик методом консольного изгиба [17, стр. 63]

При восстановлении формы в процессе нагрева образец перемещает через упорный штырь измерительный круг. По изменению угла поворота измерительного круга рассчитывают характеристики восстановления формы:

$$\varepsilon_H = \frac{h}{2R + h} \cdot 100\% \quad (27)$$

$$\varepsilon_B = \frac{\varphi_B}{\varphi_{ост}} \cdot \varepsilon_H \quad (28)$$

$$\varepsilon_{HB} = \frac{\varphi_{HB}}{\varphi_{ост}} \cdot \varepsilon_H \quad (29)$$

$$\varepsilon_{CV} = \frac{\varphi_{ост}}{\varphi_H} \cdot \varepsilon_H \quad (30)$$

$$CB\Phi = \frac{\varphi_B}{\varphi_{ост}} \cdot 100\% \quad (31)$$

где h – толщина образца, [мм]; R – радиус вала [мм]; φ_H , $\varphi_{ост}$, φ_{HB} – углы поворота измерительного круга при наведении деформации, после разгрузки, восстановления формы, соответственно ($\varphi_B = \varphi_{ост} - \varphi_{HB}$).

Если восстановлению формы противодействует изгибающий момент $M_{изг}$, то можно рассчитать реактивные напряжения (σ_p) и удельную работу восстановления формы (a_B):

$$\sigma_p = \frac{M_{изг}}{W} \text{ [МПа]} \quad (32)$$

$$a_B = \frac{P \cdot \pi D \cdot 360^\circ}{\varphi_B \cdot V} \left[\frac{\text{Дж}}{\text{м}^3} \right] \quad (33)$$

где W – момент сопротивления сечения ($W = \frac{\pi d^3}{32}$ – для круглого сечения; $W = \frac{bh^2}{6}$ – для прямоугольного сечения); V – объем образца подвергнутый деформации [м^3].

3.3.4 *Определение критических степеней деформации материала*

Термомеханические свойства МПФ во многом определяются схемой и степенью деформации. Целесообразно рассматривать их в зависимости от величины наведенной деформации, и приводить при соответствующих критических степенях деформации.

Величина критической степени деформации определяется соотношением напряжений мартенситного превращения (МП) и скольжения (рис. 3.14 а). Соотношение параметров этих процессов будет определять вид результирующей деформационной кривой МПФ, которая в общем виде представлена на рисунке (рис. 3.14 б).

При деформации материала сначала достигается уровень напряжений МП и реализуется механизм мартенситного превращения. Величина накапливаемой деформации при этом ограничена кристаллографическими особенностями превращающихся фаз. С увеличением степени деформации напряжения мартенситного превращения интенсивно возрастают. Это связано с постепенным уменьшением количества благоприятно ориентированных по отношению к прилагаемой нагрузке объемов исходной фазы, а также упругим взаимодействием растущих кристаллов мартенсита между собой и дефектами кристаллического строения (скоплениями дислокаций, границами зерен и второй фазы). Поэтому при дальнейшей

деформации напряжения могут достигать уровня, необходимого для развития процессов скольжения. При этом реализуется смешанный механизм деформации, включающий в себя элементы мартенситного превращения и скольжения. Степень деформации, соответствующая началу смешанного механизма формоизменения соответствует первой критической степени деформации ($\epsilon_{кр1}^1$), по достижении которой материал теряет способность к полному формовосстановлению.

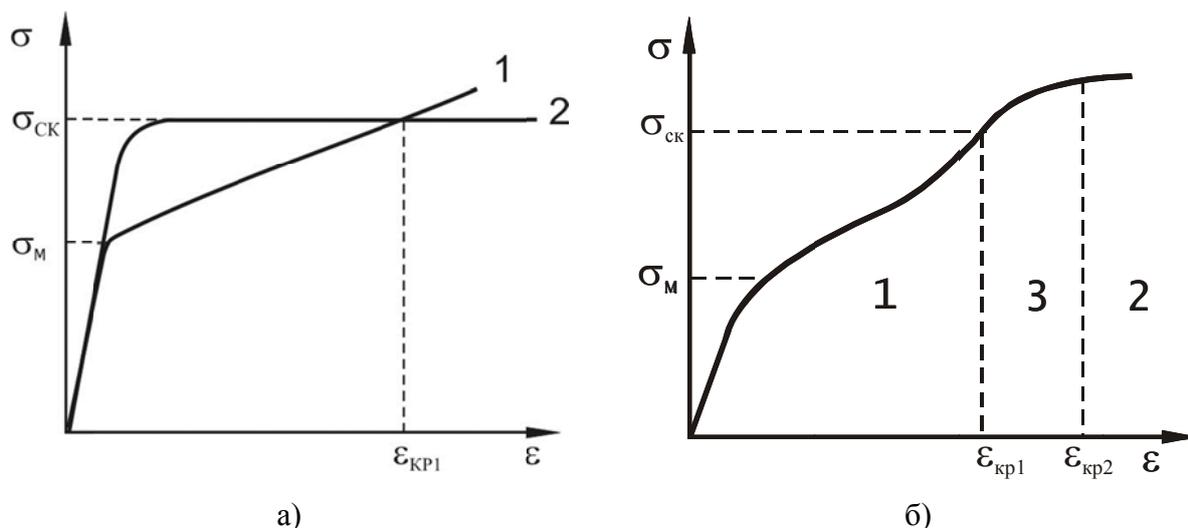


Рисунок 3.14. Кривые деформации материала (а) по мартенситному механизму (1) и скольжением (2), и результирующая деформационная кривая МПФ (б). Механизмы формоизменения: 1- мартенситный, 2- скольжение, 3- смешанный.

Угол наклона деформационной кривой (рис. 3.14 б) определяет интенсивность возрастания напряжений по мере развития деформации. Очевидно, что чем более пологий вид имеет кривая, тем при больших степенях деформации достигается уровень напряжений скольжения и, следовательно, выше значения критической степени деформации.

Вторая критическая степень деформации ($\epsilon_{кр2}^2$) отвечает максимальной величине ϵ_B и/или $\epsilon_{су}$.

Величины $\epsilon_{кр1}^1$ и $\epsilon_{кр2}^2$ определяют смену механизма формоизменения материала (см. рис. 3.14). При деформациях до $\epsilon_{кр1}^1$ реализуется мартенситный механизм формоизменения, включающий рост мартенситных кристаллов или их переориентацию двойникованием. Свыше $\epsilon_{кр1}^1$ деформация приводит к развитию скольжения, вследствие чего полного

восстановления формы после разгрузки и нагрева не происходит. При деформациях более $\varepsilon_{\text{кр}}^1$ скольжение приобретает преобладающую роль в механизме формоизменения материала, что затрудняет реализацию эффекта памяти формы. Накопление необратимых дефектов кристаллического строения при развитии процессов скольжения приводит к расширению интервала температур восстановления формы и резкому снижению СВФ.

Если величина невосстановленной деформации не приводит к заметному изменению геометрических размеров изделия, то ее можно не учитывать. Невосстановленная деформация порядка 0,2% находится в пределах допусков на большинство видов изделий и, в то же время, может быть достаточно точно измерена в процессе исследований.

Для определения критических степеней деформации и отвечающих им термомеханических свойств МПФ проводят серию экспериментов на образцах с различной степенью наведенной деформации, результаты которых представляют в виде зависимостей $\varepsilon_{\text{В}}$, СВФ, $A_{\text{Н}}^{\text{В}}$ и $A_{\text{К}}^{\text{В}}$ от $\varepsilon_{\text{Н}}$ или $\varepsilon_{\text{ост}}$, рисунок 3.15.

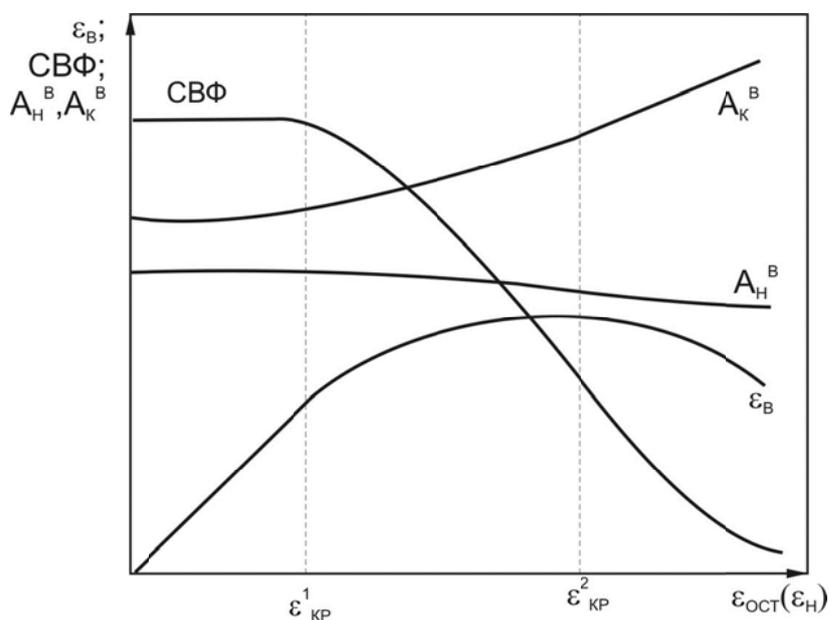


Рисунок 3.15. Влияние остаточной ($\varepsilon_{\text{ост}}$) или наведенной ($\varepsilon_{\text{Н}}$) деформации на характеристики эффекта памяти формы ($A_{\text{Н}}^{\text{В}}$, $A_{\text{К}}^{\text{В}}$, $\varepsilon_{\text{В}}$, СВФ) и критические степени деформации ($\varepsilon_{\text{кр}}^1$, $\varepsilon_{\text{кр}}^2$) [17, стр. 65]

На этих зависимостях выделяют критические степени остаточной или наведенной деформации - $\varepsilon_{\text{кр}}^1$ и $\varepsilon_{\text{кр}}^2$. Как правило, эти зависимости можно разделить на три этапа. На первом $\varepsilon_{\text{В}}$, $\varepsilon_{\text{СУ}}$ линейно растут с увеличением $\varepsilon_{\text{Н}}$, а СВФ составляет 100%. На втором этапе рост $\varepsilon_{\text{В}}$ и $\varepsilon_{\text{СУ}}$ замедляется и появляется невосстановленная деформация $\varepsilon_{\text{НВ}}$ СВФ постепенно снижается. На третьем этапе наблюдается уменьшение $\varepsilon_{\text{В}}$ и $\varepsilon_{\text{СУ}}$ и рост $\varepsilon_{\text{НВ}}$ происходит интенсивно, СВФ стремится к нулю. Такое стадийное изменение характеристик восстановления формы связано с различиями в механизме формоизменения материала. На первой стадии при деформации МПФ реализуется механизм передвойникования мартенсита (при температурах ниже M_{H}) или его образования из аустенита (при температурах выше $M_{\text{К}}$). Чем выше степень наведенной деформации материала, тем больше объемная доля благоприятно ориентированного мартенсита и величина восстановленной при нагреве деформации. По мере увеличения наведенной деформации повышаются напряжения двойникования или мартенситного превращения, достигая при переходе ко второй стадии напряжений скольжения. Накопленная при образовании и движении дислокаций пластическая деформация не обратима при последующем нагреве, что приводит к образованию невосстановленной деформации и замедлению роста $\varepsilon_{\text{В}}$ и $\varepsilon_{\text{СУ}}$. На третьей стадии механизм скольжения становится преобладающим в формоизменении материала, затрудняет восстановление ориентировки аустенита при нагреве и вызывает снижение $\varepsilon_{\text{В}}$.

Знание деформационных границ реализации различных стадий механизма формоизменения МПФ является важным, поскольку определяет области работоспособности материала. Деформации до $\varepsilon_{\text{кр}}^1$ должны использоваться в многократносрабатывающих изделиях из МПФ (термосиловые приводы механизмов и т.п.), а в однократносрабатывающих изделиях (термомеханические соединения и т.п.), до $\varepsilon_{\text{кр}}^2$. В этом отношении наиболее важной является $\varepsilon_{\text{кр}}^1$, определение которой целесообразно проводить до появления экспериментально определяемой величины невосстановленной деформации. В большинстве случаев эта величина может соответствовать 0,2%. Определение $\varepsilon_{\text{кр}}^{0,2}$ целесообразно проводить

по серии опытов, в процессе которых образец циклически деформируется с малых до более высоких степеней (рисунок 3.16). После каждого цикла деформируемый образец нагревают выше A_K и определяют невосстановленную степень деформации (рис. 3.16 б). Интерполируя зависимость $\epsilon_{НВ}$, определяют критическую деформацию, соответствующую $\epsilon_{НВ} = 0,2\%$ (рис. 3.16 в). Критической степени деформации на кривой нагружения (рис. 3.16 а) отвечают критические напряжения - $\sigma_{кр}^{0,2}$.

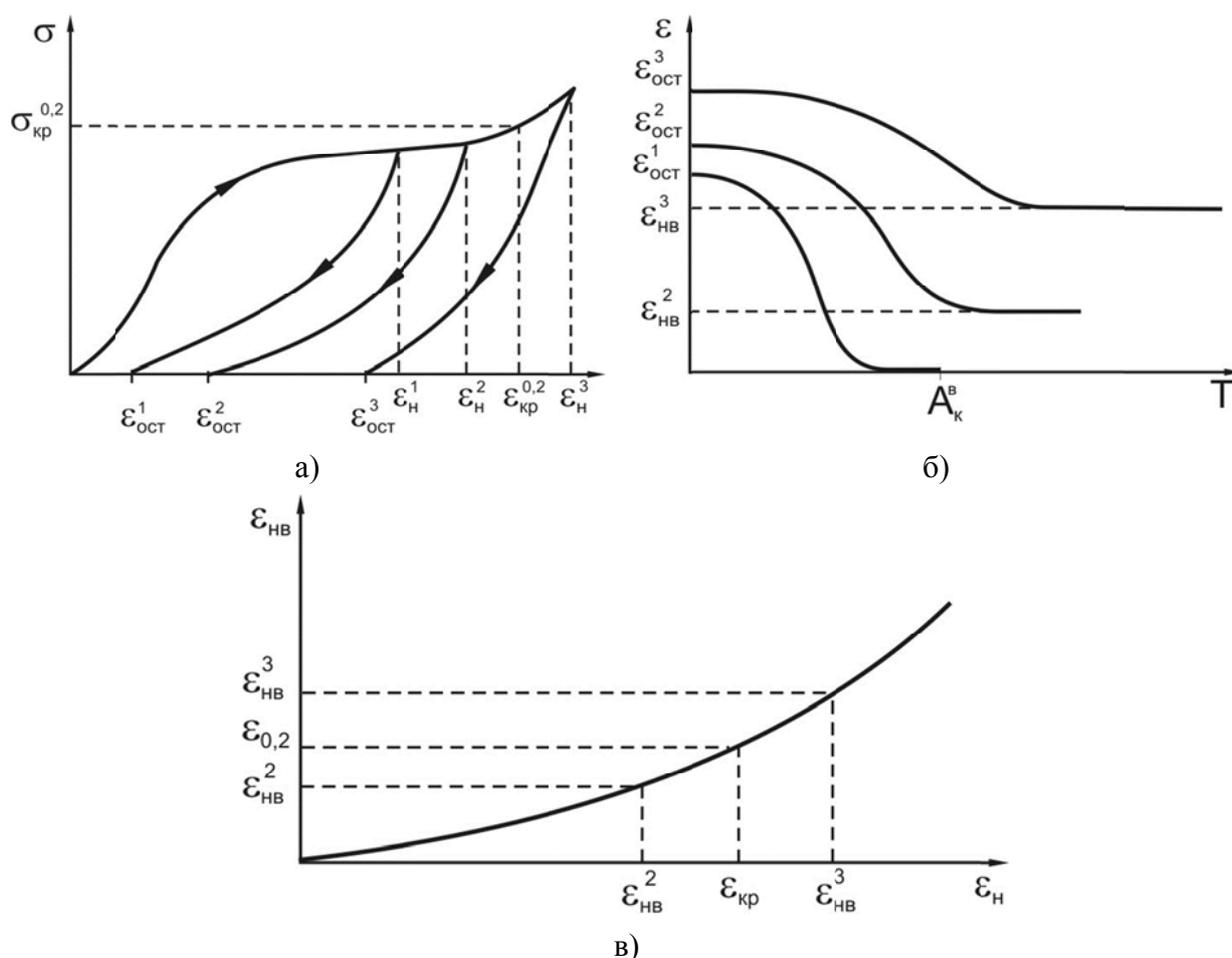


Рисунок 3.16. Схема определения критической степени деформации МПФ:
 а) циклическая деформация образца до различных степеней;
 б) нагрев выше A_K и определение степени невосстановленной деформации для каждой наведенной деформации;
 в) определение критической деформации, соответствующей $\epsilon_{НВ} = 0,2\%$.

Критические степени деформации определяются схемой нагружения и температурой деформации (рисунок 3.17). При температурах нагружения

материала выше $M_H \varepsilon_{кр}^1$ снижается и достигает величин, характерных для обычной упругой деформации при температурах свыше M_σ . Учет значений критических степеней деформации является обязательным при проектировании изделий из материалов с эффектом памяти формы.

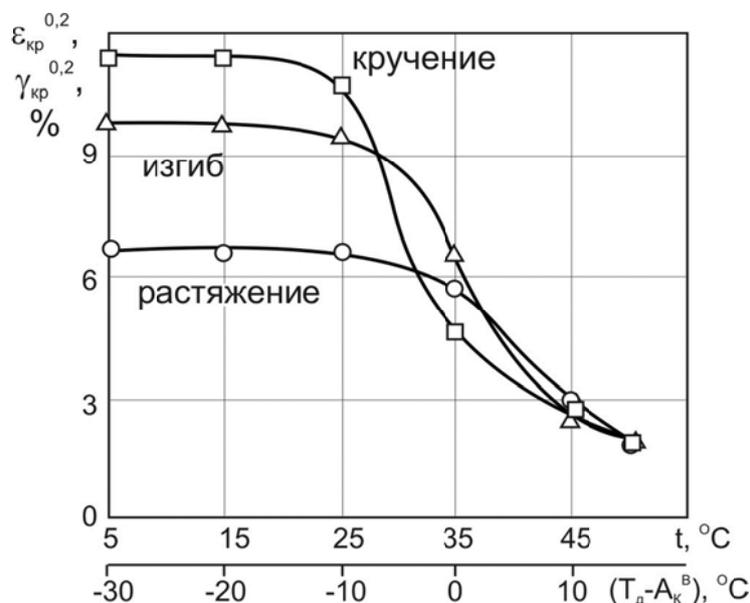


Рисунок 3.17. Влияние схемы деформации на температурную зависимость критической степени деформации в сплаве Ti - 54,8 масс. % Ni [17, стр. 66]

Вопросы для самоконтроля к Главе 3

1. Перечислите ЭПФ, обусловленные термомеханическим возвратом.
2. Перечислите ЭПФ, обусловленные механотермическим возвратом.
3. Назовите температурные термомеханические свойства МПФ.
4. Назовите деформационные термомеханические свойства МПФ.
5. Назовите силовые термомеханические свойства МПФ.
6. Назовите энергетические термомеханические свойства МПФ.
7. В чем различие между классической сверхупругостью и сверхупругостью мартенсит-мартенситных превращений?
8. В чем различие между классической сверхупругостью и ферроупругостью?

9. Как связаны между собой температуры восстановления формы и температуры мартенситного превращения?
10. Что такое степень восстановления формы, как ее определяют?
11. Что такое критическая степень деформации? Какие виды критических степеней деформации вам известны?
12. Чем обусловлено появление критических деформаций у МПФ?
13. Как проводят измерения свойств ЭПФ при испытании на растяжение?
14. Как проводят измерения свойств ЭПФ при испытании на сжатие?
15. Как проводят измерения свойств ЭПФ при испытании на изгиб?
16. Как проводят измерения свойств ЭПФ при испытании на кручение?

Глава 4. Особенности структуры и свойств сплавов с упорядоченной структурой

4.1. Структура и свойства сплавов на основе никелида титана

Одним из интерметаллидов, в котором эффект памяти формы и сверхупругость проявляются наиболее ярко при хорошем комплексе химических, физических и механических свойств, является никелид титана.

Никелид титана является эквиатомным интерметаллидом с упорядоченной по типу CsCl кристаллической структурой B2. Высокотемпературная модификация B2 при охлаждении в интервале температур $+100 \div -90^\circ\text{C}$ переходит в низкотемпературную B19 с орторомбической кристаллической решеткой или B19' с моноклинным искажением - мартенсит. В процессе такого превращения может быть накоплено и, при обратном мартенситном превращении, возвращено до 8% деформации. Основные физические и механические свойства никелида титана приведены в таблице 4.1.

Таблица 4.1

Физические и механические свойства сплавов на основе никелида титана.

Температуры мартенситного превращения	$-100 \div +120^\circ\text{C}$
Восстанавливаемая деформация	до 8%
Температура плавления	1310°C
Прочность	800-1400 МПа
Предел выносливости	350 МПа
Плотность	6,45 г/см ³
Магнитные свойства	(парамагнетик)

В никелиде титана и сплавах на его основе высокотемпературная фаза имеет B2-структуру. Область гомогенности B2-фазы простирается от 49,5 ат.% при 1025°C до 55-57 ат.% Ni при 1100°C , но резко сужается с понижением температуры [18], особенно со стороны сплавов, богатых

никелем (рисунок 4.1). Большинство исследований показывает, что ниже 650°C эвтектоидный или перитектоидный распад В2-фазы отсутствует, и вблизи эквиатомного состава должна наблюдаться узкая область гомогенности (49,5-50,5 Ni ат.%), наличие которой в свое время предполагал Корнилов И.И. с сотрудниками [19].

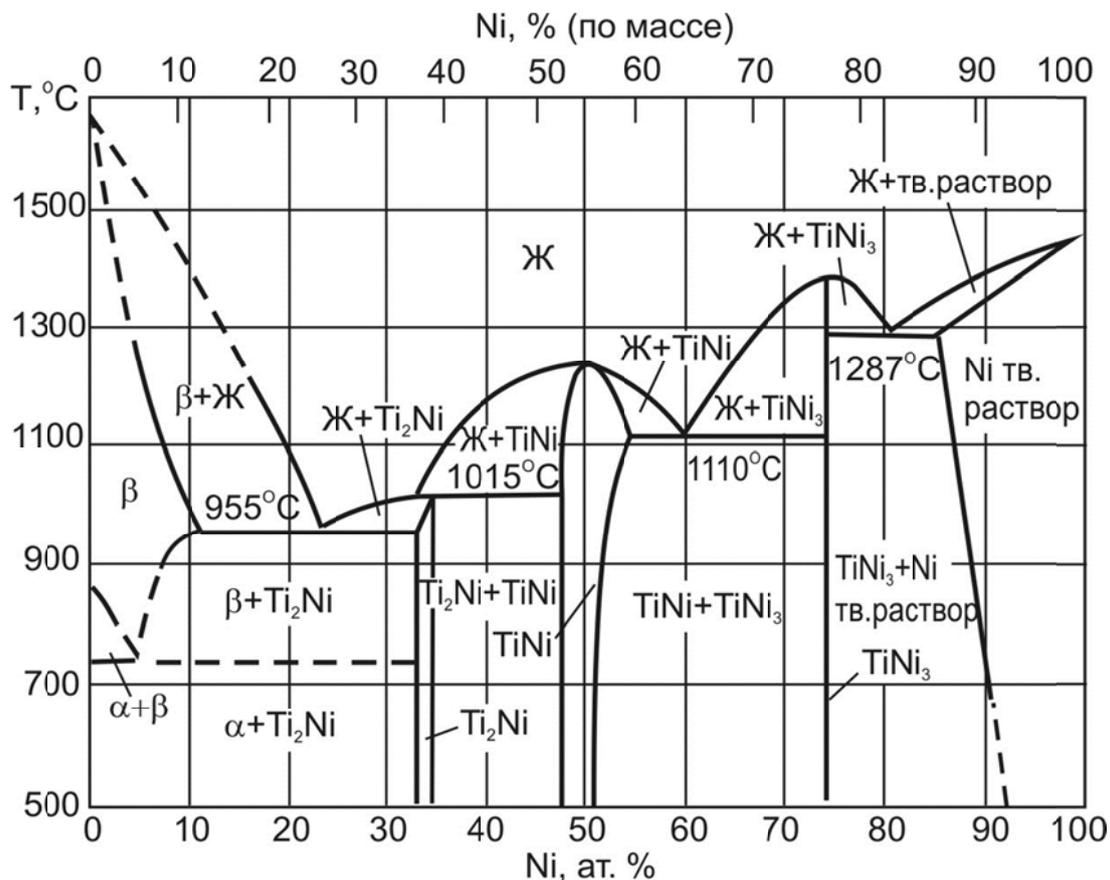


Рисунок 4.1. Диаграмма состояния системы Ti-Ni [17, стр. 68; 20, стр. 31]

На рисунке 4.2 приведена диаграмма последовательности МП в TiNi вблизи эквиатомного состава для закаленных с 800°C сплавов. На диаграмме можно выделить четыре концентрационных интервала (А, Б, В, Г), в которых имеет место различная последовательность МП при охлаждении и нагреве. Во многих более поздних исследованиях, результаты которых обобщены в работах [6, 20], в основном подтверждена такая последовательность МП, хотя соотношение характеристических температур МП зависит не только от содержания Ni, но и структурного состояния В2-

фазы. В частности, зависимости, показанные на рисунке 4.2, можно считать достоверными для рекристаллизованной B2-фазы.

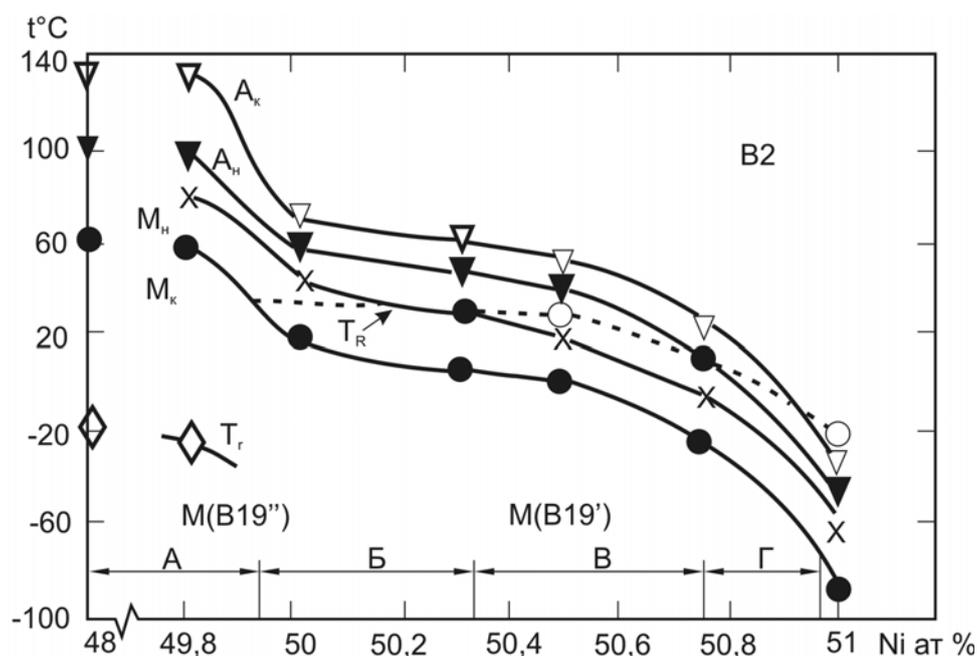


Рисунок 4.2. Диаграммы, иллюстрирующие последовательность протекания МП в сплавах системы Ti-Ni (предварительный отжиг 800°C) (T_R - температура перехода моноклинного в триклинный мартенсит) [8, стр. 212]

Во многих случаях исходной позицией для реализации ЭПФ является фазовый состав сплава при нормальной (комнатной) температуре после закалки. В этом отношении полезную информацию могут дать диаграммы фазового состава закаленных сплавов, впервые предложенные Б. А. Колачевым для титановых сплавов. Они показывают изменение фазового состава в результате закалки в зависимости от температуры нагрева под закалку и концентрации легирующего компонента в высокотемпературной фазе при этой температуре. Такая диаграмма для сплавов TiNi вблизи эквиатомного состава приведена на рисунке 4.3. Там же показаны интервалы концентраций, соответствующие интервалам А, Б, В, Г на рисунке 4.2. Совокупность этих диаграмм позволяет выбирать оптимальную температуру нагрева под закалку сплавов на основе никелида титана для обеспечения необходимого фазового состава при нормальной температуре и последовательности МП.

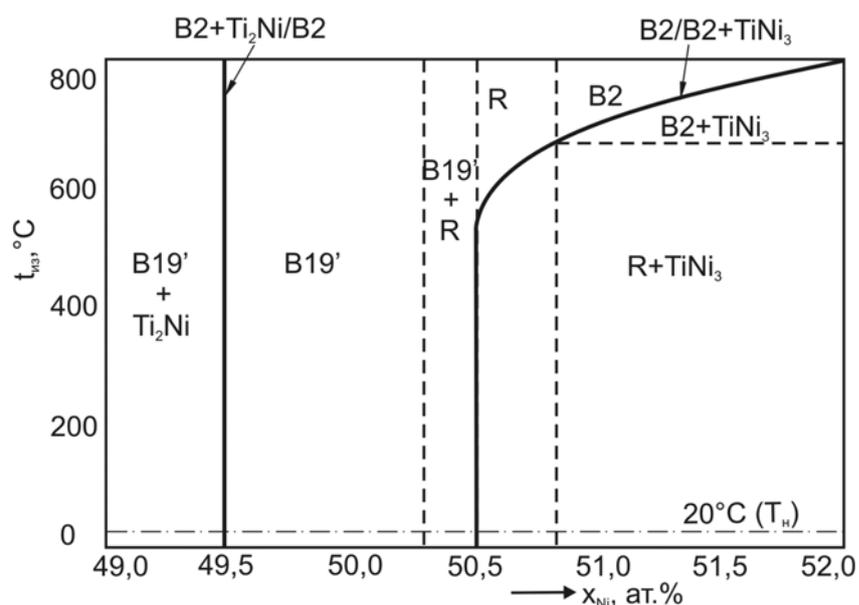


Рисунок 4.3. Диаграмма фазового состава закаленных сплавов системы Ti-Ni вблизи эквиатомного состава (Ильин А.А., Коллеров М.Ю.): сплошные линии - температурно-концентрационные границы фазовых областей в равновесном состоянии; пунктирные - границы фазовых областей после закалки [8, стр. 212]

Полнота проявления ЭПФ и псевдоупругости в TiNi определяются целым рядом металлургических и технологических факторов и схемой напряженного состояния при активном нагружении. Однако, при прочих равных условиях величины ϵ_H и ϵ_B зависят от последовательности МП. При многостадийном МП $B2 \rightarrow R \rightarrow B19'$ они на 1,0-1,5% выше, чем при одностадийном $B2 \leftrightarrow B19'$. Кроме того, при реализации одностороннего ЭПФ характеристики ВФ выше, если накопление деформации происходило за счет образования мартенсита напряжения, чем при переориентации атермического мартенсита.

Из-за анизотропии деформации решетки при МП (см. табл. 2.2) величина накапливаемой при образовании мартенсита напряжения деформации при сжатии ниже, чем при растяжении. Соответственно после ВФ максимальная величина ϵ_B после деформации растяжением почти в 2 раза выше, чем после деформации сжатием (рисунок 4.4).

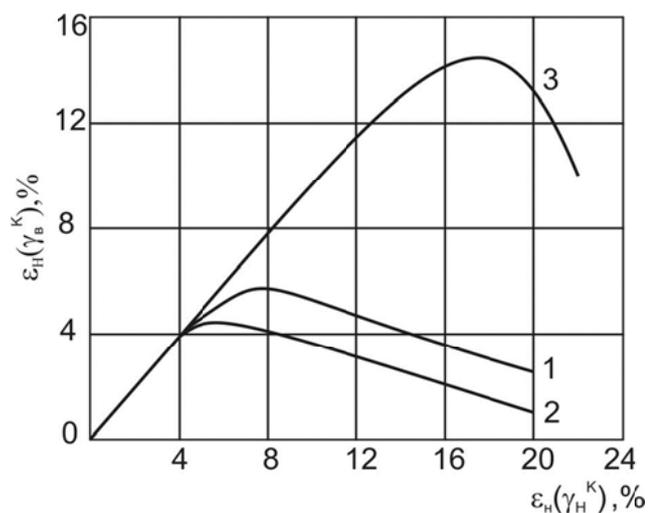


Рисунок 4.4. Изменение величины восстановленной деформации (ϵ_B) в зависимости от величины накопленной (ϵ_H) деформации (без учета упругой составляющей) при растяжении (1), сжатии (2) и кручении (3) сплава Ti-50,8Ni с рекристаллизованной B2-фазой (Ильин А.А., Коллеров М.Ю) [8, стр. 214]

Наиболее эффективным способом изменения характеристических температур и последовательности МП, а также величины ϵ_{OB}^K , является легирование. При этом возможны три варианта замещения Ti или Ni третьим компонентом (B) в соответствии с основными разрезами трехкомпонентной диаграммы (рисунок 4.5):

- 1) замещение Ti и Ni при сохранении их эквиатомного соотношения ($Ti_{50-x}Ni_{50-x}B_x$);
- 2) замещение Ti ($Ti_{50-x}Ni_{50}B_x$);
- 3) замещение Ni ($Ti_{50}Ni_{50-x}B_x$).

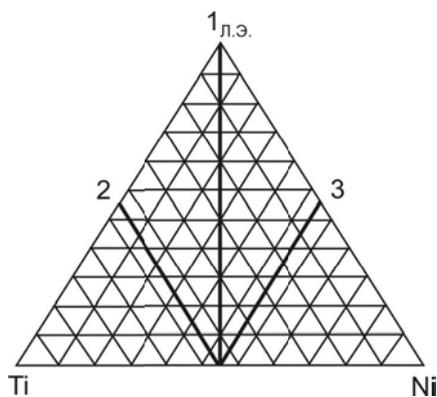


Рисунок 4.5. Схема легирования сплавов на основе никелида титана [17, стр. 75]

Результаты исследования МП и характеристик ЭПФ в сплавах на основе TiNi различных систем легирования, полученные различными авторами, обобщены в работе [6].

При легировании по разрезу 1 в основном сохраняется последовательность МП, характерная для сплавов, близких по составу к эквиатомному, но в зависимости от влияния третьего компонента на M_H , МП может быть как одно- ($B2 \rightarrow B19'$) так и двухстадийным ($B2 \leftrightarrow R \leftrightarrow B19'$). Такие элементы как Zr, Hf, Ta, и Nb мало влияют на M_H , сохраняя одностадийное МП. При легировании V, Cr, Fe, Co, Mo, Al, Cu M_H резко снижается и МП носит двухстадийный характер.

Легирование по разрезу 2 обычно приводит к стабилизации В2-фазы и резкому понижению M_H . Особенно эффективно понижают M_H Cr, Nb, Mo, Mn. Тантал менее интенсивно снижает M_H , сохраняя одностадийное $B2 \leftrightarrow B19'$ МП. Аналоги титана Zr и Hf практически не оказывают влияние на МП в TiNi, а ванадий, понижая M_H , способствует реализации двухстадийного МП.

Наиболее широко применяется легирование по разрезу 3. Именно на базе этого разреза созданы нашедшие практическое применение сплавы $Ti_{50}Ni_{47}Fe_3$ (ТН1К) и $Ti_{50}Ni_{40}Cu_{10}$, а также, хотя и дорогостоящие, но обладающие рядом уникальных свойств, сплавы $Ti_{50}Ni_{50-x}V_x$, где V: Au, Pd, Pt. Здесь можно выделить две группы легирующих элементов, которые по разному влияют на стабильность В2-фазы и способствуют развитию различных каналов МП.

Элементы первой группы (Fe, Co, Cr) повышают устойчивость В2-фазы и способствуют развитию двухстадийного $B2 \leftrightarrow R \leftrightarrow B19'$ МП. Поскольку M_H понижается значительно более интенсивно, чем T_R , то вклад $B2 \leftrightarrow R$ в величину ϵ_B и ϵ_H возрастает с повышением степени легирования. Это позволяет увеличить ϵ_B при необратимом ЭПФ до 11-12%, а при обратимом до 3-4%. При ВФ в условиях жесткого противодействия развиваются реактивные напряжения до 500 МПа.

Легирующие элементы второй группы характеризуются тем, что слабо влияют на стабильность В2-фазы при небольших концентрациях ($x < 10\%$), но интенсивно понижают ее стабильность при больших

концентрациях, вызывая тем самым увеличение МН (см. табл. 2.1). Для сплавов с медью при $x > 28$ ат.% В2-фаза диффузионно распадается на ряд фаз. Соответственно в первой области концентраций легирование не способствует улучшению характеристик ЭПФ и СУ. Наиболее эффективно легирование в интервале концентраций 7-12 ат.%, когда наблюдается наибольшая обратимая деформация и минимальные напряжения, вызывающие накопление этой деформации (рисунок 4.6). Это обусловлено, с одной стороны, непрерывным развитием двухстадийного $B2 \leftrightarrow B19 \leftrightarrow B19'$ МП, при котором суммарная деформация решетки может достигать 14-16%, а, с другой стороны, возможность полностью реализовать ее из-за наличия микроскопически инвариантной габитусной плоскости. Низкие значения модулей упругости и высокая подвижность межфазных границ при отсутствии необходимости аккомодации за счет деформации с инвариантной решеткой обеспечивают этим сплавам высокие характеристики всех видов ЭПФ и СУ. Сплавы, легированные Au, Pd и Pt свыше 10-15 ат.% не имеют необходимых кристаллографических и структурных особенностей для такого высокого уровня характеристик ВФ (рис. 4.6) и из-за своей высокой стоимости вряд ли найдут широкое применение. Однако возможность реализации высокотемпературных ЭПФ (100-800°C) открывает некоторые перспективы использования этих сплавов в специфических условиях.

Наиболее перспективным из этой группы сплавов являются сплавы с медью на основе композиции $Ti_{50}Ni_{40}Cu_{10}$. Сплав имеет высокие характеристики ВФ не только при всех видах ЭПФ, но и СУ. Например, он проявляет полную СУ ($\epsilon_H = \epsilon_B \approx 6\%$ при растяжении) при $\sigma_H^H = 600$ МПа и гистерезис всего в 100 МПа. Его структура чувствительна к термической обработке, что позволяет управлять характеристиками ВФ в довольно широких пределах. Характеристические температуры МП могут быть понижены по сравнению с базовым составом путем легирования Ni взамен Ti при некотором ухудшении характеристик ВФ.

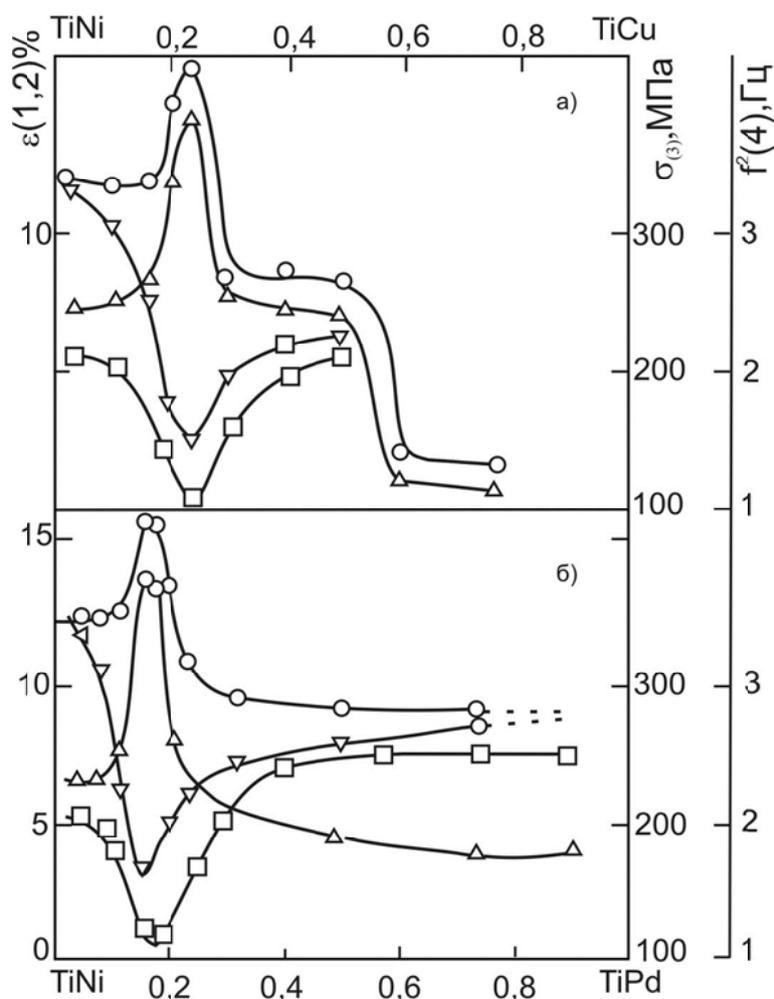


Рисунок 4.6. Величины обратимой деформации, которые накапливаются в процессе охлаждения при прямом МП соответственно под напряжением 100 МПа (1) и (2) – напряжением согласно кривой (3), квадрат частоты свободных колебаний в момент МП (4) в сплавах TiNi-TiCu (а) и TiNi-TiPd (б) [8, стр. 217]

4.2. Особенности технологии производства слитков и деформированных полуфабрикатов сплавов на основе никелида титана

По своим химическим свойствам никелид титана близок к титановым сплавам, так как его взаимодействие с другими веществами, в частности его коррозионные свойства, определяет диоксид титана, формирующийся на поверхности металла. В частности, поэтому никелид титана чаще всего относят к титановым сплавам, несмотря на то, что по массе в нем больше Ni (55 масс.%). Основные особенности технологии никелида титана (плавка, обработка давлением) подобны титановым сплавам, поэтому освоение

производства никелида титана, как правило, происходит на тех предприятиях, которые производят титановые сплавы. При температурах до 550°C, когда диоксид титана имеет структуру анатаза, титановые сплавы обладают очень высокой коррозионной стойкостью в большинстве агрессивных сред. При более высоких температурах анатаз переходит в рутил, что резко уменьшает защитные свойства диоксида титана. Поэтому если проводится обработка изделий из никелида титана при температурах выше 550°C их поверхность необходимо защищать от окисления инертными газами (аргоном) или создавать вакуум. Однако в технологии никелида титана есть и ряд особенностей, которые усложняют процесс получения полуфабрикатов и изделий.

В первую очередь это относится к выплавке слитков необходимого состава. Так как никелид титана можно считать самым сильно легированным сплавом, то для получения слитка с точным химическим составом необходимо обеспечить хорошее перемешивание всей ванны жидкого металла. Часто применяют комбинированный метод, состоящий в вакуумной гарнисажной плавке и последующем вакуумном электро-дуговом переплаве. Однако этот способ не позволяет получить достаточно однородный слиток требуемого химического состава. В последние годы стали применять вакуумный индукционный переплав в установке с холодным тиглем. В последнем случае обеспечивается интенсивное перемешивание расплава в магнитном поле индуктора и минимальное его взаимодействие с окружающей средой. Но, несмотря на это, обеспечить прецизионность состава с точностью до 0,1 % компонентов не удастся. В тоже время от содержания титана и никеля сильно зависят температуры мартенситного превращения материала, а следовательно и температура восстановления его формы. На рисунке 4.7 приведено влияние содержания никеля в сплаве на основе никелида титана на температуры восстановления.

Видно, что в узкой области составов в пределах 1-1,5% никеля температуры восстановления могут меняться от +110 до - 70°C. В тоже время для большинства устройств, использующих ЭПФ точность этих температур должна быть не хуже ± 5 и даже $\pm 1^\circ\text{C}$. Обеспечить необходимую для этого точность состава сплава по всему объему слитка металлургическими методами практически невозможно. Поэтому необходимо управлять структурой материала при последующей обработке полуфабриката так, чтобы обеспечить необходимые температуры восстановления формы.

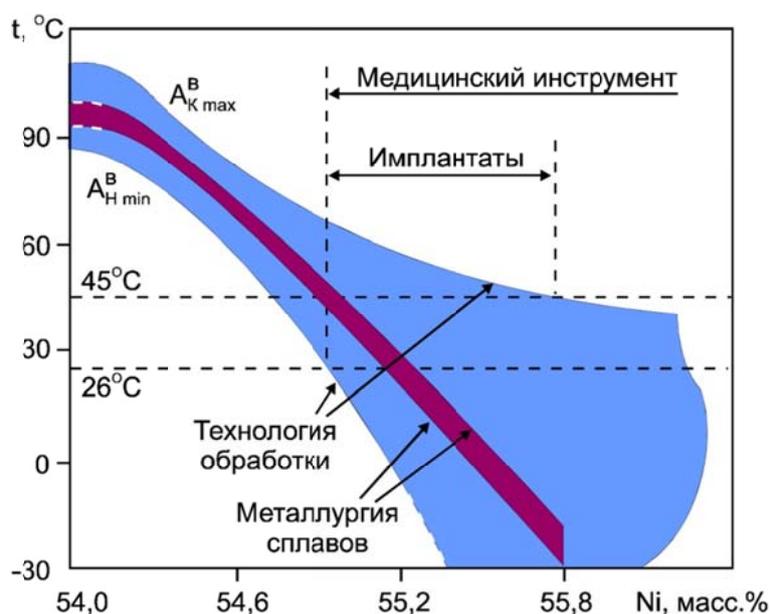


Рисунок 4.7. Зависимость температур восстановления формы от содержания никеля в сплавах на основе никелида титана.

Возможны два основных подхода [21] к производству слитков и полуфабрикатов из никелида титана.

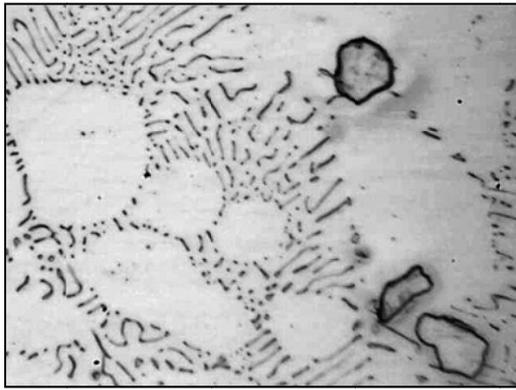
1) Применять комбинированный метод (гарнисажная плавка с последующим вакуумнодуговым переплавом) для плавки больших по объему слитков и, после получения из них основных полуфабрикатов, подвергать их селективному отбору по температурам восстановления

формы с последующей поставкой материала с требуемыми характеристиками заказчику.

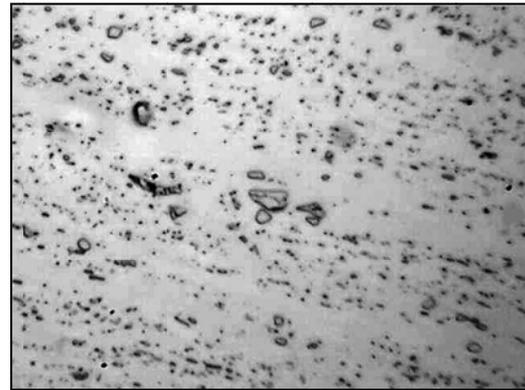
2) Проводить выплавку вакуумно-индукционным методом небольших слитков с достаточно точным химическим составом с возможностью последующего повторного переплава с корректировкой химического состава для обеспечения требуемых характеристик материала.

Первый подход более эффективен при большом объеме потребления материала с различными характеристиками. Второй подход эффективен в том случае, когда потребителю требуется небольшой объем материала с регламентированными характеристиками.

Особенности переработки слитка никелида титана в полуфабрикат связаны с достаточно узкой температурной областью его деформации. При температурах выше 1000°C возможно расплавление эвтектических и перетектических кристаллов, присутствующих в слитках. При температурах ниже 950° пластичность сплава не всегда достаточна для значительной деформации и проработки структуры. В процессе горячей деформации слитка сплава на основе никелида титана необходимо решать две основные задачи: получение требуемой геометрии полуфабриката и формирование необходимой структуры. Последняя задача актуальна вследствие низких механических свойств литой структуры. Это связано как с грубо дендритным строением В2-фазы, так и образованием большой объемной доли интерметаллида Ti_2Ni (рисунок 4.8). Этот богатый титаном интерметаллид не должен образовываться при концентрациях титана и никеля в пределах паспортного состава сплавов ТН1 и нитинола. По-видимому, его образование провоцируется имеющимися в сплаве кислородом в виде формирования соединения $\text{Ti}_4\text{Ni}_2\text{O}$, по своей кристаллической структуре близкому к интерметаллиду Ti_2Ni .



× 250
а



× 250
б

Рисунок 4.8. Микроструктура слитка, полученного комбинированным методом (а) и деформированного полуфабриката (б) сплава на основе никелида титана.

Поэтому в сплавах с повышенным содержанием примесного кислорода содержится достаточно много (до 20 %) богатого никелем интерметаллида. Его присутствие в сплаве не только снижает пластичность материала, но и изменяет состав сосуществующей с ним В2-фазы, связывая собой часть титана. Вследствие этого меняются температуры мартенситного превращения В2-фазы, что затрудняет обеспечение требуемых термомеханических свойств материала, таблица 4.2.

Примесный кислород вносится в сплав с шихтовым материалом, а также окислением расплава в процессе плавки. Используемый для плавки сплавов на основе никелида титана электролитический никель содержит очень мало кислорода и значительно не влияет на его конечное содержание в материале. В качестве шихты титана может быть использован иодный, губчатый титан или лом сплава ВТ1-0. В этом ряду материалов количество содержащегося кислорода существенно увеличивается и влияет на его содержание в слитке.

Таблица 4.2

Влияние качества шихты и метода получения слитка на химический состав, объемную долю интерметаллида Ti_2Ni и температурные характеристики восстановления формы.

Номер плавки	Метод плавки	Состав				Объемная доля Ti_2Ni , %	Температуры восстановления формы после закалки, °С		Шихта
		Ni		O	C		A_H^B	A_K^B	
		ат. %	масс. %	масс. %					
1	ВДПНЭ	50,0	55,1	0,07	0,007	4	98	118	иодидный титан
2		50,4	55,5	0,06	0,007	5	66	78	
3		50,7	55,8	0,07	0,006	6	46	50	
4		51,0	56,1	0,04	0,008	6	8	12	
5		52,0	57,0	0,03	0,007	4	-37	-20	
6		50,4	55,5	0,10	0,011	13	10	17	губчатый титан
7		51,0	56,0	0,09	0,012	12	-21	-13	титан
8		50,6	55,7	0,35	0,018	18	-52	-31	лом
9	ГРЭ+ВДП	48,4	53,5	0,16	0,015	15-18	105	116	губчатый титан
10		49,2	54,3	0,14	0,010	11-13	93	114	
11		49,6	54,7	0,16	0,023	14-16	0	10	
12		50,6	55,7	0,17	0,018	11-16	-45	-30	
13	ВИП	50,6	55,7	0,02	0,012	9-13	-37	-25	
14	(США)	50,7	55,8	0,01	0,012	4-8	7	15	
15	ВИП	49,4	54,5	0,18	0,015	12	32	40	куски BT1-0
16	(холодный тигель)	49,1	54,2	0,02	0,009	7	75	80	губчатый титан
17		51,0	56,0	0,03	0,008	8	-10	-6	титан

Методы плавки так же влияют на количество примесей, так как во время пребывания сплава в расплавленном состоянии он активно взаимодействует с окружающей атмосферой и материалом тигля. Наибольшее насыщение кислородом происходит при гарнисажной плавке, а наименьшее при вакуумно дуговом переплаве с расходуемым электродом и вакуумно индукционной плавке. В последнем случае необходимо минимизировать взаимодействия расплава с материалом тигля. Это возможно применением разрезного охлаждаемого медного тигля или тигля из специальной керамики, не растворяемой в жидком металле. Во всех рассмотренных случаях, чем больше содержится в сплаве кислорода, тем выше объемная доля интерметаллида Ti_2Ni (Ti_4Ni_2O) и температуры восстановления формы. Поэтому при одинаковом содержании основных компонентов в сплаве его температуры восстановления формы значительно изменяются от качества шихты и метода плавки (см. таблицу 4.2).

При горячей деформации слитка необходимо обеспечить требуемую геометрию полуфабрикатов и преобразовать исходную литую структуру, раздробить ветви дендритов В2-фазы (получить равноосные достаточно мелкие зерна) и частицы интерметаллида Ti_2Ni . Последние желательно равномерно распределить по объему матрицы, не давая им сосредоточиться на границе В2-зерен. Эти частицы обладают значительно более высокой твердостью по сравнению с пластичной В2-матрицей и могут существенно охрупчивать материал.

Решение одновременно двух зачастую противоположных задач требует оптимизации режимов деформации. Так для обеспечения геометрии полуфабриката необходимо повышать температуру деформации, а для преобразования структуры ее желательно снизить. Поэтому, как правило, обработку деформацией слитков сплавов на основе никелида титана ведут в несколько этапов. На первом при максимально высоких температурах (980-

1000°C) надо провести осадку или прессование слитка на 30÷40%, чтобы разбить грубую литую структуру и придать заготовке форму, удобную для последующего получения требуемого полуфабриката. На последующих стадиях прокатки прутков или листов температуру деформации постепенно снижают с 960-980°C до 700-800°C. Это делается, чтобы в процессе динамической рекристаллизации измельчить В2-зерно и обеспечить равномерное распределение в объеме матрицы частиц Ti_2Ni (см. рис. 4.8).

Волочение проволоки [22] или прокатку тонких листов желательно проводить при температурах 550-600°C.

В некоторых случаях, когда требуется провести наклеп В2-фазы, например, для обеспечения высоких характеристик сверхупругости, деформацию (не менее 20%) полуфабриката заканчивают при нормальной температуре.

Из полуфабрикатов сплавов на основе никелида титана (лист, пруток, проволока, труба) механической, электроэрозионной, лазерной резкой изготавливают заготовки изделий. Следует отметить, что из-за плохой обрабатываемости резанием предпочтительными являются два последних вида обработки. Окончательную форму изделия, как правило, задают деформацией. Она может быть «активной» - когда заготовку деформируют при температурах 500-600°C, или «пассивной» - если деформация осуществляется при нормальной или даже отрицательных температурах (за счет передвойникования при деформации на 10-12% материала в мартенситном состоянии), после чего изделие заневоливают и отжигают при температурах 450-550°C. Заданная таким образом форма изделий будет «исходной», к которой оно должно возвращаться при реализации ЭПФ или СУ.

4.3 Влияние термической обработки на термомеханические свойства сплавов на основе никелида титана

После придания формы изделие подвергается окончательной термообработке, цель которой сформировать требуемую структуру и комплекс термомеханических свойств (характеристик восстановления формы). При отжиге деформированного материала в нем можно сформировать полигонизованную или рекристаллизованную структуры В2-фазы. Субструктура сплавов будет влиять на развитие скольжения в материале – чем выше дефектность кристаллической структуры В2-фазы, тем выше напряжения, при которых должно развиваться скольжение, а соответственно, больше реактивные напряжения восстановления формы. При минимальных искажениях кристаллической решетки прямое и обратное мартенситное превращение протекает при низких напряжениях и более однородно по всему объему материала, что обеспечивает наименьший температурный интервал восстановления формы. В процессе термообработки сплавов на основе никелида титана, содержащих свыше 54,5% Ni в интервале температур 400-600°C в них протекают процессы выделения или растворения частиц богатых никелем интерметаллидов (Ti_3Ni_4 , Ti_2Ni_3). Это, с одной стороны, приводит к дисперсионному упрочнению или разупрочнению В2-фазы, а с другой стороны изменяется ее химический состав в соответствии с линией переменной растворимости никеля в В2-фазе в соответствии с диаграммой состояния (см. рис. 4.1). Поэтому образование богатых никелем интерметаллидов вызывает обеднение В2 никелем и повышение температур мартенситного превращения.

Растворение этих частиц наоборот – обогащает матрицу сплава никелем и понижает температуры превращения и восстановления формы. Максимальная объемная доля богатых никелем интерметаллидов образуется в процессе старения при температурах 450-500°C и обеспечивает наиболее высокие температуры восстановления формы (рисунок 4.9).

Оптимизация температурно-временных условий отжига изделий позволяет регулировать температуры восстановления формы в достаточно широких пределах.

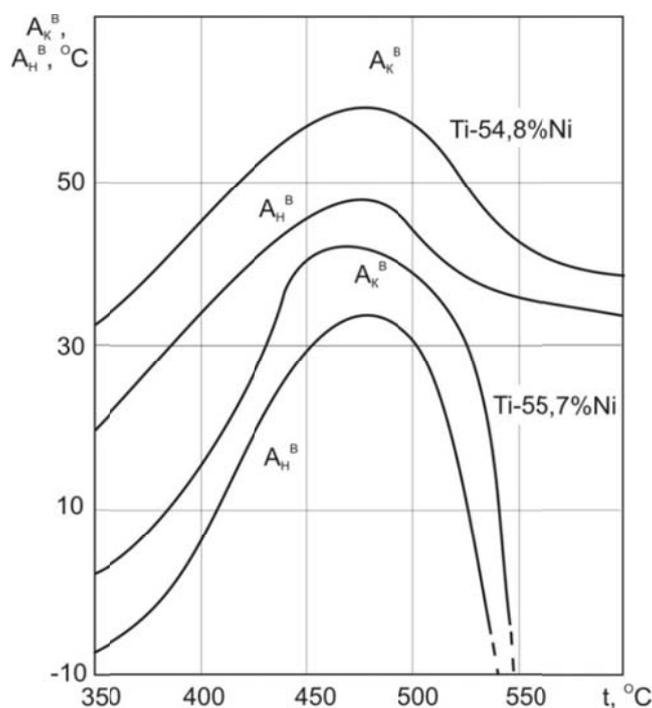


Рисунок 4.9. Влияние температуры старения на температуры восстановления формы ($A_{н}^B$, $A_{к}^B$) сплавов на основе никелида титана.

По восприимчивости к термической и термомеханической обработкам все сплавы на основе TiNi можно разделить на две группы. Первая группа охватывает составы менее 50,5 ат.% Ni, в которых не происходит диффузионного распада В2-фазы (49,5-50,5 ат.% Ni). Во вторую группу входят сплавы, содержащие более 50,5 ат.% Ni, в которых В2-фаза может претерпевать многостадийный диффузионный распад с выделением в конечном итоге частиц $TiNi_3$.

Фазовый состав сплавов первой группы не чувствителен к термической обработке. Поэтому единственным способом управления характеристиками ВФ для этих сплавов является изменение структурного состояния В2-фазы путем термомеханической или термоциклической обработок. Сочетание пластической деформации с термической обработкой позволяет получить необходимую для проявления различных видов памяти дислокационную структуру.

При высокой плотности дислокаций после холодной пластической деформации сильно расширяется интервал МП и понижаются величины ϵ_H и ϵ_B . При степени сжатия более 25-35% ЭПФ вообще полностью подавляется.

Температура начала рекристаллизации составляет около 600°C, а в интервале 200-550°C развивается полигонизация (см. рис. 2.2), при которой формируется субструктура. Последняя может быть также сформирована в результате фазового наклепа при термоциклировании в интервале M_K-A_K .

Изменение дислокационной структуры способствует переходу от одностадийного $B2 \leftrightarrow B19'$ МП при рекристаллизованной структуре к двухстадийному $B2 \leftrightarrow R \leftrightarrow B19'$. Для некоторых сплавов двухстадийное МП может быть реализовано и при нагреве, если структура B2-фазы была сформирована в нижней части температурной области полигонизации. Такой же эффект может быть достигнут при циклировании, которое вызывает уменьшение M_H , в то время как T_R с ростом числа циклов не изменяется. Эффективность термоциклирования может быть сведена к нулю, если B2-фаза уже имела развитую субструктуру.

Хотя детали тонкой структуры B2-фазы еще недостаточно полно изучены, уже сейчас можно сделать заключение, что ее изменение сочетанием холодной пластической деформации и температуры полигонизационного отжига позволяет управлять термомеханическими характеристиками. В частности, накопление и возврат деформации при ВФ в свободном состоянии происходит легко и наиболее полно при структуре B2-фазы, полученной в верхней части температурного интервала полигонизации (500-600°C). При этом важной особенностью является возможность сохранить благоприятную текстуру деформации B2-фазы, что необходимо для получения наибольших значений ϵ_H и ϵ_B .

При ВФ с внешним противодействием существенную роль играет пластическая релаксация, которая минимальна при высоком пределе текучести B2-фазы. Поэтому, при необходимости генерирования высоких реактивных напряжений наиболее благоприятная структура, сформировавшаяся в нижней части температурного интервала полигонизации (300-400°C). Такая же обработка позволяет стабилизировать

характеристики эффекта СУ, по сравнению с рекристаллизованным состоянием при циклическом нагружении.

Для обеспечения наибольшей работоспособности при ВФ с внешним противодействием наиболее благоприятной является структура, полученная в средней температурной области полигонизации (400-500°C), хотя в отдельных случаях хорошие характеристики обеспечивает и структура верхней области полигонизации. Сочетание высокого предела текучести и большой величины ϵ_H в результате двухстадийности МП особенно благоприятно сказывается на работоспособности при обратимом ЭПФ, реализуемом при циклировании под постоянной нагрузкой. При этом увеличивается не только величина ϵ_B и a_B , но и количество циклов до полной потери способности ВФ.

Фазовый состав второй группы сплавов с содержанием Ni более 50,5 ат.% чувствителен к термической обработке из-за существенной температурной зависимости границы фазовых областей TiNi/(TiNi + TiNi₃). Например, охлаждение с печи с температур области гомогенности В2-фазы приводит к диффузионному распаду. Во многом именно это породило противоречия между результатами различных исследований по последовательности МП в сплавах системы Ti-Ni.

Наличие и интенсивность распада при изотермическом отжиге ($t_0 > 600^\circ\text{C}$) или старении ($250 < t_c < 600^\circ\text{C}$) зависят от содержания Ni. Первые признаки распада при старении наблюдаются уже при содержании никеля 50,5 ат.%. В сплаве Ti-51Ni распад при старении интенсифицируется. На начальных стадиях образуются концентрационные неоднородности или модулированные структуры с последующим выделением частиц состава Ti_xNi_y.

При содержании 52 ат.% Ni распад В2-фазы при старении начинается с выделения частиц Ti₁₁Ni₁₄, которые с увеличением времени выдержки или температуры обедняются до состава Ti₂Ni₃. При $t_0 > 600^\circ\text{C}$ выделения могут сразу иметь состав Ti₂Ni₃ или даже TiNi₃. Диаграмма изотермического распада В2-фазы в сплаве Ti-52 ат.% Ni по данным работы [23] приведена на рисунке 4.10.

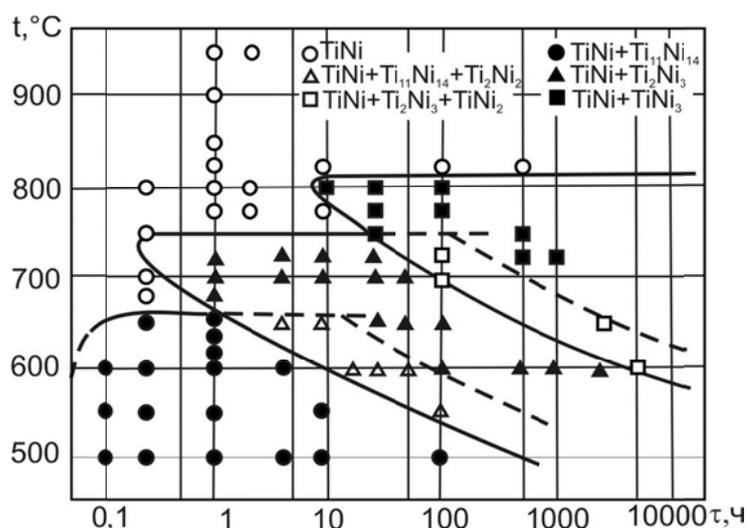


Рисунок 4.10. Диаграмма изотермических превращений в сплаве Ti-52 ат.%Ni [18, стр. 520]

Изменение характеристических температур и последовательности МП при увеличении длительности старения носит довольно сложный характер и не отличается единообразием. Однако общая тенденция такова, что старение вызывает рост T_R и M_H , расширяя температурный интервал существования как однофазной R, так и двухфазной R+V19'-областей. Влияние фазового состава и структуры, сформировавшихся на разных стадиях старения, на весь комплекс ЭПФ и СУ в настоящее время не установлено. Однако известно, что небольшое количество упрочняющей фазы благоприятно влияет на характеристики работоспособности при ВФ в условиях внешнего противодействия (таблица 4.3), стабильность характеристик СУ при циклическом нагружении и обеспечивает проявление обратимого ЭПФ, который после старения под нагрузкой трансформируется в полный круговой ЭПФ.

В сплавах рассматриваемой группы из-за термической нестабильности В2-фазы возможно получение в основном рекристаллизованной структуры, т.к. процессы полигонизации проходят одновременно с распадом, что затрудняет формирование субструктуры. Однако именно такая структура обеспечивает наилучшие свойства при малоцикловой усталости, в то время как для получения высокого предела выносливости лучше иметь однофазную рекристаллизованную структуру.

Характеристики восстановления формы при внешнем противодействии листов из сплавов на основе никелида титана с различным фазовым составом после деформации изгибом на $\epsilon=6\%$

Сплав ат.%Ni	Режим термической обработки	Фазовый состав при деформации (20°C)	$\sigma_{\text{раб}}^H$, МПа	σ_p , МПа	Свойства при $\sigma^H = \sigma_{\text{раб}}^H$			
					ОСВФ, %	СВФ за счет ЭПФ, %	a_B ОСВФ, $\frac{\text{МДж}}{\text{м}^3}$	a_B ЭПФ, $\frac{\text{МДж}}{\text{м}^3}$
Ti-50Ni	Закалка	B19'50	125	275	59	49	1,48	1,22
Ti-51Ni	Закалка	B251	175	300	83	83	2,9	2,9
Ti-51Ni	Старение 450°C, 15 час.	B19'50-51+ +Ti _x Ni _y	275	400	70	52	3,85	2,86
Ti-51Ni	Старение 450°C, 30 час.	B19'50+ +TiNi ₃	250	375	59	43	2,95	2,15
Ti-51Ni	Старение 250°C, 15 час.+ 450°C, 10 час.	B19'50+ +TiNi ₃	320	425	60	55	4,0	3,4

Примечание: предварительная термическая обработка - закалка с 800°C; ОСВФ - общая степень восстановления формы, включая упругую составляющую; $\sigma_{\text{раб}}^H$ - максимальные рабочие нагрузочные напряжения; σ_p - реактивные напряжения; a_B - удельная работа, совершаемая при ВФ с учетом упругого возврата (a_B ОСВФ) и только за счет ЭПФ (a_B ЭПФ).

4.4. Особенности структуры и свойств сплавов на основе меди

Базовыми системами для создания сплавов с ЭПФ являются двойные системы Cu-Al, Cu-Sn, Cu-Zn. Однако из-за невысокой термической стабильности (системы Cu-Al и Cu-Sn) или очень низкой температуры реализации МП (система Cu-Zn) большинство сплавов на основе меди представляют собой трехкомпонентные или более сложные композиции (см. табл. 2.1). Сплавы этой группы проявляют все виды ЭПФ и СУ, однако уровень характеристик и их стабильность определяются химическим составом и структурой. Из большого количества сплавов на основе меди практический интерес представляют сплавы Cu-Al-Ni и Cu-Zn-Al, а также более сложнолегированные сплавы на их основе.

Область составов сплавов системы Cu-Al-Ni, проявляющих ЭПФ, располагается, в основном, вблизи эвтектоидного состава. Добавки 3÷4,5 масс.% Ni снижают диффузионную подвижность атомов Cu и Al, предотвращая тем самым эвтектоидный распад высокотемпературной β -фазы при закалке, в процессе которой при температурах выше M_H происходит упорядочение ($t_y \approx 500^\circ\text{C}$). Упорядоченная β_1 -фаза (DO_3) при дальнейшем охлаждении претерпевает МП с образованием γ'_1 (2H) мартенсита. С увеличением содержания Al характеристические температуры МП интенсивно понижаются [17] (рисунок 4.11). Влияние Ni менее существенно, хотя тенденция к их снижению наблюдается.

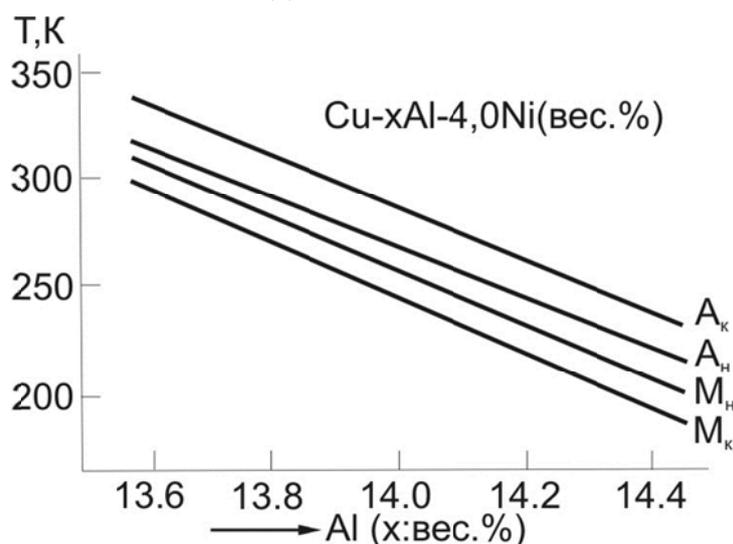


Рисунок 4.11. Влияние содержания Al на характеристические температуры МП в сплавах системы Ti-xAl-4Ni (масс.%) (закалка с 1000°C в ледяной воде, после получения β -твердого раствора) [8, стр. 223]

Переменная растворимость легирующих элементов в β -фазе, эвтектоидное превращение и существенная зависимость характеристических температур МП от степени легирования β -фазы позволяют, с одной стороны, изменять температурный интервал реализации ЭПФ с помощью термической обработки, а с другой - требуют жесткого контроля ее режимов, подбор которых необходимо осуществлять для каждого конкретного состава. Общая тенденция для рассматриваемых составов такова, что понижение температуры нагрева под закалку или скорости охлаждения при закалке, увеличение температуры или длительности старения приводят к повышению M_H и A_H за счет выделения промежуточных и равновесных фаз. Однако следует контролировать степень распада при старении, поскольку на поздних стадиях может произойти ухудшение характеристик ВФ или даже полная потеря способности проявлять ЭПФ. Собственно говоря, по этой причине максимальная рабочая температура сплавов Cu-Al-Ni ограничена 100°C.

Мартенсит γ'_1 является не единственным атермическим мартенситом. В сплавах с повышенным содержанием Al в зависимости от режимов предшествующей термической обработки может образовываться атермический β'_1 (18R) мартенсит или смесь γ'_1 и β'_1 - фаз. Мартенсит β'_1 образуется также в процессе нагружения при $T_D > A_K$, обеспечивая для монокристаллов Cu-Al-Ni проявление СУ, при которой практически не наблюдается гистерезис.

Максимальная величина ϵ_H при полном ВФ как при необратимом ЭПФ, так и при СУ достигается на монокристаллах и составляет 5% для γ'_1 и 7% для β'_1 мартенсита. При переходе к поликристаллам величина ϵ_H уменьшается в 2-3 раза. Одновременно в 2 раза (с 600 до 300 МПа) уменьшаются напряжения, при которых происходит разрушение образцов. Поэтому и величина реактивных напряжений для сплавов Cu-Al-Ni не превышает 200 МПа.

Для поликристаллических сплавов системы Cu-Al-Ni проблема низкой трещиностойкости как при термической обработке, так и при циклическом деформировании является основной в плане практического использования этих сплавов. Зарождение трещин и разрушение происходит по границам зерен. Попытки избежать межзеренного разрушения уменьшением размера зерна путем микролегирования и оптимизацией технологии получения и обработки сплавов хотя и позволили несколько улучшить свойства, но не настолько, чтобы открыть им широкую перспективу применения. В этом отношении

значительно больший интерес представляют монокристаллы сплавов Cu-Al-Ni, а также сплавы системы Cu-Zn-Al.

Состав сплавов системы Cu-Zn-Al, в которых проявляется ЭПФ, охватывает довольно широкую область концентрации компонентов (табл. 2.1). Высокотемпературная β -фаза с неупорядоченной ОЦК решеткой при закалке переходит в упорядоченную B2-фазу, которая является основной в этой системе. Однако при увеличении содержания Al может происходить переход $B2 \leftrightarrow DO_3$. Этим обусловлено, что в сплавах системы Cu-Zn-Al может образовываться как 9R (M9R), так и 18R (M18R) мартенсит.

Характеристические температуры МП сплавов системы Cu-Zn-Al существенно зависят от соотношения компонентов в сплаве и могут меняться от -180 до 100°C. Заданные температуры обычно получают путем оптимизации химического состава сплава. Термическая обработка также оказывает влияние на температурный интервал проявления ЭПФ, особенно это касается старения, которое протекает многостадийно и сопровождается выделением промежуточных фаз, а для некоторых составов и $B2 \leftrightarrow DO_3$ переходом или разупрочнением. Характеристические температуры МП сложным образом изменяются при увеличении температуры и времени старения, хотя в конечном итоге имеет место тенденция к их снижению.

Поликристаллы Cu-Zn-Al более склонны к пластической деформации путем скольжения при нагружении и термоциклировании, чем Cu-Al-Ni. Поэтому циклирование в интервале $M_K - A_K$ приводит к появлению большого числа дислокаций и стабилизации мартенсита. При циклическом нагружении даже при температурах выше A_K сверхупругость полностью не реализуется из-за легкости дислокационного скольжения. Однако по этой же причине разрушение поликристаллов Cu-Zn-Al при многократном циклировании происходит в основном по телу зерна, чем сплавов Cu-Al-Ni.

Характеристики ЭПФ сплавов Cu-Zn-Al в значительно большей степени определяются химическим составом сплава, чем структурой. Даже в литом состоянии на сплавах, содержащих 14÷22 Zn и 4,8÷7,2 Al (масс. %), можно получить полное ВФ в свободном состоянии при $\epsilon_H \approx 6\%$, а величина σ_r может достигать 350 МПа. Применение микролегирования и термомеханической обработки, обеспечивающих измельчение зерна, приводят к увеличению ϵ_B при одностороннем ЭПФ и σ_U приблизительно на 1% по сравнению с крупнозернистыми образцами.

Сплавы Cu-Zn-Al проявляют обратимый ЭПФ. Наиболее полно и стабильно он проявляется при циклировании в нагруженном состоянии в интервале M_K-A_K . Однако низкая термическая стабильность сплавов ограничивает величину нагрузки, т.к. при температурах выше 100°C начинается диффузионный распад и сплавы теряют способность проявлять ЭПФ.

Вопросы для самоконтроля к Главе 4

1. Как влияет концентрация никеля на температуры МП в сплавах на основе никелида титана?
2. Как влияет легирование третьим компонентом на температуры МП в сплавах на основе никелида титана?
3. Каким образом можно повлиять на температуры МП и свойства ЭПФ сплавов на основе никелида титана?
4. Какими методами получают слитки сплавов на основе никелида титана?
5. Какова температура плавления никелида титана?
6. Какова область гомогенности В2-фазы?
7. Какие фазы можно обнаружить в сплавах на основе никелида титана?
8. При каких температурах осуществляют горячую обработку давлением полуфабрикатов из сплавов на основе никелида титана?
8. При каких температурах осуществляют теплую обработку давлением полуфабрикатов из сплавов на основе никелида титана?
9. Назовите виды термической обработки сплавов на основе никелида титана.
10. Как влияет термическая обработка на свойства ЭПФ?
11. Какие сплавы с медью относятся к МПФ?
12. Сравните свойства МПФ никелида титана и сплавов на основе меди?

Глава 5. Особенности проявления эффекта памяти формы в сплавах с неупорядоченной структурой

5.1. Сплавы на основе титана

В титане и сплавах на его основе высокотемпературная β -фаза с неупорядоченной ОЦК структурой может претерпевать при закалке три МП: $\beta \rightarrow \alpha'$ (ГП), $\beta \rightarrow \omega$ (гексагональная) и $\beta \rightarrow \alpha''$ (орторомбическая), из которых только последнее удовлетворяет почти всем требованиям (кроме упорядочения) для проявления ЭПФ и СУ (см. табл. 2.2). Несмотря на отсутствие упорядочения, внутреннее двойниковое строение мартенсита, по-видимому, обеспечивает почти полную кристаллографическую обратимость $\alpha'' \rightarrow \beta$ МП при нагреве, но из-за низкой термической стабильности мартенсита и β -фазы обратное МП может быть реализовано только при высоких скоростях нагрева (рисунок 5.1). Поэтому большинство сплавов на основе титана, в которых обнаружены ЭПФ и СУ, содержат довольно большое суммарное количество β -стабилизаторов (V, Mo, Fe, Cr), что уменьшает критическую скорость нагрева. Это позволяет обеспечить протекание МП при отрицательных или не очень высоких, по сравнению с комнатной, температурах.

Необходимый фазовый состав и химический состав фаз обычно достигается подбором температуры нагрева под закалку или химического состава сплава. Оптимальный с точки зрения проявления ЭПФ химический состав сплавов должен содержать от 5 до 10 %Al, а количество изоморфных (V, Mo) и эвтектоидообразующих (Cr, Fe) β -стабилизаторов должно соответствовать коэффициенту β -стабилизации, равному единицы.

Из-за низкой термической стабильности фаз и широкого температурного интервала МП накопление деформации обычно проводят в условиях изотермического нагружения.

Наиболее эффективным механизмом накопления деформации является ориентированный рост мартенсита в β -фазе при температурах, близких к M_N , хотя возможен и механизм переориентации атермического мартенсита. Вследствие неупорядоченной структуры β -фазы накопление деформации происходит в условиях все возрастающего напряжения ($\sigma_N^H - \sigma_K^H = 200\text{--}400$ МПа, где σ_N^H и σ_K^H – начальные и конечные значения напряжений при наведении деформаций), что не позволяет достичь значений

максимально возможной кристаллографически обратимой деформации ($\varepsilon_{\text{ОБ}}^{\text{К}}$) без заметного дислокационного скольжения в отдельных микрообъемах β -фазы или мартенсита. Кроме того, неупорядоченная структура практически полностью исключает такой механизм накопления деформации как раздвойникование и передвойникование. Этим обусловлен тот факт, что величина $\varepsilon_{\text{В}}$ при реализации ЭПФ обычно на 1 % ниже, чем $\varepsilon_{\text{Н}}$, которая в свою очередь на 1-2% меньше максимальных значений кристаллографически обратимой деформации (рис. 5.1).

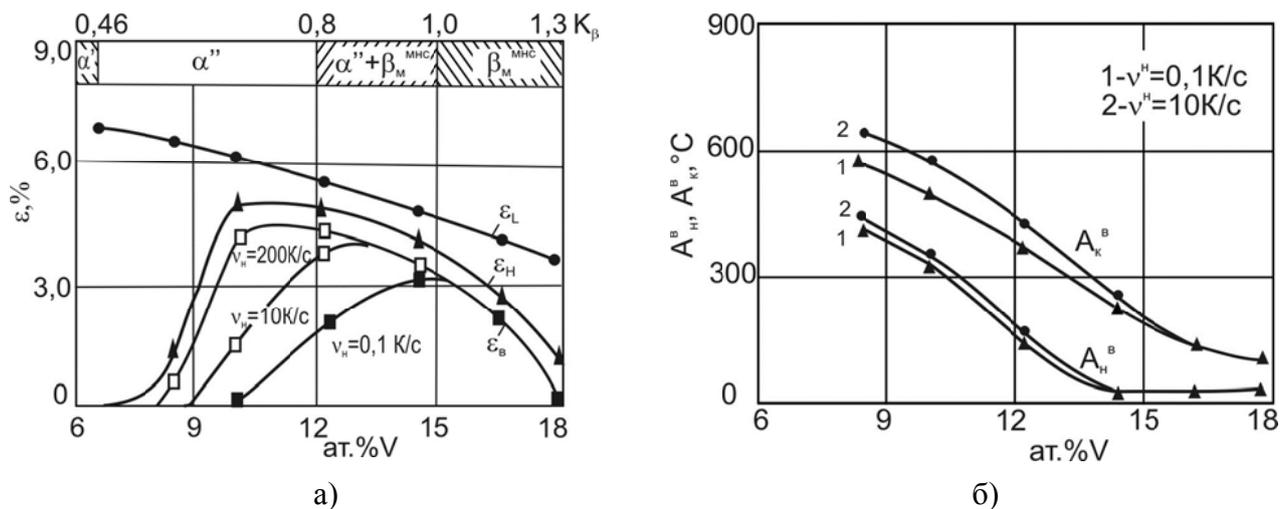


Рисунок 5.1. Изменение величины накопленной ($\varepsilon_{\text{Н}}$) и восстановленной ($\varepsilon_{\text{В}}$) за счет реализации ЭПФ деформации при нагреве с различной скоростью ($v^{\text{Н}}$) закаленных сплавов системы Ti-5Al-1V (а) и температур начала ($A_{\text{Н}}^{\text{В}}$) и конца ($A_{\text{К}}^{\text{В}}$) ВФ (б) (деформация - растяжение, $T_{\text{д}}=20^\circ\text{C}$, $\varepsilon_{\text{Л}}$ - усредненные значения максимальной кристаллографически обратимой деформации) [8, стр. 220]

Для сплавов с широким интервалом МП ($100-150^\circ\text{C}$), каковыми являются сплавы на основе титана, существенно ограничены возможности изменения температуры нагружения для накопления деформации. Чаще всего нагружение проводят при комнатной температуре, добиваясь необходимых условий подбором химического состава β -фазы, например, закалкой с оптимальной температуры. Но даже при обеспечении оптимальных термодинамических условий полностью реализовать СУ в титановых сплавах не удастся, хотя ее доля в $\varepsilon_{\text{В}}$ в отдельных случаях может быть достаточно велика. Основная часть накопленной деформации устраняется при нагреве за счет реализации ЭПФ.

Как свидетельствуют данные, приведенные на рисунке 5.1, наибольшая СВФ наблюдается, когда ЭПФ реализуется за счет мартенсита напряжения. Такие же результаты были получены на закаленном из β -области зарубежном

промышленном сплаве Ti-10V-2Fe-3Al. Для промышленных конструкционных сплавов VT16 и VT23 СВФ при $\epsilon_H=4\%$ не превышает 80% из-за наличия в структуре 15% α -фазы. Ее присутствие в таких количествах ухудшает характеристики ВФ в свободном состоянии, но значительно увеличивает реактивные напряжения.

ЭПФ может проявляться и в титановых сплавах со структурой атермического мартенсита. Однако здесь возникают две проблемы. Во-первых, необходимо, чтобы мартенсит имел только двойниковое строение, что достигается снижением M_K почти до комнатной температуры за счет изменения степени легирования. Во-вторых, необходимо предотвратить диффузионный распад мартенсита путем высокой скорости нагрева. Выполнение этих требований дает возможность достигнуть величины ϵ_B около 4,5% при значениях $A_H^B = 400^\circ\text{C}$, а $A_K^B = 600^\circ\text{C}$ (рис. 5.1). Это позволяет рассматривать сплавы на основе титана со структурой α'' -мартенсита, как перспективные для реализации высокотемпературного ЭПФ.

Однако если рассматривать обычные условия эксплуатации (низкие температуры ВФ, невысокие скорости нагрева и т.д.), то наиболее оптимальным следует считать исходный фазовый состав, представленный α'' -мартенситом максимальной и/или механически нестабильной β_M^{MHC} -фазой минимальной степени легирования β -стабилизирующими элементами (V, Mo, Nb и др.). Из легирующих элементов наиболее перспективными для создания сплавов с ЭПФ следует считать молибден и, особенно, ванадий. Последний, в сочетании с алюминием (5-10 ат.%), обеспечивает реализацию при $\beta \rightarrow \alpha''$ МП максимальную величину кристаллографически обратимой деформации. Хотя ЭПФ может быть реализован и на многокомпонентных промышленных титановых сплавах мартенситного класса (типа VT16 и VT23). При этом необходимый фазовый состав достигается закалкой с температуры, близкой к критической. Следует отметить, что одновременное присутствие в структуре сплавов на основе титана α'' и β_M^{MHC} - фаз обеспечивает им высокую демпфирующую способность, обусловленную высокой подвижностью когерентной межфазной β/α'' -границы. При создании новых сплавов на основе титана с ЭПФ необходимо решить проблемы термической стабильности, сужения температурного интервала МП и увеличения максимальных значений $\epsilon_{\text{об}}^K$, ϵ_H и ϵ_B .

Таким образом, необходимые условия для реализации ЭПФ в титановых сплавах могут обеспечиваться двумя способами.

Во-первых, это создание новых сплавов, химический состав которых обеспечивает после закалки из β -области формирование необходимого фазового состава и структуры. Используя в качестве эквивалента концентрации β -стабилизатора условный коэффициент стабилизации β -фазы K_β , следует подчеркнуть, что вновь создаваемые сплавы должны быть легированы β -стабилизаторами в количестве, эквивалентном $K_\beta=0,8\div 1,1$. Это могут быть простые композиции, например, на основе Ti-Al-V [24], Ti-Al-Mo [25], Ti-Ta-Nb [26] или многокомпонентные сплавы.

Во-вторых, необходимый фазовый состав и структура могут быть обеспечены подбором соответствующих режимов термообработки уже существующих промышленных конструкционных титановых сплавов, для которых изменением температуры нагрева под закалку можно варьировать химический состав β -фазы. К ним относятся сплавы BT16, BT23, BT22 и BT22И, в котором по сравнению со сплавом BT22 снижено содержание алюминия. На рисунке 5.2 для примера показано изменение термомеханических характеристик горячекатаных прутков из промышленных титановых сплавов BT23, BT16 и BT22 в зависимости от накопленной при растяжении деформации ε_H [27].

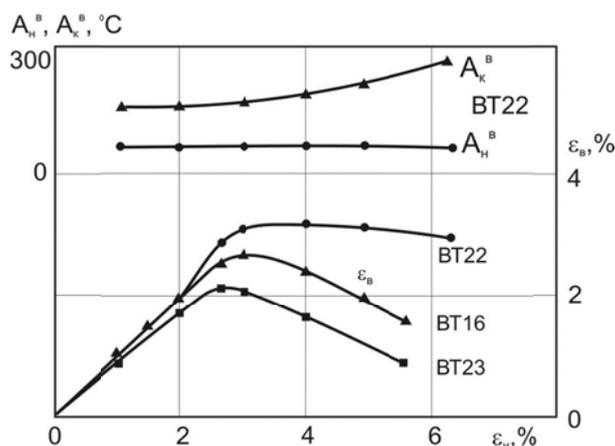


Рисунок 5.2. Изменение величины восстановленной деформации и температур начала и конца ВФ промышленных сплавов в зависимости от степени накопленной при растяжении деформации [27].

Промышленные сплавы переходного класса BT22, BT22И, Ti-10-2-3 (Ti-10V-2Fe-3Al) имеют коэффициент β -стабилизации 1.1-1.2, поэтому проявление ЭПФ будет наблюдаться только в плавках этих сплавов с содержанием β -

стабилизаторов на нижнем пределе ($K_{\beta} \approx 1.1$) [28, 29, 30]. Высокопрочные сплавы мартенситного класса ВТ16, ВТ23, ВТ25У имеют коэффициент β -стабилизации $0.7 \div 0.9$. После охлаждения от температур β -области со скоростью выше $v_{\text{кр}}^1$ в них образуется α'' -мартенсит [31]. Сплавы с такой структурой обладают ЭПФ, однако уровень восстановления формы будет невысокий. В то же время в этих сплавах закаленных от критической температуры можно сформировать состав β -фазы, полностью удовлетворяющий оптимальному. Правда при этом в структуре сплавов будет присутствовать первичная α -фаза, которая не способна к накоплению термически обратимой деформации. Поэтому α -фаза затрудняет накопление и восстановление деформации за счет $\beta \Leftrightarrow \alpha''$ превращения, так как способствует неоднородности деформации на β/α -границе и является препятствием на пути растущих мартенситных кристаллов. Вредное воздействие первичной α -фазы на реализацию ЭПФ во многом будет определяться ее количеством и морфологией.

Зависимость восстановленной степени деформации от остаточной для образцов сплава ВТ22, охлажденных от температур β -области со скоростью выше $v_{\text{кр}}^1$ и деформированных растяжением и сжатием, имеет ярко выраженный максимум при $\varepsilon_{\text{ост}}=4\%$ (рисунок 5.3). При этом величина $\varepsilon_{\text{в}}$ при растяжении достигает 3,05%, а при сжатии 2,05%. Интервал температур восстановления формы с увеличением $\varepsilon_{\text{ост}}$ расширяется и при $\varepsilon_{\text{ост}}=4\%$ составляет 60-210°C при растяжении и 40-230°C при сжатии (см. рис. 5.3). Более расширенный интервал температур восстановления формы и меньший уровень $\varepsilon_{\text{в}}$ у образцов, деформированных сжатием по сравнению с растяжением, обусловлен неоднородностью деформации при осадке образцов за счет трения между торцами образцов и бойками испытательной машины.

Для образцов сплава ВТ16 зависимость от остаточной степени деформации носит подобный характер, что и для сплава ВТ22. Следует только отметить, что по мере уменьшения температуры нагрева под закалку ниже $A_{\text{с3}}$ величина $\varepsilon_{\text{ост}}$, при которой наблюдается максимальный уровень восстановления формы, снижается от 4,5 до 3%. В то же время $\varepsilon_{\text{в}}$ вначале возрастает, достигая максимума при закалке от критической температуры (770°C), а затем уменьшается (рисунок 5.4). Температуры восстановления формы с уменьшением температуры нагрева под закалку падают от 520 ($A_{\text{к}}^{\text{В}}$) и 400°C ($A_{\text{н}}^{\text{В}}$) до 150 и 20°C, соответственно. Максимальная величина восстановленной

степени деформации после закалки от критической температуры составляет 1,9% при растяжении и 1,4 при сжатии.

Такое снижение восстановленной деформации по сравнению со сплавом ВТ22 (см. рис. 5.3) связано с наличием в структуре сплава ВТ16, закаленном от критической температуры, около 30% первичной α -фазы. При этом α -фаза имеет морфологию пластин шириной 1-2 мкм и длиной 5-6 мкм, выделившихся при температуре нагрева равномерно по телу β -зерен (рисунок 5.5). Изменить морфологию первичной α -фазы можно предварительным отжигом при температурах β -области. При этом большое значение имеет скорость охлаждения из β -области до температуры, с которой производится закалка. Если эта скорость мала ($\nu < 0,05$ К/с), то первичная α -фаза выделяется в виде α -оторочки по границам β -зерен и крупных пластин (ширина 6-8 мкм; длина 15-20 мкм) в теле зерна. Если скорость охлаждения до температуры, с которой производится закалка, высока ($\nu > 3$ К/с), то α -фаза выделяется в виде тонких (2-3 мкм) и длинных (20-25 мкм) пластин по телу зерна, а α -оторочка зерен незначительна. При охлаждении со скоростями $0,05 < \nu < 3$ К/с формируется промежуточная структура (см. рис. 5.5.).

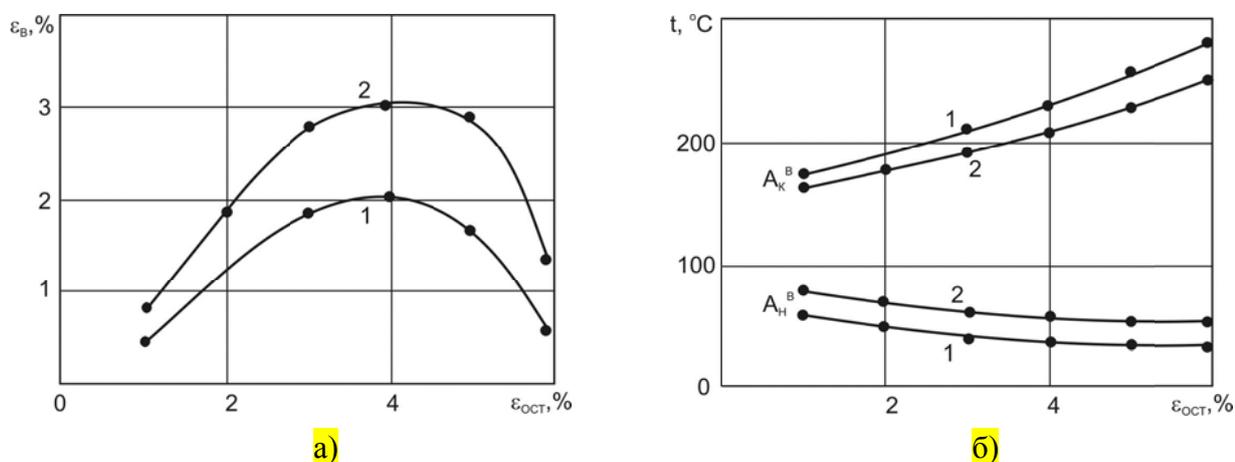
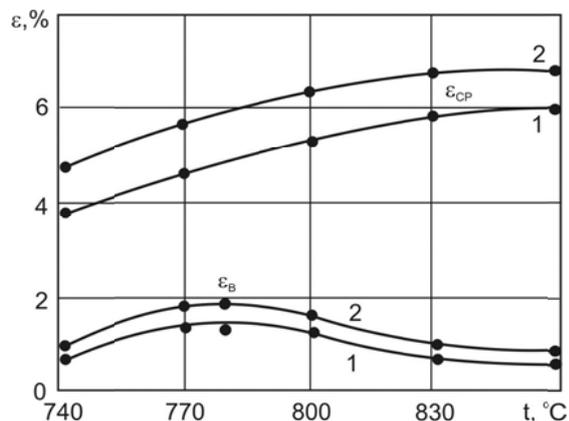
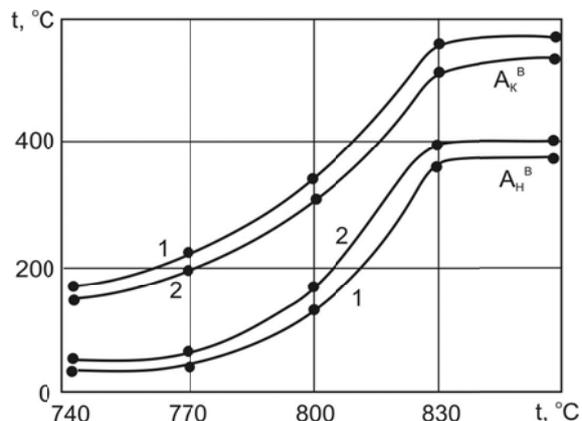


Рисунок 5.3. Влияние степени деформации сжатием (1) и растяжением (2) на термомеханические характеристики (ϵ_B (а) и A_H^B, A_K^B (б)) образцов сплава ВТ22, закаленных от температуры 900°C (скорость нагрева 0,1К/с).

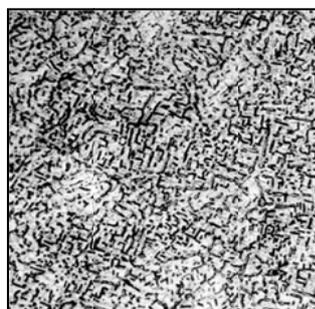


а)



б)

Рисунок 5.4. Влияние температуры нагрева под закалку на термомеханические характеристики (ϵ_B (а) и A_H^B , A_K^B (б)) образцов сплава ВТ16, деформированных сжатием (1) и растяжением (2) на 3,0- 4,5% (скорость нагрева 0,1К/с).



а)



б)



в)

х250

Рисунок 5.5. Влияние режимов предварительного отжига на структуру образцов сплава ВТ16, закаленных от критической температуры (а - 770°C, б - 870°C охлаждение до 770°C с $\nu=3$ К/с, в - 870°C охлаждение до 770°C с $\nu=0,05$ К/с).

Изменение морфологии первичной α -фазы оказывает влияние на термомеханические характеристики (рисунок 5.6). Предварительный отжиг при температурах β -области позволяет повысить ϵ_B , причем, чем ниже температура нагрева под закалку, тем больше прирост восстановленной степени деформации. Максимальный уровень ϵ_B (2,5% при растяжении) наблюдается у образцов сплава ВТ16, подвергнутых предварительному отжигу при 890°C и охлажденных до критической температуры с печью ($\nu = 0,05$ К/с). При этом температуры восстановления формы образцов практически не меняются в сравнении с температурами образцов, не подвергнутых предварительному отжигу.

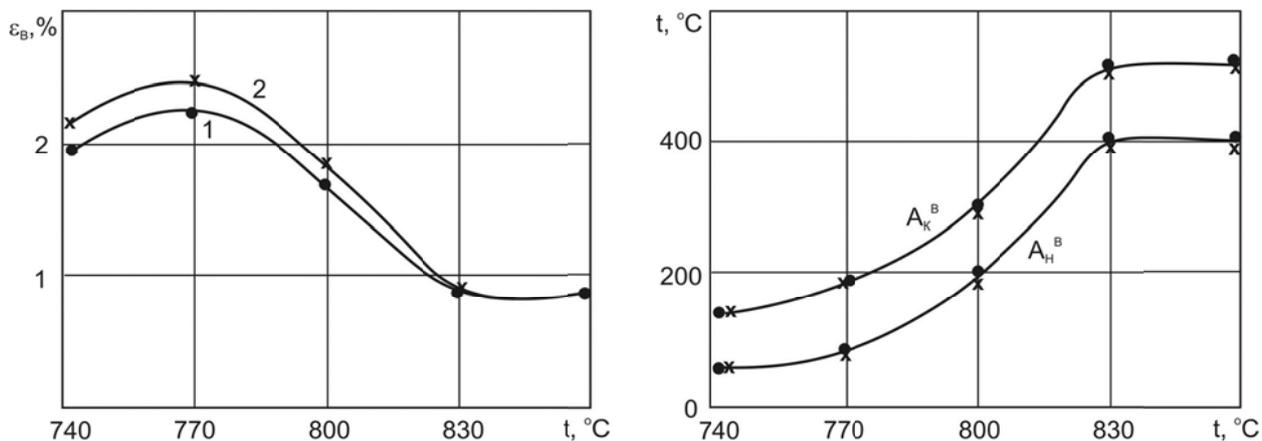


Рисунок 5.6. Влияние режимов предварительного отжига (1 - 870°C охлаждение до 770°C с $\nu=3\text{K/c}$, 2 - 870°C охлаждение до 770°C с $\nu=0,05\text{K/c}$) на термомеханические характеристики (ϵ_B (а) и A_{H^B} , A_{K^B} (б)) образцов сплава ВТ16, деформированных растяжением (скорость нагрева 0,1K/c).

Температурная зависимость ϵ_B при разных скоростях нагрева образцов из сплава ВТ16, закаленных от критической температуры и деформированных осадкой и растяжением ($\epsilon_{\text{ост}} = 3\%$), приведена на рисунке 5.7. На этих зависимостях можно выделить три температурных интервала, характеризующихся различным изменением ϵ_B . На первом этапе, при температурах до 250°C наблюдается частичное восстановление первоначальных размеров образцов. Для образцов, деформированных сжатием, ϵ_B достигает 1,4% и после растяжения - 2,4% и мало зависит от скорости нагрева. Второй этап изменения ϵ_B происходит при температурах 300-500°C. При этом изменение формы образцов совпадает с направлением предварительной деформации. Восстановленная степень деформации уменьшается до 0,4% для подвергнутых сжатию и до 0,8% для растянутых образцов. Величина указанного изменения тем больше, чем меньше скорость нагрева. При нагреве в соляной ванне со скоростью 10 K/c в секунду изменения ϵ_B практически не наблюдается. Третий этап формоизменения происходит при температурах 650-850°C. Образцы вновь, как и при температурах до 250°C, стремятся восстановить исходную до деформации форму. Величина изменения ϵ_B на третьем этапе примерно соответствует формоизменению на втором этапе. Поэтому значения ϵ_B после нагрева образцов свыше 900°C лишь незначительно уступают уровню ϵ_B , достигаемому при низкотемпературном восстановлении формы.

Увеличение скорости нагрева образцов ведет к подавлению формоизменения при средних и высоких температурах и при скорости свыше 10 К/с в секунду наблюдается только один низкотемпературный эффект.

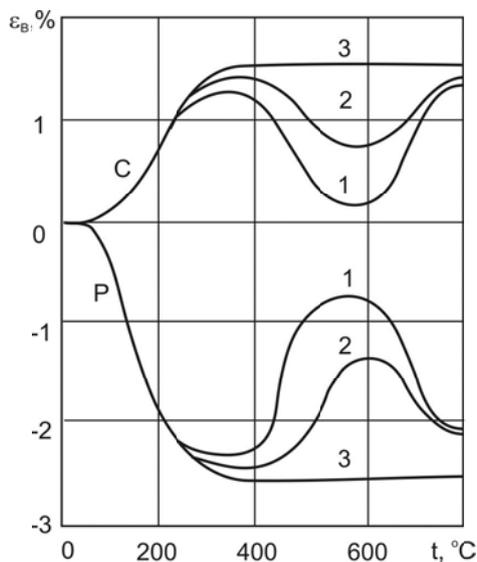


Рисунок 5.7. Температурная зависимость восстановленной степени деформации образцов сплава ВТ16, закаленных от критической температуры и деформированных сжатием (С) и растяжением (Р) (скорость нагрева 0,1 (1), 1,0 (2) и 10К/с (3)).

Если прикладывать к образцу напряжения, препятствующие его восстановлению формы, то в процессе нагрева будут развиваться реактивные напряжения (σ_p) и совершаться работа (a_B) [32, 33]. Реактивные напряжения σ_p образцов из сплава ВТ22, закаленных от температур β -области и деформированных растяжением, зависят от степени предварительной остаточной деформации. С увеличением $\epsilon_{ост}$ до 3% возрастает σ_p и повышается температура (приблизительно до 250 °C), при которой напряжения достигают максимальной величины. Максимальный уровень реактивных напряжений ($\sigma_p \approx 300$ МПа) достигается в образцах сплава ВТ22, деформированных растяжением на 3%. При этом удельная работа восстановления формы (a_B) составляет 0,9 МДж/м³. При охлаждении таких образцов до нормальной температуры происходит частичная релаксация напряжений до уровня 230 МПа за счет частичного развития мартенситного превращения. При больших степенях деформации ($\epsilon_{ост} > 3\%$) σ_p резко снижаются.

Нагрев сплава свыше 250°C приводит к развитию интенсивной релаксации реактивных напряжений. Это связано с диффузионным распадом β -фазы, который дополнительно ускоряется вследствие высоких напряжений.

Для образцов сплава ВТ16, закаленных с различных температур и деформированных напряжением на 3%, характер развития реактивных напряжений при нагреве аналогичен образцам сплава ВТ22. Следует только отметить, что в образцах, закаленных от температур ($\alpha+\beta$) области, релаксации реактивных напряжений при охлаждении вплоть до температур жидкого азота не происходит. Максимальный уровень σ_p и a_B наблюдается у образцов, закаленных от критической температуры, но их величина ниже, чем у образцов сплава ВТ22, что связано с наличием в структуре первых α -фазы. В то же время ее присутствие, затрудняя протекание мартенситного превращения, препятствует релаксации реактивных напряжений при охлаждении [34].

Для того, чтобы наиболее полно оценить характеристики ЭПФ титановых сплавов, сравним их с наиболее часто используемыми сплавами на основе никелида титана ТН1 (Ti-50,6Ni) и ТН1К (Ti-48Ni-3Fe), считающихся «классическими» сплавами с ЭПФ, см. таблицу 5.1.

Таблица 5.1.

Характеристики ЭПФ сплавов на основе титана и никелида титана, деформированных растяжением на $\varepsilon_{ост}$, соответствующую максимальным значениям ε_B .

Сплав	Характеристики ЭПФ при растяжении					Средняя кристаллографическая деформация растяжения, %
	ε_B , %	σ_p , МПа	a_B , МДж/м ³	A_H^B , °С	A_K^B , °С	
Ti-10Al-12V-1Cr	3,8	280	0,95	120	180	4,5
ВТ22	3,5	310	0,91	80	140	4,8
ВТ23	3,0	300	0,51	180	300	4,3
ВТ16	3,2	240	0,48	200	280	4,2
ТН1	8,5	380	2,3	30	50	9,0
ТН1К	6,8	420	1,95	-110	-70	8,5

Максимальные величины ε_B и соответствующие им степени остаточной деформации для сплава ТН1 значительно выше, чем для сплавов ВТ22, ВТ16 и

других. Это обусловлено как кристаллографическими особенностями мартенситных превращений, так и различным соотношением напряжений мартенситного превращения и скольжения в этих сплавах. Кроме того, в сплавах на основе никелида титана в области небольших деформаций ($\epsilon_{ост} < 5-8\%$) вся наведенная деформация восстанавливается при нагреве. В этом случае не происходит каких-либо изменений в исходной структуре сплава, и они способны к многократному восстановлению формы практически с бесконечным числом циклов. В титановых сплавах полного восстановления формы не наблюдается даже при очень малых деформациях. Поэтому их повторное деформирование и нагрев будет приводить к накоплению дефектов кристаллического строения и распаду метастабильных фаз. В результате этого с каждым циклом восстановление формы будет резко снижаться и после 3 циклов полностью исчезнет.

5.2. Сплавы на основе железа и марганца

В сплавах на основе Fe и Mn высокотемпературная γ -фаза имеет неупорядоченную ГЦК структуру, что предопределяет целый ряд особенностей МП и связанных с ними ЭПФ. В сплавах Fe-Pd, а также марганца с Cu, Ni, Ge, Pd или Ag, протекает бездиффузионное ГЦК \rightarrow ГЦТ превращение, при котором в предельном случае деформация решетки может достигать 2-3%. В реальных условиях ϵ_H значительно меньше и во многом определяется условиями накопления деформации и видом ЭПФ. Наиболее стабильные характеристики наблюдаются при обратимом ЭПФ. В сплавах на основе Mn обратимая при большом числе циклов деформация составляет около 0,5%. Эффекты ПУ на этих сплавах не обнаружены.

В сплавах на основе Fe, кроме того, реализуются $\gamma\rightarrow\alpha$ (ГЦК \rightarrow ОЦК) и $\gamma\rightarrow\epsilon$ (ГЦК \rightarrow ГП) МП. Первое - в сплавах на основе системы Fe-Ni, второе - на основе системы Fe-Mn. По понятным причинам ВФ в сплавах двойных систем Fe-Ni и Fe-Mn неполное, величина ϵ_B не превышает 0,7%. Однако на базе именно этих систем происходил поиск технологии обработки, способной обеспечить практически значимую величину ϵ_B для существующих сплавов или поиск новых составов. В основу положены следующие принципы: а) повышение предела текучести или снижение модуля упругости γ -фазы; б) уменьшение объемного эффекта и сдвиговой деформации МП; в) увеличение

степени тетрагональности решетки мартенсита; г) снижение температуры M_H для облегчения процесса двойникования при аккомодации.

Наиболее перспективными оказались сплавы систем Fe-Ni-Nb, Fe-Ni-Ti-Co и Fe-Mn-Si (таблица 2.2). В сплавах Fe-Ni-Nb степень тетрагональности решетки мартенсита невысока, но выделяются дисперсные частицы Ni_3Nb и Fe_3Nb , что благоприятно влияет на проявление ЭПФ. Однако величина $\epsilon_B > 1\%$ при СВФ=100% может быть достигнута только при предварительной циклической обработке по схеме: деформация - ВФ. Температуры A_H^B , A_K^B могут быть изменены путем подбора химического состава.

Сплавы системы Fe-Ni-Co-Ti проявляют ЭПФ наиболее полно после старения при температурах 500-700°C. Химический состав сплавов может колебаться от 23 до 33 масс.%, что позволяет изменять температуры M_H и A_H от положительных до отрицательных значений. Добавки Ti вызывают образование при старении дисперсных частиц Ni_3Ti , сильно упрочняющих матрицу. Кобальт повышает температуру Кюри, что снижает объемный эффект МП и модуль упругости γ -фазы. Сплав состава Fe-31Ni-10Co-3Ti (масс.%) после деформации на 2,8% при температурах вблизи $M_H = -80^\circ C$ почти полностью ВФ при нагреве выше $A_K = 235^\circ C$. Возможно наведение деформации и при комнатной температуре, но в этом случае несколько понижается СВФ.

В сплавах Fe-Mn-Si полное ВФ обычно не происходит, но максимальная величина ϵ_B может достигать 3%. Температуры A_H^B - A_K^B могут быть изменены подбором химического состава сплава (рисунок 5.8).

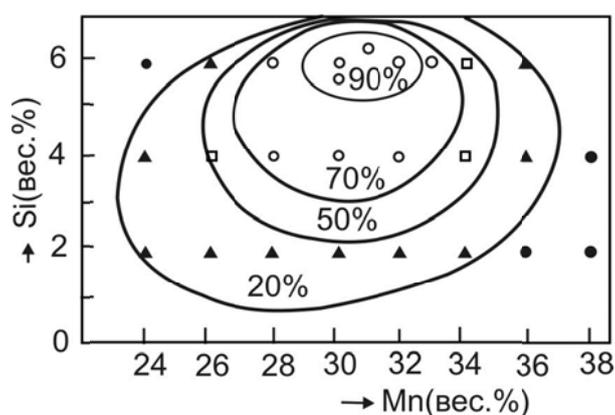


Рисунок 5.8. Линии равной величины СВФ в зависимости от концентрации Mn и Si в сплавах системы Fe-Mn-Si (деформация растяжением, $\epsilon_H = 3\%$) [8, стр. 223]. Геометрическими фигурами (кружками, квадратами и треугольниками) на рисунке обозначены химические составы исследованных сплавов, попадающие в разные области СВФ.

Сплавы достаточно термически стабильны до 300°C, что позволяет использовать их для работы в режиме термоциклирования. Как и для других сплавов на основе железа в сплавах Fe-Mn-Si эффекты ПУ не наблюдаются.

Вопросы для самоконтроля к Главе 5

1. Какие сплавы на основе титана можно отнести к МПФ?
2. Сравните свойства МПФ никелида титана и сплавов на основе титана?
3. Какие фазы присутствуют в структуре сплавов на основе титана с ЭПФ?
4. Какую структуру имеет аустенитная фаза в сплавах на основе титана?
5. Какую структуру имеет мартенсит в сплавах на основе титана с ЭПФ?
6. Какая фаза, присутствующая в структуре сплавов на основе титана, затрудняет проявление ЭПФ?
7. Назовите марки промышленных сплавов на основе титана, в которых можно наблюдать ЭПФ?
8. Какие сплавы на основе железа можно отнести к МПФ?
9. Какие сплавы на основе марганца можно отнести к МПФ?
10. Сравните свойства МПФ никелида титана и сплавов на основе железа и марганца?

Глава 6. Основные направления применения функциональных материалов с эффектом памяти формы в технике и медицине

Проектирование устройств с элементами из материала с памятью формы (МПФ) значительно отличается от разработки деталей из конструкционных материалов.

По особенностям применения устройств с эффектом памяти формы их целесообразно разбить на несколько групп, имеющих близкий подход к выбору МПФ, его точного химического состава, технологии получения и обработки. В пределах одной группы можно применять единый подход к выработке технических требований к материалу и комплексу его термомеханических свойств, а также реализовать общие для данной группы устройств принципы проектирования изделий, обеспечивающие необходимые характеристики работоспособности.

По принципу работы устройства можно разделить на следующие виды:

- Сверхупругие.
- Однократно срабатывающие.
- Многократно срабатывающие.

По условиям противодействия формоизменению элемента с памятью формы устройства возможны следующие варианты:

- Восстановление формы изделий происходит в отсутствие противодействия, т.е. в свободном состоянии (трансформирующиеся конструкции).

- Формоизменение изделия осуществляется в условиях жесткого противодействия (термомеханические соединения).

- В процессе восстановления формы противодействие незначительно или может изменяться по величине (термосиловые элементы).

По температурам начала и конца восстановления формы (A_H^B , A_K^B)

- Низкотемпературные ($A_K^B < 0^\circ\text{C}$)
- Среднетемпературные ($0 < A_H^B, A_K^B < 50^\circ\text{C}$)
- Высокотемпературные ($A_H^B > 50^\circ\text{C}$)

По среде эксплуатации:

- Работающие в неагрессивной среде.
- Работающие в агрессивной среде.
- Работающие в биологических средах.

В зависимости от условий эксплуатации изделий из МПФ (рабочие температуры и температуры срабатывания, наличие усилий противодействия, циклические деформации и нагрузки и др.) можно выделить несколько основных направлений применения, которые будут определять некоторые специфические требования к термомеханическим свойствам материала.

6.1. Трансформирующиеся конструкции

В этом случае изделие при температуре эксплуатации находится ниже A_H^B в деформированном (сложенном) состоянии. При нагреве выше температуры A_K^B оно принимает исходную (расправленную) форму. В таком расправленном состоянии на изделие не должны действовать значимые нагрузки, которые могли бы деформировать его при охлаждении до температур эксплуатации за счет развития пластичности превращения.

Трансформирующиеся конструкции, как правило, включают в себя элементы из конструкционных материалов и МПФ. Задача элементов из МПФ при нагреве выше определенной температуры изменить свою форму заданным образом и придать новое положение соединенным с ними элементам из конструкционного материала. Примером таких конструкций могут быть системы разворачивания антенны и раскрытия солнечных батарей на космических аппаратах (рисунок 6.1) [13].

В этом случае панели солнечных батарей соединены между собой пластинами или проволочными элементами из МПФ. В исходном состоянии этим элементам придается форма, отвечающая полностью раскрытой батарее. Затем элементы деформируются, и блоки складываются в компактную транспортную форму. После того, как космический аппарат выведен на орбиту, элементы из МПФ нагреваются выше температуры A_K^B (обычно пропусканием электрического тока) и, стремясь принять исходную форму, разворачивают солнечную батарею в рабочую форму. Примером создания таких конструкций

может служить эксперимент «Краб» на космическом аппарате «Прогресс-40», проведенный в марте 1989 года. В этом эксперименте сложенные на Земле проволочные конструкции из сплава на основе никелида титана при их нагреве пропускаемым током расправились в космическом пространстве в два кольца с диаметром примерно 20 м каждое. Аналогичный эксперимент, названный «Рапана», был проведен космонавтами В. Циблиевым и А. Серебровым в 1993 г. На блоке «Квант» космической станции «Мир» (рисунок 6.2). В нем сложенные на Земле детали фермы при нагреве расправились в мачту длиной около 6 метров.

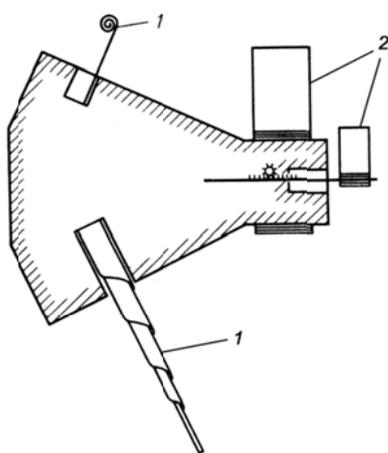


Рисунок 6.1. Трансформирующиеся конструкции космического аппарата:
1 – саморазворачивающиеся антенны;
2 – элементы солнечных батарей [13, стр. 166].

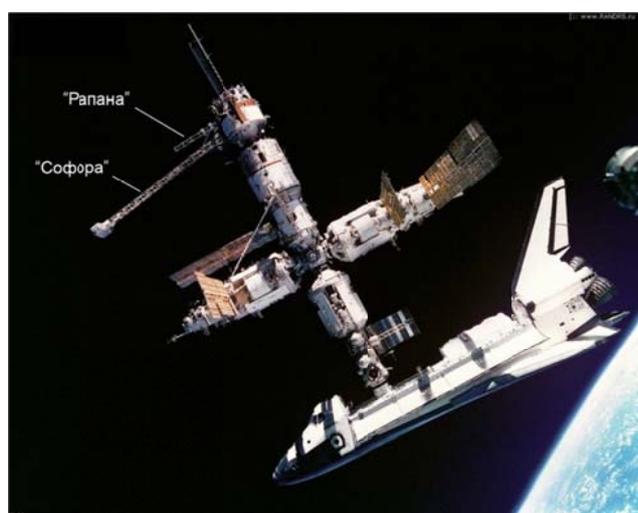


Рисунок 6.2. На блоке «Квант» космической станции «Мир» установлены фермы «Софора» (14,5 м) и «Рапана» (6м).

На фото первая стыковка с комплексом "Мир" корабля "Шаттл" ("Атлантис"). Фото сделаны российскими космонавтами Соловьёвым и Будариным. Снимок из коллекции NASA.

Для оптимального использования в трансформирующихся конструкциях МПФ должен иметь температуры обратного мартенситного перехода выше температур эксплуатации изделия и максимальную величину восстанавливаемой деформации. Такие характеристики могут обеспечить сплавы на основе никелида титана с малым содержанием никеля с рекристаллизованной структурой.

В трансформирующихся конструкциях элементы из МПФ в процессе восстановления формы как правило не испытывают значительного противодействия. Поэтому эти элементы можно отнести к группе свободно восстанавливающихся конструкций. В зависимости от назначения – элементы могут быть предназначены как для однократного, так и для многократного срабатывания. Так как транспортная форма конструкция должна сохраняться до срабатывания в интервале температур эксплуатации, то материал для изготовления элементов должен иметь высокие температуры восстановления формы. Требования к коррозионной стойкости материала определяются средой эксплуатации конструкции.

Расчет элементов трансформирующейся конструкции в основном сводится к выбору оптимальной схемы и степени деформации, которые позволяют определить геометрию этого элемента и технологию его применения. При выборе схемы деформации необходимо руководствоваться следующими соображениями:

1) Максимальные перемещения можно реализовывать при деформации изгибом, минимальные – при сжатии.

2) Степень деформации элемента, предназначенного для многократного срабатывания, не должна превышать первую критическую степень деформации ($\varepsilon_{кр}^1$). В этом случае при нагреве будет наблюдаться полное восстановление формы (СВФ=100 %) и после охлаждения до температуры M_d элемент можно повторно деформировать и нагревать без опасности нарушения его геометрии. Если элемент предназначен для однократного срабатывания, то степень деформации можно повысить до второй критической степени деформации ($\varepsilon_{кр}^2$). В этом случае степень восстановленной деформации будет максимальна, но полного возвращения к исходной форме при нагреве не произойдет.

Температура конца восстановления формы (A_K^B) МПФ кроме всего прочего зависит от степени деформации. Как правило, чем выше степень деформации – тем выше температура возвращения к исходной форме. Поэтому

при выборе материала необходимо определить A_K^B после выбора необходимой степени деформации элемента.

6.2. Термомеханические соединения

Они, как правило, представляют собой муфты (втулки) с внутренним диаметром меньше внешнего диаметра соединяемых труб. В охлажденном состоянии муфты дорнуют (через внутреннее отверстие продавливают конусный пуансон) для увеличения диаметра. После этого концы трубопроводов заводят в муфту, которая при нагреве уменьшается в диаметре и обжимает трубы (рисунок 6.3). Впервые термомеханические соединения (ТМС) были использованы в виде муфт для сборки трубопроводов самолетов (F-14, ТУ-204 (рисунок 6.4).

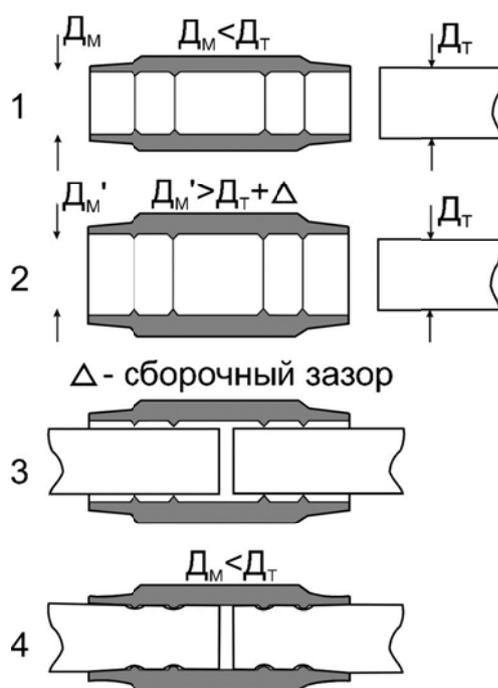


Рисунок 6.3. Схема применения термомеханических соединений для сборки трубопроводов [17, стр. 94]:

1- Исходные размеры муфт и труб (внутренний диаметр муфты d_m меньше чем внешний диаметр трубы D_T);

2- После дорнования муфты при низких температурах (деформация муфты вдоль диаметра, внутренний диаметр муфты (d_m') больше, чем диаметр трубы);

3- Сборка соединения;

4- Термомеханическое соединение после отогрева до температур эксплуатации (муфта восстанавливает свою форму, сжимается вдоль диаметра и герметично охватывает концы труб)

Примером использования таких соединений может служить эксперимент «Софора», в котором в июле 1991 года на модуле «Квант» станции «Мир» в открытом космосе космонавты С. Крикалев и А. Абцербарский собрали ферму длиной 14,5 м с помощью термомеханических соединений из МПФ (рисунок 6.2).

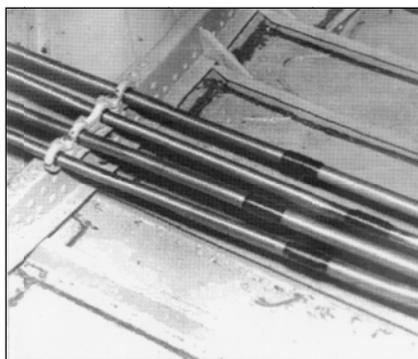


Рисунок 6.4. Фрагмент монтажа гидросистемы самолета ТУ-204 с муфтами ТМС из сплава ТН1К [17, стр. 94]

Термомеханическое соединение такого типа характеризуется интервалом рабочих температур ($T_{\min}^{\text{раб}} \div T_{\max}^{\text{раб}}$), усилием срабатывания $F_{\text{стр}}$ и внутренним давлением разгерметизации $P_{\text{гер}}$. Рассмотрим основные подходы к выбору материала, геометрических параметров и технологии сборки ТМС.

По особенностям применения муфты для сборки трубопроводов можно отнести к однократно срабатывающим конструкциям, восстанавливающим форму в условиях противодействия. Температуры восстановления формы материала муфты зависят от температур ее эксплуатации.

Восстановлению формы муфты при нагреве будет препятствовать труба, на которую эта муфта была надета после деформации. Вследствие этого в муфте возникают реактивные напряжения (σ_p), которые и обеспечивают надежную посадку муфты на трубу (рисунок 6.5). Эти напряжения должны сохраняться во всем интервале температур эксплуатации соединения ($T_{\min}^{\text{раб}} \div T_{\max}^{\text{раб}}$). Однако при высоких температурах в материале может начаться релаксация напряжений вследствие развития процессов возврата, что ограничивает рабочие температуры сверху ($T_{\max}^{\text{раб}}$). При снижении

температуры эксплуатации ТМС до начала мартенситного превращения в материале будет наблюдаться пластичность превращения, при которой реактивные напряжения так же релаксируют. Поэтому рабочие температуры ТМС должны быть выше температур прямого мартенситного превращения, но ниже температур развития процессов возврата.



Рисунок 6.5. Развитие и релаксация напряжений при нагреве и охлаждении муфты из МПФ [17, стр. 96]

Для большинства авиационных систем температуры эксплуатации соответствует интервалу от -50 до $+50^{\circ}\text{C}$. Поэтому для них необходимо выбирать низкотемпературный МПФ с очень низкими температурами мартенситного превращения и $A_K^B < -50^{\circ}\text{C}$.

Для этой цели сплавы на основе никелида титана легируют 2-3 % железа, которое снижают M_N до $-70 \div -90^{\circ}\text{C}$. В таком случае деформацию (раздачу) муфты и сборку трубопровода проводят в жидком азоте (-196°C), а восстановление формы муфты происходит при отогреве до температур эксплуатации.

Для обеспечения высоких реактивных напряжений материал муфты должен иметь достаточно большой уровень напряжений скольжения и удовлетворительную величину восстанавливаемой деформаций. Такое сочетание термомеханических характеристик у сплавов на основе никелида титана наблюдается у материала в полигонизованном состоянии.

Для ТМС, эксплуатируемых при нормальных и повышенных температурах, может использоваться среднетемпературный материал.

ТМС применяются, как правило, для соединения топливных и тормозных систем трубопроводов, в которых используются агрессивные среды. Поэтому в них необходимо использовать достаточно коррозионностойкие материалы. Для конекторов (соединительных муфт) электропроводов и электроприборов, которые эксплуатируются при нормальных атмосферных условиях, могут быть использованы материалы с ограниченной коррозионной стойкостью.

В соответствии с указанными признаками для применения в авиационных системах можно рекомендовать сплавы на основе никелида титана с пониженными температурами восстановления формы (ТН1К). Для конекторов электроконтактов можно использовать среднетемпературные сплавы на медной основе, которые обладают достаточно высокой электропроводностью.

При проектировании ТМС необходимо провести предварительные расчеты геометрии муфты и технологических параметров ее деформации, исходя из заданных давления разгерметизации ($P_{гер}$) и усилия страгивания соединения ($F_{стр}$).

$$P_{гер} = \frac{\sigma_p (D_M^2 - d_M^2)}{\sqrt{3D_M^4 - d_M^4}} \quad [\text{МПа}] \quad (34)$$

где D_M и d_M – внешний и внутренний диаметр муфты, соответственно [мм]; σ_p – реактивные напряжения восстановления формы материала [МПа].

$$F_{стр} = \frac{\pi \cdot l \cdot K \cdot N}{C_1/E_1 + C_2/E_2} \quad [\text{Н}] \quad (35)$$

где N – натяг соединения [мм]; E_1 и E_2 – модули упругости материала трубы и муфты соответственно [МПа]; K – коэффициент, учитывающий условия муфты по трубе (при гладкой внутренней поверхности муфты K равен коэффициенту трения муфты по трубе); l – длина муфты [мм]; C_1 и C_2 – коэффициенты Ляме:

$$C_1 = \frac{1 + (d_T/D_T)^2}{1 - (d_T/D_T)^2} - \mu_1; \quad C_2 = \frac{1 + (d_T/D_T)^2}{1 - (d_T/D_T)^2} - \mu_2;$$

μ_1 и μ_2 – коэффициенты Пуассона материала трубы и муфты соответственно.

натяг соединения в первом приближении можно определить как:

$$N = D_T - d_M \quad [\text{мм}]. \quad (36)$$

Внутренний диаметр муфты рассчитывают, исходя из внешнего диаметра трубы D_T , сборочного зазора (Δ), учитывающего отклонение размеров трубы от номинального и удобства установки муфты и восстанавливаемой степени деформации материала муфты при растяжении (ϵ_B):

$$d_M = \frac{D_T + \Delta}{1 + \epsilon_B} \quad [\text{мм}]. \quad (37)$$

Исходя из заданных требований к ТМС, определяют D_M , l и K для выбранного материала муфты и его обработки, обеспечивающие ϵ_B и σ_p . При этом необходимо помнить, что

$$a_B \geq \epsilon_B \cdot \sigma_p / 2 \quad (38)$$

где a_B - удельная работа восстановления формы материала после определенной обработки.

Полученные по результатам расчетов по формулам 34 – 37 геометрические параметры муфты являются приблизительными и требуют уточнения в ходе испытаний опытных образцов ТМС.

Такой же подход может быть использован и для других типов ТМС, схематическое изображение которых представлены на рисунках 6.6 и 6.7 [13].

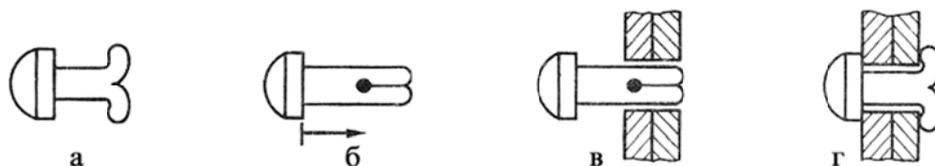


Рисунок 6.6. Принцип действия стопора из материала с эффектом запоминания формы: а – исходная форма стопора, б – стопор после деформации в охлажденном состоянии, в – стопор устанавливают в отверстия соединяемых деталей, г – восстановление исходной формы стопора при нагреве [13, стр. 168].

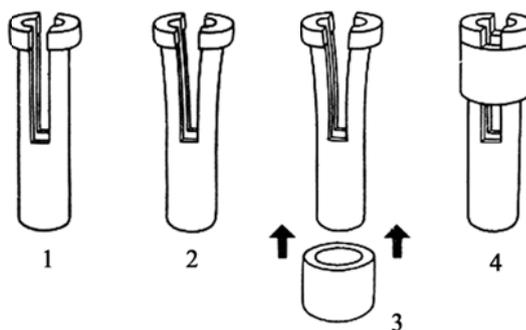


Рисунок 6.7. Метод сборки соединителя из МПФ: 1 – изготовление щели; 2 – разгибание торцевой части; 3 – надевание кольца из сплава с эффектом запоминания формы; 4 – деталь в собранном виде [13, стр. 168].

6.3. Термосиловые исполнительные элементы

Они используются в различных конструкциях, которые при естественном или принудительном изменении температуры выполняют определенную работу восстановления формы. Такие силовые элементы могут быть как однократно, так и многократно срабатывающими. По температурам срабатывания материал термосиловых элементов должен относиться к средне- или высокотемпературным.

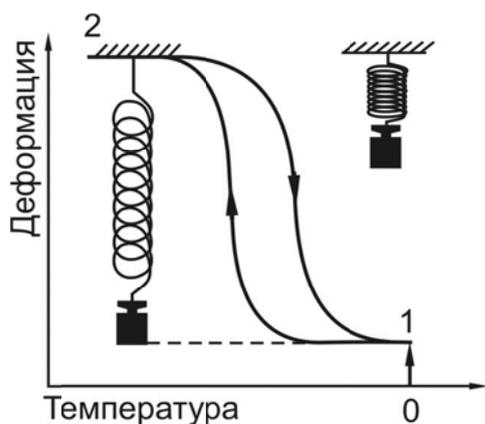
Примером могут служить датчики термостатов, которые в зависимости от температуры открывают или закрывают протоки с горячим или холодным воздухом (водой, топливом и т.п.). Материал таких элементов должен иметь обратимый, двухпутевой эффект памяти формы. Однако величина такого эффекта даже в лучших с этой точки зрения материалах, как правило, не превышает 1,5%. Поэтому целесообразнее использовать элемент смещения – т.е. элемент из конструкционного материала (титан, сталь, полимер и др.), который в сочетании с элементом из МПФ создает конструкцию, обратимо меняющую свою форму при термоциклировании через интервал мартенситного превращения.

Самым простым примером такой конструкции может служить пружина из МПФ, которая одним концом прикреплена к опоре, а к другому концу подвешен груз, выполняющий роль элемента смещения. При охлаждении ниже M_H груз растягивает пружину, а при нагреве выше A_H пружина поднимает груз (рисунок 6.8 а). В результате этого конструкция обратимо меняет свою форму при термоциклировании через интервал мартенситных превращений и может выполнять полезную работу.

Такого типа устройства уже используются в кондиционерах, термостатах спортивных автомобилей, в различных ювелирных изделиях и игрушках. В

последнем случае, например, элемент из МПФ, соединенный со стальной пружиной или полимером при нагреве расправляет лепестки цветка или крылья бабочки, а при охлаждении складывает их (рис. 6.8 б).

Материал для термосиловых исполнительных элементов должен обладать как высокими реактивными напряжениями, так и восстанавливаемой деформацией, что обеспечивается полигонизационным отжигом. Кроме того у такого материала должен быть строго выдержан интервал температур восстановления формы. Это обеспечивается соответствующим выбором химического состава сплава и режимов его термомеханической обработки.



а)



б)

Рисунок 6.8. Примеры использования МПФ в различных устройствах:

а) груз, подвешенный на пружине из МПФ (0 – исходное состояние пружины, 1 – упругая деформация пружины под действием груза, 2 – накопление обратимой деформации при охлаждении);

б) декоративный элемент – бабочка.

Так как возможных вариантов конструкции, использующих термосиловые элементы, очень много, то универсальных методов расчета их геометрии и технологии применения не существует. Общие принципы подхода к проектированию силовых элементов можно рассмотреть на условном примере. Предположим, необходимо разработать многократно срабатывающий термосиловой элемент (рабочее тело домкрата), который при нагреве на $10\div 20^{\circ}\text{C}$ относительно нормальной температуры должен развить усилие не менее 1000 кН и совершить перемещение не менее 10 мм. На первом этапе расчета необходимо определить работу, которую должен выполнить силовой элемент. Величина работы зависит от перемещения и закона изменения силы.

Если сила в процессе перемещения не меняется, например, подъем груза постоянной массы (рис. 6.9 а), то работа (А) равна:

$$A = P \cdot \Delta l \quad [\text{Дж}], \quad (39),$$

где P – сила, действующая на элемент (Н); Δl – перемещение (м).

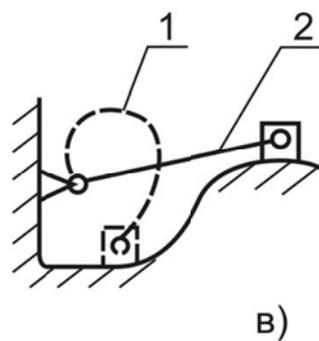
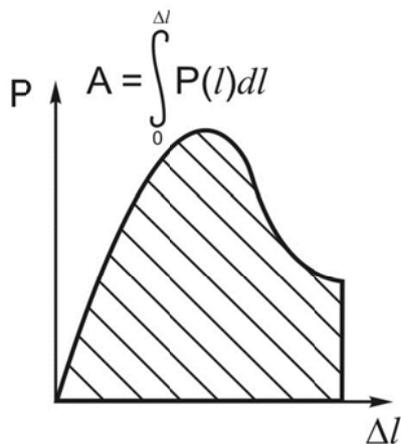
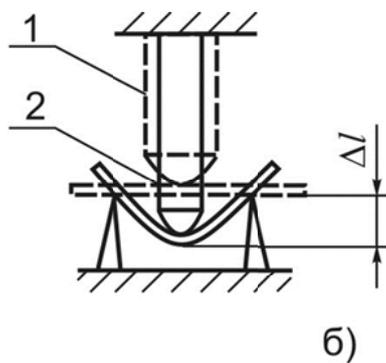
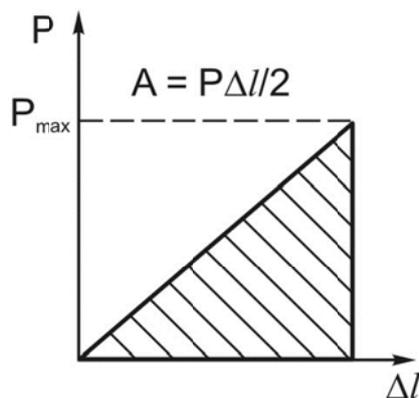
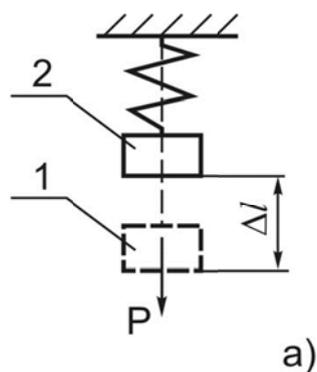
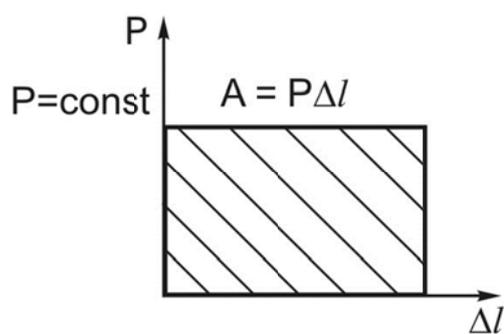


Рисунок 6.9. Схемы для определения работы элемента из МПФ при противодействии с постоянной силой (а), с постоянной жесткостью противодействия (б), с переменным

противодействием (в): 1 – элемент из МПФ в исходном состоянии; 2 – после срабатывания; [17, стр. 103]

В этом случае, если внешнее противодействие возрастает линейно по мере перемещения элемента, то:

$$A = \frac{P \cdot \Delta l}{2} \quad [\text{Дж}]. \quad (40)$$

В общем случае, когда сила меняется при перемещении по сложному закону, работу можно определить как:

$$A = \int_0^{\Delta l} P(l) dl \quad [\text{Дж}], \quad (41)$$

где $P(l)$ – изменение силы, действующей на элемент в зависимости от перемещения.

В нашем примере примем, что сила противодействия возрастает линейно, достигая максимальной величины в конце перемещения. Таким образом:

$$A = \frac{P \cdot \Delta l}{2} = \frac{1 \cdot 10^6 \text{ Н} \cdot 0,01 \text{ м}}{2} = 5 \cdot 10^3 \text{ Дж}$$

Следующий этап – выбор материала и определение его минимального объема для изготовления силового элемента. Если разрабатываемая конструкция предполагает эксплуатацию в атмосферных условиях и предназначена для многократного срабатывания, то лучше всего подходят среднетемпературные сплавы на основе никелида титана ТН1 или ТНМЗ. Удельная работа восстановления формы (a_B) этих сплавов достигает 5 МДж/м^3 при растяжении и сжатии и реактивных напряжениях $\sigma_p = 200 \text{ МПа}$, $\varepsilon_{кр}^1 = 6\%$. Минимальный объем (V) этого материала, необходимый для совершения требуемой работы:

$$V = \frac{A}{a_B} = \frac{5 \cdot 10^3 \text{ Дж}}{5 \cdot 10^6 \text{ Дж/м}^3} = 1 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3.$$

Зная максимальное усилие, которое должен совершать элемент, можно рассчитать площадь его поперечного сечения и длину:

$$S = \frac{P}{\sigma_p} = \frac{1 \cdot 10^5 \text{ Н}}{200 \cdot 10^6 \text{ Па}} = 5 \cdot 10^{-3} \text{ м}^2;$$

$$l = \frac{V}{S} = \frac{1 \cdot 10^{-3}}{5 \cdot 10^{-3}} = 0,2 \text{ м}.$$

Сжатие элемента такой длины на 10 мм соответствует степени деформации 5%, что меньше критической для выбранного материала.

Проектируемый силовой элемент можно представить в виде цилиндра длиной 0,2 м.

Диаметр цилиндра будет равен:

$$D = \sqrt{\frac{4 \cdot S}{\pi}} = \sqrt{\frac{4 \cdot 5 \cdot 10^{-3} \text{ м}^2}{3,14}} \approx 0,08 \text{ м}.$$

Соотношение $\frac{l}{D} = \frac{0,2 \text{ м}}{0,08 \text{ м}} = 2,5$

слишком велико для деформации сжатием такого цилиндра – может произойти потеря устойчивости. Поэтому целесообразно силовой элемент изготовить в виде полого цилиндра, внешний диаметр которого D_1 соответствует оптимальному соотношению длины и диаметра при деформации осадкой (1,5):

$$D_1 = \frac{l}{1,5} = \frac{0,2 \text{ м}}{1,5} \approx 0,13 \text{ м}.$$

Внутренний диаметр полого цилиндра (d_1) вычисляется, исходя из требуемого поперечного сечения силового элемента.

$$d_1 = \sqrt{D_1^2 - \frac{4S}{\pi}} = \sqrt{0,0169 - 0,0064} \approx 0,1 \text{ м}.$$

Таким образом, в первом приближении термосиловой элемент из сплава на основе никелида титана для обеспечения требуемых условий может быть выполнен в виде полого цилиндра (трубы) длиной 20 см с внешним диаметром

13 см и толщиной стенки 1,5 см. Такой подход можно применить и при проектировании других типов термосиловых элементов.

6.4. Сверхупругие элементы

В этих элементах используется способность МПФ обратимо устранять при разгрузке значительные деформации. Величина таких деформаций (10-15%) на порядок выше, чем упругая деформация конструкционных материалов. Примером таких конструкций, получивших широкое распространение, могут служить оправы очков, которые можно как угодно сгибать, и они будут возвращаться к исходной форме, рыболовные поводки для спиннингов (см. рис. 1.1), а также армирующие элементы бюстгальтеров, обеспечивающие поддержание формы, не создавая жесткий каркас.

Перспективным можно считать разработку различных сверхупругих инструментов, например свёрл, которые могут работать в изогнутых каналах и т.п. Главным требованием к таким материалам является высокая сверхупругая деформация, которая максимальна у сплавов на основе никелида титана с большим содержанием никеля в деформированном состоянии.

6.5. Температурные датчики и терморегуляторы

Температурные датчики чаще всего используют как однократно срабатывающие конструкции, свободно восстанавливающие свою форму. Примером могут служить пожарные датчики, которые при достижении определенной температуры включают сигнализацию или систему тушения. Так как температура срабатывания таких датчиков выше 70°C и эксплуатируются они в атмосферных условиях, то в качестве МПФ могут быть использованы высокотемпературные сплавы на основе никелида титана ТН1, ТНМЗ

($5 \div 120^\circ\text{C}$) или сплавы титана ВТ16, ВТ22И ($150 \div 450^\circ\text{C}$). На рисунке 6.10 показана принципиальная схема пожарного датчика.

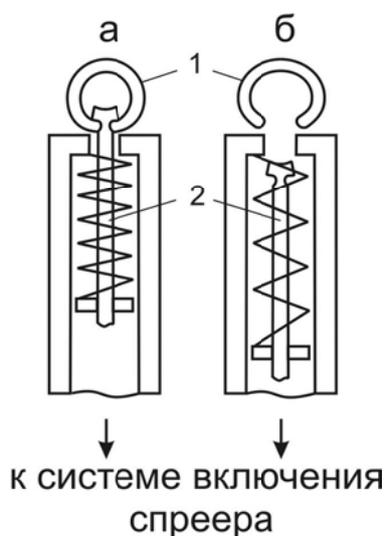


Рисунок. 6.10. Принципиальная схема пожарного датчика.

1 – элемент из МПФ; 2 - подпружиненный шток датчика.

а) во взведенном состоянии; б) после срабатывания при $T \geq 70^\circ\text{C}$;

В данном случае разрезное кольцо из МПФ предварительно сжимается так, чтобы уменьшить зазор между концами кольца в месте разреза. В таком деформированном виде кольцо заводится в прорезь подпружиненного штока датчика и удерживает его во «взведенном» положении. При достижении требуемой температуры кольцо восстанавливает свою форму, расстояние между концами разрезного кольца увеличивается, шток освобождается и включает систему сигнализации.

В терморегуляторах элементы из МПФ могут выполнять более сложную задачу – в зависимости от температуры окружающей среды многократно совершать необходимое действие. В таких конструкциях может быть использован материал, обладающий обратимым (двухпутевым) эффектом памяти формы, который в достаточно узком интервале температур ($15 \div 20^\circ\text{C}$) может при нагреве и охлаждении многократно менять свою форму и, например, замыкать или размыкать электрическую цепь, регулируя, таким образом, температуру окружающей элемент среды. В настоящее время для этой цели используют биметаллические элементы, состоящие из двух или более металлических материалов с разными коэффициентами линейного

термического расширения. Но такие элементы характеризуются очень малым изменением формы от температуры (рис. 6.11) и могут совершать действие только в одном направлении. Использование МПФ [13] для изготовления терморегуляторов позволяет значительно уменьшить габариты и массу конструкций, обеспечить более точное срабатывание в требуемом интервале температур и совершать изменение формы при сложном пространственном перемещении.

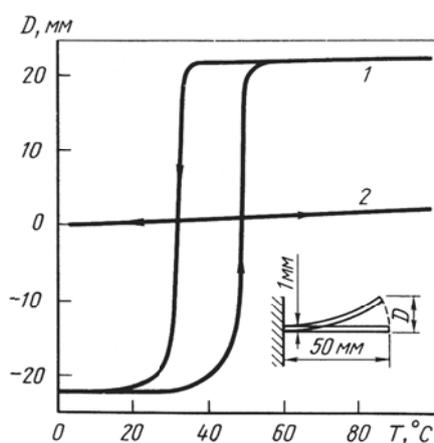


Рисунок 6.11. Сравнение характеристик биметаллических элементов и термочувствительных элементов с эффектом запоминания формы: 1 – пластина из материала с обратимым эффектом запоминания формы; 2 – биметалл [13, стр. 151].

Однако использование обратимого эффекта запоминания формы требует достаточно сложного технологического процесса обработки элемента и неэффективного использования дорогостоящего МПФ. В большинстве конструкций терморегуляторов получить необходимый эффект можно, используя материал с односторонним ЭПФ и противодействующий элемент из обычного конструкционного материала. Примеры таких конструкций показаны на рисунках 6.12 и 6.13 [13].

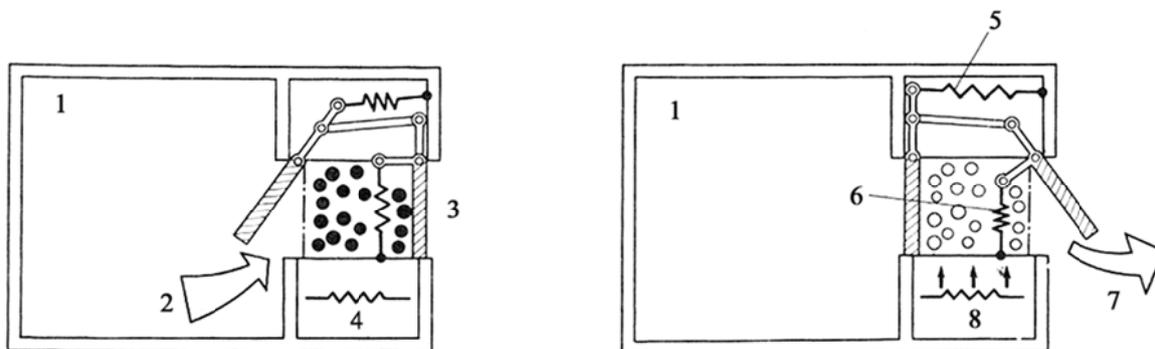


Рисунок 6.12. Принципиальная схема действия автоматического сушильного шкафа: 1 – камера сушки; 2 – **направление поглощения** влаги; 3 – влагопоглотитель; 4 - выключенный нагреватель; 5 – пружина смещения; 6 – спираль из сплава с памятью формы; 7 – **направление удаления** влаги; 8 – включенный нагреватель [13, стр. 180].

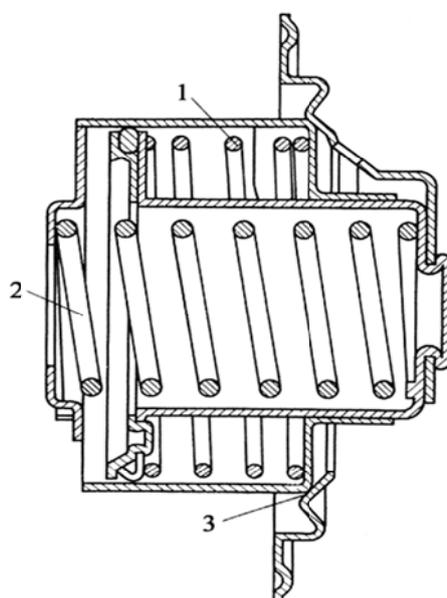


Рисунок 6.13. Автомобильный радиационный термостат: 1 – пружина смещения; 2 – спираль из сплава с памятью формы; 3 – клапан [13, стр. 182].

Рассмотрим основные этапы проектирования терморегуляторов на примере элемента, состоящего из двух пружин: одна изготовлена из МПФ, а другая – пружина сжатия из стали (рисунок 6.14). Пружины надеваются на шток, в середине которого сделана опорная площадка. Шток с пружинами вводится в отверстия «П»-образной скобы так, чтобы концы пружин опирались на скобу. В исходном состоянии при низкой температуре стальная пружина через опорную площадку сжимает пружину из МПФ и сдвигает шток влево (рис. 6.14) [13]. При нагреве пружина из МПФ стремится восстановить свою форму и развивает усилия, противодействующие стальной пружине. При этом

шток смещается вправо. Повторение цикла охлаждения–нагрев приводит к повторению смещения штока влево – вправо. При этом смещении шток может приводить в действие различные механизмы (например, регулировании температуры).

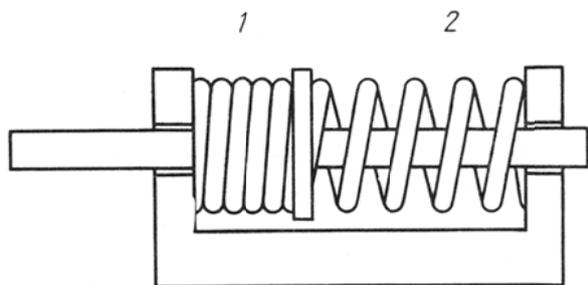


Рисунок 6.14. Двунаправленный элемент, действующий по методу смещения:
1 – пружина из МПФ; 2 – стальная пружина [13, стр. 147].

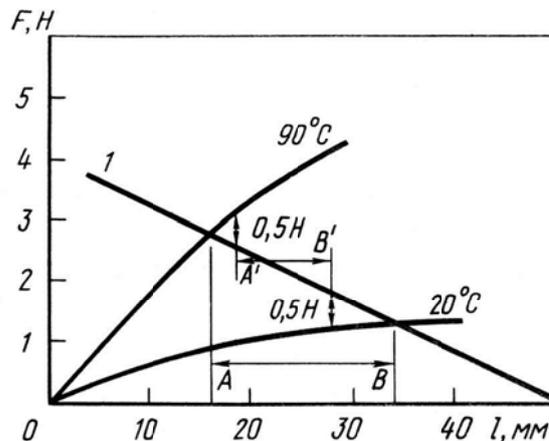


Рисунок 6.15. Принцип действия двунаправленного элемента с эффектом памяти формы с использованием пружины [13, стр. 147].

Предположим, что пружины из стали и МПФ изготовлены так, что имеют рабочий ход (Δl) при сжатии 50 мм. Если установить эти пружины в скобу так, чтобы расстояние между опорами было меньше их исходной (в свободном состоянии) длины на 50 мм, то окажется, что при полном сжатии одной пружины, на другой не будет нагрузки (рисунок 6.15). Стальная пружина будет характеризоваться линейной зависимостью усилия сжатия от рабочего хода. Пружина из МПФ изменяет свое механическое поведение в зависимости от температуры. В охлажденном состоянии при температурах ниже M_H она значительно меньше противодействует сжатию со стороны стальной пружины, чем при температурах выше A_K . Поэтому в зависимости от температуры равновесное положение пружин (опорной площадки) будет изменяться от точки В (при $t < M_H$) до точки А ($t > A_K$). Если при перемещении шток должен развить некоторое усилие на приведение в действие механизма (например, 0,5 Н), то его ход сокращается (точки А' и В' на рис. 6.15).

6.6. Тепловые двигатели

По принципу механического действия тепловые двигатели на основе МПФ можно разделить на три основные группы: 1) двигатели с кривошипно-шатунным механизмом; 2) турбодвигатели; 3) гравитационные двигатели.

Принцип действия двигателей с кривошипно-шатунным механизмом такой же, как и обычных бензиновых и дизельных двигателей. Элемент из МПФ устанавливается между колесом, имеющим центральный вал, и кривошипным валом, причем оси колеса и вала смещены относительно друг друга. Удлинение и сокращение элемента из МПФ в зависимости от температуры действуют так же, как возвратно-поступательное движение поршня в обычных двигателях и вызывают вращение колеса.

Схема такого двигателя показана на рисунке 6.16 [13]. В качестве силового элемента с ЭПФ применяются спирали или стержни из сплава TiNi. Силовой элемент в деформированном состоянии (спираль – сжата, а стержень – изогнут в форме буквы U) помещен между кривошипным валом, вращающимся вокруг фиксированной оси и приводным шкивом, вращающимся вокруг смещенной относительно кривошипного вала оси. При попадании в резервуар с горячей водой (например, нагретой с помощью солнечной энергии) силовой элемент восстанавливает свою исходную форму, что приводит к повороту шкива. После выхода из резервуара с нагретой водой силовой элемент охлаждается (достаточно разности температур горячей и холодной сред 3-4°) и под действием избыточной силы вновь деформируется. При дальнейшем повороте шкива силовой элемент снова перемещается в резервуар с горячей водой и опять восстанавливает свою форму. В результате происходит непрерывное вращение. При этом частота вращения может достигать 60-80 об/мин, а мощность более 0,2 Вт.

В турбинных двигателях мощность возникает в результате механического соединения валов, на которых с помощью элементов из МПФ образуются крутящие моменты (рисунок 6.17) [13]. Рабочим элементом спираль из сплава TiNi, которая образует непрерывную петлю и проходит через резервуары с

горячей и холодной водой и дифференциальный шкив. Крутящий момент воздействует на дифференциальный шкив в результате сокращения спирали со стороны резервуара с горячей водой. Удлинение спирали в резервуаре с холодной водой приводит к вращению шкива. Разность крутящих моментов на дифференциальном шкиве обуславливает мощность двигателя. Частота вращения таких двигателей может достичь 700 об/мин, при мощности 0,4-0,5 Вт.

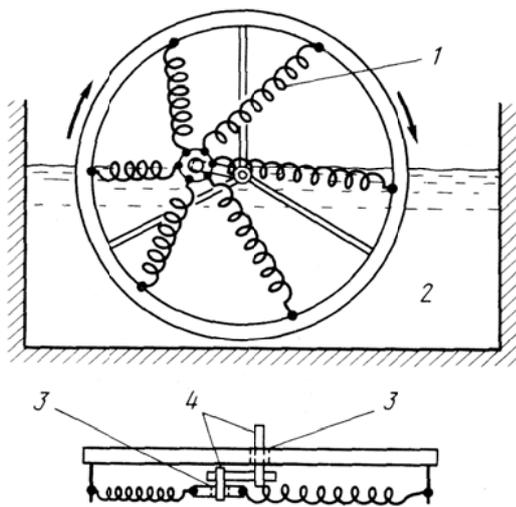


Рисунок 6.16. Двигатель Гинеля с кривошипно-шатунным механизмом: 1 – спираль из МПФ; 2 – горячая вода; 3 – подшипник; 4 – фиксированные оси [13, стр. 176].

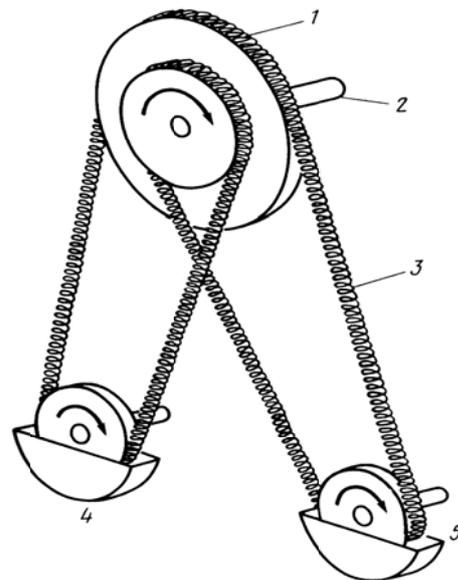


Рисунок 6.17. Турбинный двигатель Джонсона: 1 – дифференциальный шкив; 2 – выходной вал; 3 – непрерывная петля из МПФ; 4 – резервуар с холодной водой; 5 – резервуар с горячей водой [13, стр. 177].

В двигателях гравитационного типа (рисунок 6.18) изменяют положение груза с помощью возбуждаемой силы элемента из МПФ и создают мощность под действием силы тяжести груза [13]. Тепловой к.п.д. таких двигателей не особенно высокий, однако конструкция двигателей проста, поэтому их часто используют для демонстрации принципа действия тепловых двигателей и для изготовления игрушек.

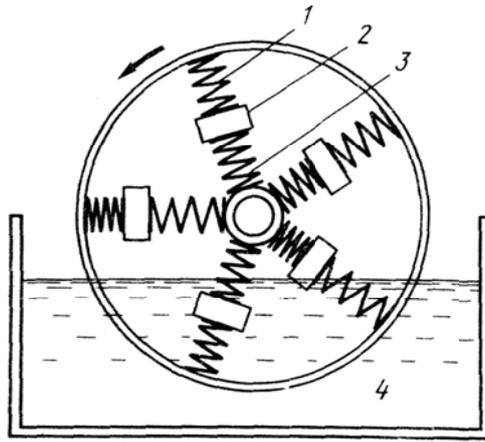


Рисунок 6.18. Гравитационный двигатель: 1 – спираль из МПФ; 2 – груз; 3 – пружина смещения; 4 – горячая вода [13, стр. 178].

6.7. Медицинские имплантаты и инструмент

Это наиболее востребованная в настоящее время область применения МПФ [35 - 37]. В первую очередь это относится к сплавам на основе никелида титана, которые обладают высокой коррозионной стойкостью и биологической инертностью. Очень длительный период времени были сомнения в возможности использования никелида титана в качестве материала имплантатов, так как в нем присутствует более 50% никеля, который является токсичным элементом и вызывает аллергию, как например, при использовании нержавеющей стали, содержащей всего около 8 % никеля. Но многочисленные исследования показали, что нитинол биологически инертен, и сколько-нибудь значимого выхода ионов никеля не происходит. Дело в том, что никелид титана представляет собой интерметаллидное соединение, где атомы никеля и титана прочно связаны между собой, и их диффузионная подвижность сильно ограничена. В нержавеющей стали никель входит в состав неупорядоченного твердого раствора и достаточно легко перемещается в кристаллической решетке и выходит за пределы имплантата. Кроме того, имплантаты из никелида титана самопассивируются плотной пленкой TiO_2 со структурой анатаза, препятствующей коррозии и диффузии через себя ионов никеля. Но необходимо помнить, что высокая биосовместимость характерна для однородных по составу сплавов, не подвергаемых в организме износу от

контакта с другими материалами. Поэтому очень важно соблюдение технологии производства сплава и правил проектирования конструкции имплантата и его использования в медицинской практике. К сожалению это не всегда соблюдается, и часто применяются имплантаты из никелида титана, полученные самораспространяющимся высокотемпературным синтезом, в котором очень высока неоднородность химического состава (помимо никелида титана в материале может присутствовать и чистый никель). Контакт имплантата из никелида титана с нержавеющей сталью или кобальтовым сплавом, приводящий к образованию гальванической пары и интенсивной коррозии, также не допустим. В настоящее время производятся работы по снижению этих негативных явлений, например, с помощью защитных покрытий имплантатов и других видов обработки их поверхности.

Важной особенностью применения МПФ в медицине является его сверхупругое поведение при температуре тела человека. В таком состоянии имплантат способен к значительным изменениям своей формы под действием функциональной нагрузки. При этом жесткость имплантата (отношение действующей нагрузки к удлинению или сокращению имплантата) близка к жесткости биологических тканей (кости, хряща, связок), которые имплантат замещает или укрепляет (рисунок 6.19). Это очень важный показатель механической совместимости МПФ и материалов тканей [37, 38], и выгодно их отличает от конструкционных сплавов (сталей, кобальтовых и титановых сплавов).

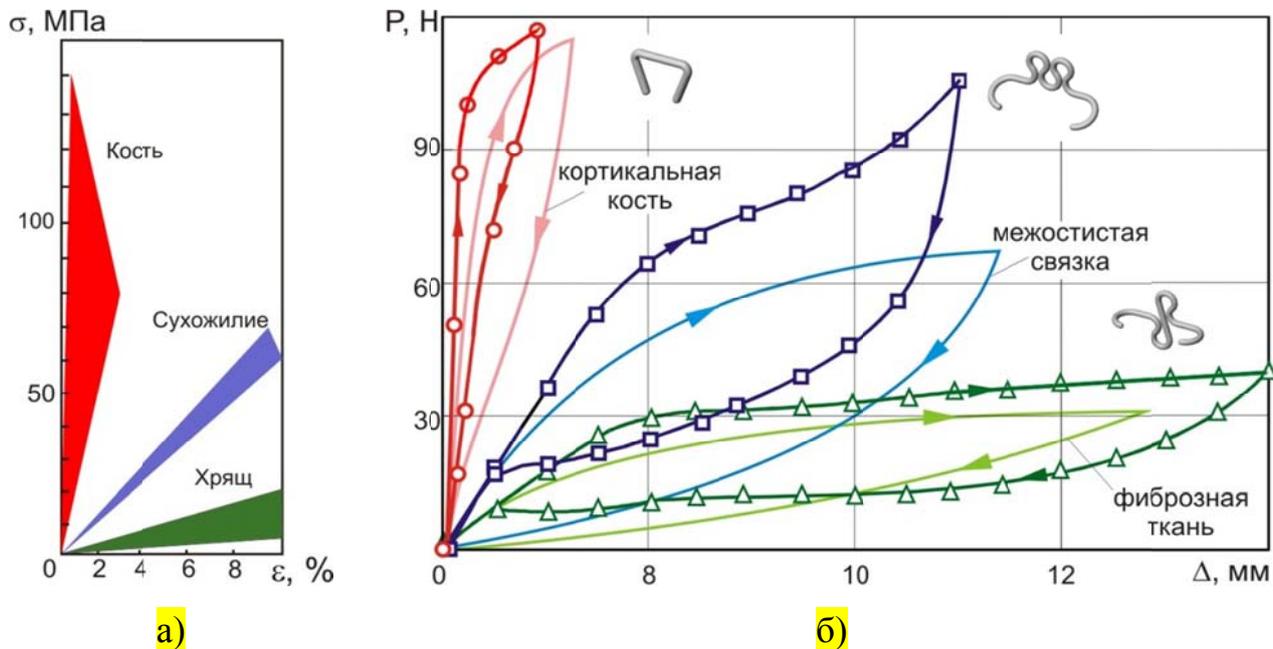


Рисунок 6.19. Сравнение механического поведения биологических структур и имплантатов из МПФ (механическая совместимость): механические свойства (а) и кривые нагрузки-разгрузки при 37°C (б) биологических структур и фиксаторов различной формы из никелида титана.

Кроме того сплавы на основе никелида титана обладают высокой деформационной циклостойкостью, позволяющей им эксплуатироваться при превышении упругой деформации (до 1,5%) в течение $10^6 \div 10^8$ циклов.

В настоящее время из никелида титана изготавливают сверхупругие инструменты и имплантаты [39 - 52]. Особенно широко они используются в эндоваскулярной хирургии. В этом случае имплантат или инструмент помещают в катетер малого диаметра и с помощью эндоскопа через артерию или другой полый орган доставляют к месту хирургического вмешательства. Конструкцию из никелида титана выталкивают в полый орган, где он за счет сверхупругости стремится приобрести исходную форму. Примером таких конструкций могут служить стенты, имеющие форму цилиндра, которые расширяют область сосуда перекрытого склеротической бляшкой и восстанавливают кровоток (рисунок 6.20а). Аналогично функционирует литоэкстрактор, с помощью которого удаляют камни из мочеочника и почек (рисунок 6.20в). Для этого после прохождения катетером камня из него выводят ловушку в виде сетки, в которую при выведении катетера попадает камень и удаляют из организма. Эффективно используется проволочные элементы для

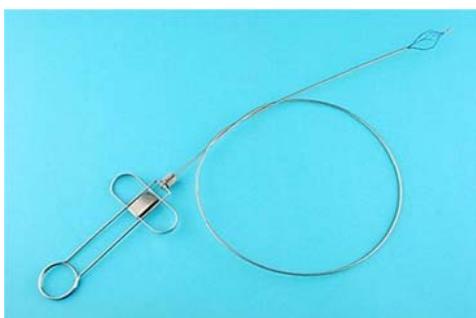
исправления прикуса зубов. Элементу придается исходная форма, в виде анатомически правильной дуги, которая крепится к зубам с помощью брекетов (рисунок 6.20г). Стремясь сверхупруго вернуться к своей исходной форме, проволочный элемент постепенно и атравматично приводит зубы в правильное положение. Примером использования никелида титана для изготовления медицинских инструментов могут служить стоматологические сверхупругие буры для сверления и обработки искривленных зубных каналов (рисунок 6.20д, е).



а)



б)



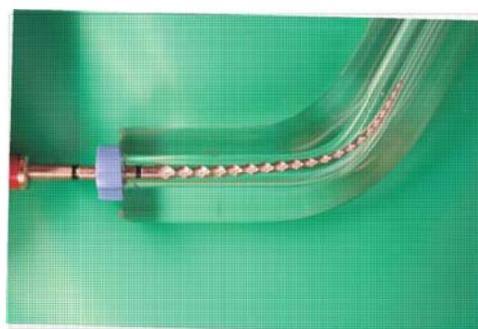
в)



г)



д)



е)

Рис. 6.20. Примеры использования МПФ в медицинских имплантатах и инструменте: а) дилатирующие стенты для сосудов и полых органов; б) доставка стентов; в) литоэкстрактор для удаления камней; г) ортодонтические дуги **в составе брекет-системы;**

[источник фото - Детская стоматология «ДУНКАН» [официальный сайт] Статьи по ортодонтии / Как работают брекет-системы <http://www.duncan-medi.ru/stati-po-ortodontii/kak-rabotayut-breket-sistemy>] ; д)-е)стоматологические сверла для обработки искривленных зубных каналов.

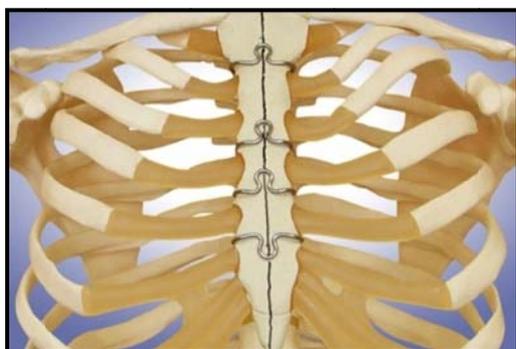
В последние несколько лет начали применяться имплантаты из никелида титана для крепления костных фрагментов (остеосинтеза), замещения связочно-хрящевых структур позвоночника и исправления деформаций опорно-двигательного аппарата человека. В этих случаях имплантат должен оказывать определенное силовое воздействие на структуру организма и зачастую выполнять опорные функции. Поэтому их установка невозможна в состоянии сверхупругости, так как требует значительных усилий врача и становится травмоопасной. В данном случае необходимо использовать эффект памяти формы, причем температура восстановления формы должна быть $35\pm 1^\circ\text{C}$. только в том случае у врача будет достаточный резерв времени для установки охлажденного и деформированного имплантата, а восстановление исходной формы будет стимулироваться теплом человеческого тела. На этом принципе основывается производство фиксаторов для динамической стабилизации позвоночника, остеосинтеза грудины, пластины для исправления воронкообразной деформации грудной клетки и др. (рисунок 6.21).



а



б



в



г



д

Рисунок 6.21. Применение МПФ в медицинских изделиях различного назначения:
а-б) фиксаторы для динамической стабилизации позвоночника;
в) фиксаторы для остеосинтеза грудины;
г) фиксаторы для остеосинтеза костей черепа;
д) пластина для исправления воронкообразной деформации грудной клетки.

Рассмотрим особенности конструкции, технологии применения и характеристики работоспособности имплантатов из МПФ на примере фиксатора для стабилизации позвоночника и фиксатора для остеосинтеза (соединения фрагментов кости).

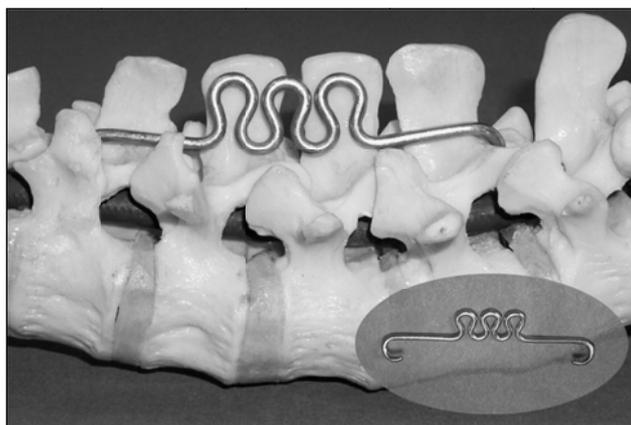


Рисунок 6.22. Фиксатор для стабилизации позвоночника из МПФ.

Первый тип фиксатора (рис. 6.22) применяется для протезирования заднего связочного аппарата позвоночника поврежденного при травме (разрыв межкостистой связи и т.п.) или оперативном вмешательстве при ламинэктомии (удаление дужки и остистого отростка позвонка при доступе к спинному мозгу). В этом случае поврежденный позвоночный сегмент становится нестабильным к флексии (наклонам вперед) и ротации (повороты головы и туловища). Для стабилизации позвоночника могут быть установлены фиксаторы, состоящие из двух крючков, соединенных элементом в виде последовательных петель. Этот фиксатор с помощью крючков устанавливается за дужки выше и ниже лежащих от поврежденного сегмента позвонков. Он заменяет отсутствующие связочные структуры и выполняет их работу либо до момента восстановления структур, либо пожизненно. Поэтому, фиксатор должен, как и связка, развивать компрессию (усилия сжатия) между костными структурами, за которые он установлен, и работать против флексии позвоночного сегмента с жесткостью связочного аппарата, который он протезирует.

Рассмотрим механическое поведение позвоночного фиксатора при температуре человеческого тела ($36,6^{\circ}\text{C}$) (рисунок 6.23). Если подвергать фиксатор растяжению, то на кривой нагрузка – удлинение можно выделить три

участка: на первом нагрузка возрастает быстро; на втором ее рост резко замедляется; на третьем – вновь начинает ускоренно повышаться. Разгрузка фиксатора на первом участке приводит к полному восстановлению формы с небольшим гистерезисом. На втором участке наведенная деформация также полностью устраняется, но за три этапа: вначале достаточно быстро, затем нагрузка лишь незначительно снижается при больших перемещениях фиксатора, и на последнем уменьшается до нуля ускоренно. Поэтому на вторых участках нагрузки и разгрузки каждому значению длины фиксатора будут соответствовать два значения усилия – F_{\min} и F_{\max} . Если фиксатор нагружен до третьего участка, то при разгрузке не будет полного возвращения к исходной форме и появится остаточная деформация. Эта остаточная деформация может быть частично устранена за счет нагрева фиксатора выше температуры его испытания. Условия работы фиксатора в организме должны соответствовать вторым участкам нагрузки и разгрузки. Это означает, что расстояние между точками крепления фиксатора в организме должно быть больше его исходного размера на величину в интервале $\Delta l_{\text{уст}}^{\min} \div \Delta l_{\text{уст}}^{\max}$.

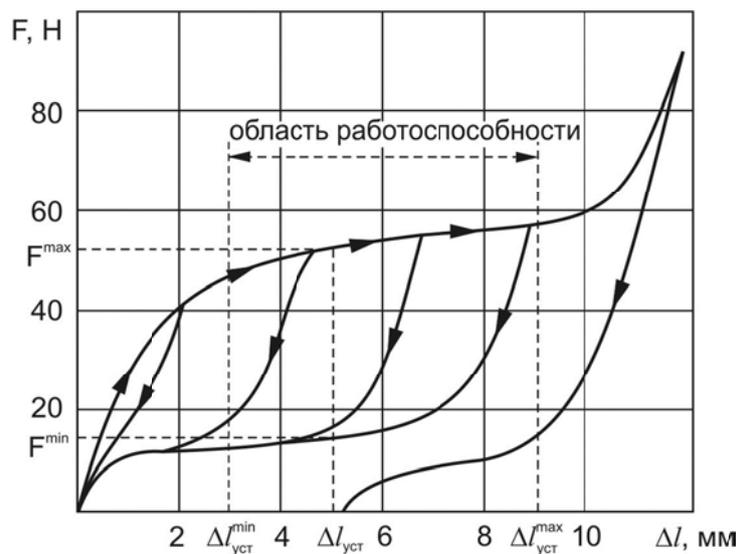


Рисунок 6.23. Кривые нагрузки и разгрузки фиксатора для стабилизации позвоночника при температуре 36,6 °С [17, стр. 115]

Для рассматриваемой трехпетельной конструкции (рис. 6.22) $\Delta l_{\text{уст}}$ находится в пределах 3÷9 мм. Чтобы произвести установку фиксатора в организме, его необходимо в охлажденном состоянии ($t = M_{\text{д}} < A_{\text{Н}}$) деформировать так, чтобы исходный размер увеличился на $\Delta l_{\text{д}} > \Delta l_{\text{уст}}^{\max}$.

Величина Δl_d ограничена первой критической степенью деформации материала при температуре M_d и как правило должна превосходить $\Delta l_{уст}^{max}$ в 1,5 раза.

При отогреве деформированного и установленного на $\Delta l_{уст}$ фиксатора до температуры тела, он развивает компрессию в интервале $F_{min} - F_{max}$.

В процессе работы фиксатора в организме под действием функциональных нагрузок, он испытывает циклические изменения своего размера на величину $\pm \Delta l_{цик}$ (рисунок 6.24). Эта величина зависит от биомеханического поведения стабилизированных фиксатором структур и определяется на стадии разработки конструкции. При изменении размеров фиксатора на $\pm \Delta l_{цик}$ изменяется и развиваемая им компрессия от P_{min} до P_{max} .

Величина $K = \frac{P_{max} - P_{min}}{2\Delta l_{цик}}$ характеризует жесткость работы фиксатора против функциональных нагрузок.

Обеспечить регламентированный уровень силовых характеристик фиксатора возможно только при строгом соблюдении температур восстановления формы материала, из которого он изготовлен. Клиническая практика показала, что температура деформации фиксатора (M_d), при которой ему достаточно просто придать форму, удобную для установки в организм, должна быть не ниже $+5^\circ C$ (охлаждение в холодном физиологическом растворе). Температура начала восстановления формы (A_H^B) не должна быть ниже $+26^\circ C$, чтобы фиксатор не начал изменять свою форму при температурах в операционном отделении и у врача был достаточный резерв времени для его установки. Температуры конца восстановления формы (A_K^B) должна быть ниже температуры человеческого тела ($+36^\circ C$) для того, чтобы в организме фиксатор стремился вернуться к своей исходной форме. Ошибка при соблюдении указанных температур не должна превышать $1 \div 2^\circ C$, так как большее отклонение приведет к нарушению силовых характеристик фиксатора.

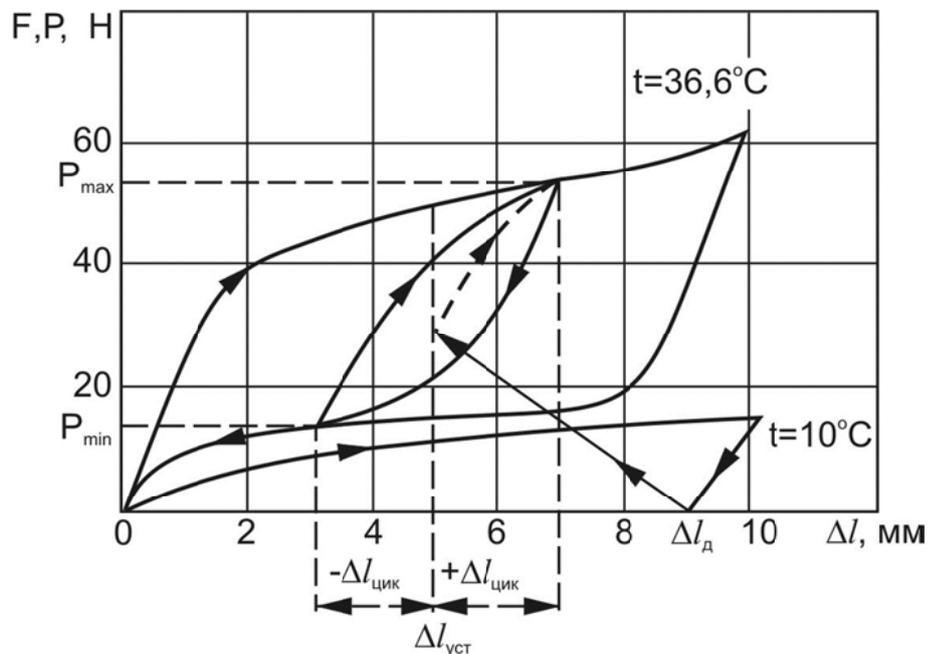


Рисунок 6.24. Механическое поведение фиксатора для стабилизации позвоночника при 10°C и после нагрева до 36,6°C [17, стр. 117]

Таким образом, работоспособность фиксатора определяется температурными (M_d , A_n^B , A_k^B), деформационными ($\Delta l_{уст}^{min}$, $\Delta l_{уст}^{max}$, $\Delta l_{цикл}$, Δl_d) и силовыми (F_{max} , F_{min} , K) характеристиками.

Для позвоночных фиксаторов в зависимости от места их установки (шейный, грудной или поясничные отделы позвоночника), вида травмы и др. меняются не только его размеры, но и требования к основным характеристикам. Так биомеханические расчеты и клинические испытания показали, что для укрепления связочного аппарата на шейном уровне необходимо иметь усилие компрессии в пределах от 15 до 50 Н и жесткость от 10 до 30 Н/мм, а для поясничного отдела, соответственно, от 30 до 80 Н и от 20 до 50 Н/мм. При этом фиксаторы работают в условиях циклического растяжения в пределах $\Delta l_{цикл} = \pm 0,5$ мм для шейного уровня и $\Delta l_{цикл} = \pm 1$ мм для поясничного. Фиксатор должен сохранять свои силовые характеристики при деформации на $\pm \Delta l_{цикл}$ не менее 25000 циклов нагружения и не разрушаться при, по крайней мере, в два раза большем числе циклов.

Работоспособность фиксаторов предназначенных для остеосинтеза (рис. 6.25) также описывается температурными, деформационными и силовыми характеристиками.

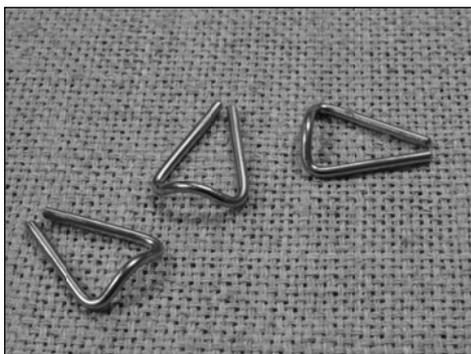


Рисунок 6.25. Фиксаторы для соединения фрагментов плюсневой кости

В отличие от позвоночных фиксаторов, предназначенных в основном для протезирования связочного аппарата, фиксаторы для остеосинтеза должны выполнять, как правило, и репозирующее действие и создавать оптимальную компрессию для остеосинтеза. Поэтому такие фиксаторы в основном имеют форму, удобную для чрезкостного введения. Иногда, одна из ножек фиксатора длиннее, чем вторая, поскольку предназначена для прохождения через линию перелома кости с целью выполнения шинирующих функций. Деформация таких фиксаторов при температуре M_d заключается в выпрямлении изогнутой спинки и разведении ножек. После помещения фиксатора в заранее подготовленные (шилом или сверлом) костные каналы и нагрева до температуры человеческого тела он создает компрессию по всей поверхности соединяемых фрагментов кости. Усилие компрессии, создаваемое фиксатором для остеосинтеза, должно обеспечивать оптимальное давление на поверхность перелома. По некоторым данным это давление должно быть около 0,06 МПа. Более высокое давление приводит к пережатию капиллярных сосудов питающих костную ткань и ее резорбцию. При низком давлении не происходит минерализация фиброзной ткани и образуется ложный сустав. В общем случае необходимо соблюдение следующего соотношения:

$$F_{\min} < 0,06 \cdot S_k < F_{\max} \text{ [Н]}, \quad (42)$$

где S_k – площадь поперечного сечения кости в зоне перелома [мм^2].

Для того, чтобы обеспечить механическую совместимость кости и фиксатора, их жесткости при действии функциональных нагрузок должны быть близкими. Определить необходимую жесткость (K) фиксатора можно по формуле:

$$K \approx \frac{S_k}{l_{\text{уст}}} \cdot E_k \text{ [Н/мм]}, \quad (43)$$

где $l_{уст}$ – расстояние между костными каналами, в которые предполагается устанавливать фиксатор [мм]; E_k – модуль упругости кости [Н/мм²].

При этом необходимо учитывать тип кости – кортикальная или спонгиозная. В том случае, если структура кости в месте перелома смешанная, то вычисляется средний модуль упругости по закону аддитивности с учетом соотношения площадей разного типа кости в поперечном сечении.

Так, например, фиксатор, показанный на рисунке 6.25, предназначенный для соединения фрагментов первой плюсневой кости стопы после остеотомии при выполнении операции по поводу халюс-вальгус, обладает усилием компрессии от 15 до 30 Н и жесткостью около 400 Н/мм, что соответствует требованиям.

Особое внимание необходимо уделить долговечности работы фиксаторов, так как они, в основном, предназначены для пожизненного использования и не требуют обязательного удаления. Подходить к этому вопросу, исходя из требований к усталостным свойствам обычных конструкционных материалов в данном случае невозможно. Дело в том, что фиксаторы из никелида титана работают в организме при напряжениях (100-200 МПа) значительно более низких, чем предел их прочности (800-950 МПа), но испытывают большие (до 2÷3 %) деформации. В этих условиях существенным становится проблема появления остаточной (не восстановленной) деформации при циклических нагрузках, изменение характеристик работоспособности фиксаторов и условий их функционирования в организме.

Позвоночные фиксаторы, которые протезируют или укрепляют связочный аппарат, в процессе работы постоянно испытывают циклические деформации ($\pm \Delta l_{цикл}$), величина которых может лишь незначительно снижаться по мере образования фиброзной ткани на месте резецированных костных и связочных структур. Эти фиброзные образования берут на себя стабилизирующую роль связок, а фиксатор не должен препятствовать этому процессу. Поэтому работу фиксатора во времени можно разбить на два этапа. На первом, после операции, фиксатор должен взять на себя функции резецированных структур и позволить приступить к ранней активации больного, чтобы сократить сроки его реабилитации. На втором этапе, когда произошло образование и укрепление новых тканей на месте удаленных, фиксатор должен уменьшить усилие компрессии и жесткость, оказываемые на костные структуры, за которые он установлен, и перейти в состояние, в

котором его усталостное разрушение не возможно. Обеспечить такое сложное поведение фиксатора во времени, возможно, за счет регламентированного накопления им остаточной деформации при циклических нагрузках. Рассмотрим этот процесс на схеме, представленной на рисунке 6.26.

Накопление остаточной деформации при циклических нагрузках приводит к увеличению исходного размера фиксатора и снижению установочного размера. В результате этого усилия компрессии фиксатора снижаются. Со временем установочный и исходный размер фиксатора могут совпадать, и он испытывает при циклических нагрузках лишь незначительные деформации, которые не могут привести к его разрушению. На первом этапе работы фиксатора в организме, который может занимать от одного до трех месяцев, что соответствует $25 \div 50$ тыс. циклов максимальных функциональных нагрузок, снижение усилий компрессии не должно снизиться меньше F_{\min} . Обеспечить такое поведение фиксатора можно, формируя необходимую структуру материала за счет выбора химического состава материала и технологии его деформационной и термической обработки.

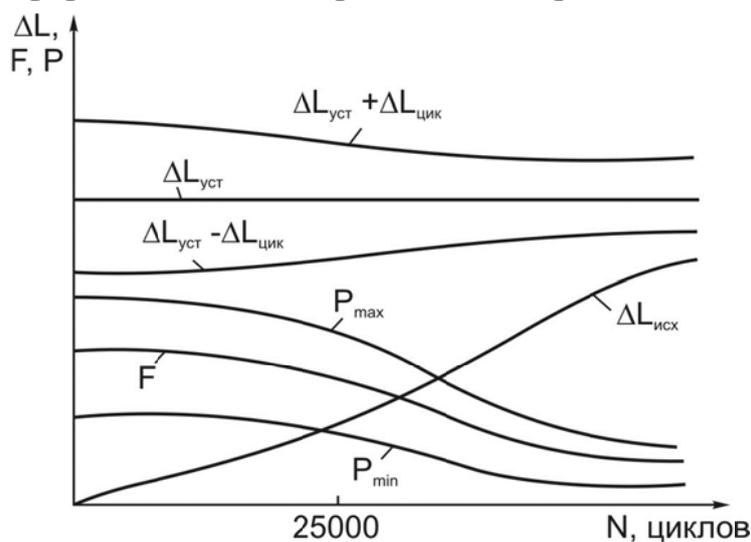


Рисунок 6.26. Схема изменения деформационных характеристик фиксатора для стабилизации позвоночника при циклическом нагружении [17, стр. 122]

Фиксаторы для остеосинтеза при циклических нагрузках работают несколько по-другому. В первый период по мере развития процесса остеогенеза жесткость системы кость-фиксатор возрастает за счет образования фиброзной ткани и ее постепенной минерализации. В результате этого величина циклических деформаций фиксатора постоянно снижается, достигая минимальных значений, характерных для перемещений системы кость-фиксатор при функциональных нагрузках (рисунок 6.27). Главное требование к

фиксатору на данном этапе – поддерживать постоянную компрессию для обеспечения оптимальных условий остеогенеза. Поэтому при циклических нагружениях не должно происходить накопление остаточной деформации и изменение исходного размера фиксатора. После заживления перелома фиксатор практически не подвергается циклическим нагрузкам и от него требуется работать механически совместимо с костью. Разрушение фиксатора в условиях практически статической нагрузки маловероятно.

На данном этапе освоения МПФ в медицине его возможности использованы не более чем на 5-10%. Это связано как с тем, что материаловеды не могут обеспечить серийное производство имплантатов с регламентированными термомеханическими характеристиками, так и с тем, что врачи крайне неохотно идут на разработку новых медицинских технологий с применением металлоконструкций, обладающих необычным механическим поведением. Для более широкого применения МПФ в медицине необходимо тесное взаимодействие и взаимопонимание медицинских специалистов и инженеров-материаловедов.

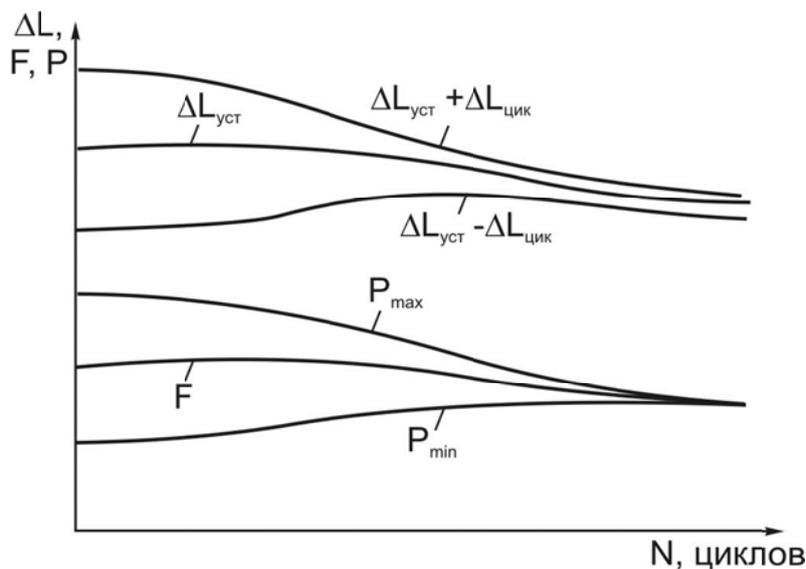


Рисунок 6.27. Схема изменения деформационных ($\Delta L_{исх}$, $\Delta L_{уст}$, $\Delta L_{цик}$) и силовых (P_{max} , P_{min} , F) характеристик фиксатора для соединения фрагментов плюсневой кости при циклическом нагружении [17, стр. 123]

Вопросы для самоконтроля к Главе 6

1. В каких отраслях народного хозяйства и в каких технических устройствах можно использовать МПФ?

2. По каким признакам можно классифицировать устройства с ЭПФ?
3. Приведите примеры использования трансформирующихся конструкций из МПФ.
4. Объясните принцип работы термомеханических соединений из МПФ.
5. По каким критериям следует выбирать материал для термомеханических соединений?
6. Каковы особенности сборки трубопроводов муфтами из материала с памятью формы?
7. Объясните принцип работы термосиловых исполнительных элементов из МПФ.
8. Объясните принцип работы температурных датчиков и терморегуляторов из МПФ.
9. Приведите примеры использования МПФ в медицине.
10. Какими преимуществами обладают имплантаты из МПФ?
11. В чем различие между имплантатами из конструкционных материалов и имплантатами из МПФ?
12. Назовите характеристики работоспособности имплантатов из МПФ.

Заключение.

В настоящее время возможности МПФ используется не более 1 %. Это во многом связано со сложным характером поведения материала в эксплуатации, которое не всегда еще возможно предугадать. Но основная причина, ограничивающая применение, состоит в трудности обеспечения требуемых термомеханических характеристик и, в первую очередь температур восстановления формы. Высокая стоимость МПФ (сплавы на основе никелида титана стоят от 350 до 3000 \$ США, в зависимости от вида полуфабриката) также ограничивает его применение. Преодоление этих проблем возможно при интенсивном исследовании структуры и свойств материала, поиска новых и оптимизации старых технологических методов его получения и переработки в полуфабрикаты и изделия. По мере развития материаловедения МПФ и отработки методов получения полуфабрикатов и изделий с регламентированными термомеханическими характеристиками будут расширяться области применения таких материалов и объемы производства изделий из них. За умными функциональными материалами будущее.

Литература

1. Shape Memory Alloys - Processing, Characterization and Applications. / Edited by F.M. Braz Fernandes – Publisher: InTech, 2013 – p. 290.
2. Shape Memory Alloys. / Edited by C. Cismasiu – Publisher: Sciyo, 2010 – p. 210.
3. Lexcelent C. Shape-memory Alloys Handbook. / Publisher: ISTE Ltd and John Wiley & Sons, Inc., 2013 – p. 379.
4. Shape Memory Alloy Engineering For Aerospace, Structural and Biomedical Applications. / Edited by: L. Lecce and A. Concilio – Publisher: Elsevier Ltd, 2015 – p. 422.
5. А.Г. Хунджуа. Мартенситные превращения в сплавах с эффектами памяти формы - М.: Физический факультет МГУ, 2010. - 44 с.
6. Ильин А.А. Сплавы с эффектом запоминания формы (обзор) // Итоги науки и техники. Metallovedenie i termicheskaya obrabotka. – М.: ВИНТИ. 1991. Т. 25. С. 3-59.
7. Курдюмов Г.В., Хандрос Л.Г. // Док. АН СССР. 1949. Т. 66, №2. С. 211-214.
8. Блантер М.С., Головин И.С. и др. Механическая спектроскопия металлических материалов / Ред. Головин С.А. и Ильин А.А. – М: МИА, 1994 – с. 256.
9. Винтайкин Е.В. Мартенситные превращения // Итоги науки и техники. ВИНТИ. Metallovedenie i termicheskaya obrabotka. 1983. №17. С. 3-63.
10. Николин Б.И. // Структура реальных металлов :Сб. науч. тр. Киев: Наукова думка, 1988. С. 101-132.
11. Saburi T., Watanabe Y., Nenno S. // ISIJ International. 1989. №5. P. 405-411.
12. Miyazaki S., Otsuka K. Development of shape memory alloys // ISIJ International. 1989, 29, №5. P. 353-377.
13. Ооцука К., Симидзу К. и др. Сплавы с эффектом памяти формы / Ред. Фунакубо Х.: Пер. с японск. – М.:Металлургия, 1990 – 224 с.
14. Miyazaki S., Wayman C.M. // Acta met. 1988. V. 36, №1. P. 181-192.
15. Лушанкин И.А., Мартынов В.В., Хандрос Л.Г. // ФММ. 1987. Т. 63, №5. С. 981-986.

16. Лихачев В.А., Кузьмин С.Л., Каменцева З.П. Эффект памяти формы. Л.: Издательство Ленинградского университета, 1987 – 216 с.
17. Ильин А.А., Коллеров М.Ю., Н.А. Ночовная, Д.Е. Гусев. Материалы с эффектом памяти формы: М.: МАТИ, 2009-126с.
18. Otsuka K. Ren X. Physical metallurgy of Ti-Ni – based shape memory alloys / Progress in Materials Science 50 (2005). P. 511-678.
19. Корнилов И.И., Белоусов О.К., Качур Е.В. Никелид титана и другие сплавы с эффектом «памяти». М.:Наука, 1977 – 180 с.
20. Хачин В.Н., Пушин В.Г., Кондратьев В.В. Никелид титана: структура и свойства. М.:Наука, 1992 – 160 с.
21. Коллеров М.Ю., Александров А.А., Кузнецов С.Ю., Делло А.С., Константинов В.В., Овчинников А.В., Орешко Е.И., Лобастов В.А. Влияние метода и технологии плавки на структуру и свойства слитков сплавов на основе никелида титана // Титан 2011. №2(32) с. 22-28.
22. Гюнтер С.В., Аникеев С.Г., Матюнин А.Н. и др. Технология изготовления полуфабрикатов из никелида титана (стержней, проволоки) и сверхтонких нитей: Методическое пособие. – Томск: Изд-во ООО «НПП «МИЦ», 2013. – 24 с.
23. Nishida M., Wayman C.M., Nonna T. **Precipitation processes in near-equiatomic TiNi shape memory alloys** // Met. Trans. A. 1986. V. 17A. P. 1505-1515.
24. Ильин А.А., Алексеев В.В., Коллеров М.Ю., Скворцова С.В. Влияние фазового состава и структуры на эффекты неупругого поведения сплавов на основе титана// Изв. вузов. Цв. металлургия. 1985. № 3. С. 97-104.
25. Фавстов Ю.К. Демпфирующие сплавы: (Обзор)// Итоги науки и техники. Металловедение и термическая обработка. М.: ВИНТИ, 1984. Т. 18. С. 98-154.
26. Петрысик М.И., Федотов С.Г., Ковнеристый Ю.К., Жебынева Н.Ф. Влияние термоциклирования на структуру закаленных сплавов системы Ti-Ta-Nb// Металловедение и терм. обр. металлов. 1992. № 3. С. 27-29.
27. Ильин А.А. Механизм и кинетика фазовых превращений в титановых сплавах. М.: Наука, 1994. – 304 с.
28. Ilyin A.A., Kollerov M.Y., Makarenkov D.Y., Shinayev A.A., Brun M.Ya. Martensitic transformations and shape memory effect in titanium alloys. - 8th World Conf. Titanium'95, International Convention Centre, 22-26 October 1995, Birmingham UK, p.2571-2578

29. Ilyin A.A., Kollerov M.Y., Scvortsova S.V. Titanium Alloys with shape Memory Effects and their Perspective Technological Application. // Titanium - 1990 Products Applications Prosidings of the Technical. Program from the 1990 international Conference, Published by Titanium Development Association 1990 v.11, p.746-754

30. Ивасишин О.М., Свириденко Н.В., Полушкин Ю.А. Эффект запоминания формы в конструкционных титановых сплавах. // Металлофизика, т.11, №1, 1989, с.30-35.

31. Ильин А.А., Коллеров М.Ю., Филиппов Ю.Н. Влияние режимов высокотемпературной термической обработки на формирование фазового состава сплава ВТ25У. - Депонирована в ВИМИ 1989, рег. N Д07856. Реферат опубликован там же.

32. Коллеров М.Ю., Скворцов В.И., Ильин А.А. Исследование влияния технологических и эксплуатационных факторов на термомеханические свойства сплавов с эффектом запоминания формы. - Сб. тезисов докладов Российской научно-технической конференции "Новые материалы и технологии машиностроения". Направление: "Материаловедение и новые технологии металлических материалов". М.: МАТИ, 1993, с.6

33. Скворцов В.И., Ильин А.А., Поташников А.П., Молоканов А.В. Построение номограмм для оценки работоспособности элементов многофазового действия из промышленных сплавов ТН1 и ТН3М. - Деп. В ВИМИ, № Д07499. М., 1987. 5 с.

34. Ilyin A.A., Kollerov M.Y., Makarenkov D.Y., Shinaev A.A. Alloys on Ti and TiNi base with shape memory effect: metallurgy, technology, future application // EUROMAT'95, 1995, Padua/Venice, Italy, p.117-123

35. Гюнтер В.Э., Дамбаев Г.Ц., Сысолятин П.Г. и др. Медицинские материалы и имплантаты с памятью формы. - Томск: ТГУ, 1998. - 487 с.

36. Никелид титана. Медицинский материал нового поколения / В.Э. Гюнтер, В.Н. Ходоренко, Ю.Ф. Ясенчук и др. – Томск: Изд-во МИЦ, 2006. 296с.

37. Ильин А.А., Коллеров М.Ю., Хачин В.И., Гусев Д.Е., Медицинский инструмент и имплантаты из никелида титана: металловедение, технология, применение // Металлы. 2002. №3. с. 105-110.

38. Гюнтер В.Э. Методологические особенности деформационного поведения металлических медицинских материалов и имплантатов: Методическое пособие. – Томск: Изд-во ООО «НПП «МИЦ», 2013. – 30 с.

39. Медицинские материалы и имплантаты с память формы: В 14 томах / Под ред. В.Э. Гюнтера. Том 1. Медицинские материалы с памятью формы. – Томск: Изд-во ООО «НПП «МИЦ», 2011. – 534 с.

40. Медицинские материалы и имплантаты с память формы: В 14 томах / Под ред. В.Э. Гюнтера. Том 2. Имплантаты с памятью формы в травматологии и ортопедии. – Томск: Изд-во ООО «НПП «МИЦ», 2010. – 282 с.

41. Медицинские материалы и имплантаты с память формы: В 14 томах / Под ред. В.Э. Гюнтера. Том 3. Имплантаты с памятью формы в хирургии позвоночника. – Томск: Изд-во ООО «НПП «МИЦ», 2011. – 374 с.

42. Медицинские материалы и имплантаты с память формы: В 14 томах / Под ред. В.Э. Гюнтера. Том 4. Имплантаты с памятью формы в челюстно-лицевой хирургии. – Томск: Изд-во ООО «НПП «МИЦ», 2012. – 384 с.

43. Медицинские материалы и имплантаты с память формы: В 14 томах / Под ред. В.Э. Гюнтера. Том 5. Имплантаты с памятью формы в стоматологии. – Томск: Изд-во ООО «НПП «МИЦ», 2011. – 220 с.

44. Медицинские материалы и имплантаты с память формы: В 14 томах / Под ред. В.Э. Гюнтера. Том 6. Имплантаты с памятью формы в гинекологии. – Томск: Изд-во ООО «НПП «МИЦ», 2010. – 220 с.

45. Медицинские материалы и имплантаты с память формы: В 14 томах / Под ред. В.Э. Гюнтера. Том 7. Имплантаты с памятью формы в урологии. – Томск: Изд-во ООО «НПП «МИЦ», 2009. – 243 с.

46. Медицинские материалы и имплантаты с память формы: В 14 томах / Под ред. В.Э. Гюнтера. Том 8. Имплантаты с памятью формы при стоматологическом лечении больных сахарным диабетом. – Томск: Изд-во ООО «НПП «МИЦ», 2010. – 167 с.

47. Медицинские материалы и имплантаты с память формы: В 14 томах / Под ред. В.Э. Гюнтера. Том 9. Пористо-проницаемые криоапликаторы из никелида титана в медицине. – Томск: Изд-во ООО «НПП «МИЦ», 2010. – 306 с.

48. Медицинские материалы и имплантаты с память формы: В 14 томах / Под ред. В.Э. Гюнтера. Том 10. Имплантаты с памятью формы в сосудистой хирургии. – Томск: Изд-во ООО «НПП «МИЦ», 2012. – 178 с.

49. Медицинские материалы и имплантаты с память формы: В 14 томах / Под ред. В.Э. Гюнтера. Том 11. Имплантаты с памятью формы в хирургии. – Томск: Изд-во ООО «НПП «МИЦ», 2012. – 398 с.

50. Медицинские материалы и имплантаты с память формы: В 14 томах / Под ред. В.Э. Гюнтера. Том 12. Имплантаты с памятью формы в панкреатобилиарной хирургии. – Томск: Изд-во ООО «НПП «МИЦ», 2013. – 125 с.

51. Медицинские материалы и имплантаты с память формы: В 14 томах / Под ред. В.Э. Гюнтера. Том 13. Имплантаты с памятью формы в онкологии. – Томск: Изд-во ООО «НПП «МИЦ», 2013. – 335 с.

52. Медицинские материалы и имплантаты с память формы: В 14 томах / Под ред. В.Э. Гюнтера. Том 14. Имплантаты с памятью формы в офтальмологии. – Томск: Изд-во ООО «НПП «МИЦ», 2012. – 191 с.