

УДК 669.018.2

Авторы: К. Ооцука, К. Симидзу, Ю. Судзуки,
Ю. Сэкигути, Ц. Тадаки, Т. Хомма, С. Миядзаки

Рецензент: докт. техн. наук Ю.А. Скаков

УДК 669.018.2

Сплавы с эффектом памяти формы/К. Ооцука, К. Симидзу, Ю. Судзуки
и др./Под ред. Фунакубо Х.: Пер. с японск. — М.: Металлургия, 1990. — 224 с.

Рассматривается актуальная проблема исследования сплавов с эффектом памяти формы, относящихся к новым металлическим материалам с уникальными свойствами. Описаны теоретические основы механизма эффекта памяти формы, свойства сплавов Ti — Ni и сплавов на основе Cu, обладающих эффектом памяти формы, и применение этих сплавов в технике и медицине.

Для научных работников и специалистов, работающих над созданием материалов нового поколения. Ил. 188. Табл. 21. Библиогр. список: 163 назв.

Э 90 - 12/084

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие к русскому изданию	6
Предисловие	8
Глава 1. МЕХАНИЗМ ЭФФЕКТА ПАМЯТИ ФОРМЫ	9
1.1. Мартенситное превращение	9
1.2. Термоупругое мартенситное превращение	14
1.3. Мартенситное превращение и изменение формы	24
1.4. Механизм эффекта памяти формы	31
1.5. Мартенситное превращение, вызванное напряжениями, и псевдоупругость	41
1.6. Мартенситно-мартенситные превращения, вызванные напряжениями, и многостадийная псевдоупругость	50
Глава 2. СПЛАВЫ С ЭФФЕКТОМ ПАМЯТИ ФОРМЫ И ИХ МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА	58
2.1. Сплавы Ti — Ni с эффектом памяти формы	58
2.2. Сплавы с эффектом памяти формы на основе Cu	98
Глава 3. ПРИМЕНЕНИЕ СПЛАВОВ С ЭФФЕКТОМ ПАМЯТИ ФОРМЫ	144
3.1. Технология сплавов с эффектом памяти формы	144
3.2. Применение в технике	165
3.3. Применение в медицине	183
Библиографический список	210
Библиографический список японских источников в русской транскрипции	217
Библиографический список редактора русского перевода	218
Предметный указатель	219

С 2608000000-002 74-89
040 (01) - 90

ISBN 5-229-00377-4 (рус.)
ISBN 4-7828-4057-8 (японск.)

© Hiroyasu Funakubo 1984
© Перевод на русский язык.
Издательство "Металлургия", 1990

ПРЕДИСЛОВИЕ К РУССКОМУ ИЗДАНИЮ

Во второй половине XX столетия было сделано много серьезных открытий в области физики металлов. Эффект памяти формы, безусловно, одно из наиболее ярких среди них. История создания материалов, способных "запоминать" свою форму, своеобразна и поучительна. В 1948 г. советские ученые академик Г.В. Курдюмов и докт. физ.-мат. наук Л.Г. Хандрос обнаружили интересное явление, которое позднее было официально названо эффектом Курдюмова. Суть его, согласно тексту открытия, зарегистрированного Госкомитетом СССР по делам изобретений и открытий, состояла в следующем: "Установлено неизвестное ранее явление термоупругого равновесия при фазовых превращениях мартенситного типа, заключающееся в образовании упругих кристаллов мартенсита, границы которых в интервале температур превращения при изменении температуры и (или) поля напряжений перемещаются в сторону мартенситной или исходной фазы с одновременным обратимым изменением геометрической формы образующихся областей твердого тела".

Важность и практическая значимость этого открытия советских ученых были поняты не сразу.

В 50-х годах стали появляться сообщения о сплавах, испытывающих обратимые макроскопические изменения формы. На основе сплава Au—Cd был даже сконструирован простой двигатель, преобразующий тепловую энергию в механическую, который демонстрировался в 1954 г. на Всемирной выставке в Брюсселе. В начале 60-х годов эффект памяти формы, основанный на термоупругом мартенситном превращении, был обнаружен в сплавах Ti—Ni и Cu—Al. Доступность этих материалов и сильно выраженный эффект памяти формы позволили перенести проблему в область практического материаловедения. Сейчас можно с уверенностью говорить о том, что разработка и практическое использование сплавов, обладающих свойством запоминания формы, является важной самостоятельной областью современной науки, способствующей ускорению научно-технического прогресса в таких отраслях народного хозяйства, как приборостроение, космическая технология, медицина и многие другие.

Предлагаемая вниманию советского читателя книга под редакцией проф. Х. Фунакубо "Сплавы с эффектом памяти формы" написана коллективом очень авторитетных японских ученых, длительное время успешно работающих в этой области материаловедения. Книга состоит из трех глав, рассматривающих сплавы с эффектом памяти формы как бы в трех измерениях: физическом, металловедческом и прикладном.

В гл. 1 детально рассмотрены физические принципы явления, кристаллогеометрия, термодинамика и морфология термоупругого мартенситного превращения. Большое внимание уделено псевдоупругости и сверхэластичности сплавов, где реализуется термоупругое мартенситное превращение. В гл. 2 детально проанализированы физико-механические

свойства сплавов Ti—Ni и Cu—Al — наиболее перспективных материалов с эффектом памяти формы. Важно отметить, что авторы рассматривают не только те свойства, которые непосредственно связаны с эффектом памяти формы, но и те (усталость, хрупкость), которые могут ограничить их практическое использование. В гл. 3 подробно описано практическое применение сплавов с эффектом памяти формы в технике и медицине.

С большим сожалением вынужден сказать, что в книге не упомянуты имена советских ученых — основоположников важного направления современного материаловедения Г.В. Курдюмова и Л.Г. Хандроса. Не найдет читатель и ссылок на более поздние исследования советских ученых. Между тем в СССР успешно ведутся работы в области сплавов с эффектом памяти формы в ряде научных коллективов, возглавляемых Л.Г. Хандросом, Е.З. Винтайкиным, В.А. Лихачевым, В.Н. Хачиным, В.Э. Гюнтером и другими ведущими специалистами. Поэтому мы сочли возможным привести очень краткий перечень публикаций в отечественной литературе, затрагивающих проблему изучения сплавов с эффектом памяти формы.

Можно не сомневаться, что книга "Сплавы с эффектом памяти формы" окажет большую помощь специалистам, работающим над проблемой создания материалов нового поколения, и даст новый импульс в более широком использовании этих материалов в технике и медицине.

Докт. физ.-мат. наук А.М. Глезер

Одной из важных проблем развития технологии в Японии является разработка новых материалов. Решение этой проблемы имеет целью не только создание самого материала, оно связано с перспективами появления новых областей применения в результате реализации свойств этого материала. Поэтому решение указанной проблемы в общем является разработкой функциональных материалов.

Даже разрабатываемые для исследований специальные материалы не только находят применение на практике, но и имеют большое значение для создания механических систем с заданными свойствами. Вновь разрабатываемые механические системы должны в лучшей степени быть пригодными к использованию в условиях воздействия различных сред и режимов работы по сравнению с ранее применявшимися системами. Основные направления этих разработок связаны с необходимостью достижения высокой надежности, повышения комплексной функциональности, сравнительно высокой миниатюризации, автоматизации, системного подхода. Возможность создания сложных механических элементов, использующих особые свойства материалов, обеспечивает выполнение указанных задач.

Сплавы с эффектом памяти формы представляют типичный пример нового материала. Использование некоторых анизотропных свойств этих сплавов позволяет создать компактные и автоматизированные машины, имеющие недостижимые ранее характеристики.

Можно ожидать, что сплавы с эффектом памяти формы как наиболее перспективные материалы в будущем найдут широкое применение на практике. Однако, если не получить достаточных данных об основных материаловедческих свойствах этих сплавов, в частности о возможных условиях, областях и способах применения, то в результате можно утратить и надежность, и комплектность их использования. Следует признать, что эпоха легкого использования характеристик сплавов с эффектом памяти формы в новых технологических разработках уже прошла. В данной книге авторы на основе материаловедческих представлений рассматривают механизмы превращения, обуславливающие специфические свойства сплавов, затем описывают механические, в частности, усталостные свойства. Кроме того, рассматриваются другие аспекты сплавов с эффектом памяти формы и их применение в настоящее время.

Профессора К. Симидзу и Ц. Тадаки из университета Осака, проф. Т. Хомма из университета Тохоку, преподаватель из университета Цукуба С. Миядзак и проф. К. Ооцука из того же университета являются наиболее авторитетными специалистами в области материаловедения сплавов с эффектом памяти формы, доктор Ю. Судзуки из фирмы "Фурукава дэнки коге" — лучший специалист в области применения этих сплавов, проф. Ю. Сэкигүти из университета "Сёкүге кунрэн" рассмотрел применение сплавов с эффектом памяти формы в медицине.

В настоящей книге с наибольшей полнотой рассмотрены все вопросы, касающиеся сплавов с эффектом памяти формы. Можно надеяться, что книга окажется полезной для научных работников, инженеров-разработчиков, а также студентов.

В заключение выражаю благодарность Т. Комэда из издательства "Санге тосе" за содействие в издании книги.

Х. Фунакубо

1.1. МАРТЕНСИТНОЕ ПРЕВРАЩЕНИЕ

Общие характеристики

Известно, что при закалке стали от высокой температуры (из аустенитной области) происходит повышение ее твердости. После полировки и травления в этой стали под микроскопом наблюдается специфическая структура, которую называют мартенситом по имени немецкого исследователя Мартенса, впервые наблюдавшего ее.

Эта структура состоит из линзообразных (или пластинчатых) областей, в которых произошла перестройка атомов в кристаллических зернах аустенита из г.ц.к. решетки в о.ц.к. (или в объемноцентрированную тетрагональную) решетку. Эти продукты превращения называют мартенситом, а бездиффузионное превращение — мартенситным превращением.

Помимо сталей, подобное бездиффузионное мартенситное превращение можно наблюдать и во многих других сплавах и соединениях. Поэтому в настоящее время термин мартенситное превращение широко используется для обозначения одного из типичных превращений, происходящих в твердом состоянии.

Наиболее точно и просто мартенситное превращение можно, по-видимому, определить как превращение решетки посредством деформации сдвига на основе кооперативного движения атомов. При образовании линзообразных или пластинчатых областей в исходной фазе атомы движутся не по отдельности, а как единый комплекс, деформация сдвига осуществляется как бы "ряд за рядом" [1], в результате чего происходит перестройка решетки исходной фазы в решетку мартенсита. При подобном кооперативном движении сохраняется однозначное соответствие между узлами решетки исходной фазы и решеткой мартенсита. Если исходная фаза имеет упорядоченную решетку, то и в мартенситной фазе вследствие соответствия решеток также образуется упорядоченная решетка.

Из приведенного выше определения для мартенситного превращения характерны следующие особенности:

1. Мартенситная фаза является однородным твердым раствором замещения или внедрения.
2. Превращение является бездиффузионным. Концентрация растворенных атомов, находящихся в твердом растворе в мартенситной фазе такая же, как и в исходной фазе, диффузии атомов на большие расстояния, как, например, при эвтектидном превращении, не происходит.
3. Превращение характеризуется деформацией формы (или поверхностным рельефом) постоянной величины. Если образец, в котором превращение начинается при температурах ниже комнатной, отполировать при комнатной T в состоянии исходной фазы P и получить гладкую поверхность, а затем охладить до температур ниже комнатной,

вызав таким образом мартенситное превращение, то на поверхности возникает рельеф, обусловленный образованием мартенситной фазы M (рис. 1.1, а). Если на поверхности образца нацарапать линии, то при превращении на границе между исходной и мартенситной фазами происходит преломление этих линий (рис. 1.1, б). И наклон поверхности,

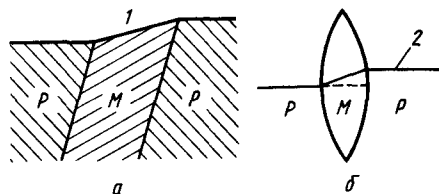


Рис. 1.1. Возникновение поверхностного рельефа (а) и преломление нацарапанных линий (б) при мартенситном превращении: 1 — поверхность; 2 — нацарапанная линия

характеризующий рельеф, и преломление линий имеют постоянные значения, соответствующие кристаллографической ориентировке исходной фазы. Это обусловлено тем, что изменение формы, сопровождающее превращение, постоянно. Указанный факт объясняется классической теорией в связи с механизмом сдвиговой деформации. Изменение формы при мартенситном превращении обуславливает, как показано ниже, механизм деформации, проявляющийся в эффекте памяти формы.

4. Кристаллы мартенсита имеют определенную плоскость габитуса. Плоскостью габитуса называют поверхность раздела между исходной и мартенситной фазами, т.е. плоскость сдвига при превращении (рис. 1.1, а). Эту плоскость обычно определяют индексами кристаллографических плоскостей исходной фазы, но часто ее описывают как плоскость с иррациональными индексами.

5. Между решетками исходной и мартенситной фаз существуют определенные ориентационные соотношения.

6. В решетке мартенситной фазы всегда существуют дефекты.

Учитывая только величину изменения формы, определяемую экспериментально, невозможно объяснить возникновение реальной решетки мартенситной фазы, хотя при этом и принимается во внимание деформация сдвига по плоскости габитуса решетки исходной фазы (рис. 1.2, а). Это противоречие устраняется, если учесть, что в дополнение к деформации сдвига, в результате которой решетка исходной фазы

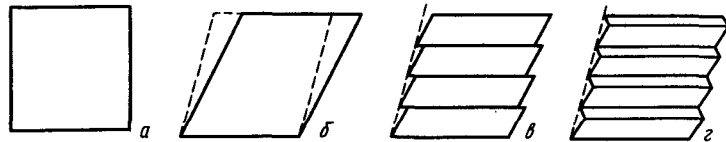


Рис. 1.2. Деформация решетки и дополнительная деформация скольжением или двойникованием (штриховой линией показано действительное изменение формы)

превращается в решетку мартенситной фазы (рис. 1.2, б), происходит скольжение (рис. 1.2, в) или двойникование (рис. 1.2, г).

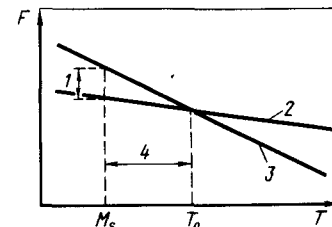
Эту дополнительную деформацию называют деформацией с инвариантной решеткой. С помощью электронного микроскопа можно обнаружить следы такой деформации — дислокации, дефекты упаковки и двойниковые дефекты. Важную роль в механизме эффекта памяти формы играют двойниковые дефекты, тесно связанные с псевдоупругостью двойникования и псевдоупругостью изгиба.

Термодинамика превращения

Движущая сила. Для превращения исходной фазы в мартенситную необходимо, чтобы химическая свободная энергия мартенситной фазы была ниже, чем соответствующая энергия исходной фазы. Однако для протекания превращения необходима избыточная свободная энергия нехимической природы, например энергия деформации превращения, энергия поверхности раздела, поэтому, если разность химических свободных энергий двух фаз не превышает указанной свободной энергии нехимической природы, превращение не начинается (рис. 1.3). Следовательно, для превращения необходима движущая сила. Превращение

Рис. 1.3. Зависимость химической свободной энергии F исходной и мартенситной фаз от температуры и условия мартенситного превращения:

1 — движущая сила (энергия поверхности раздела, энергия деформации превращения и т.п.); 2 — мартенсит (M); 3 — исходная фаза (P); 4 — степень переохлаждения



не происходит, если нет переохлаждения до температуры M_s , более низкой, чем T_0 , при которой химические свободные энергии исходной и мартенситной фаз равны. Таким же образом движущая сила необходима и при обратном превращении, т.е. необходим перегрев до температуры A_s , более высокой, чем T_0 .

Условия образования зародыша линзообразного кристалла мартенсита с радиусом r и средней толщиной $2t$ ($r \gg t$) определяется следующим образом. Межфазная поверхностная энергия выражается как

$$2\pi r^2 \sigma. \quad (1.1)$$

Член $2\pi r^2$ приближенно характеризует площадь поверхности кристалла мартенсита, а σ — межфазную энергию на единицу площади. Эта величина существенно изменяется в зависимости от степени когерентности решеток исходной и мартенситной фаз. Если считать, что поверхность раздела состоит из дислокационных петель Франка [2], то $\sigma \approx (8,4 \div 16,8) 10^{-5}$ Дж/см². Энергия упругой деформации выражается как

$$\pi r^2 t [A(t/r)] = \pi r t^2 A, \quad (1.2)$$

где $\pi r^2 t$ — приближенный объем кристалла мартенсита, $A(t/r)$ — энергия упругой деформации на единицу объема. При 25 °С энергия деформации равна 2,1 кДж/см³. Указанная упругая энергия в общем не особенно велика, чтобы содействовать обратному превращению при нагреве, однако в некоторых специальных сплавах она содействует обратному превращению и обуславливает термоупругий характер превращения.

При анализе условий образования зародыша мартенсита необходимо также учитывать энергию, обусловленную пластической деформацией и упругими колебаниями атомов. Энергия пластической деформации связана с деформацией скольжением или двойникованием, обуславливающими деформацию с инвариантной решеткой в кристаллах мартенсита. Деформация скольжением происходит также в соседних с кристаллами мартенсита областях исходной фазы, поэтому можно полагать, что энергия, необходимая для этой пластической деформации, очень велика. Если предположить, что пластическая деформация происходит только в кристаллах мартенсита, то по аналогии с упругой энергией

$$\pi r^2 t [B(t/r)] = \pi r t^2 B. \quad (1.3)$$

В настоящее время проблема количественного определения константа B не решена. Можно считать, что энергия упругих колебаний довольно мала, поэтому основной вклад в нехимическую свободную энергию, возникающую при превращении, определяется уравнениями (1.1), (1.2) и (1.3). Следовательно, полное изменение энергии, обусловленное образованием зародыша кристалла мартенсита, определяется уравнением

$$\Delta G = \pi r^2 t \Delta g_c + 2\pi r^2 \sigma + \pi r t^2 (A + B), \quad (1.4)$$

где Δg_c — изменение химической свободной энергии на единицу объема.

Если радиус зародыша линзообразного кристалла мартенсита превышает некоторую критическую величину, то возможен рост зародыша кристалла мартенсита при температуре M_s , при которой изменение химической свободной энергии (первый член в правой части (1.4)) становится большим по сравнению со свободной энергией нехимической природы, определяемой суммой второго и третьего членов того же уравнения. Именно при таких условиях развивается мартенситное превращение. Степень переохлаждения, определяемая разностью $(T_0 - M_s)$, зависит от σ и $(A + B)$ и растет с увеличением различий структур исходной и конечной фаз. При мартенситном превращении в сплавах на основе железа степень переохлаждения равна ~200 °С, а в сплавах с эффектом памяти формы 5–30 °С (табл. 1.1).

Кинетические особенности. В общем случае количество продуктов превращения увеличивается только при понижении температуры ниже точки мартенситного превращения M_s , т.е. превращение является атермическим. При превращении этого типа в сплавах на основе железа увеличение количества продуктов превращения происходит не путем

Таблица 1.1. Состав и свойства сплавов с эффектом памяти формы

Сплав	Состав	M_s , °С	Температурный гистерезис превращения, °С	Изменение кристаллической структуры*	Наличие или отсутствие упорядоченной структуры	Объемные изменения
Ag-Cd	44–49 % (ат.) Cd	-190 ~ -50	~ 15	B2 → M2H	Упорядоченная	-0,16
Au-Cd	46,5–50 % (ат.) Cd	30 ~ 100	~ 15	B2 → M2H	"	-0,41
Cu-Al-Ni	14–14,5 % (по массе) Al	-140 ~ 100	~ 35	DO ₂ → L2 ₁	"	-0,30
Cu-Au-Zn	3–4,5 % (по массе) Ni	-190 ~ 40	~ 6	Сплав Гейслера → M18R	"	-0,25
Cu-Sn	23–28 % (ат.) Al	-120 ~ 30	—	DO ₃ → 2H или 18R	"	—
Cu-Zn	45–47 % (ат.) Zn	-180 ~ -10	~ 10	B2 → 9R или M9R	"	-0,5
Cu-Zn-X	~ 15 % (ат.) Sn	-180 ~ 100	~ 10	B2 → 9R или M9R	"	—
(X-Si, Sn, Al, Ga)	38,5–41,5 % (по массе) Zn	—	—	DO ₃ → 18R или M18R	"	—
In-Ti	Несколько процентов (по массе) X	60 ~ 100	~ 4	г.ц.к. → г.ц.т.	Неупорядоченная	-0,2
Ni-Al	18–23 % (ат.) Ti	-180 ~ 100	~ 10	B2 → M3R	Упорядоченная	-0,42
Ti-Ni	36–38 % (ат.) Al	-50 ~ 100	~ 30	B2 → B19	"	-0,34
Fe-Pt	49–51 % (ат.) Ni	~ -130	~ 4	L1 ₂ → г.ц.т.*	"	0,8–0,5
Fe-Pd	~ 25 % (ат.) Pt	~ -100	—	г.ц.к. → г.ц.т. → о.ц.т.	Неупорядоченная	—
Mn-Cu	~ 30 % (ат.) Pd	-250 ~ 180	~ 25	г.ц.к. → г.ц.т.	"	—

*б.ц.т. — здесь и далее базоцентрированная тетрагональная решетка.

роста первоначально образовавшихся кристаллов мартенсита, а путем образования новых кристаллов мартенсита в исходной фазе. При этом отдельные кристаллы мартенсита образуются и растут с очень большой скоростью, составляющей около 1/3 скорости распространения упругой волны в твердой фазе. Если выдерживать образцы при $T > M_s$ или при $T < M_s$, когда атермическое превращение произошло частично, то превращение начинается через определенный для каждого сплава инкубационный период и проходит по такому типу, когда количество продуктов превращения увеличивается с течением времени. Такое превращение называют изотермическим превращением. И в этом случае увеличение количества продуктов превращения происходит путем образования новых кристаллов мартенсита, отдельные кристаллы мартенсита образуются и растут с очень большой скоростью.

Таким образом, независимо от того, происходит ли превращение по атермическому или изотермическому типу, отдельные кристаллы мартенсита образуются и растут с очень большой скоростью. Даже при понижении температуры или с течением времени скорость роста кристаллов мартенсита не увеличивается. Механизм превращения, характеризующийся такими особенностями, называют термоупругим. При термоупругом превращении первоначально образовавшиеся отдельные кристаллы мартенсита растут при понижении температуры со скоростью, соответствующей скорости охлаждения. При этом скорость роста может оказаться столь малой, что превращение можно наблюдать даже невооруженным глазом. При нагреве происходит обратный процесс: уменьшение кристаллов. Указанное термоупругое мартенситное превращение играет основную роль в проявлении эффекта памяти формы.

1.2. ТЕРМОУПРУГОЕ МАРТЕНСИТНОЕ ПРЕВРАЩЕНИЕ

Общие характерные особенности

На рис. 1.4 показано [3] изменение электросопротивления при прямом мартенситном превращении и обратном превращении в сплавах Fe — 30 % (ат.) Ni и Au — 47,5 % (ат.) Cd. Температурный гистерезис превращения в сплавах FeNi очень большой — $\sim 400^\circ\text{C}$. В сплавах же Au—Cd температурный гистерезис превращения очень мал: $\sim 15^\circ\text{C}$.

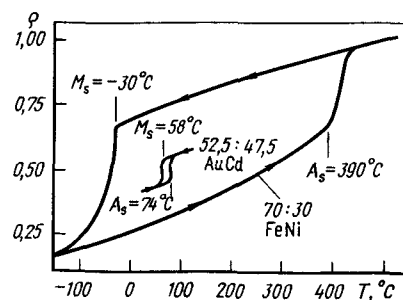


Рис. 1.4. Температурный гистерезис превращения при атермическом (Fe — Ni) и термоупругом (Au — Cd) мартенситном превращении [3]

Этот факт свидетельствует, что движущая сила превращения, описанная в предыдущем разделе, т.е. нехимическая свободная энергия, необходимая для превращения, в сплавах Fe—Ni большая, а в сплавах Au—Cd — маленькая. Поэтому поверхностная энергия и энергия пластической деформации, определяемые уравнениями (1.1) и (1.3), в сплавах Au—Cd настолько малы, что ими можно пренебречь. Тогда полная энергия при превращении определяется из (1.4) в виде

$$\Delta G = \pi r^2 t \Delta g_c + \pi r t^2 A, \quad (1.5)$$

т.е. описывается только с помощью членов, обусловленных термическим и упругим факторами. Следовательно, кристаллы мартенсита растут при охлаждении ниже M_s , однако при достижении некоторой температуры их рост приостанавливается, при этом сумма уменьшающейся термической химической свободной энергии и увеличивающейся упругой нехимической свободной энергии достигает минимальной величины. По этой причине эффект, связанный с состоянием равновесия термического и упругого факторов, называют термоупругим эффектом. Если охлаждать или нагревать образец, находящийся в состоянии термического равновесия, или приложить внешние силы к такому образцу, то состояние термического равновесия нарушается, при этом кристаллы мартенсита,

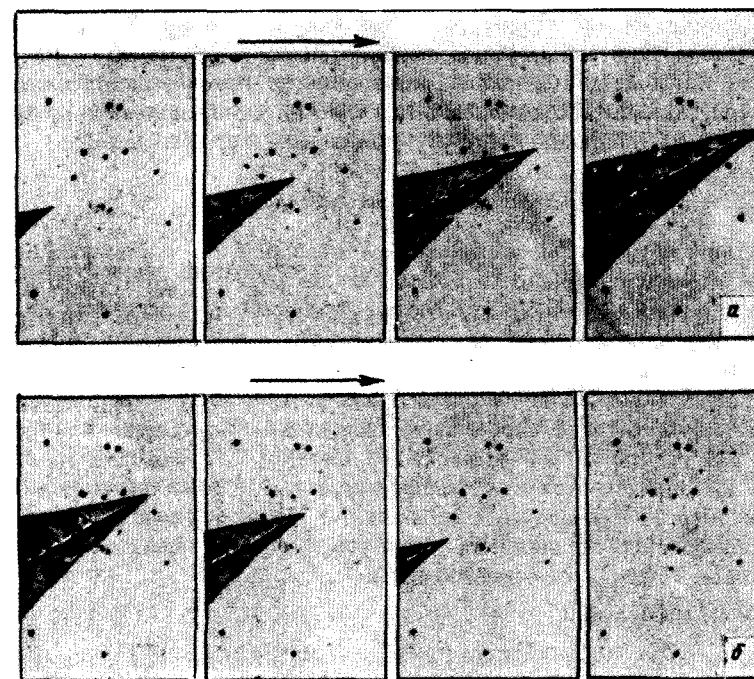


Рис. 1.5. Рост (а) и уменьшение (б) кристаллов термоупругого мартенсита в сплавах Cu — Al — Ni при охлаждении и нагреве

рост которых ранее приостановился, снова растут или сокращаются. Как указано в предыдущем разделе, такое мартенситное превращение называют термоупругим.

На рис. 1.5 приведены микрофотографии, полученные с помощью оптического микроскопа. Эти микрофотографии иллюстрируют постепенный рост кристаллов термоупругого мартенсита в сплавах Cu—Al—Ni при охлаждении или постепенное их уменьшение при нагреве. При приложении внешних сил наблюдается аналогичная картина.

Как показано выше, для возникновения термоупругого мартенситного превращения необходимо, чтобы поверхностная энергия и энергия пластической деформации были настолько малы, что ими можно было бы пренебречь. Это условие выполняется, если изменение структуры при превращении незначительно и, следовательно, объемные изменения невелики, а степень когерентности исходной и мартенситной фаз на поверхности раздела весьма велика. Указанное условие, как правило, выполняется, если в исходной и мартенситной фазах возникает упорядоченная структура.

В табл. 1.1 приведен состав сплавов, в которых происходит термоупругое мартенситное превращение и наблюдается эффект памяти формы. Здесь же указаны температура M_s , температурный гистерезис превращения, изменение кристаллической структуры, наличие или отсутствие упорядоченной структуры, объемные изменения. За некоторым исключением, указанные выше условия выполняются почти для всех сплавов. Сплавы, составляющие исключение, имеют неупорядоченную структуру, однако соответствие решеток при превращении у них, как показано ниже, такое же, как и в упорядоченных структурах.

Термодинамические особенности

При нетермоупругом мартенситном превращении в сплавах Fe—Ni каждый кристалл мартенсита мгновенно растет до окончательного размера, а при последующем понижении температуры кристаллы больше не растут. При обратном превращении эти кристаллы не переходят в исходную фазу, геометрически сокращаясь, а, как и при прямом превращении, кристаллы исходной фазы зарождаются и растут в кристаллах мартенсита. Следовательно, движущая сила прямого превращения $\Delta G^{P \rightarrow M}$ почти равна движущей силе $\Delta G^{M \rightarrow P}$ обратного превращения. T_0 определяется как температура, при которой изменение свободных энергий становится равным нулю. Можно считать, что в рассматриваемом случае переохлаждение ($T_0 - M_s$) и перегрев ($A_s - T_0$) одинаковы. Тогда T_0 выражается [3] как

$$T_0 = (1/2) (A_s + M_s). \quad (1.6)$$

Однако при термоупругом мартенситном превращении однажды образовавшиеся кристаллы мартенсита растут или уменьшаются при изменении температуры, поэтому их термодинамическое поведение довольно значительно отличается от термодинамического поведения кри-

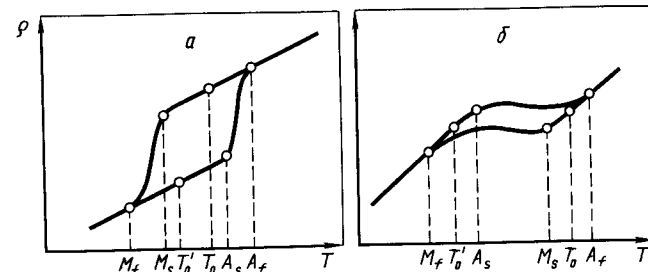


Рис. 1.6. Два типа кривых электросопротивление — температура при термоупругом мартенситном превращении

сталлов мартенсита при нетермоупругом превращении. Кривая $\rho - T$, показанная на рис. 1.4, иллюстрирует поведение сплавов, в которых происходит термоупругое превращение. На аналогичной кривой (рис. 1.6, б) видно, что $A_s < M_s$ [4]. Если применить для этого случая ур. (1.6), то T_0 оказывается ниже M_s , что термодинамически невозможно. Следовательно, при термоупругом мартенситном превращении неприменим термодинамический анализ, в результате которого выведено уравнение (1.6).

Экспериментально было установлено, что кристаллы мартенсита, образовавшиеся первоначально при M_s , в результате термоупругого превращения испытывают обратное превращение при A_f . Полное изменение свободной энергии при прямом превращении описывается уравнением

$$\Delta G(T)^{P \rightarrow M} = \Delta g_c^{P \rightarrow M}(T) + \delta(\Delta g_{nc}^{P \rightarrow M}) + \Delta g_s^{P \rightarrow M}. \quad (1.7)$$

При обратном превращении

$$\Delta G(T)^{M \rightarrow P} = \Delta g_c^{M \rightarrow P}(T) + \delta(\Delta g_{nc}^{M \rightarrow P}) + \Delta g_s^{M \rightarrow P}. \quad (1.8)$$

В этих уравнениях Δg_c — изменение химической свободной энергии, $\delta(\Delta g_{nc})$ — увеличение свободной энергии нехимической природы (с учетом только упругой энергии, накопленной при термоупругом превращении). Таким образом, Δg_s — энергетический член, соответствующий силе сопротивления росту или уменьшению кристаллов мартенсита или образованию и исчезновению новых кристаллов мартенсита.

Из описанных выше экспериментов следует, что при мартенситном превращении

$$\Delta G(T)^{P \rightarrow M} < 0, \quad (1.9)$$

при $T = M_s$

$$\Delta G(T)^{P \rightarrow M} = 0. \quad (1.10)$$

При обратном же превращении мартенсита в исходную фазу

$$\Delta G(T)^{M \rightarrow P} < 0, \quad (1.11)$$

при $T = A_f$

$$\Delta G(T)^{M \rightarrow P} = 0. \quad (1.12)$$

Члены уравнений (1.7) и (1.8) связаны следующими соотношениями:

$$\Delta g_c^{P \rightarrow M}(T) = -\Delta g_c^{M \rightarrow P}(T), \quad (1.13)$$

$$\Delta g_c^{P \rightarrow M}(T_0) = \Delta g_c^{M \rightarrow P}(T_0) = 0, \quad (1.14)$$

$$\Delta g_{nc}^{P \rightarrow M} = -\Delta g_{nc}^{M \rightarrow P}, \quad (1.15)$$

$$\Delta g_s^{P \rightarrow M} = \Delta g_s^{M \rightarrow P} = \Delta g_s. \quad (1.16)$$

Если разложить $\Delta g^{P \rightarrow M}(T)$ в ряд при T_0 , то получается

$$\Delta g_c^{P \rightarrow M}(T_0) + \frac{d\Delta g_c^{P \rightarrow M}(T_0)}{dT} \Delta T + \delta(\Delta g_{nc}^{P \rightarrow M}) + \Delta g_s. \quad (1.17)$$

Однако при $T = M_s$ это выражение становится равным нулю. При M_s , следовательно, из (1.14) получается

$$\frac{d\Delta g_c^{P \rightarrow M}(T_0)}{dT} \Delta T + \delta(\Delta g_{nc}^{P \rightarrow M}) + \Delta g_s = 0. \quad (1.18)$$

Отсюда

$$\begin{aligned} \Delta T &= -[\delta(\Delta g_{nc}^{P \rightarrow M}) + \Delta g_s] / [d\Delta g_c^{P \rightarrow M}(T_0)/dT] = \\ &= -\Delta g_s / [d\Delta g_s^{P \rightarrow M}(T_0)/dT]. \end{aligned} \quad (1.19)$$

Так как

$$d\Delta g_c^{M \rightarrow P}(T_0)/dT > 0, \quad (1.20)$$

то $\Delta T < 0$, а из соотношения $T = M_s = T_0 + \Delta T$ следует

$$M_s < T_0. \quad (1.21)$$

Если разложить таким же образом $\Delta g_c^{M \rightarrow P}(T)$ вблизи T_0 при обратном превращении, то

$$[d\Delta g_c^{M \rightarrow P}(T_0)/dT] \Delta T + \delta(\Delta g_{nc}^{M \rightarrow P}) + \Delta g_s.$$

Учитывая, что это выражение равно нулю при $T = A_f$, по аналогии с (1.19) получаем:

$$\Delta T \cong \Delta g_s / [d\Delta g_c^{M \rightarrow P}(T_0)/dT]. \quad (1.22)$$

Однако так как

$$[d\Delta g_c^{M \rightarrow P}(T_0)]/dT < 0, \quad \Delta g_s > 0, \quad (1.23)$$

то $\Delta T > 0$. Кроме того, из соотношения $T = A_f = (T_0 + \Delta T) > T_0$ следует, что $A_f > T_0$. Окончательно получают соотношение

$$A_f > T_0 > M_s. \quad (1.24)$$

Если разность $(A_f - M_s)$ невелика и, кроме того, степени перегрева и переохлаждения почти одинаковы, то

$$T_0 = (1/2)(M_s + A_f). \quad (1.25)$$

При термоупругом мартенситном превращении имеется еще одна равновесная температура T'_0 . До начала превращения только изменение химической свободной энергии определяет изменение энергии системы, поэтому при $T = T_0$ выполняется соотношение

$$\Delta G^{P \rightarrow M} = \Delta g_c^{P \rightarrow M} = 0. \quad (1.26)$$

Однако в процессе развития превращения $\Delta g_{nc}^{P \rightarrow M}$ увеличивается и достигает при M_f постоянной величины. Следовательно, при обратном превращении, помимо изменения химической свободной энергии, необходимо учитывать и член нехимической природы $\Delta g_{nc}^{M \rightarrow P}$. Таким образом, должна существовать температура T'_0 , при которой выполняется соотношение

$$\Delta G^{M \rightarrow P} = \Delta g_c^{M \rightarrow P} + \Delta g_{nc}^{M \rightarrow P} = 0. \quad (1.27)$$

Как и при определении T_0 , разлагая величины $\Delta g_c^{M \rightarrow P}(T)$ и $\Delta g_c^{P \rightarrow M}(T)$ в ряд при T'_0 и вводя условия, подобные указанным уравнениями (1.10) и (1.12) относительно M_f и A_s , с помощью аналогичных расчетов можно определить интервал для T'_0

$$M_f < T'_0 < A_s. \quad (1.28)$$

Как и в случае T_0 , получают для T'_0 :

$$T'_0 = (1/2)(A_s + M_f). \quad (1.29)$$

На рис. 1.6, б схематично показано соотношение между T_0 и T'_0 и M_s, M_f, A_s, A_f . Согласно этой схеме

$$A_f > T_0 > M_s > A_s > T'_0 > M_f. \quad (1.30)$$

Превращение, при котором выполняется это соотношение, называют термоупругим мартенситным превращением второго рода. На рис. 1.6, а приведена схема, характеризующаяся соотношением

$$A_f > A_s > T_0 > T'_0 > M_s > M_f. \quad (1.31)$$

В этом случае превращение называют термоупругим мартенситным превращением первого рода. Мартенситное превращение в сплавах

Au—Cd и Cu—Al—Ni (см. рис. 1.4) является мартенситным превращением первого рода, а в сплавах Fe₃Pt, In—Tl, Cu—Zn, Ag—Cd, Au—Zn, Ni—Al — мартенситным превращением второго рода.

Кристаллографические особенности

Как указано в разд. 1.2, во многих сплавах, испытывающих термоупругое мартенситное превращение, образуется упорядоченная структура. Как правило, эти сплавы имеют о.ц.к. решетку. Сплавы, в которых термоупругое мартенситное превращение происходит без образования упорядоченной структуры (In—Tl, Fe—Pd, Mn—Cu), характеризуются тем, что исходная фаза этих сплавов имеет г.ц.к. решетку. Исходная фаза сплава с упорядоченной структурой Fe₃Pt также имеет г.ц.к. решетку. Тем не менее за исключением указанных четырех сплавов все сплавы с эффектом памяти формы, в которых происходит термоупругое мартенситное превращение, являются сплавами с упорядоченной структурой на основе о.ц.к. решетки. Эти сплавы называют сплавами с β -фазой.

Ниже рассматриваются особенности кристаллической структуры исходной и мартенситной фаз в сплавах с β -фазой. Независимо от типа сплава β -фазу в случае упорядочения по типу CsCl при соотношении компонентов 50:50 обозначают [5] β_2 , а в случае упорядочения по типу Fe₃Al при соотношении компонентов 75:25 — β_1 . Мартенситные фазы, образующиеся из β_2 - или β_1 -фаз, обозначают соответственно β'_2 и β'_1 . Кроме того, в некоторых случаях в зависимости от особенностей кристаллической структуры мартенситные фазы обозначают γ'_2 или α'_2 , γ'_1 или α'_1 , хотя такое обозначение и не является общепринятым.

На рис. 1.7 и 1.8 показана кристаллическая структура¹ исходных β_2 -фазы типа CsCl ($B2$) и β_1 -фазы типа Fe₃Al (DO_3). На рис. 1.7, а и 1.8, а показана пространственная структура, на рис. 1.7, б и 1.8, б — расположение атомов в плоскости (110), а на рис. 1.7, в и 1.8, в — распо-

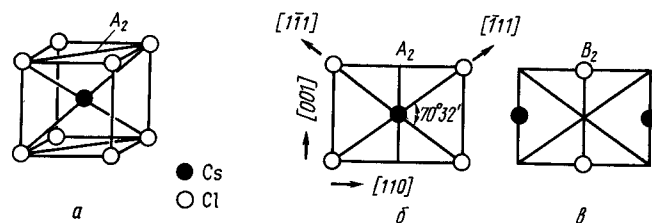


Рис. 1.7. Кристаллическая структура типа Cs — Cu с упорядоченной решеткой $B2$ (исходная β_2 -фаза). Показана структура с взаимным наложением плоскостей (110) A_2 и B_2 .

¹ Подстрочные индексы указывают, что обрезается структура с упорядоченной решеткой, разные индексы применяются для обозначения различных структур. Структура DO_3 обозначается цифрой 1, структура $B2$ — 2.

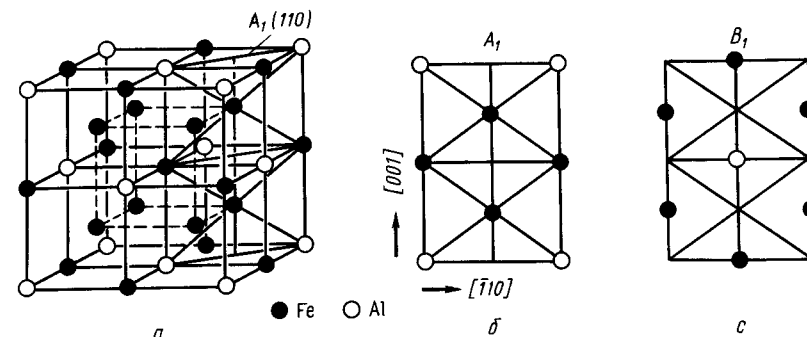


Рис. 1.8. Кристаллическая структура типа Fe₃Al с упорядоченной решеткой DO_3 (исходная β_1 -фаза). Показана слоистая структура с взаимным чередованием плоскостей A_1 и B_1 .

ложение атомов выше или ниже указанной плоскости. Таким образом кубическая кристаллическая структура, показанная на рис. 1.7, а и 1.8, а, может рассматриваться как структура с взаимным наложением атомных плоскостей, показанных на рис. 1.7, в и 1.8, в.

Мартенситное превращение в сплавах с β -фазой можно в сущности рассматривать как структурное превращение, обусловленное деформацией самой плоскости (110) и сдвигом в направлении $[\bar{1}10]$ в плоскости (110) (в отдельных случаях происходит перетасовка¹. Следовательно, кристаллическая структура образовавшегося мартенсита может быть представлена в виде структуры с упорядоченным в разной последовательности чередованием плоскостей с наиболее плотной упаковкой атомов, три типа которых (A , B , C) показаны на рис. 1.9 и шесть других типов (A , B , C , A' , B' , C') — на рис. 1.10. Структуру таких кристаллов называют структурой с периодической укладкой (рис. 1.11). Мартенсит в сплавах с β -фазой имеет одну из периодических слоистых структур, показанных на рис. 1.11.

Структуры, показанные на этом рисунке, обозначены соответственно по Жданову ($1\bar{1}$), ($\bar{1}$)₃ или по Рамселлу $2H$, $3R$. Эти обозначения широко применяются в качестве одного из способов представления периодических слоистых структур. Символы H и R являются обозначениями, характеризующими симметрию плоскости укладки в вертикальном направлении. Указанные символы определяют гексагональную (H) или ромбоэдрическую (R) симметрию. Структуры двух типов, показанные на рис. 1.11, имеют обозначение $18R$, однако только с помощью этого обозначения невозможно полностью определить последователь-

¹ Отдельные плоскости перемещаются упорядоченно или неупорядоченно в направлении, обратном сдвигу, этот сдвиг в обратном направлении и называют перетасовкой.

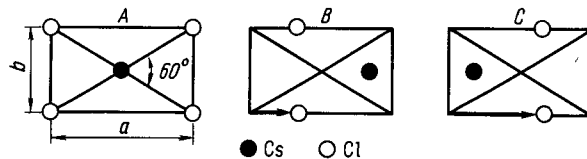


Рис. 1.9. Три типа плоскостей наиболее плотной упаковки в мартенсите с периодической слоистой структурой, образующейся из исходной β_2 -фазы типа CsCl. Стрелка обозначает вектор смещения каждого слоя относительно слоя A, принятого за начало отсчета

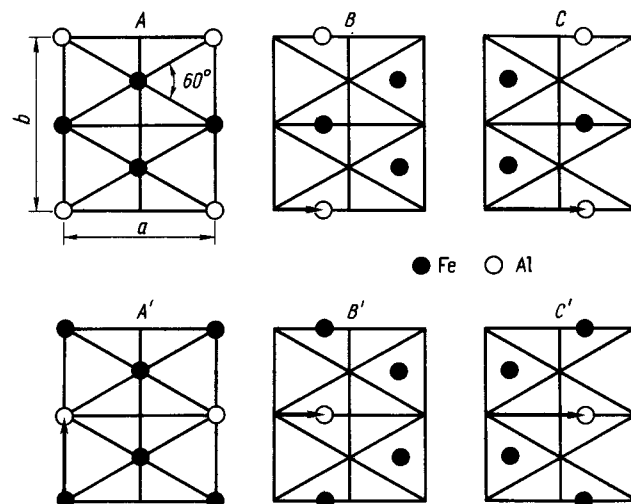


Рис. 1.10. Шесть типов слоев наиболее плотной упаковки в мартенсите с периодической слоистой структурой, образующейся из исходной β_1 -фазы типа Fe_3Al

ность укладки слоев. В связи с этим можно отметить, что обозначения Жданова хорошо вырезают различие последовательности укладки.

Мартенсит со структурой $3R$ или $9R$, состоящий из трех плотноупакованных плоскостей A, B и C, образуется в β_2 -сплавах с исходной фазой типа CsCl. Мартенсит со структурой $6R$ и $18R$, состоящий из плотноупакованных плоскостей шести типов (A, B, C, A', B', C'), образуется в β_1 -сплавах с исходной фазой типа Fe_3Al . Однако мартенсит со структурой $2H$ обнаруживается во всех сплавах. Указанный выше мартенсит α'_1 , β'_1 и γ'_1 имеет структуру соответственно $6R$, $18R$ и $2H$, а мартенсит α'_2 , β'_2 и γ'_2 — структуру $3R$, $9R$ и $2H$.

Атомы в плотноупакованных плоскостях трех типов (см. рис. 1.9) или шести других типов (см. рис. 1.10) расположены в виде шестиугольника, причем положение первого и второго слоя по отношению к пло-

скости базиса смещено соответственно на $1/3$ и $2/3$ межатомного расстояния в направлении $[\bar{1}10]$ исходной фазы, т.е. в направлении $[100]$ мартенситной фазы. В результате этого расстояние между 9 слоями в структуре $9R$ или расстояние между 18 слоями в структуре $18R$ можно принять за длину элементарной ячейки по оси c, причем ось c расположена перпендикулярно базисной плоскости, поэтому длиннопериодическая слоистая структура в общем может рассматриваться как ромбическая решетка.

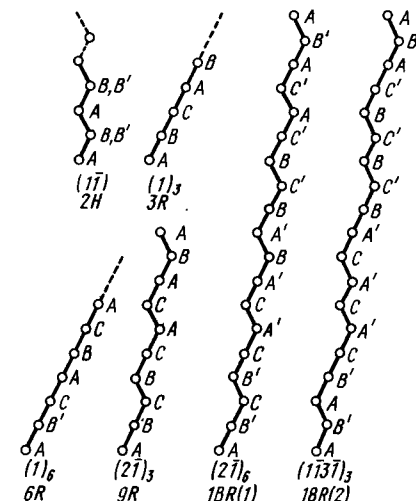


Рис. 1.11. Периодические слоистые структуры с разной укладкой слоев. Плоскости слоев, обозначенные штриховой линией, соответствуют упорядоченной по типу Fe_3Al решетке исходной фазы

Следует отметить далее, что радиусы атомов двух элементов, образующих упорядоченную решетку, в общем различаются, поэтому плотноупакованные плоскости в длиннопериодических слоистых структурах незначительно смещены от положения строго плотноупакованных структур. Следовательно, расположение атомов в плотноупакованных плоскостях не точно соответствует шестиугольнику. В связи с этим первый и второй слой, как показано на рис. 1.12, накладываются в положениях, отличающихся от положений, смещенных на $1/3$ и $2/3$ межатомного расстояния от плоскости базиса.

На рис. 1.12 показана кристаллическая структура β'_2 -мартенсита типа $9R$ в сплаве Cu—Zn. Положение слоев в этом сплаве характеризуется смещением на $1/2,79$ и $2/2,79$ межатомного расстояния. В результате

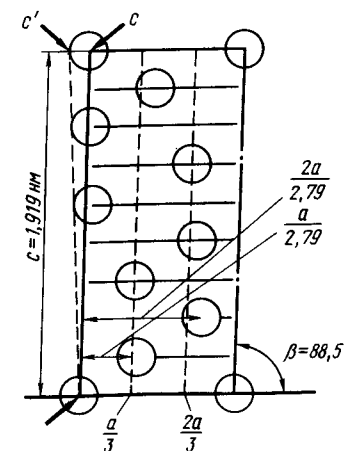


Рис. 1.12. Кристаллическая структура β'_2 -мартенсита типа $9R$ в сплавах Cu—Zn

этого плоскость C в этой структуре не является строго перпендикулярной относительно плоскости базиса и решетка сплава становится моноклинной с небольшим наклоном осей. Таким образом, в сплавах с β -фазой мартенсит с длиннопериодной структурой является не ромбическим, а моноклинным, его обозначение отличается [6] от обозначения ромбического мартенсита дополнительным индексом M (например, $M2H$, $M9R$).

1.3. МАРТЕНСИТНОЕ ПРЕВРАЩЕНИЕ И ИЗМЕНЕНИЕ ФОРМЫ

Деформация формы в монокристалле мартенсита

В разд. 1.1 уже указано, что при мартенситном превращении возникают деформация формы (или поверхностный рельеф) постоянной величины и деформация сдвига вдоль плоскости габитуса (имеющая компоненту и в направлении, перпендикулярном плоскости габитуса, поэтому, строго говоря, эта деформация является псевдосдвиговой деформацией). Плоскость габитуса в течение всего процесса превращения не деформируется и не вращается, поэтому деформация формы является деформацией с инвариантной плоскостью.

Деформация с инвариантной плоскостью макроскопически является однородной деформацией, так как в исходной и мартенситной фазах плоскости и направления сохраняются. Поэтому указанную деформацию можно математически описать путем линейного преобразования координат. Таким образом, в матричной форме деформацию с инвариантной плоскостью \vec{P}_t можно выразить следующим образом:

$$\vec{P}_t = \vec{I} + m_1 \vec{d}_1 \vec{p}_1, \quad (1.32)$$

где \vec{I} — единичная матрица (3×3), m_1 — величина деформации, \vec{d}_1 — единичный вектор в направлении деформации формы, \vec{p}_1 — единичный вектор в направлении, перпендикулярном инвариантной плоскости. Штрих означает, что \vec{p}_1 является матрицей-строкой, в то время как \vec{d}_1 — это матрица-столбец. Соотношение между этими матрицами и деформацией с инвариантной плоскостью показано на рис. 1.13.

В общем виде деформация $m_1 \vec{d}_1$ выражается как

$$m_1 \vec{d}_1 = m_1^p \vec{d}_1^p + m_1^n \vec{p}_1. \quad (1.33)$$

Эту деформацию можно разложить на составляющую, параллельную инвариантной плоскости, и составляющую, перпендикулярную указанной плоскости. Как следует из рис. 1.13, величины $m_1^p \vec{d}_1^p$ (\vec{d}_1^p — единичный вектор) и $m_1^n \vec{p}_1$ представляют соответственно компоненты чистого сдвига и расширения (или сжатия), m_1^n — коэффициент изменения объема при превращении, причем $\Delta V/V_P = (V_M - V_P)/V_P$ (где V_M и V_P — соответственно объем мартенситной и исходной фаз). Если известны величины m_1 , \vec{d}_1 и \vec{p}_1 в (1.23), то можно полностью определить, как происходит деформация, сопровождающая превращение. Индексы

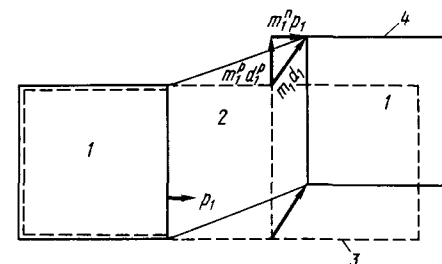


Рис. 1.13. Деформация формы при образовании одного кристалла мартенсита: 1 — исходная фаза; 2 — мартенсит; 3 — форма кристалла до превращения; 4 — форма кристалла после превращения

габитусной плоскости определяют двухплоскостным методом. Если определить величину поверхностного рельефа и направления сдвига, то можно установить указанные выше температуры. Векслер, Либерман и Рид, Боулз и Макензи, применяя независимо разработанные феноменологические теории, определили эти параметры путем расчетов. Ниже описаны основные аспекты их работ, более подробно рассмотренные в литературе [1, 7].

Деформация решетки. Примером г.ц.к. — о.ц.к. превращения является превращение в сплавах на основе Fe, считая, что изменение решетки зависит от однородной деформации, известной как деформация Бейна. В двух элементарных ячейках г.ц.к. решетки можно выделить о.ц.т. решетку с соотношением $c/a = \sqrt{2}$ (рис. 1.14, а). Ячейка о.ц.т. решетки сжата в направлении оси z приблизительно на 20 %, а в направлении осей x и y растянута приблизительно на 12 %, поэтому считают, что превращение решетки исходной фазы в о.ц.т. решетку мартенсита связано с указанной деформацией.

Сфера единичного радиуса s (рис. 1.14, б) представляет г.ц.к. решетку перед деформацией Бейна, эллипсоид вращения e — о.ц.к. решетку

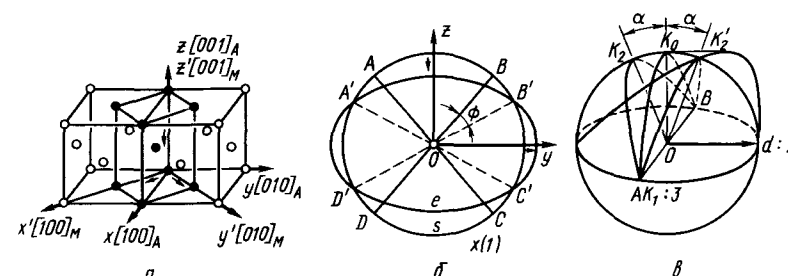


Рис. 1.14. Схема феноменологической модели деформации с инвариантной решеткой и деформации Бейна при г.ц.к. — о.ц.к. превращениях. Индексы A и M обозначений направлений соответствуют аустенитной и мартенситной фазам

после деформации. Точки A' , B' , C' и D' находятся на окружностях, образовавшихся при пересечении сферы и эллипсоида, отрезки OA' , OB' , OC' и OD' характеризуют положение векторов неизменной длины после деформации, а отрезки OA , OB , OC и OD характеризуют положение этих векторов перед деформацией. Эти векторы образуют в трехмерном пространстве конусы, причем длина векторов, находящихся внутри конусов AOB и COD , уменьшается в результате деформации Бейна, а длина векторов, находящихся вне указанных конусов, — увеличивается. Даже вдоль оси x , расположенной перпендикулярно плоскости страницы, происходит расширение решетки приблизительно на 12 %, поэтому плоскости $A'OC'$ и $B'OD'$ также подвергаются деформации. Следовательно, если рассматривать только деформацию Бейна, то можно считать, что инвариантных плоскостей не существует.

Деформация с инвариантной решеткой. На рис. 1.14, в показана схема деформации скольжением или двойникованием, причем K_1 — плоскость сдвига, d — направление сдвига. В результате деформации с инвариантной решеткой векторы из плоскости AK_2B переходят в плоскость $AK_2'B$. Эти векторы вращаются, однако длина их остается неизменной. Длина векторов, направленных от линии AOB влево от плоскости AK_2B , уменьшается в результате деформации, длина векторов, направленных в правую сторону, — увеличивается. В результате такой дополнительной деформации с инвариантной решеткой длина в направлении оси x , увеличенная при деформации Бейна, сокращается, а деформация вдоль главных осей становится равной 1. Плоскости $A'OC'$ и $B'OD'$, показанные на рис. 1.14, в, становятся информированными плоскостями.

Жесткое вращение. При описанных выше двух видах деформации могут существовать плоскости, не претерпевающие деформации, эти плоскости только поворачиваются от исходного положения на угол φ . Чтобы указанные плоскости оставались инвариантными плоскостями при возвращении их в исходное положение, необходимо жесткое вращение.

Матричное представление феноменологической теории. Для того чтобы при превращении г.ц.к. — о.ц.к. существовала инвариантная плоскость, не претерпевающая деформации и вращения, необходимы три описанные деформации. Поэтому при анализе превращения наряду с деформацией формы (поверхностным рельефом), возникающей на поверхности исходной фазы, необходимо учитывать все эти деформации. Если обозначить матрицы, выражающие деформацию Бейна, деформацию с инвариантной решеткой и жесткое вращение соответственно \vec{B} , \vec{P} и \vec{R} , то между величиной \vec{P}_t , определяемой уравнением (1.32), и указанными тремя матрицами должно выполняться следующее соотношение:

$$\vec{P}_t = \vec{R}\vec{P}\vec{B}. \quad (1.34)$$

Если известны периоды решеток исходной и мартенситной фаз, то определены компоненты деформации Бейна вдоль главных осей, поэтому определена и матрица \vec{B} . Если предположить направление и плоскость сдвига при деформации с инвариантной решеткой (это можно опреде-

лить и экспериментально с помощью электронного микроскопа), то можно определить и матрицу \vec{P} . В конечном счете можно определить элементы матрицы \vec{P}_t и с помощью расчета величины m_1 , \vec{d}_1 и \vec{p}_1 . Из дальнейших расчетов можно установить и ориентационные кристаллографические соотношения.

Изменение формы при термоупругом мартенситном превращении в сплавах с эффектом памяти формы характеризуется чрезвычайно малым изменением объема (см. табл. 1.1), поэтому указанное изменение близко к деформации путем чистого сдвига. В результате в окружающей исходной фазе не происходит пластическая деформация, что и обуславливает термоупругое поведение сплавов. В отличие от этого при мартенситном превращении в сплавах на основе железа объемные изменения очень велики (около 4 %). Это вызывает пластическую деформацию в окружающей исходной фазе, поэтому превращение является не-термоупругим.

Способность к самоаккомодации и образование разновидностей мартенсита

Рис. 1.13 иллюстрирует деформацию формы при образовании монодомена мартенсита в монокристалле исходной фазы. Эта деформация формы, сопровождающая мартенситное превращение, выражается и в изменении формы исходной фазы. Хотя рассматривается монокристалл исходной фазы и исключается превращение с одной поверхностью раздела [8] (например, при охлаждении с одного торца образца), можно отметить, что в различных областях образца имеются эквивалентные кристаллографические условия. При превращении может образоваться большое число кристаллов мартенсита с различными индексами габитусных плоскостей (такие кристаллы называют кристаллографическими вариантами). Поэтому в действительности изменения формы исходной фазы, подобного показанному на рис. 1.13, не происходит. В том случае, если исходные образцы находятся в поликристаллическом состоянии и если даже в каждом кристаллите образуется монодомен мартенсита, то из-за эффекта стеснения со стороны окружающих зерен не происходит изменения формы исходной фазы, подобного показанному на рис. 1.13. Естественно, и в поликристаллическом образце исходной фазы кристаллы мартенсита с различными кристаллографическими ориентировками образуются в различных местах в пределах одного кристаллита. Ниже рассмотрены способы образования разных вариантов кристаллов мартенсита и описано изменение формы исходной фазы, происходящее при образовании указанных кристаллов.

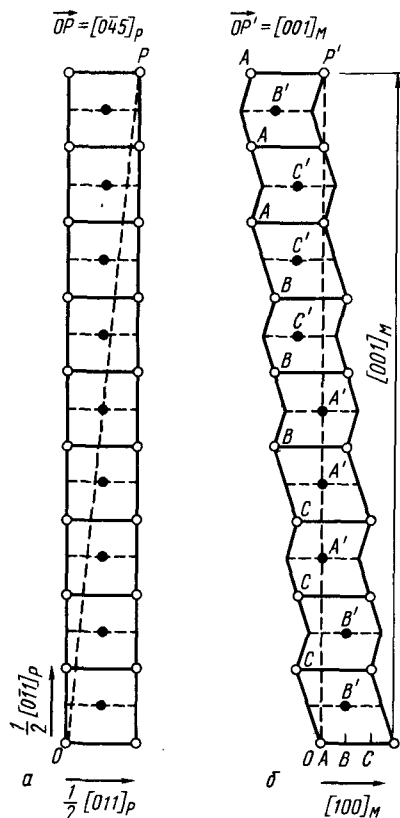
Как указано в разд. 1.2, мартенсит с длиннопериодной слоистой структурой в сплавах с β -фазой, обладающих эффектом памяти формы, образуется в результате деформации самих плоскостей $\{110\}$ исходной фазы и сдвига в направлениях $\langle 110 \rangle$ вдоль этих плоскостей (включая перетасовку). На рис. 1.15 показана схема [9] изменения решетки при превращении $DO_3 \rightarrow 18R$ в сплавах Cu—Al—Ni, происходящем путем

сдвига в направлении $[011]$ вдоль плоскости $(0\bar{1}1)_{DO_3}$. На рис. 15, а показана укладка плоскостей $(0\bar{1}1)$, рассматриваемая в направлении $[100]$ решетки исходной фазы типа DO_3 , а на рис. 15, б — укладка плоскостей (001) , рассматриваемая в направлении $[010]$ решетки β' -мартенсита типа $18R$. Расположение атомов в плоскостях слоев А, В, С, А', В', С' показано на рис. 1.10. Приведенные на этом рисунке схемы характеризуются следующими ориентационными соотношениями:

$$\begin{aligned} (0\bar{1}1)_{DO_3} &\rightarrow (001)_{18R} \\ 1/2 [011]_{DO_3} &\rightarrow [100]_{18R} \\ [\bar{1}00]_{DO_3} &\rightarrow [010]_{18R} \\ [0\bar{4}5]_{DO_3} &\rightarrow [001]_{18R} \end{aligned}$$

Это означает, что между другими векторами в решетках исходной и мартенситной фаз имеется соответствие решеток, характеризующее соотношением

$$\begin{pmatrix} u \\ v \\ w \end{pmatrix}_{DO_3} = \begin{pmatrix} 0 & \bar{1} & 0 \\ 1/2 & 0 & \bar{4} \\ 1/2 & 0 & 5 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} u \\ v \\ w \end{pmatrix}_{18R} \quad (1.35)$$



В исходной фазе имеются шесть плоскостей $\{011\}$, кроме того, в каждой плоскости существуют два направления сдвига $\langle 011 \rangle$ и $\langle 0\bar{1}\bar{1} \rangle$, поэтому имеется 12 типов кристаллографически эквивалентных соответствий решеток (табл. 1.2) [9]. В таблице приведены две одинаковые цифры, одна из которых обозначена штрихом. Это означает, что кристаллографические варианты кристаллов мартенсита образуются в направлении сдвига и в противоположном направлении.

Рис. 1.15. Соответствие решеток при превращении $DO_3 \rightarrow 18R$ в сплавах $\text{Cu} - \text{Al} - \text{Ni}$ и кристаллографические соотношения между исходной и мартенситной фазами

Таблица 1.2. Тип кристаллографически эквивалентного соответствия решеток при превращении $DO_3 \rightarrow 18R$

Тип соответствия	$[100]_M$	$[010]_M$	$[001]_M$
1	$1/2[011]_P$	$[\bar{1}00]_P$	$[0\bar{4}5]_P$
1'	$1/2[0\bar{1}\bar{1}]_P$	$[\bar{1}00]_P$	$[0\bar{5}4]_P$
2	$1/2[0\bar{1}1]_P$	$[\bar{1}00]_P$	$[0\bar{5}4]_P$
2'	$1/2[011]_P$	$[\bar{1}00]_P$	$[045]_P$
3	$1/2[101]_P$	$[0\bar{1}0]_P$	$[504]_P$
3'	$1/2[\bar{1}0\bar{1}]_P$	$[0\bar{1}0]_P$	$[405]_P$
4	$1/2[10\bar{1}]_P$	$[0\bar{1}0]_P$	$[405]_P$
4'	$1/2[\bar{1}01]_P$	$[0\bar{1}0]_P$	$[504]_P$
5	$1/2[110]_P$	$[00\bar{1}]_P$	$[450]_P$
5'	$1/2[\bar{1}\bar{1}0]_P$	$[00\bar{1}]_P$	$[540]_P$
6	$1/2[\bar{1}10]_P$	$[00\bar{1}]_P$	$[540]_P$
6'	$1/2[110]_P$	$[00\bar{1}]_P$	$[450]_P$

Если рассчитать деформацию формы для каждого из 12 типов соответствия решеток при $DO_3 \rightarrow 18R$ превращении с помощью описанной ранее феноменологической теории, то можно получить два решения для \vec{P}_1 , определяющих индексы плоскости габитуса. Это значит, что в решетке исходной фазы образуются кристаллы мартенсита 24-х вариантов.

Два решения при одном соответствии решеток обозначают знаками (+) и (—), тогда габитусные плоскости 24-х вариантов можно представить на стереографической проекции так, как показано [9] на рис. 1.16. Из этого рисунка ясно, что образуются 6 групп по четыре габитусные плоскости вокруг полюсов $\{011\}_{DO_3}$. Разновидности кристаллов мартенсита, имеющие четыре указанные габитусные плоскости, возникают по соседству друг с другом, образуя структуру типа алмаза [9] (рис. 1.17). Этот рисунок иллюстрирует соответствие вариантов группы II, сосредоточенных вокруг полюса $(101)_{DO_3}$ (см. рис. 1.16), структуре типа алмаза.

То, что разные кристаллографические варианты кристаллов мартенсита образуются по соседству друг с другом, приводит к взаимному ослаблению деформации превращения, поэтому это явление называют самоаккомодацией. Если усреднить деформацию формы, сопровождающую образование мартенситных кристаллов четырех вариантов, составляющих ромб, то матрица, выражающая в целом это изменение формы, оказывается близка к единичной матрице. Следовательно, хотя исходная фаза полностью претерпевает мартенситное превращение при охлаждении

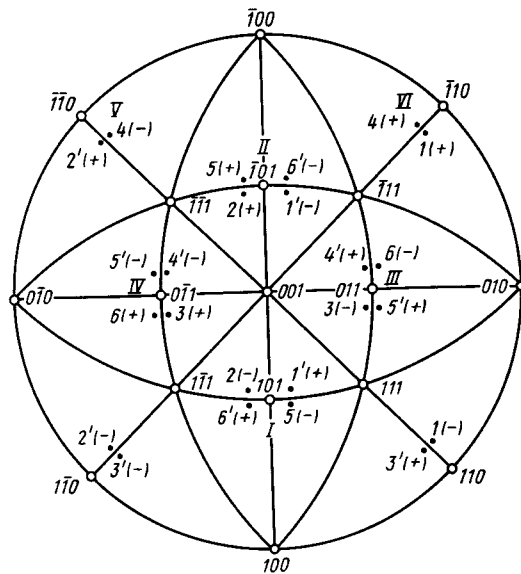


Рис. 1.16. Положение габитусных плоскостей 24-х вариантов кристаллов мартенсита на стереографической проекции, определенное с помощью расчета на основе феноменологической теории

образца до температуры ниже точки M_f , и при этом в каждом из кристаллов мартенсита 24-х вариантов возникает деформация формы, подобная показанной на рис. 1.13, однако вследствие аккомодации изменения формы образца в целом не происходит.

Если к образцу, находящемуся в описанном состоянии, приложить внешние силы, то кристаллы мартенсита 24-х вариантов, имеющие специфические ориентировки, растут совместно. Поэтому внешняя форма образца изменяется в соответствии с внешними силами. Однако если затем нагреть образец до температуры выше точки A_f , то происходит, как описано в следующем разделе, обратное превращение, образец восстанавливает форму исходной фазы. В этом, собственно, заключается эффект памяти формы.

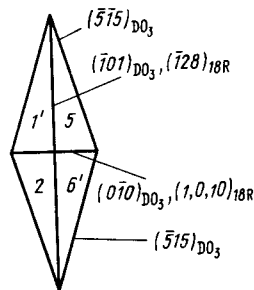


Рис. 1.17. Образование решетки типа алмаза в результате самоаккомодации 4 доменов мартенсита из числа 24-х вариантов кристаллов мартенсита со структурой 18R

1.4. МЕХАНИЗМ ЭФФЕКТА ПАМЯТИ ФОРМЫ

Эффект памяти формы

Как уже указано, мартенситное превращение в макроскопическом масштабе происходит в результате псевдосдвиговой деформации кристаллов исходной фазы. Поэтому в обычных металлах и сплавах под воздействием напряжений превращение происходит по одному из двух равновероятных механизмов деформации — деформации скольжением или деформации двойникованием. Однако при мартенситном превращении возможно обратное превращение, что является особенностью, которой нет при деформации скольжением или двойникованием. Поэтому деформационное поведение сплавов, в которых происходит мартенситное превращение, существенно отличается от деформационного поведения обычных металлов и сплавов.

На рис. 1.18 показаны [10] кривые напряжение — деформация, полученные при растяжении при различных температурах монокристаллических образцов сплава, % (по массе): Cu — 34,7Zn — 3,0Sn, в котором происходит термоупругое мартенситное превращение. Характерным является то, что форма кривых напряжение — деформация значительно различается в зависимости от соотношения между характеристическими температурами превращения сплава (M_s , M_f , A_s и A_f) и температурой испытаний T . При $A_f \ll T$ после упругой деформации исходной фазы происходит пластическая деформация, однако деформация почти полностью исчезает при снятии нагрузки. Эта нелинейная упругость, при которой происходит возврат кажущейся пластической деформации около 7%, независимо от причин называется общим термином псевдоупругость. В данной книге этот вид псевдоупругости по причинам,

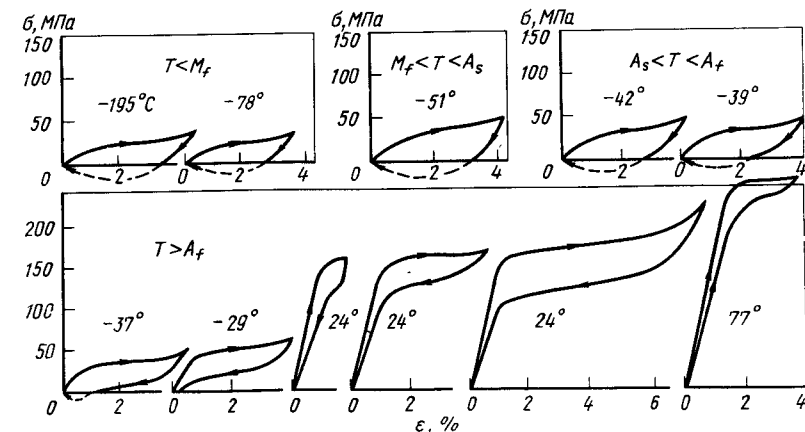


Рис. 1.18. Кривые напряжение — деформация (ϵ) сплава с памятью формы, % (по массе): Cu — 34,7 Zn — 3,0 Sn ($M_s = -52^\circ\text{C}$, $M_f = -65^\circ\text{C}$, $A_s = -50^\circ\text{C}$, $A_f = -38^\circ\text{C}$)

описанным в следующем разделе, называют псевдоупругостью превращения. В следующем разделе псевдоупругость превращения рассматривается подробно, поэтому в данном разделе главным образом рассматривают деформационное поведение образцов при $T < A_f$.

При $T < A_f$ даже при снятии нагрузки деформация, полученная образцом, полностью не устраняется. Однако остаточная деформация исчезает почти полностью при нагреве образца выше A_f . Эта деформация, показанная на рис. 1.18 штриховой линией, и характеризует эффект памяти формы.

Это явление впервые наблюдали в начале 50-х гг. на сплаве Au—Cd, затем на сплаве In—Ti, а в 1963 г. — на сплаве Ti—Ni. Однако до 1970 г. считали, что рассматриваемое явление присуще только для указанных сплавов и является для них характерным. В 1970 г. аналогичное явление наблюдали на сплаве Cu—Al—Ni. Стало ясно, что это общее свойство сплавов, в которых происходит термоупругое мартенситное превращение. Большое число сплавов, в которых к настоящему времени наблюдался эффект памяти формы, приведено в табл. 1.1. Исследования явления продолжаются.

Некоторые из указанных сплавов применяются практически в качестве новых материалов с особыми свойствами, осуществляются настоячивые исследования и разработка способов применения сплавов. Это связано по различным причинам, главным образом, со сплавами с эффектом памяти формы на основе TiNi и на основе меди. Различные технические и научные проблемы, которые должны быть преодолены для практического внедрения сплавов с эффектом памяти формы, подробно рассмотрены в гл. 2.

Восстановление формы, обусловленное эффектом памяти формы, завершается при нагреве выше A_f . Его движущей силой является разность свободных энергий исходной и мартенситной фаз при обратном превращении. Однако это не означает, что если происходит обратное превращение, то восстанавливается форма любых образцов. Для полного восстановления формы необходимо, чтобы, во-первых, мартенситное превращение являлось кристаллографически обратимым и, во-вторых, процесс деформации осуществлялся без участия скольжения. При этом кристаллографическая обратимость превращения обуславливает восстановление не только кристаллической структуры, зависящей от обратного превращения, но и кристаллографическую ориентировку исходной фазы перед превращением. Таким образом, образец возвращается в состояние исходной фазы, которое было до охлаждения и деформации. Происходит полное восстановление первоначальной формы.

Первое условие связано с особенностями термоупругого мартенситного превращения. Эффект памяти формы наблюдается в полной форме только в тех сплавах, в которых, как показано в табл. 1.1, мартенситное превращение имеет термоупругий характер. Из данных, приведенных в этой таблице, следует, что если ограничиться сплавами, в которых происходит превращение г.ц.к. — г.ц.т., то можно отметить, что эти сплавы имеют упорядоченную решетку. Таким образом, термоупругое

мартенситное превращение происходит в сплавах с упорядоченной решеткой, так как кристаллографическая обратимость превращения тесно связана с упорядоченной решеткой. Этот вопрос рассматривается ниже.

Второе условие естественно, так как скольжение является необратимым процессом. Следовательно, если в кристаллах происходит скольжение, то даже при нагреве деформация не устраняется. Возникает вопрос, в результате какого механизма происходит деформация, которая может быть восстановлена? Именно это нужно для объяснения эффекта памяти формы. Если температура испытаний $T > M_f$, то в образцах существует большее или меньшее количество исходной фазы. В таких образцах при приложении напряжений происходит мартенситное превращение в области исходной фазы, что оказывает влияние на изменение формы образца.

Превращение, вызванное напряжениями, подробно рассматривается в следующем разделе, поэтому здесь мы описываем поведение сплавов при $T \leq M_f$, т.е. в том случае, когда образцы находятся полностью в мартенситном состоянии. При этом рассматривают классический процесс деформации.

В последующих главах объектом рассмотрения являются сплавы, в полной степени проявляющие эффект запоминания формы (см. табл. 1.1). Среди них — типичные сплавы с β -фазой (от Ag—Cd до Ni—Al, исключая In—Ti). Сплавы Ti—Ni по существу находятся вне этой категории сплавов, однако превращение в этих сплавах имеет кристаллографические особенности, аналогичные кристаллографическим особенностям превращения в сплавах с β -фазой, поэтому Ti—Ni обычно включают в эту же категорию сплавов. Для простоты мы рассматриваем монокристаллические образцы. Характерные особенности явления в поликристаллических образцах подробно описываются в следующей главе.

Механизм памяти

Если охладить монокристаллические образцы, находящиеся в состоянии исходной фазы, ниже M_f , то, как уже описано, образуются кристаллы мартенсита разных вариантов, имеющие 24 кристаллографически эквивалентные плоскости габитуса. Эти варианты называют кристаллографическими разновидностями с характеристической плоскостью габитуса.

Мартенситное превращение с инвариантной решеткой в сплавах с β -фазой, как указано, связано с дефектами упаковки или двойниковыми дефектами. В первом случае разновидности кристаллов мартенсита с характеристической плоскостью габитуса образуют монокристаллические области мартенсита, решетка которого связана с решеткой исходной фазы ориентационным соотношением. Во втором случае каждый кристалл мартенсита с характеристической плоскостью габитуса состоит из двух мартенситных доменов с взаимно двойниковым соотношением ориентировок. Каждый домен имеет кристаллографически эквивалентное ориентационное соотношение решетки с решеткой исходной фазы.

Как уже показано в табл. 1.2, при превращении $DO_3 \rightarrow 18R$ в целом имеются эквивалентные ориентационные соотношения решеток 12 типов. Кристаллы мартенсита, имеющие указанное ориентационное соотношение решеток, называют двойниковыми доменами.

Таким образом, механизмы деформации при мартенситном превращении ниже некоторой температуры M_f различаются в зависимости от того, связана ли деформация с инвариантной решеткой с двойниковыми дефектами или с дефектами упаковки. Действительно, в сплавах $Cu-Al-Ni$ с γ'_1 -мартенситом типа $2H$ внутренние дефекты являются двойниковыми дефектами. Известно, что деформация в этих сплавах развивается посредством двойникования. Однако в сплавах $Cu-Zn-Al$ с β'_2 -мартенситом типа $9R$ внутренние дефекты являются дефектами упаковки. Известно, что деформация в этих сплавах развивается посредством перемещения поверхности раздела между кристаллами мартенсита. В настоящее время установлено, что и перемещение границы раздела между кристаллами мартенсита разных кристаллографических вариантов осуществляется двойникованием в этом мартенсите.

Следовательно, основным механизмом деформации сплавов с эффектом памяти формы, находящихся полностью в мартенситном состоянии, независимо от типа внутренних дефектов является деформация двойникованием. Деформация, которая может быть восстановлена в результате действия эффекта памяти формы, обусловлена взаимодействием между двойниковыми доменами.

Таким образом, если к образцу, состоящему из нескольких самоаккомодирующихся групп кристаллов мартенсита с характерической плоскостью габитуса, приложить напряжения при температуре ниже M_f , то в каждой первоначальной группе происходит взаимное превращение двойниковых доменов. Аналогичное превращение происходит и между группами. Деформация развивается до тех пор, пока весь образец в целом не становится состоящим из одного домена. Можно попытаться объяснить описанный процесс деформации для группы четырех доменов, образующих показанный на рис. 1.17 ромб. При этом следует учитывать, что пары доменов $1'$ и 5 и $1'$ и 2 находятся в двойниковом соотношении, причем плоскости $(\bar{1}28)_{18R}$ и $(1, 0, 10)_{18R}$ являются плоскостями зеркального отражения в каждой паре. Следовательно, превращение доменов в результате перемещения границы раздела между ними является не чем иным, как деформацией двойникованием. В β_1 -мартенсите имеется всего шесть систем двойникования, указанных в табл. 1.3. Выбор, между какими доменами происходит превращение, обусловлен тем, какая из этих систем двойникования является в данном случае действующей.

Если к образцу приложено напряжение растяжения, то двойниковые домены, обозначенные символом $1'$, получают максимальное удлинение. Следовательно, под действием напряжений растяжения происходит преимущественный рост доменов $1'$, а также превращения $2 \rightarrow 1'$, $5 \rightarrow 1'$ и $6' \rightarrow 1'$. В конце концов образец становится состоящим из монодомена $1'$.

Таблица 1.3. Система двойникования в мартенсите с разными кристаллическими структурами [11]

K_1	η_2	K_2	η_1	S	RV
$18R \text{ Cu-Zn-Ga}$					
$(\bar{1}28)$	$[\bar{1}0, 9, 1]$	$(1, 1, 67, \bar{5}, 05)$	$[1, 0, 80, \bar{0}, 07]$	0,368	5
(128)	$[\bar{1}0, \bar{9}, 1]$	$(1, \bar{1}, 67, 5, 08)$	$[1, \bar{0}, 80, 0, 07]$	0,363	6'
$(\bar{1}, 2, 10)$	$[\bar{8}, 9, 1]$	$(1, \bar{1}, 42, 4, 76)$	$[1, \bar{0}, 83, 0, 07]$	0,190	4'
$(1, 2, 10)$	$[\bar{8}, 9, \bar{1}]$	$(1, 1, 42, 4, 76)$	$[1, 0, 83, 0, 07]$	0,190	3
(001)	$[\bar{1}01]$	(101)	$[100]$	0,162	1
$(1, 0, 10)$	$[801]$	(108)	$[1, 0, \bar{0}, 1]$	0,028	2
$2H \text{ Cu-Al-Ni}$					
$(\bar{1}21)$	$[\bar{1}11]$	$(1, \bar{1}, 50, \bar{0}, 50)$	$[1, \bar{0}, 80, \bar{0}, 59]$	0,261	
(101)	$[101]$	$(\bar{1}01)$	$[101]$	0,074	
$3R (L1_0) \text{ Ni-Al}$					
(111)	$[\bar{1}12]$	(111)	$[112]$	0,312	

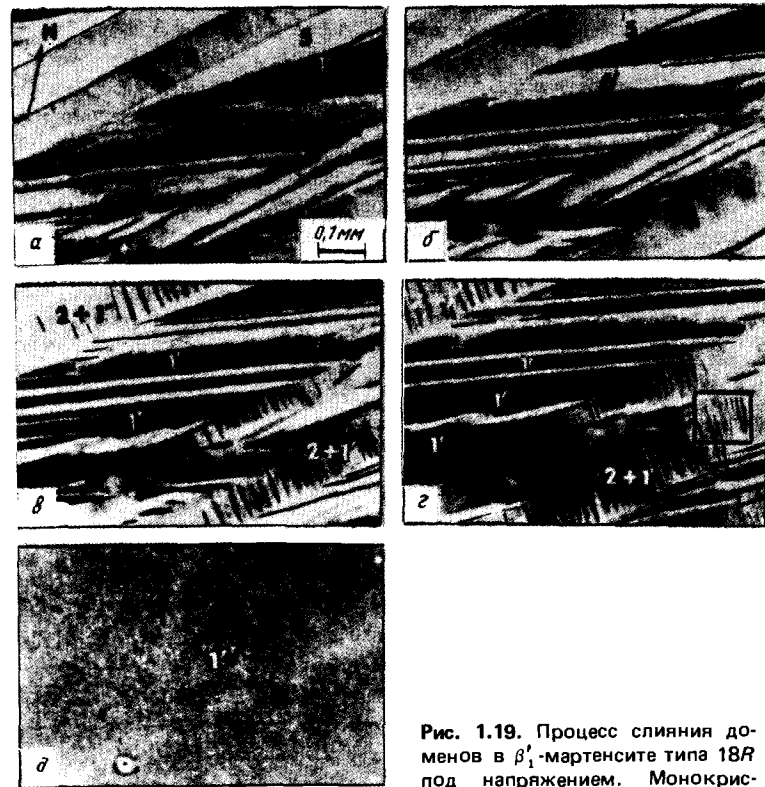


Рис. 1.19. Процесс слияния доменов в β'_1 -мартенсите типа $18R$ под напряжением. Монокристалл сплава с эффектом памяти формы $Cu_{67,1}Zn_{20,4}Ga_{12,5}$ [9]

На рис. 1.19 показаны результаты наблюдения [9] структуры сплава $\text{Cu}_{67,1}\text{Zn}_{20,4}\text{Ga}_{12,5}^*$. На этом рисунке границы доменов $1'$ и 2 , $1'$ и 5 являются плоскостями двойникования $(1, 0, 10)_{18R}$ и $(128)_{18R}$ соответственно, что определено по результатам следового анализа. Как следует из табл. 1.3, любое двойникование в сплаве является двойникованием первого рода (K_1 — плоскость с рациональными индексами, η_1 — направление с иррациональными индексами). Плоскость раздела между доменами $1'$ и $6'$ не является плоскостью зеркального отражения, а является плоскостью K_2 такой системы двойникования, в которой плоскость $(128)_{18R}$ является плоскостью K_1 (по результатам анализа). Тем не менее эта плоскость раздела может быть действующей при приложении напряжений, при этом можно наблюдать и превращение $6' \rightarrow 1'$, и деформацию двойникованием.

Для доменов других групп или групп, иначе расположенных относительно направления растяжения, происходит более сложный процесс превращения. Однако и в этом случае процесс по существу можно объяснить с помощью деформации двойникованием в одной простой или более сложной системе двойникования. Процессы деформации мартенсита (за исключением β_1 -мартенсита) аналогичны. В табл. 1.3 указаны системы двойникования мартенсита типа $2H$ и $3R$.

Причины, обуславливающие эффект памяти формы

Как описано ранее, под действием напряжений, приложенных к образцу, состоящему из кристаллов мартенсита 24 вариантов ориентировки с характеристической плоскостью габитуса, происходит поглощение одних двойниковых доменов другими, т.е. развивается деформация двойникованием. Образец деформируется до тех пор, пока не возникает двойниковый монодомен, соответствующий наибольшей степени деформации. Если в процессе деформирования приостановить нагружение, то, естественно, образец оказывается состоящим из большого числа двойниковых доменов. Если нагреть такой образец выше A_f , то в соответствии с ориентационным соотношением решеток каждого из таких двойниковых доменов и исходной фазы возникает исходная фаза с точно такой ориентировкой, какая была до деформации. В результате этого форма образца полностью восстанавливается до той, которая была перед деформацией.

Подобно тому, как из исходной фазы с определенной ориентировкой образуются кристаллы мартенсита 24-х вариантов, так и из мартенсита с одной ориентировкой могло бы образоваться большое число кристаллов исходной фазы с разными ориентировками. Однако в сплавах с эффектом памяти формы, т.е. в тех сплавах, в которых происходит термоупругое мартенситное превращение, такое явление не наблюдается.

* Во всех случаях, кроме особо оговоренных, подстрочные индексы указывают состав в % (ат.).

Выше уже указано, что кристаллографическая обратимость превращения является характерной особенностью термоупругого превращения, которое часто происходит в сплавах с упорядоченной решеткой (см. табл. 1. Особое внимание следует обратить на то, что мартенситное превращение в сплавах Fe_3Pt в неупорядоченном состоянии является нетермоупругим превращением, как и в других сплавах на основе железа, а в состоянии с достаточной степенью порядка становится термоупругим. В связи с этим термоупругое превращение можно назвать характерной особенностью мартенситных превращений в сплавах с упорядоченной решеткой, благодаря образованию которой автоматически обеспечивается кристаллографическая обратимость.

На рис. 1.20 в качестве примера [12] схематично показаны кристаллографические соотношения при прямом и обратном превращениях исходной фазы типа $B2$ (β_2) в γ'_2 -мартенсит типа $B19$. Кристаллическая структура $B19$ может быть обозначена как периодическая слоистая структура типа $H2$. На рис. 1.20, а показана кристаллическая структура γ'_2 -мартенсита в базисной плоскости. Если не принимать во внимание упорядоченное расположение атомов, то можно отметить, что эта структура является структурой г.п.у.

В общем кристаллическая структура мартенсита характеризуется более низкой симметрией по сравнению со структурой исходной фазы. В связи с этим возможность возникновения соответствия кристаллических решеток двух фаз ограничена. Если пренебречь упорядоченным расположением атомов на рис. 1.20, то можно выделить только три эквивалентных соответствия решеток, обозначенные на рис. 1.20, а как A , B и C . Если обратное превращение происходит путем перестройки по схеме A , то кристаллическая структура образующейся фазы становится такой, как показана на рис. 1.20, б. В процессе прямого и обратного превращений сохраняется упорядоченная структура решетки исход-

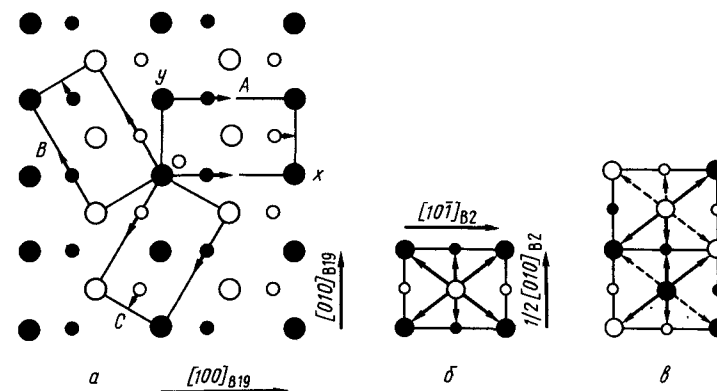


Рис. 1.20. Кристаллографические соотношения при прямом и обратном превращениях исходной фазы типа $B2$ в γ'_2 -мартенсит типа $B19$

ной фазы типа $B2$. Если обратное превращение происходит путем перестройки B или C , то кристаллическая структура образующейся фазы становится такой, как показана на рис. 1.20, в, т.е. заметно отличается от структуры типа $B2$. Это обусловлено тем, что в структуре типа $B2$ связь между ближайшими атомами — это связь между атомами разного типа. В отличие от этого на рис. 1.20, в показана структура, когда половина разнородных атомов заменена на атомы того же типа. Подобное изменение кристаллической структуры вызывает повышение свободной энергии, поэтому обратное превращение по типу B или C не происходит.

Наконец, следует отметить, что кристаллографическая ориентировка исходной фазы сохраняется автоматически из-за наличия упорядоченной решетки. В таких сплавах, как In—Ti , несмотря на то что они являются сплавами с неупорядоченной решеткой, превращение г.ц.к. — г.ц.т. является кристаллографически обратимым, ориентационное соотношение решеток двух фаз простое, к тому же деформация решетки при превращении очень мала, поэтому при обратном превращении закономерно возникают области исходной фазы с определенной ориентировкой. Таким образом, исходная фаза образуется с ориентировкой, заданной кристаллографическими особенностями обратного превращения, поэтому в тех сплавах, в которых происходит термоупругое превращение, эффект памяти формы наблюдается в полной мере.

Из вышеуказанного следует, что вследствие эффекта памяти формы запоминается форма образца только в состоянии исходной фазы. Однако в результате нагрева в стесненном положении после сильной деформации образца, находящегося в мартенситном состоянии, также может в некоторой степени проявляться эффект памяти формы. Это явление называют двухсторонним эффектом памяти формы в том смысле, что запоминается форма образца в состоянии обеих фаз. В отличие от этого до сих пор рассматривался односторонний эффект памяти формы. В последующих главах мы рассмотрим всесторонний эффект памяти формы, обнаруженный в последнее время. Механизм этого эффекта связан с механизмом двухстороннего эффекта памяти формы.

Зависимость возможного возврата деформации от ориентировки образца

Образец в целом деформируется до образования монодомена мартенсита. Если затем приложить еще более высокое напряжение, то в образце происходит скольжение или, как описано в следующем разделе, происходит превращение в мартенсит, имеющий особую кристаллическую структуру. Однако возврата деформации, обусловленной скольжением, не происходит даже при нагреве, а деформация, обусловленная превращением мартенсита в мартенсит с особой кристаллической структурой, устраняется при снятии нагрузки. Следовательно, эти виды деформации не играют роли в эффекте памяти формы, поэтому максимальная величина возврата деформации при нагреве определяется величиной деформации решетки в двойниковом монодомене, сохраняющем-

ся в образце. Эта деформация решетки в сплавах на основе железа является не чем иным, как хорошо известной деформацией Бейна. Ниже авторы описывают зависимость возврата деформации от ориентировки, рассматривая в качестве примера деформацию решетки при превращении DO_3 (или $B2$) $\rightarrow 18R$ ($9R$).

Деформация решетки при превращении DO_3 ($B2$) $\rightarrow 18R$ ($9R$) состоит (см. рис. 1.15) из растяжения в исходной фазе в направлениях, соответствующих направлению $[100]_M$ мартенсита и направлению, перпендикулярному плоскости базиса, сжатия в исходной фазе в направлении, соответствующем направлению $[010]_M$ мартенсита, а также сдвиговой деформации в плоскости, параллельной базисной плоскости мартенсита. Следовательно, если деформацию решетки в целом представить в виде матрицы \vec{F} , то

$$\vec{F} = \vec{P}\vec{B}; \quad (1.36)$$

При этом

$$\vec{B} = \begin{pmatrix} \eta_1 & 0 & 0 \\ 0 & \eta_2 & 0 \\ 0 & 0 & \eta_3 \end{pmatrix}, \quad \vec{P} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & g \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix},$$

где η_i ($i = 1, 2, 3$) — главные значения деформации решетки, g — величина сдвиговой деформации. Чтобы рассмотреть деформацию решетки двойникового домена в координатах, жестко связанных с кристаллографическими осями исходной фазы, следует преобразовать координаты из указанной системы координат в систему координат, связанную с главными осями, с помощью соотношения $\vec{R}\vec{F}\vec{R}'$ (\vec{R}' — транспонированная матрица \vec{R}).

Если рассчитать действительные величины $\vec{R}\vec{F}\vec{R}'$ для 12 двойниковых доменов, представленных в табл. 1.2, выбирая главные направления растяжения в стереографическом треугольнике $001-011-\bar{1}11$ исходной фазы и используя периоды решетки, определенные экспериментально на β_1 - и β_2 -сплавах CuZnGa , то можно отметить, что данные для доменов $1'$ среди этих 12 двойниковых доменов характеризуют максимальные удлинения относительно напряжений растяжения. На рис. 1.21 показано $[11]$ стереографическое представление деформации решетки $\vec{R}\vec{F}\vec{R}'$ двойникового домена $1'$. Из приведенных на рисунке данных следует, что в сплавах CuZnGa максимальное удлинение в направлениях P ($\sim [015]_P$) составляет 9,2 %, в направлениях $[001]_P$, $[011]_P$ и $[111]_P$ удлинения соответственно составляют 8,9 %, 6,2 % и 1,4 %.

Таким же методом можно рассчитать величину возврата деформации и для других мартенситных превращений. В табл. 1.4 указаны величины максимального возврата деформации в разных сплавах в зависимости от ориентировки, а также максимальные деформации при приложении напряжений сжатия.

Как указано выше, только при охлаждении образца ниже M_f форма образца не изменяется из-за самоаккомодации мартенситных кристал-

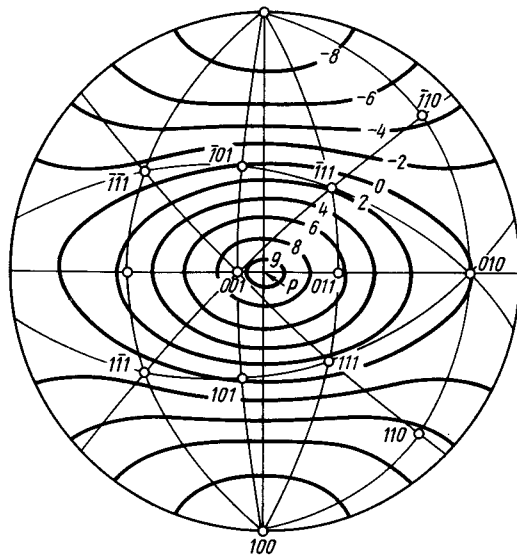


Рис. 1.21. Стереографическое представление деформации решетки при превращении $\beta_1 \rightarrow \beta'_1$ в сплавах CuZnGa

Таблица 1.4. Зависимость максимальных величин возврата деформации в различных сплавах с эффектом памяти формы от ориентировки [11]

Сплав	Удлинение, %			Сжатие, %		
	001	011	$\bar{1}\bar{1}\bar{1}$	001	011	$\bar{1}\bar{1}\bar{1}$
Ni—Al (3R)	13,0	3,9	0,7	6,1	6,1	-0,7
Cu—Al—Ni (2H)	4,3	6,2	1,6	8,2	1,8	1,1
Ag—Cd (2H)	2,9	4,3	0,8	6,6	1,7	1,1
Cu—Zn—Ga (18R)	8,9	6,2	1,4	9,0	4,4	1,0
Ti—Ni	2,7	8,7	9,8	4,2	5,2	3,6

лов. Деформацию до образования доменов мартенсита с характеристической плоскостью габитуса при приложении напряжения к образцу можно рассчитать из деформации формы при превращении, вызванном напряжениями, в результате которого из исходной фазы образуются только указанные домены с характеристической плоскостью габитуса (как описано ниже). Однако при определении удлинения или сжатия образца с помощью этого метода не учитывается деформация мартенсита с инвариантной решеткой. Более подробно этот вопрос рассматривается в следующем разделе.

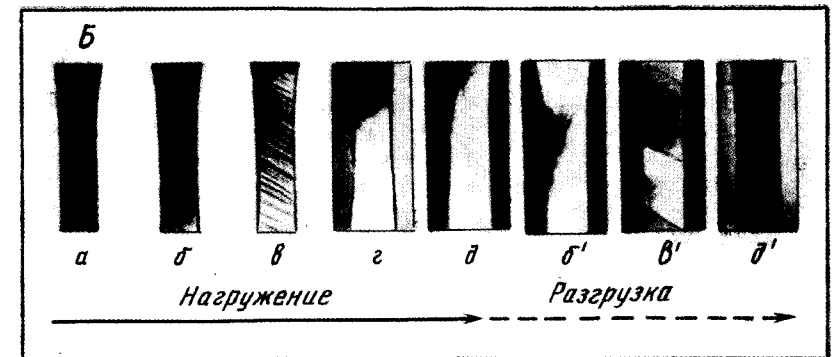
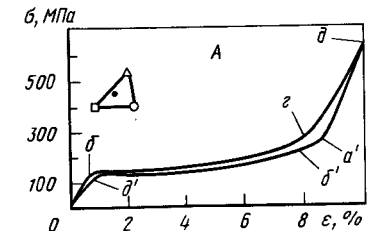
1.5. МАРТЕНСИТНОЕ ПРЕВРАЩЕНИЕ, ВЫЗВАННОЕ НАПРЯЖЕНИЯМИ, И ПСЕВДОУПРУГОСТЬ

Псевдоупругость превращения

На рис. 1.18 в предыдущем разделе показано, что кривая напряжение — деформация, получаемая в том случае, когда температура испытания $T > A_f$, имеет вид замкнутой петли. Псевдоупругое поведение такого типа первоначально обнаружили в сплавах Au—Cd. Позже в разных сплавах обнаружили различного типа псевдоупругость. В связи с мартенситным превращением можно выделить псевдоупругость двух видов, рассматривая возможное движение плоскости границы при двойниковании [13]. Первую называют псевдоупругостью превращения, а вторую — псевдоупругостью двойникования. Псевдоупругость двойникования разделяют еще на несколько видов, однако движущая сила и механизм этой псевдоупругости еще в значительной степени неясны. Этот вид псевдоупругости авторы не рассматривают. В отличие от этого характеристики и механизм псевдоупругости превращения достаточно ясны, ниже авторы описывают именно их.

На рис. 1.22, А показаны полученные с помощью светового микроскопа фотографии микроструктур, соответствующие разным точкам петлеобразной кривой напряжения — деформация. Эти микрофотографии показывают [13], что указанная петля непосредственно связана с мартенситным превращением, вызванным напряжениями, и с обрат-

Рис. 1.22. Псевдоупругое поведение при $\beta_1 \rightleftharpoons \beta'_1$ -превращении в монокристаллах сплава с памятью формы, % (по массе): Cu — 14,1 Al — 4,2 Ni



ным превращением. Для исследования использовали монокристаллические образцы сплава, % (по массе): Cu — 14,1Al — 4,2Ni. Буквы на кривых напряжение — деформация соответствуют обозначениям микроструктур (рис. 1.22, Б).

Деформация до точки *б* кривой напряжение — деформация обусловлена упругой деформацией исходной фазы. В образцах, соответствующих точке *б*, начинают появляться пластинчатые образования. По данным нейтронографического анализа и исследований микроструктуры установлено, что указанные образования — это β'_1 -мартенсит типа 1ВА, возникающий под действием напряжений. Следовательно, увеличение деформации от точки *б* до точки *г* обусловлено вызванным напряжением превращением $\beta_1 - \beta'_1$. Образец в точке *г* является монокристаллическим образцом, почти полностью состоящим из β'_1 -мартенсита. Деформация от точки *г* до точки *д* обусловлена упругой деформацией β'_1 -мартенсита. Если в этот момент снять напряжения, то деформация образца прежде всего упруго возвращается к точке *а'*, затем в результате обратного превращения происходит возврат деформации до точки вблизи *д'*. В конце концов деформация становится равной нулю в результате возврата упругой деформации исходной фазы. Обратное превращение при снятии напряжений обусловлено тем, что при приложении напряжений при температуре выше точки A_f образуется совершенно нестабильный мартенсит. Следует особо отметить тот факт, что плоскость габитуса β'_1 -мартенсита при прямом и обратном превращениях одна и та же. Этот факт является весьма характерным с точки зрения обратимости превращения.

Как описано в предыдущем разделе, эффект памяти формы характеризуется тем, что в образцах, деформированных при температуре ниже A_s , деформация полностью исчезает при нагреве выше A_f , а эффект псевдоупругости превращения характеризуется тем, что деформация, полученная образцом при температуре выше A_f , исчезает при снятии напряжений. В обоих случаях восстановление формы происходит в результате обратного превращения. Следовательно, в обоих случаях наблюдается по существу одно и то же явление, отличаются только

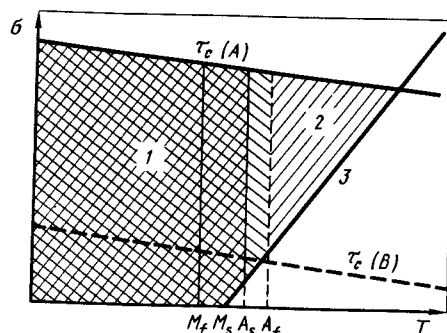


Рис. 1.23. Схема, иллюстрирующая условия возникновения эффектов памяти формы и псевдоупругости превращения: 1 — эффект памяти формы; 2 — псевдоупругость превращения; 3 — критическое напряжение, вызывающее образование мартенсита

условия, вызывающие обратное превращение. Действительно, почти все сплавы с эффектом памяти формы характеризуются и эффектом псевдоупругости превращения. Следовательно, полное восстановление формы при псевдоупругости превращения обусловлено кристаллографической обратимостью превращения, так же как и при эффекте памяти формы.

На рис. 1.23 схематично показана [14] область напряжений и температур, в которой наблюдаются оба эффекта и показано соотношение с критическим напряжением сдвига τ_c . Линейное соотношение между напряжением, необходимым для того, чтобы вызвать образование мартенсита, и температурой обсуждается в следующем разделе. Из приведенной на рисунке схемы ясно, что если критическое напряжение сдвига повышается до величины (А), то эффект псевдоупругости превращения наблюдается в области напряжений и температур, обозначенной кривой штриховкой. Если критическое напряжение сдвига понижается до величины (В), то указанный эффект не наблюдается. Это соотношение можно рассматривать как количественный анализ явления.

Термодинамика превращения, вызванного напряжениями

Как видно из рис. 1.18 и 1.22, в том случае, если температура высока по сравнению с точкой M_s , приложение напряжений может вызвать мартенситное превращение. Влияние внешних сил на мартенситное превращение с точки зрения термодинамики можно рассматривать следующим образом.

Как уже описано, образование одного кристалла мартенсита с характеристической плоскостью габитуса сопровождается постоянной деформацией формы. Следовательно, работа внешних сил, если мартенситное превращение происходит под действием этих сил, равна:

$$\Delta G^s = m_1^n \tau + m_1^n \sigma_n, \quad (1.37)$$

где τ и σ — параллельная плоскости габитуса и перпендикулярная этой плоскости компоненты напряжения. Если ΔG^s положительна, то внешние силы действуют в таком направлении, что содействуют превращению; если ΔG^s отрицательна, то, наоборот, препятствуют ему. Величина σ_n считается положительной относительно напряжения растяжения, а относительно напряжения сжатия — отрицательной. Объемные изменения при превращении m_1^n имеют отрицательную величину в большинстве случаев за исключением сплавов на основе железа (см. табл. 1.1). Следовательно, знак второго члена в правой части уравнения (1.37) изменяется в зависимости от знака напряжения. В противоположность этому знак первого члена обычно положителен. По этой причине при приложении напряжений к образцу независимо от их знака избирательно образуются кристаллы мартенсита с характеристической плоскостью габитуса, наиболее оптимально расположенные для релаксации этих напряжений, возникает деформация удлинения или сжатия. Если сдвиговая компонента приложенных напряжений в плоскости габитуса содействует

превращению, то нормальная компонента напряжений действует по-разному в зависимости от знака приложенных напряжений и знака объемных изменений.

Учитывая величину приложенных напряжений и ориентировку плоскости габитуса, ур. (1.37) можно представить для случая одноосного растяжения или одноосного сжатия в виде

$$\Delta G^S = \frac{1}{2} |\sigma_a| \{ m_1^p \sin 2\psi \pm m_1^n (1 + \cos 2\psi) \}, \quad (1.38)$$

где σ_a — приложенное напряжение, ψ — угол между осью образца и нормалью к плоскости габитуса. Положительный или отрицательный знак выражения в скобках в правой части зависит от того, являются ли приложенные напряжения напряжениями растяжения или напряжениями сжатия. Уравнение (1.38) выражает наибольший вклад напряжений сдвига при данной ориентировке образца и плоскости габитуса в величину ΔG^S . Обычно $|m_1| \ll m_1^p$, угол ψ близок к $\pi/4$, $\sin 2\psi \cong (1 + \cos 2\psi)$, поэтому первый член выражения в скобках в правой части является преобладающим. Следовательно, независимо от знака напряжений ΔG^S является положительной величиной, напряжения обычно содействуют превращению.

Рис. 1.24 иллюстрирует [14] вклад ΔG^S в движущую силу превращения $\Delta G^{P-M} (= G^M - G^P, G^M$ и G^P — соответственно свободная энергия мартенсита и исходной фазы). Таким образом, кривая $\Delta G^{P-M} - T$ при $\sigma_a = 0$ смещается только на величину $\Delta G^S(\sigma_1)$ при

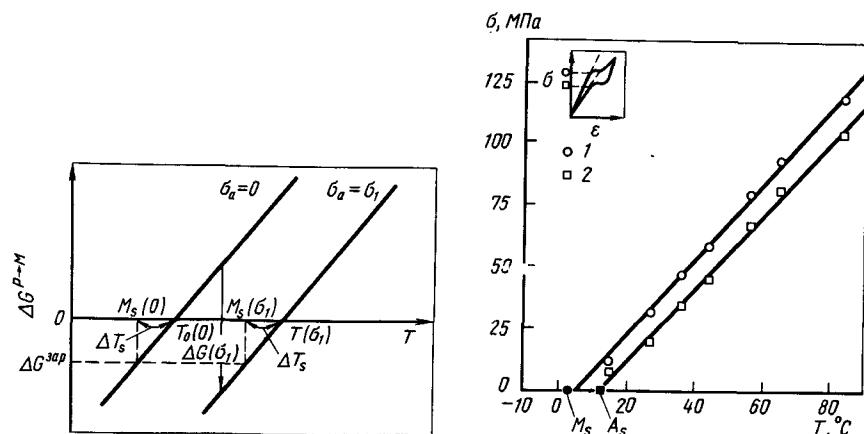


Рис. 1.24. Схема, иллюстрирующая термодинамические закономерности влияния напряжений на мартенситное превращение

Рис. 1.25. Соотношение между критическим напряжением и температурой, необходимыми, чтобы вызвать мартенситное превращение в поликристаллических образцах сплава Cu — Zn — Sn при растяжении: 1 — нагружение; 2 — разгрузка

приложении напряжений $\sigma_a = \sigma_1$. Следовательно, если движущая сила $\Delta G^{зар}$, необходимая для зародышеобразования мартенсита, не зависит от температуры и напряжения, то точка M_s повышается от точки $M_s(0)$ при нулевом напряжении до точки $M_s(\sigma_1)$ при приложении напряжений. Действительно, повышение температуры M_s при приложении напряжений обнаружено во многих сплавах.

На рис. 1.25 приведен типичный пример такого поведения поликристаллических образцов сплава $\text{Cu}_{64,1}\text{Zn}_{34,1}\text{Sn}_{1,8}$. На рисунке показано [15] соотношение между критическим напряжением, необходимым, чтобы вызвать мартенситное превращение, и температурой.

Таким образом, повышение точки M_s , обусловленное одноосным напряжением, является термодинамическим эффектом. Однако из приведенных выше данных невозможно вывести определенную зависимость между этими параметрами. Тем не менее, рассматривая напряжение в качестве одной из независимых переменных состояния системы и используя общие термодинамические закономерности, можно определить, как описано ниже, соотношение между напряжением и точкой мартенситного превращения.

При описании состояния кристалла, растянутого под действием напряжения, обычную энтальпию H и свободную энергию G заменяют на следующие функции состояния H^* и G^*

$$\left. \begin{aligned} H &= U + PV \\ H^* &= U + PV - Fl = H - Fl \\ G &= U + PV - TS \\ G^* &= U + PV - TS - Fl = G - Fl \end{aligned} \right\}, \quad (1.39)$$

где F — усилие, приложенное к образцу, l — длина образца, другие обозначения были введены выше. Термодинамическое равновесие кристалла, находящегося под воздействием напряжений, по аналогии со случаем отсутствия напряжений соответствует минимальной величине G^* .

Если принять свободную энергию исходной и мартенситной фаз в случае воздействия напряжений соответственно G^{*P} и G^{*M} , то в состоянии равновесия этих двух фаз

$$G^{*P} = G^{*M}. \quad (1.40)$$

Следовательно,

$$\Delta G^* = G^{*M} - G^{*P} = 0 \quad (1.41)$$

и

$$\Delta H^*/T_0(F) = \Delta S, \quad (1.42)$$

где $T_0(F)$ — равновесная температура обеих фаз при действии усилия F , ΔH^* и ΔS — соответственно разность величин H^* и S двух фаз при T_0 .

Таким образом, из первого и второго законов термодинамики следует

$$dG^* = VdP - SdT - l dF. \quad (1.43)$$

При постоянном давлении

$$dG^* = -SdT - l dF. \quad (1.44)$$

Следовательно, при постоянном давлении свободная энергия кристалла G^* определяется двумя независимыми переменными — T и F . Можно рассмотреть равновесное состояние исходной и мартенситной фаз при температуре T под действием силы F . На рис. 1.26 рассмотрен случай

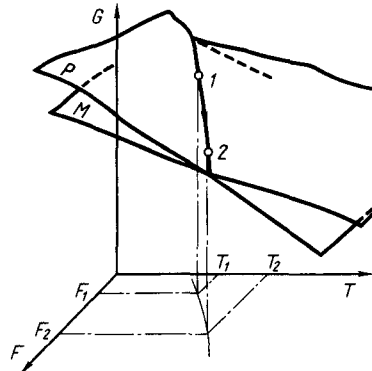


Рис. 1.26. Схема, иллюстрирующая соотношение между внешней силой и температурой в состоянии термодинамического равновесия исходной и мартенситной фаз

равновесия этих фаз при изменении $T \rightarrow T + dT$ и $F \rightarrow F + dF$. В этом случае T и F не являются независимыми. Из уравнения

$$dG^{*P} = dG^{*M} \quad (1.45)$$

изменение этих переменных ограничивается условием

$$-S^P dT - l^P dF = -S^M dT - l^M dF. \quad (1.46)$$

Поэтому

$$dF/dT = -\Delta S^{P \rightarrow M} / \Delta l^{P \rightarrow M} = -\Delta H^{*P \rightarrow M} / T_0(F) \Delta l^{P \rightarrow M}. \quad (1.47)$$

Если обозначить площадь поперечного сечения кристалла A , то $F/A = \sigma$. Учитывая, что $\Delta l/l = \epsilon$, ур. (1.47) можно представить в виде

$$d\sigma/dT = -\Delta S^{P \rightarrow M} / \epsilon^{P \rightarrow M} = -\Delta H^{*P \rightarrow M} / T_0(\sigma) \epsilon^{P \rightarrow M}, \quad (1.48)$$

где ΔS , ΔH — изменение указанных величин на единицу объема. Это уравнение соответствует уравнению Клаузиуса — Клапейрона, характеризующему соотношение между температурой и давлением при фазовом превращении первого рода с той лишь разницей, что давление заменено на одноосное напряжение, а знак правой части изменен с положительного на отрицательный. Следовательно, уравнение (1.48) можно рассматривать как уравнение Клаузиуса — Клапейрона, соответствующее фазовому превращению первого рода под воздействием одноосного напряжения.

Как показано выше, влияние внешней силы на мартенситное превращение, исходя из общего термодинамического рассмотрения, можно выразить в рациональной форме в виде уравнения (1.48). Целесообразно сравнить уравнения (1.48) и (1.25). В (1.48) деформацию превращения $\epsilon^{P \rightarrow M}$ в первом приближении можно считать величиной постоянной. При этом изменение энтропии S при превращении также является постоянным в широком интервале напряжений и температур. Это действительно наблюдается в разных сплавах при превращении, вызванном напряжениями. Постоянство ΔS означает, что ΔH^* в соответствии с ур. (1.42) изменяется в зависимости от напряжения. С помощью ур. (1.48) можно определить действительные величины ΔS и ΔH^* при различных превращениях, вызванных напряжениями. Однако для этого необходимо знать деформацию превращения $\epsilon^{P \rightarrow M}$. Способы определения этой величины описаны ниже.

Зависимость превращения, вызванного напряжениями, от ориентировки образца

Влияние фактора Шмида при превращении, вызванном напряжениями. Если охладить монокристаллические образцы, находящиеся в состоянии исходной фазы, ниже M_s , то образуются кристаллы с характеристической плоскостью габитуса 24-х вариантов. Однако если превращение происходит под воздействием напряжений, то преимущественно образуются некоторые определенные кристаллы мартенсита. Это обусловлено тем, что мартенситное превращение происходит путем псевдосдвиговой деформации, а внешние силы оказывают влияние на эту псевдосдвиговую деформацию. Поэтому следует рассмотреть случай приложения напряжений σ_a в некотором направлении монокристаллического образца с исходной фазой. Сдвиговая компонента τ напряжения σ_a в плоскости габитуса в направлении \vec{d}_1^P , параллельном направлению \vec{d}_1 деформации формы некоторого домена с характеристической плоскостью габитуса, определяется уравнением

$$\tau = \sigma_a \cos \chi \cos \lambda, \quad (1.49)$$

где χ и λ — обозначают углы соответственно между осью образца и нормалью к плоскости габитуса и между осью образца и направлением \vec{d}_1^P . Выражение $\cos \chi \cos \lambda$ в правой части уравнения (1.49) называют фактором Шмида, максимальная величина этого фактора составляет 0,5. Если приложенное к образцу напряжение σ_a постепенно увеличивается от нуля, то превращение начинается при достижении критического напряжения τ_c сначала в доменах с характеристической плоскостью габитуса, имеющих наибольший фактор Шмида. Таким образом, домены, образовавшиеся преимущественно из числа 24 возможных вариантов, имеют наибольший фактор Шмида.

На рис. 1.27 приведен пример [14] расчета факторов Шмида при превращении $\beta_1 - \gamma_1$ в сплавах Cu—Al—Ni. На этом рисунке приведена

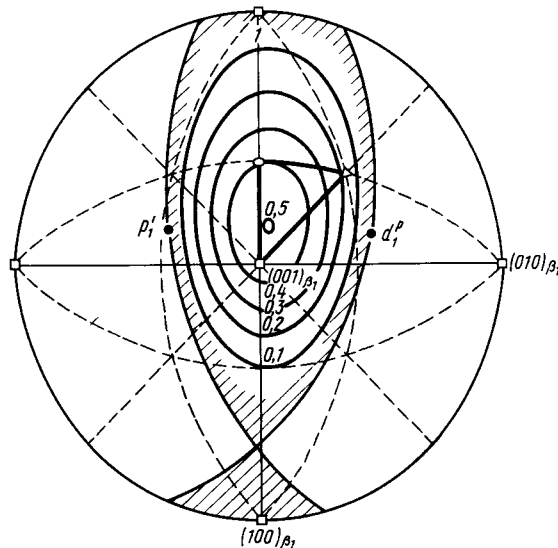


Рис. 1.27. Стереографическое представление результатов расчетов факторов Шмида для деформации сдвигом в плоскости габитуса \vec{p}_1 в направлении \vec{d}^P при превращении $\beta_1 - \gamma'_1$ в сплавах Cu — Al — Ni: 1 — интервал, в котором наблюдается удлинение образца

схема, иллюстрирующая факторы Шмида кристаллов с характеристическими плоскостями габитуса, определенных величиной \vec{d}_1^P и нормалью к плоскости габитуса \vec{p}_1 , в пределах ориентировок исходной фазы, в которой превращение $\beta_1 - \gamma'_1$ вызывает удлинение образца. Из рисунка ясно, что в указанных условиях наибольшие величины фактора Шмида соответствуют ориентировкам внутри стереографического треугольника, обозначенного толстыми линиями.

Зависимость деформации превращения от ориентировки. Деформация, соответствующая участку от точки б до точки г на кривых напряжение — деформация (см. рис. 1.22), обусловлена превращением $\beta_1 - \beta'_1$, вызванным напряжениями. Эта деформация превращения зависит от ориентировки образца. Указанная деформация превращения ϵ определяется уравнением

$$\epsilon = \sqrt{(m_1^P \sin \chi)^2 + 2m_1^P \sin \chi \cos \lambda + 1} - 1 + m_1^n \sin^2 \chi. \quad (1.50)$$

где χ и λ — соответственно углы между осью растяжения и плоскостью габитуса и между осью растяжения и направлением \vec{d}_1^P .

В ур. (1.50) учтен вклад нормальной компоненты деформации формы m_1^n в удлинение образца путем использования сдвиговой компоненты деформации формы m_1^P вместо сдвиговой деформации в уравнении

Шмида и Боаса, определяющем удлинение образца по деформации сдвигом, обусловленной обычным скольжением и двойникованием. Полученные с помощью этого уравнения в качестве примера результаты [14] расчета зависимости деформации превращения от ориентировки для $\beta_1 - \beta'_1$ -превращения в сплавах Cu—Al—Ni приведены на рис. 1.28. Совпадение рассчитанных результатов с экспериментально определенными

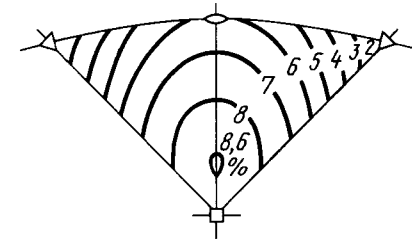


Рис. 1.28. Стереографическое представление результатов расчета удлинения (деформации превращения) при $\beta_1 - \beta'_1$ -превращении в сплавах Cu — Al — Ni

очень хорошее. Однако экспериментальные величины удлинения, измеренные с большей точностью, обычно несколько выше рассчитанных величин. Причина этого заключается в том, что величина ϵ в уравнении (1.50) выражает удлинение образца, обусловленное деформацией превращения, сопровождаемого образованием доменов с характеристическими плоскостями габитуса. Таким образом, удлинение не содержит вклада, обусловленного превращением монодомена с характеристической плоскостью габитуса, содержащего, например, двойниковые дефекты, в двойниковый монодомен. Другими словами, удлинение не содержит вклада, обусловленного деформацией с инвариантной решеткой. Однако вклад в удлинение в том случае, когда деформация с инвариантной решеткой обусловлена дефектами упаковки, можно считать небольшим по сравнению со случаем, когда деформация с инвариантной решеткой обусловлена двойниковыми дефектами.

Обычно $(m_1^P \sin \chi)^2 \ll 1$ и $|m_1^n| \ll m_1^P$, поэтому деформацию превращения ϵ можно приближенно представить в виде

$$\epsilon \cong m_1^P \sin \chi \cos \lambda. \quad (1.51)$$

В первом приближении можно считать, что деформация превращения определяется сдвиговой компонентой вдоль плоскости габитуса деформации формы и фактором Шмида. Если определить деформацию превращения посредством описанного выше расчета или экспериментальным методом, то с помощью экспериментально определенных соотношений между критическим напряжением и температурой для различных превращений, вызванных напряжениями, и уравнения (1.48) можно определить величины ΔS и ΔH^* при этих превращениях. Ниже приведены примеры определения указанных величин.

1.6. МАРТЕНСИТНО-МАРТЕНСИТНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ, ВЫЗВАННЫЕ НАПРЯЖЕНИЯМИ, И МНОГОСТАДИЙНАЯ ПСЕВДОУПРУГОСТЬ

Многостадийная псевдоупругость превращения

Влияние внешних сил на мартенситное превращение не ограничивается только простым смещением температуры превращения. На рис. 1.29 показаны кривые напряжение — деформация при растяжении монокристаллических образцов из сплава, % (по массе): Cu—14,0Al—4,2Ni при разных температурах испытания в направлении приблизительно $\langle 001 \rangle_{\beta_1}$ исходной фазы. Характерной особенностью является то, что в зависимости от температуры испытаний кривые состоят из двух или большего числа ступеней. Методами нейтронографического и рентгеноструктурного анализов при воздействии напряжений установлено, что каждая стадия обусловлена мартенситным превращением, отмеченным на рисунке. Указанные на этом рисунке фазы γ'_1 , β''_1 , β'_1 и α'_1 — это мартенсит, имеющий кристаллическую структуру, показанную на рис. 1.30, (б—д). Периоды решетки каждой из этих фаз приведены [17] ниже:

Фаза	γ'_1	β'_1 ($\beta_1 \rightarrow \beta'_1$)	β''_1 ($\gamma'_1 \rightarrow \beta'_1$)	α'_1 ($\beta''_1 \rightarrow \alpha'_1$) ($\beta'_1 \rightarrow \alpha'_1$)
Пространственная группа	$Pnmm$	$A2/m$	$P2_1/m$	$A2/m$
Напряжение, МПа	100	150	400	500
Периоды решетки, нм:				
a	0,4418	0,4430	0,4437	0,4503
b	0,5344	0,5330	0,5301	0,5229
c	0,4242	3,819 (0,4243×9)	1,277 (0,4238×9)	1,276 (0,4257×3) (0,4253×3)
β°	90,2	89,0	89,2	89,3
Обозначение Рамсделла	2H	$18R_1$	$18R_2$	6R
Обозначение Жданова	$1\bar{1}$	$(21)_6$	$(11\bar{3}1)_3$	$(1)_6$
Последовательность укладки	AB'	AB'CB'CA' CA'BA'BC' BC'AC'AB'	AB'AB'CA' CA'CA'BC' BC'BC'AB'	AB'CA'BC'

Таким образом, можно считать, что при оптимальных условиях под действием внешних сил из исходной фазы образуется мартенсит напряжения, затем в результате продолжения превращения под действием напряжений из этого мартенсита образуется особый мартенсит. На рис. 1.29, e показан пример, когда из исходной фазы на начальной стадии в результате превращения, вызванного напряжениями, образуется β'_1 -мартенсит, в конце этой стадии образец становится монокристаллом β'_1 -мартенсита. При еще большем растяжении этот монокристаллический образец упруго деформируется до следующей стадии. Вторая стадия

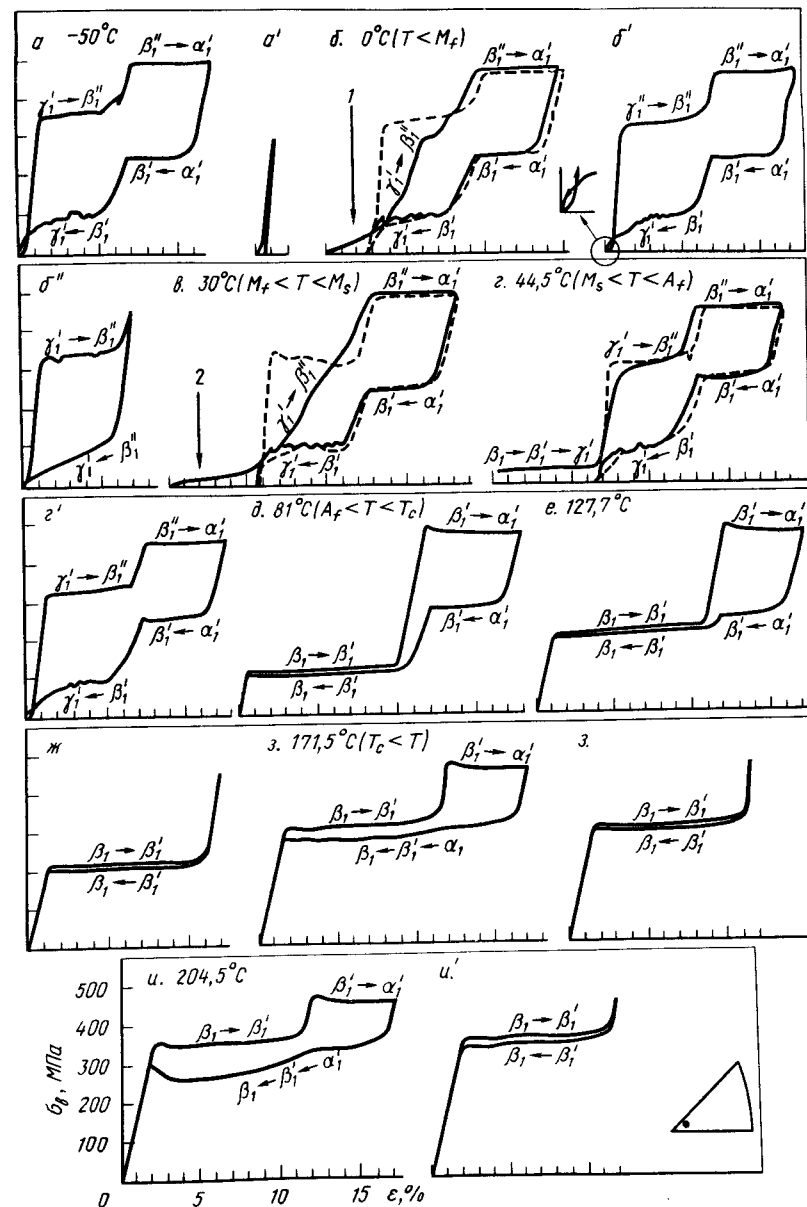


Рис. 1.29. Кривые напряжение — деформация, иллюстрирующие многостадийную псевдоупругость, которые обусловлены последовательными прямыми превращениями, вызванными напряжениями, и обратными превращениями, вызванными напряжениями

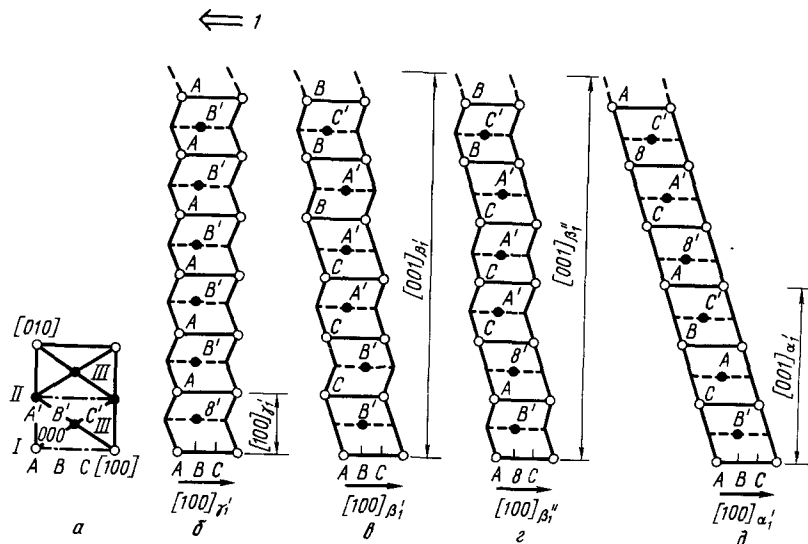


Рис. 1.30. Различные кристаллические структуры мартенсита, вызванного превращениями, в сплавах Cu — Al — Ni (а — структура общей плоскости базиса для этих структур): 1 — направление приложенных напряжений сдвига

заканчивается в превращении, вызванном напряжениями, β_1' -мартенсита в α_1' -мартенсит. Если снять напряжения в этот момент, то прежде всего происходит обратное превращение α_1' -мартенсита в β_1' -мартенсит, а затем β_1' -мартенсит превращается в первоначальную β_1 -фазу. Заслуживает

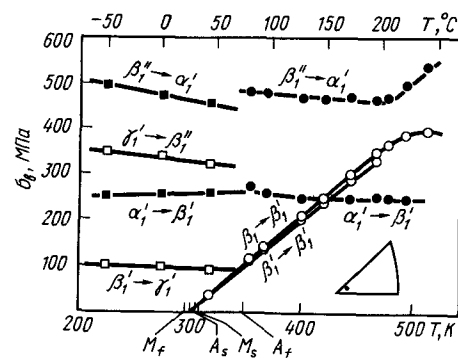
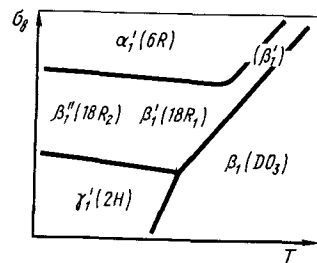


Рис. 1.31. Зависимость критического напряжения от температуры при различных превращениях, вызванных напряжениями

Рис. 1.32. Диаграмма состояния сплава Cu — Al — Ni в координатах напряжение — температура; в скобках указаны метастабильные фазы [17]



внимания тот факт, что при этом наблюдается полный возврат деформации на 18 %.

На рис. 1.31 представлены данные [17] для критического напряжения, при котором начинается каждая стадия (рис. 1.29), в зависимости от температуры. Если принять среднее значение между критическим напряжением при приложении нагрузки и критическим напряжением при разгрузке за равновесное напряжение двух имеющихся фаз и представить это равновесное напряжение в зависимости от температуры, то получится равновесная диаграмма состояния соответствующих фаз в координатах напряжение — температура. Схематично такая диаграмма состояния показана на рис. 1.32 [17]. Указанные на этом рисунке в скобках фазы являются метастабильными. Они возникают в связи с тем, что непосредственное превращение между стабильными фазами затруднено. Например, как показано в следующем разделе, превращение $\gamma_1' \rightarrow \beta_1''$ осуществляется легче, чем превращение $\gamma_1' \rightarrow \beta_1'$. Кроме того, в условиях деформации с инвариантной плоскостью непосредственного мартенситного превращения β_1 -фазы в α_1' -фазу не происходит. Однако превращение возможно по механизму $\beta_1 - \beta_1' - \alpha_1'$. Таким образом, с помощью фазовых диаграмм (см. рис. 1.32) легко объяснить сложные кривые напряжение — деформация (см. рис. 1.29).

Кристаллография мартенситно-мартенситных превращений

Кристаллическая структура мартенсита, имеющего многостадийную псевдоупругость, является длиннопериодной слоистой структурой во всех случаях с одной и той же плоскостью базиса (см. рис. 1.30). Следовательно, эти структуры отличаются только последовательностью укладки. Превращение между ними происходит путем перехода одного монокристалла мартенсита в другой. В связи с этим кристаллография мартенситно-мартенситных превращений объясняется сравнительно просто.

На рис. 1.33 показана кривая напряжение — деформация, получаемая при растяжении монокристаллического образца сплава (% по массе): Cu — 13,8Al — 4,0Ni вблизи M_f , а на рис. 1.34 представлены микрофотографии, полученные с помощью светового микроскопа и иллюстрирующие структуру поверхности образца, соответствующую отдельным точкам кривой, приведенной на рис. 1.33 [17]. На рис. 1.34, а показано начальное состояние образца, состоящего из монодомена с характерической плоскостью габитуса γ_1' -мартенсита. Если к этому образцу приложить напряжения, то, как показано на рис. 1.34, б, постепенно исчезают двойниковые дефекты внутри γ_1' -мартенсита и возникает монодомен γ_1' -мартенсита. Если еще больше увеличить напряжение, то на кривой напряжение — деформация появляется начальная стадия. Она обусловлена превращением $\gamma_1' - \beta_1''$. Плоскость габитуса β_1'' -мартенсита — $(\bar{1}, 0, 13) \gamma_1'$; в этом мартенсите существуют двойниковые дефекты $(100, 10) \beta_1''$. В конце рассматриваемой стадии двойниковые дефекты также исчезают, образец становится монокристаллом β_1'' -мартен-

сита (рис. 1.34, з). По мере развития упругой деформации β_1'' -мартенсита на кривой напряжение — деформация появляется вторая стадия. Она обусловлена $\beta_1'' - \alpha_1'$ -превращением (рис. 1.34, д), плоскость габитуса α_1' -мартенсита является плоскостью (001) β_1'' . По окончании превращения $\beta_1'' - \alpha_1'$ возникает монокристалл α_1' -мартенсита (рис. 1.34, е). При снятии напряжений сначала из α_1' -мартенсита образуется β_1' -мартенсит с плоскостью габитуса (001) α_1' (рис. 1.34, и). При дальнейшей разгруз-

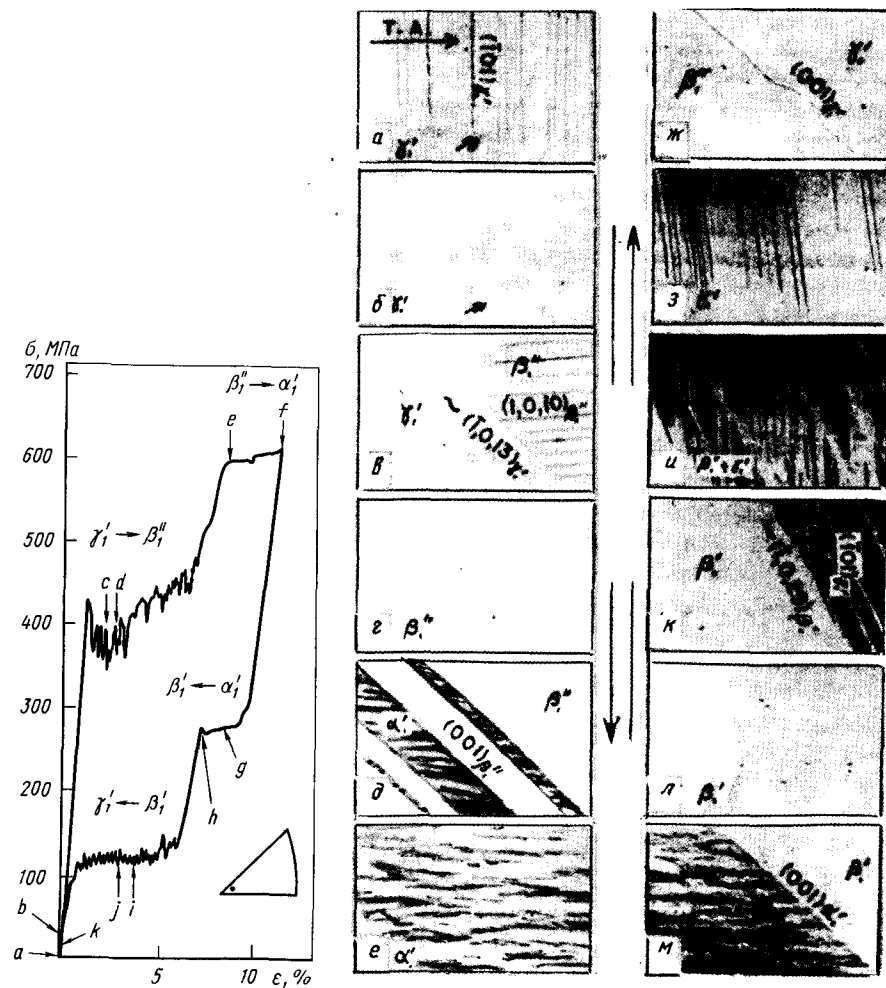


Рис. 1.33. Кривая напряжение — деформация монокристаллического образца сплава Cu — Al — Ni; первоначально образец состоял из монокристалла γ_1' -мартенсита [17]

Рис. 1.34. Изменение микроструктуры образца, соответствующее кривой напряжения — деформация, показанной на рис. 1.33

ке из монокристаллов β_1' -мартенсита образуется γ_1' -мартенсит (рис. 1.34, л). Этот γ_1' -мартенсит имеет плоскость габитуса (1, 0, 29) β_1' и содержит двойниковые дефекты (101) γ_1' . При дальнейшей разгрузке возникает монокристалл с характеристической плоскостью габитуса γ_1' -мартенсита и с такой же ориентировкой, как и первоначальная. В результате этого происходит полный возврат деформации, приложенной в процессе нагружения до точки f, почти на 10 %. Кристаллографическая ориентировка образовавшихся под действием напряжения мартенситных фаз γ_1' , β_1'' , α_1' и β_1' относительно друг друга почти не изменяется, что подтверждают результаты рентгеноструктурного анализа. Предполагают, что этот факт, а также то, что плоскость габитуса образующейся при превращении $\beta_1'' - \alpha_1' - \beta_1'$ фазы параллельна базисной плоскости, обусловлены тем, что мартенситно-мартенситные превращения происходят в результате движения частичных дислокаций, имеющих вектор Бюргера $\pm 1/3 [100]$ в плоскости базиса. На рис. 1.35 приведена схема, иллюстрирующая указанный механизм превращения. Таким образом, последовательные превращения между мартенситными фазами происходят путем зародышеобразования и роста частичных дислокаций в плоскости базиса. Действительно, экспериментальные результаты, полученные до настоящего времени при исследовании псевдоупругости превращения, объясняются с помощью указанной модели.

Следует указать, что существует определенная неясность относительно двойниковых дефектов, которые можно видеть на рис. 1.34, в, л, м. Как указано ранее, двойниковые дефекты в кристаллах мартенсита появляются неизбежно, если плоскость габитуса является инвариантной плоскостью. Однако деформация решетки при превращении в этом случае является сдвиговой деформацией в общей базисной плоскости кристаллов до и после превращения. Поэтому если плоскость габитуса

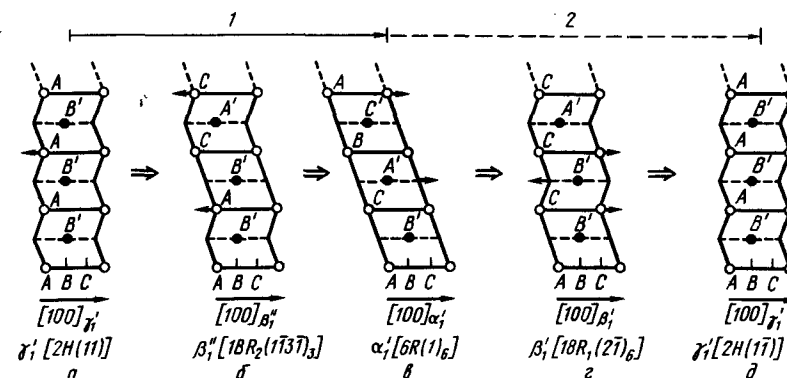


Рис. 1.35. Механизм многостадийного превращения, вызванного напряжениями, в сплаве Cu — Al — Ni; при приложении напряжения (1) происходит превращение $\gamma_1' - \beta_1'' - \alpha_1'$, при снятии напряжения (2) $\alpha_1' - \beta_1' - \gamma_1'$; стрелками указано обусловленное частичными дислокациями скопление, необходимого для превращения [17]

параллельна базисной плоскости, то обычно удовлетворяется условие, чтобы она была инвариантной плоскостью. В этом случае нет необходимости введения двойниковых дефектов. Действительно, при превращениях $\beta_1'' - \alpha_1''$ и $\alpha_1' - \beta_1'$ плоскость габитуса образующейся фазы параллельна плоскости базиса. Двойниковые дефекты при этом отсутствуют. В настоящее время неясны причины появления двойниковых дефектов, которые наблюдаются на рис. 1.34, в, л, м.

Термодинамика мартенситно-мартенситных превращений

Если приложить напряжения растяжения к образцу при соответствующих условиях, то происходит превращение $\gamma_1' \rightarrow \beta_1' (\beta_1'') \rightarrow \alpha_1'$ (см. рис. 1.29). На рис. 1.30 демонстрируется явление, заключающееся в том, что при указанных последовательных превращениях мартенсит, имеющий определенную кристаллическую структуру, постепенно претерпевает превращение в соответствии с приложенным напряжением. Однако при таком подходе неясно, почему при снятии напряжений происходит обратное превращение. При разгрузке действительно происходит обратное превращение несмотря на то, что направление действия напряжений при разгрузке такое же, как и при нагружении. Наличие обратного превращения заставляет предположить, что существует определенный интервал напряжений, в котором соответствующие фазы являются стабильными. Ниже авторы исследуют относительную стабильность фаз при разных напряжениях, применяя общие законы термодинамики.

При постоянном напряжении и температуре уравнение (1.43) имеет вид

$$dG^* = -l dF. \quad (1.52)$$

Следовательно, свободная энергия кристалла при воздействии внешних сил определяется уравнением

$$G^*(F) = G^*(0) - \int_0^F l dF, \quad (1.53)$$

где $G^*(0)$ — свободная энергия при нулевом внешнем усилии. Если учитывать упругую деформацию на длине l , то второй член правой части уравнения (1.53) можно представить в виде

$$\int_0^F l dF = \int_0^F l_0 [1 + (F/AE)] dF = l_0 F [1 + (F/2AE)], \quad (1.54)$$

где E , A , l_0 — соответственно модуль нормальной упругости, площадь сечения и длина образца в ненагруженном состоянии. Если образец имеет размеры $1 \times 1 \times 10$ мм, максимальная величина $F = 500$ Н, и если принять $E = 5000$ МПа по данным, приведенным на рис. 1.29, то $F/2AE \approx 0,05 \ll 1$, поэтому (1.53) принимает вид

$$G^*(F) \approx G^*(0) - l_0 F = G - l_0 F. \quad (1.55)$$

В соответствии с (1.55) свободная энергия уменьшается пропорцио-

нально внешней силе F , причем чем больше l_0 , тем быстрее происходит указанное уменьшение. Из рис. 1.29 и 1.30 ясно, что длины, соответствующие отдельным фазам, связаны соотношением $l_0^{\gamma_1'} < l_0^{\beta_1'} (\beta_1'') < l_0^{\alpha_1'}$. Следовательно, (1.55) определяет G^* каждой фазы как функцию F . На рис. 1.36 схематично показана соответствующая закономерность [17]. С помощью этого рисунка можно объяснить относительную

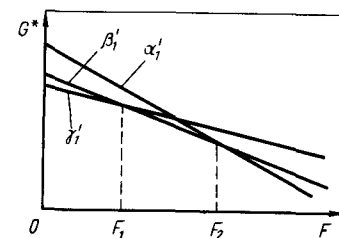


Рис. 1.36. Схема, иллюстрирующая соотношение между нагрузкой или напряжением и свободной энергией G^* мартенситных фаз γ_1' , β_1' и α_1' в сплавах Cu-Al-Ni [17]

стабильность каждой фазы при воздействии напряжений. Величины F_1 и F_2 определяют с помощью истинной кривой напряжение — деформация. Применяя (1.55), можно определить разницу свободных энергий двух мартенситных фаз $\Delta G^*(0) = \Delta G$ при воздействии напряжений. Рассчитанные таким образом величины составляют $\Delta G^{\beta_1' - \gamma_1'} = \Delta G^*(0)^{\beta_1' - \gamma_1'} = 75,2$ Дж/моль, $\Delta G^{\alpha_1' - \beta_1'} = \Delta G(0)^{\alpha_1' - \beta_1'} = 276$ Дж/моль. Следует указать, что эти величины рассчитаны в предположении, что свободная энергия β_1' - и β_1'' -фаз одинакова.

В табл. 1.5 приведены изменения энтропии и энтальпии при разных превращениях [17].

Приведенные в таблице величины получены на основании данных, представленных на рис. 1.31, с помощью соотношения Клаузиуса — Клапейрона и уравнения (1.48). Как можно было предположить из результатов, показанных на рис. 1.30, изменения энтропии и энтальпии при мартенситно-мартенситных превращениях очень малы.

Т а б л и ц а 1.5. Изменения энтропии и энтальпии при разных превращениях, вызванных напряжениями, в сплавах Cu-Al-Ni

Превращение	$d\alpha/dT$, МПа/К	ϵ_0	ΔS , Дж/моль · Т	ΔH^* , Дж/моль	T , °С
$\gamma_1' \rightleftharpoons \beta_1''$	-0,206	0,056	0,086	17,3	-73
$\beta_1' \rightleftharpoons \alpha_1'$	-0,139	0,112	0,117	46,7	127
$\beta_1'' \rightleftharpoons \alpha_1'$	-0,174	0,145	0,145	36,4	-23
$\beta_1' \rightleftharpoons \beta_1''$	2,4	0,085	-1,30	-389	27

В сплавах с β -фазой существуют мартенситные фазы, имеющие несколько длиннопериодных структур (см. табл. 1.1). Из приведенных выше результатов термодинамического анализа ясно, что вызванные напряжениями мартенситно-мартенситные превращения не являются характеристической особенностью сплавов Cu–Al–Ni. Они происходят и в других сплавах с β -фазой при условии, что критическое напряжение, при котором в этих сплавах образуется мартенсит, мало по сравнению с напряжением сдвига или разрушения. Действительно, такие превращения обнаружены помимо сплавов Cu–Al–Ni также в сплавах Cu–Zn; Cu–Zn–Al, Au–Ag–Cd. Имеется вероятность обнаружить их в дальнейшем и во многих других сплавах с β -фазой.

Глава 2. СПЛАВЫ С ЭФФЕКТОМ ПАМЯТИ ФОРМЫ И ИХ МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

2.1. СПЛАВЫ Ti–Ni С ЭФФЕКТОМ ПАМЯТИ ФОРМЫ

Кристаллографические превращения и эффект памяти формы в сплавах

Кристаллическая структура мартенситной фазы. Общие закономерности кристаллографических превращений в связи с эффектом памяти формы в сплавах рассмотрены в первой главе. В этой главе описываются характерные особенности сплавов Ti–Ni с памятью формы.

Результаты большого числа исследований согласуются в том, что исходная фаза в сплавах Ti–Ni имеет о.ц.к. структуру B2 типа CsCl ($a_0 = 0,301–0,302$ нм). Для кристаллической структуры мартенситной фазы исследователи предложили разные модели. По результатам рентгеновского дифракционного анализа и анализа методом электронной микродифракции абсолютные величины периодов решетки заметно различаются. Однако в результате исследований получено совпадение в том, что

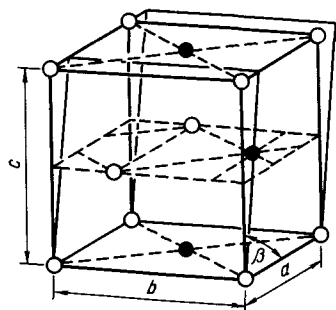


Рис. 2.1. Модель кристаллической структуры мартенситной фазы в сплавах Ti–Ni [1]

элементарная ячейка мартенситной фазы является моноклинной. В настоящее время стандартной структурой мартенситной фазы считают моноклинную ячейку с параметрами $a = 0,2889$ нм, $b = 0,412$ нм, $c = 0,4622$ нм, $\beta = 96,8^\circ$ [1] в сплаве Ti–49,75% (ат.) Ni.

Модель этой структуры показана на рис. 2.1. Она показывает, каким образом орторомбическая слоистая структура типа $N2H$ становится искаженной моноклинной структурой. Моноклинные искажения решетки в этом случае отличаются от искажений кристаллической структуры мартенситной фазы в сплавах Cu–Zn. Направление однородного сдвига, в результате которого орторомбическая решетка деформируется в моноклинную, не является параллельным направлению перетасовки базисных плоскостей, а ортогонально ему. С помощью этой модели можно достаточно хорошо объяснить результаты исследований методом электронной микродифракции. Недостаток модели состоит в том, что с ее помощью невозможно объяснить существование отражения 001, четко обнаруживаемого на рентгенограммах. Ооцука [1] принял, что период решетки 0,4622 нм соответствует оси c мартенситной фазы. Основанием для этого явилось обнаружение интенсивного рефлекса в направлении оси c на картине микродифракции электронов. Кроме того, и на изображении, полученном с помощью ПЭМ, наблюдается большое число тяжей в направлении, перпендикулярном оси c , что подтверждает сделанный вывод. В этом случае наблюдаемая картина объясняется существованием дефектов упаковки в базисной плоскости.

Сендрок [2] принял за плоскость и направление, в которых происходит перетасовка, соответственно (010) и [001]. В этой модели отражение 001 имеет ограниченную интенсивность. Однако структурный фактор для отражения 001, которое имеет даже на дифрактограммах сравнительно высокую интенсивность, становится равным нулю. Ватанайон и Хегеман [3], приняв, что перетасовка базисных плоскостей описывается как (010), сравнили интенсивность линий на картинах рентгеновской дифракции. Они установили, что направление и величина вектора трансляции соответствуют $1/16$ [102].

Позже Михал [4] повторно исследовал расположение атомов, используя результаты рентгеновского дифракционного анализа порошковых рентгенограмм методом Вонга. Он предложил сложную модель кристаллической структуры, включающую и перетасовку базисных плоскостей. Ниже приведены данные Ооцука, Хегемана и Михала для периодов решетки и положений атомов в структуре:

Автор	Хегеман	Михал	Ооцука
Сингония	Моноклинная	Моноклинная	Моноклинная
Пространственная группа	$P112_1/m$	$P112_1/m$	$P12/c1$
a , нм	0,2883	0,2885	0,2889
b , нм	0,4623	0,4622	0,4120
c , нм	0,4117	0,4120	0,4622
β , град.	—	—	96,8

γ , град.	96,8	96,8	—
Число атомов на ячейку.	4	4	4

Результаты нейтронографического анализа наилучшим образом согласуются с данными Михала.

Кристаллическая структура промежуточных фаз. Хорошо известно, что в сплавах Ti—Ni в области составов, богатых никелем, и в сплавах с частичным замещением никеля кобальтом и железом происходит двухступенчатое мартенситное превращение: высокотемпературная фаза — промежуточная фаза — низкотемпературная фаза. О появлении указанной промежуточной фазы первоначально сообщил Даутвич [5]. Он сделал вывод, что причиной аномального увеличения электросопротивления при охлаждении сплава Ti — 51 % (ат.) Ni является появление промежуточной фазы, которая при комнатной температуре имеет ромбоэдрическую структуру с параметрами: $a_0 = 0,602$ нм, $\alpha = 90,7^\circ$.

Затем двухступенчатое превращение в сплаве $Ti_{50}Ni_{47}Fe_3$ наблюдал Мацумото [6]. Он сообщил, что кристаллическая структура этой фазы является объемноцентрированной тетрагональной, причем степень тетрагональности решетки $B2$ $c/a = 1,03$. В последующих исследованиях было подтверждено, что кристаллическая структура промежуточной фазы даже в этом случае является ромбоэдрической, а период решетки и внутренний угол имеют значения, полностью совпадающие с полученными в предыдущем исследовании.

Последовательное фазовое превращение. На рис. 2.2 показана кривая электросопротивление — температура для сплава $Ti_{50}Ni_{47}Fe_3$, в котором происходит классическое двухступенчатое превращение. Видно, что при охлаждении (1) образца электросопротивление увеличивается в соответствии с превращением высокотемпературной фазы I, образующейся в точке M_s' , в промежуточную фазу II. В точке M_s происходит превращение промежуточной фазы II в низкотемпературную фазу III. При этом электросопротивление быстро уменьшается. При нагреве последовательное превращение происходит в обратном порядке: III—II—I.

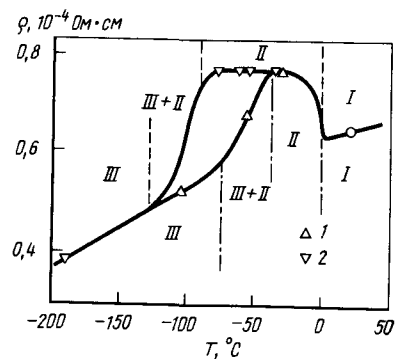


Рис. 2.2. Зависимость электросопротивления от T сплава $Ti_{50}Ni_{47}Fe_3$ [6]

Из анализа зависимости электросопротивления от температуры ясно, что мартенситное превращение $II \rightleftharpoons III$ при нагреве и охлаждении является классическим фазовым переходом первого рода, характеризующимся температурным гистерезисом. Превращение $I \rightleftharpoons II$ является почти обратимым и близко к фазовому переходу второго рода. С помощью рентгеновского дифракционного исследования при разных температурах обнаружено, что при понижении температуры пик (110) $B2$ расщепляется на два пика, причем пики фазы I и фазы II никогда не наблюдаются одновременно. Это показывает, что описываемое превращение отличается от обычного мартенситного превращения.

При температурах ниже температуры превращения $I-II$ M_s , при которой наблюдается увеличение электросопротивления, на микроэлектронограммах обнаружили так называемые рефлексy типа 1/3. Первоначально предполагалось, что появление рефлексов типа 1/3 связано с образованием сверхструктуры, имеющей утроенный период по сравнению с исходной решеткой, то есть состоящей из 27 элементарных ячеек. Тем не менее на основании того, что рассматриваемое превращение происходит обратимо при столь низких температурах, при которых диффузией атомов замещения можно пренебречь, и того, что на поверхности образцов возникает слабый рельеф, сопровождающий превращение $I-II$, был сделан вывод [7], что наблюдаемое превращение является разновидностью мартенситного превращения.

На рис. 2.3 показан вид поверхности образцов сплава $Ti_{50}Ni_{47,5}Fe_{2,5}$ в зависимости от T . При $12^\circ C$ возникает поверхностный рельеф, характеризующийся большим числом параллельных линий промежуточной

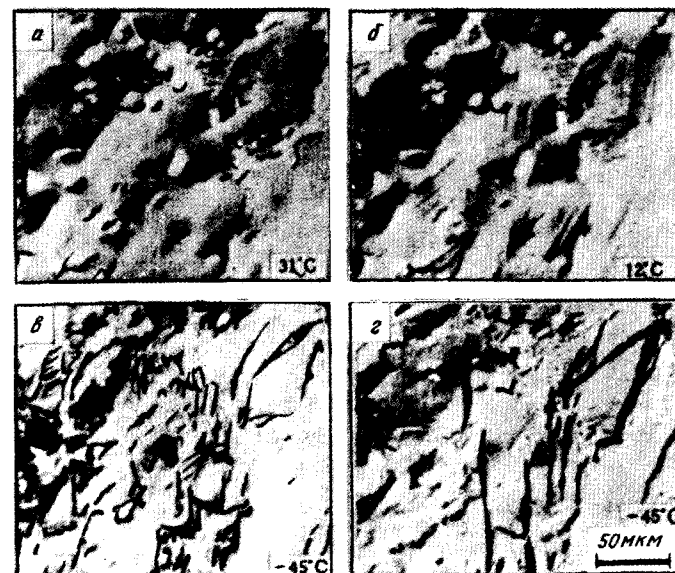


Рис. 2.3. Зависимость структуры поверхности сплава $Ti_{50}Ni_{47,5}Fe_{2,5}$ от T

фазы II. При -45°C наблюдается еще и рельеф с большим смещением линий, обусловленным образованием мартенситной фазы III. Из этого сплава изготовили тонкие фольги и исследовали изменение вида микроэлектроннограмм при понижении температуры от 47°C (рис. 2.4, а) до -173°C (рис. 2.4, д).

Рефлексы типа $1/3$ обнаруживаются, начиная от температуры вблизи M_s' . По достижении M_s наблюдаются рефлексы моноклинной мартенситной фазы. На рис. 2.4, а–д приведены микроэлектроннограммы с осью зоны $[110]_{B2}$; на рис. 2.4, е–м с осью зоны $[111]_{B2}$, на рис. 2.4, н–с — с осью зоны $[001]_{B2}$. Существуют разные точки зрения на причины появления рефлексов типа $1/2$, наблюдающихся выше M_s в системе рефлексов $[001]_{B2}$, можно, однако, считать, что эти рефлексы не имеют непосредственного отношения к мартенситному превращению, а обусловлены образованием оксидов.

На рис. 2.5 приведены микрофотографии, иллюстрирующие изменение вида микроэлектроннограмм, полученных путем съемки на просвет, в зависимости от T при охлаждении, причем эти микрофотографии соответствуют картинам электронной дифракции на рис. 2.4, а–д. На рис. 2.5, а показана структура исходной фазы с о.ц.к. решеткой типа

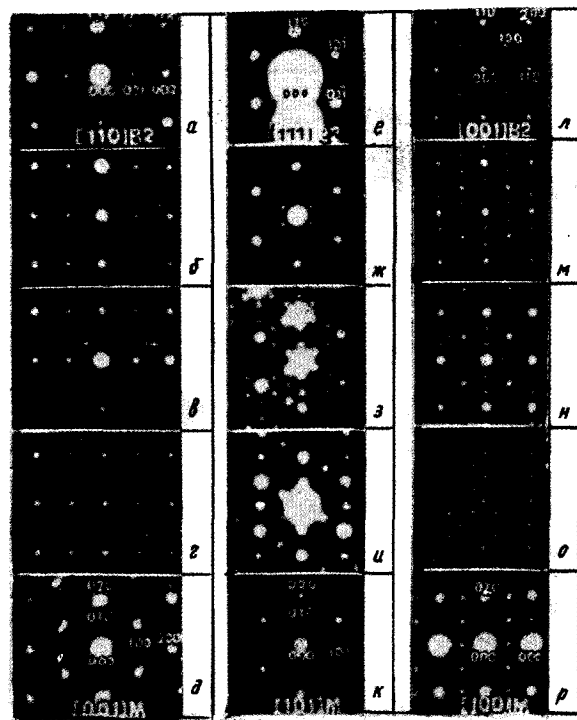


Рис. 2.4. Изменение вида электронограмм сплава $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{47.5}\text{Fe}_{2.5}$ в зависимости от T

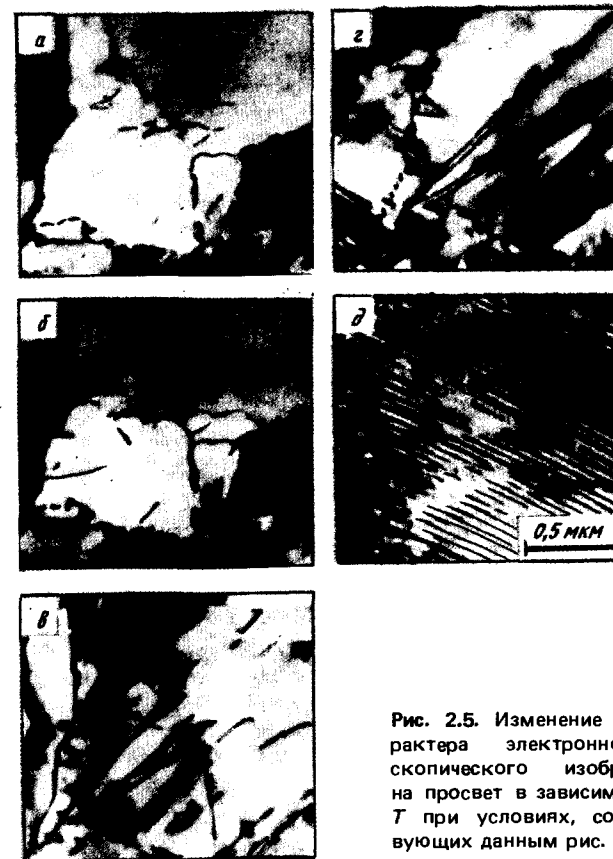


Рис. 2.5. Изменение [7] характера электронномикроскопического изображения на просвет в зависимости от T при охлаждении, соответствующих данным рис. 2.4

CsCl ($B2$). На рис. 2.5, б структура почти не отличается от структуры, показанной на предыдущей микрофотографии. Она возникает при T немного ниже M_s' , при которой появляются рефлексы типа $1/3$. При достижении следующей стадии (рис. 2.5, в) обнаруживается листообразная структура, а затем (рис. 2.5, г) происходит рост составляющих листообразной структуры. Далее (рис. 2.5, д) наблюдается моноклинная мартенситная фаза, состоящая из большого количества параллельных двойников, не связанных с указанной выше листообразной структурой. Трудности интерпретации представляет рис. 2.5, б. Несмотря на то, что на микроэлектроннограммах наблюдаются рефлексы типа $1/3$, на снимке не обнаруживается структура, которую можно было рассматривать как мартенситную фазу.

Вейман с сотрудниками [8] осуществил исследования фазовых изменений в подобной области предмартенситных температур с помощью ПЭМ, уделив особое внимание точности регулирования T . В результате исследования установлено, что превращение I–II, которое до того вре-

мени рассматривалось как единое превращение в этой области температур, происходит по существу в две стадии.

Первая стадия представляет собой превращение структуры типа *B2* в фазу с несоизмерной структурой и является фазовым превращением второго рода. На второй стадии происходит превращение этой несоизмерной фазы в соизмерную фазу, которое является фазовым превращением первого рода. Характерной особенностью первого превращения является увеличение интенсивности рефлексов типа $1/3$ при понижении T . Кроме того, на этой стадии положение указанных рефлексов не соответствует точно положению $1/3$ обратной решетки. Если смещение положений рефлексов обозначить как $1/3(1-d)$ (110) и $1/3(1-\delta)$ (111), то можно отметить, что величины d и δ невелики, соответственно $\approx 0,045$ и $0,012$. Появление таких рефлексов соответствует модуляции решетки, однако при этом период элементарной ячейки не является кратным целому числу периодов ячейки исходной фазы. Указанную модуляцию решетки авторы попытались рассмотреть с помощью концепции волн зарядовой плотности.

Вейман с сотрудниками предположили, что указанная фаза с несоизмерной структурой соответствует состоянию, когда сосуществуют волны зарядовой плотности трех типов, имеющие волновые числа $1/3\{110\}$, $1/3\{111\}$ и $1/3\{121\}$. При превращении фазы с несоизмерной структурой в фазу с соизмерной структурой происходит расщепление рефлексов (111) и (110) вследствие тригональных искажений фазы *B2* в направлениях $\langle 111 \rangle$. Эти тригональные искажения изменяются в зависимости от T , однако при их возникновении и исчезновении имеется температурный гистерезис. Ясно, что рассматриваемое превращение является превращением первого рода. Рефлексы типа $1/3$ при этом точно соответствуют положениям $1/3$. При понижении T появляется моноклинная мартенситная фаза. Полностью процесс превращения в этих сплавах описывается последовательностью: исходная фаза \rightarrow несоизмерная фаза (кубическая) \rightarrow соизмерная фаза (тригональная) \rightarrow мартенситная фаза (моноклинная). Температура начала превращения несоизмерной фазы в соизмерную $M_s'' < M_s'$ на $\sim 5-10^\circ$. Однако обычно промежуточную фазу рассматривают, не разделяя на области несоизмерной и соизмерной фаз, а температуру превращения обозначают M_s' . Тем не менее поверхностный рельеф, обусловленный промежуточной фазой, возникает при более низкой M_s'' .

Эффект памяти формы. Фазовое превращение в сплавах на основе Ti—Ni характеризуется, как показано выше, довольно сложным поведением, обусловленным составом сплавов и их термообработкой. Это поведение оказывает влияние и на эффект памяти формы.

Наиболее удобно эффект памяти формы в сплавах Ti—Ni рассмотреть с помощью проволоочной спирали (рис. 2.6). Намотав спиральную проволоку, закрепляют оба ее конца. После выдержки при 300°C в течение 1 ч спираль растягивают при комнатной температуре. Если в таком состоянии ее поместить в горячую ванну, то она вновь становится спиралью.

При такой большой деформации, как показано на рисунке, эффект памяти формы становится двусторонним. При 0°C довольно значительное удлинение наблюдается вследствие частично обратимого эффекта памяти формы. Таким образом, при превращении высокотемпературной фазы в мартенситную фазу возникает большое число кристаллографических вариантов кристаллов мартенсита со специфическими преимущественными ориентировками, и спираль до некоторой степени удлиняется. В сплавах, в которых мартенситное превращение является двухступенчатым (высокотемпературная фаза — промежуточная фаза — низкотемпературная мартенситная фаза), эффект памяти формы является сложным.

Эффект памяти формы в сплавах $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{47,5}\text{Fe}_{2,5}$, в которых происходит двухступенчатое мартенситное превращение, оценивают по изменению угла загиба пластины из этого сплава, первоначально изогнутой на 180° , в зависимости от T . Одновременно определяют изменение электросопротивления в зависимости от T . Результаты таких экспериментов приведены на рис. 2.7. Хотя пластина и деформирована, изменений электросопротивления почти не происходит. Как показывает кривая 1, при температурах A_s и A_s' происходит двухступенчатое обратное превращение в высокотемпературную фазу. В соответствии с этим угол восстановления формы θ (штриховые кривые) изменяется так, как показывает кривая 1. Большая часть восстановления формы происходит в процессе обратимого превращения фазы III в фазу II. При охлаждении из этого состояния электросопротивление изменяется по кривой 2, соответственно этому угол восстановления формы изменяется так,

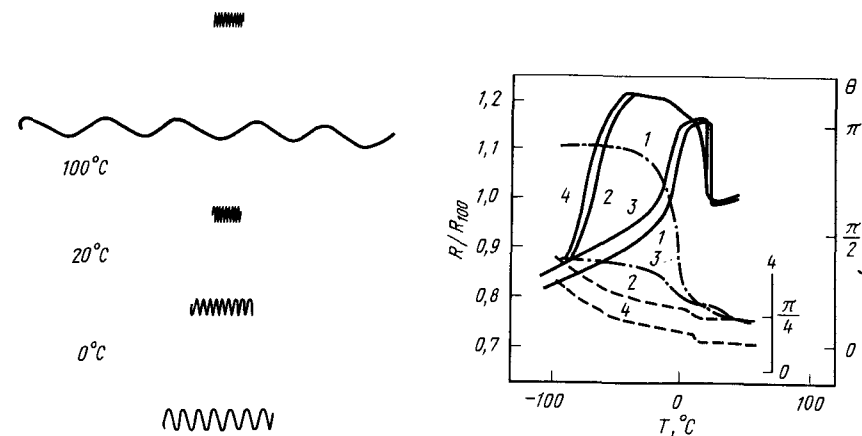


Рис. 2.6. Частично обратимый эффект памяти формы спирали из сплава Ti—Ni; а — комнатная температура (после выдержки при нагреве); б — комнатная температура (после деформации)

Рис. 2.7. Изменение электросопротивления, соответствующего изменению формы сплава $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{47,5}\text{Fe}_{2,5}$ (нагрев 1 — охлаждение 2 — нагрев 3 — охлаждение 4)

как показывает кривая 2. В общем необходимо отметить, что обратимый эффект памяти формы проявляется как двухступенчатый, а изменение формы, соответствующее последовательному превращению фазы I в фазу II, составляет около 1/3 суммарного обратимого изменения формы. При повторении циклов нагрева и охлаждения сплава в этом состоянии электросопротивление и угол восстановления формы изменяются по кривым 3 и 4.

В заключение следует отметить, что двухступенчатое превращение оказывает большое влияние на обратимый эффект памяти формы. Оно является одним из признаков появления описываемого ниже всестороннего эффекта памяти формы.

Физические и механические свойства сплавов TiNi

Электросопротивление. Измерение электросопротивления наряду с дифференциальным термическим анализом широко применяется в качестве метода определения температуры превращения сплавов Ti—Ni вследствие простоты методики. Однако кривые электросопротивления — температура даже у одних и тех же материалов значительно различаются из-за разной предыстории образцов. В частности, в сплавах Ti—Ni с высокой концентрацией никеля большое влияние оказывают термическое циклирование и промежуточный отжиг.

На рис. 2.8 приведены данные, характеризующие влияние термоциклирования на кривые электросопротивления — температура сплава Ti — 50,8 % Ni, закаленного от 960 °C после выдержки 3 ч. Кривая а соответствует стандартной кривой электросопротивления сплавов, закаленных в воде. Из этой кривой видно, что при достижении M_s электро-

сопротивление уменьшается. Однако при нагреве до A_s изменение электросопротивления не наблюдается, поэтому трудно установить интервал обратимого превращения, обуславливающий восстановление формы. Образцы поочередно нагревались и охлаждались между 20 и 30 °C, после одного цикла наблюдалось увеличение электросопротивления

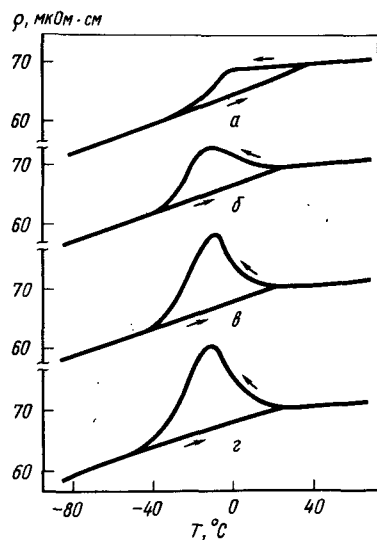


Рис. 2.8. Влияние незавершенного термического циклирования на электросопротивление сплавов Ti — 50,8 % (ат.) Ni: а — до циклирования; б — после одного цикла; в — после трех циклов; з — после 9 циклов

(кривая б), после 9 циклов термоциклирования (кривая з) на кривой электросопротивления — температура наблюдался большой пик. При термоциклировании нагрев и охлаждение осуществляются в процессе прямого или обратного мартенситного превращения, поэтому такую обработку называют незавершенным термоциклированием. Однако почти такие же эффекты обнаружены и при осуществлении завершеного термоциклирования между —120 и 60 °C, при котором завершаются оба превращения. В сплавах с концентрацией никеля, близкой к стехиометрическому составу, влияние термоциклирования не особенно велико. Но если осуществлять незавершенное термоциклирование в течение 20 циклов на сплаве с 50,2 % (ат.) Ni, то M_s смещается в сторону более низких температур. При этом наблюдается слабое повышение электросопротивления. Это явление обусловлено тем, что в результате понижения M_s , происходящего вследствие термоциклирования, при M'_s происходит предшествующее превращение высокотемпературной фазы в промежуточную фазу.

Магнитная восприимчивость. При фазовом превращении в сплавах на основе Ti—Ni происходит заметное изменение магнитной восприимчивости, поэтому оно является чрезвычайно эффективным средством точного определения T превращения. На рис. 2.9 показано изменение

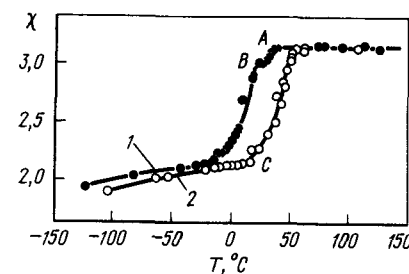


Рис. 2.9. Изменение магнитной восприимчивости χ сплавов $Ti_{50}Ni_{49}Fe_1$ в зависимости от T : 1 — охлаждение; 2 — нагрев

магнитной восприимчивости сплавов $Ti_{50}Ni_{49}Fe_1$ в зависимости от T . В состоянии высокотемпературной фазы магнитная восприимчивость почти не изменяется при изменении T , что характеризует парамагнетизм Паули, но при уменьшении электросопротивления (точка В на рисунке — точка M_s) магнитная восприимчивость резко уменьшается до 2/3 первоначальной величины. В состоянии низкотемпературной мартенситной фазы при понижении T магнитная восприимчивость постепенно уменьшается. При нагреве магнитная восприимчивость резко увеличивается в точке С. Эта точка дает возможность точно определить температуру обратного превращения, которая не выявляется на кривой электросопротивления в точке A_s . При превращении высокотемпературной фазы в низкотемпературную в точке M'_s , при которой резко увеличивается электросопротивление, наблюдается слабое уменьшение магнитной восприимчивости. Таким образом, измерение магнитной восприим-

чивости — это наиболее подходящий метод определения температур различных превращений сплавов на основе Ti—Ni, однако высокая стоимость экспериментального оборудования и сложность методики препятствуют широкому распространению этого метода.

Упругие константы и внутреннее трение. Известно, что при ударе по образцу из Ti—Ni при более высокой T , чем T превращения, возникает красивый звук, подобный издаваемому колоколом. При ударе при $T < T$ превращения возникает глухой звук, подобный звуку при ударе по свинцу.

Хасигути [9] измерял модуль сдвига и внутреннее трение сплава Ti — 51 % (ат.) Ni в интервале -170 — 800 °C. Результаты этой работы приведены на рис. 2.10. Слева на оси ординат приведена характеристика

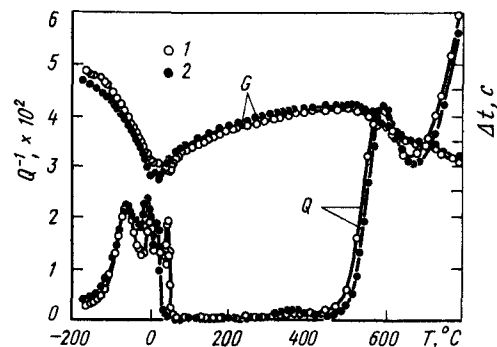


Рис. 2.10. Зависимость модуля сдвига G и внутреннего трения Q^{-1} сплавов Ti — 51 % (ат.) Ni от T [9]: 1 — нагрев; 2 — охлаждение

внутреннего трения Q^{-1} . Как показано на нижней кривой, пики внутреннего трения наблюдаются в интервале $-50 \div -70$ °C и около 600 °C. В первом случае наблюдается наложение трех пиков, обусловленных аномальными изменениями внутреннего трения, сопровождающими мартенситное превращение. Сложность процесса превращения очевидна. Пик внутреннего трения около 600 °C соответствует превращению двухфазной области в однофазную.

Верхняя кривая на этом рисунке характеризует зависимость модуля сдвига G от T . Справа по оси ординат указан период колебаний t крутильного маятника, соотношение между периодом колебаний t и модулем сдвига G описывается как $t \propto G^{-1/2}$. Модуль сдвига имеет минимальное значение вблизи 0 °C, затем при повышении T до 550 °C модуль сдвига увеличивается.

Удельная теплоемкость. Даутвич [10] измерял теплоту превращения в сплавах Ti — 51 % (ат.) Ni и по пикам, обнаруживаемым на кривой изменения удельной теплоемкости при нагреве образцов, предварительно охлажденных до 43 ; 0 и -196 °C, установил, что теплота превращения низкотемпературной мартенситной фазы в высокотемпературную фазу составляет $1,299$ кДж/моль, а теплота превращения промежуточной фазы в высокотемпературную — $343,6 \pm 21$ Дж/моль.

Позже с целью более точного выяснения изменений удельной теплоемкости, соответствующих процессу двухступенчатого превращения, измерялась [11] удельная теплоемкость сплавов $Ti_{50}Ni_{50-x}Fe_x$. Результаты этой работы приведены на рис. 2.11. На этом рисунке показана кривая изменения удельной теплоемкости C_p сплавов $Ti_{50}Ni_{46,5}Fe_{3,5}$ при нагреве. Наблюдается широкий пик, соответствующий превращению фазы III в фазу II, находящийся вблизи -70 °C. Кроме того, обнаруживается острый пик, соответствующий превращению фазы II в фазу I. В состоянии промежуточной фазы в этом промежуточном интервале температур удельная теплоемкость на $6,28$ Дж/моль · °C больше, чем у мартенситной и исходной фаз. Значения теплоты превращения (Q), определенные путем интегрирования площади этих двух пиков, приведены ниже:

x	2,5	3,0	3,5
Q , Дж/моль:			
III \rightarrow II	825,4	494,4	57,4
II \rightarrow I	414,8	431,8	385,5

Теплота превращения уменьшается при увеличении концентрации железа, большая часть этого уменьшения обусловлена превращением фазы III в фазу II.

Термическое расширение. Эффект памяти формы в сплавах Ti—Ni обнаружили при всесторонних исследованиях аномалий термического расширения этого сплава. На кривых термического расширения образцов из сплава Ti — 50 % (ат.) Ni, полученных холодным волочением и холодной ковкой, при нагреве обнаружено, что по достижении темпера-

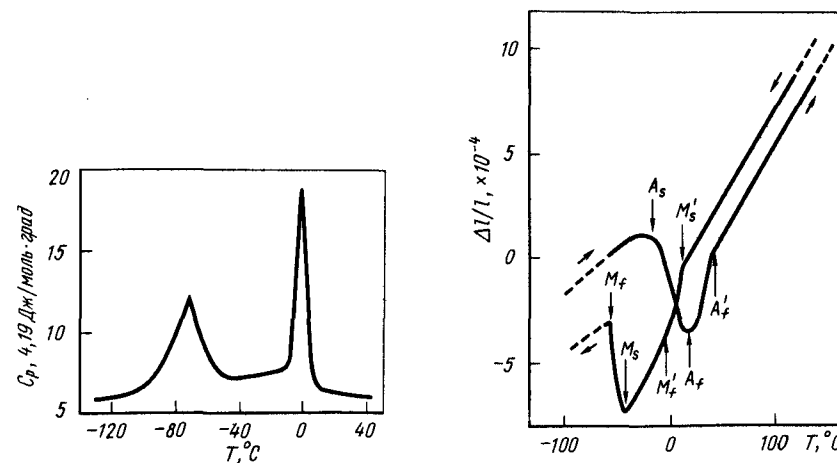


Рис. 2.11. Зависимость удельной теплоемкости сплавов $Ti_{50}Ni_{46,5}Fe_{3,5}$ от T [11]

Рис. 2.12. Изменение длины образцов из сплава $Ti_{50}Ni_{47,5}Fe_{3,5}$, сопровождающее двухступенчатое превращение [$(\Delta l/l) \times 10^{-4}$ — термическое расширение]

туры A_s у первых наблюдается большая усадка, а у вторых — расширение. При попеременном нагревании и охлаждении при $T < 350^\circ\text{C}$ наблюдались аналогичные кривые термического расширения, но при нагреве $> 550^\circ\text{C}$ аномальные эффекты, обусловленные деформацией, исчезали. В связи с этими аномалиями удалось выявить эффект памяти формы. Следовательно, измерения термического расширения образцов необходимо проводить, исключив влияние деформации при обработке образцов.

В настоящее время с целью изучения особенностей двухступенчатого превращения тщательно исследуются кривые термического расширения. На рис. 2.12 показан [7] пример такой кривой. Образцы изготавливали из сплава $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{47,5}\text{Fe}_{2,5}$. При превращении высокотемпературной фазы в промежуточную на кривой обнаруживается усадка, а при превращении промежуточной фазы в низкотемпературную наблюдается расширение. Из рисунка следует, что точки M_s , A_s , M_f , A_f , M'_s и A'_f выявляются вполне отчетливо, но точки M'_f и A'_s на этих кривых различить довольно трудно.

Механические свойства. При исследовании механических свойств сплавов Ti-Ni (1960–1970 гг.) были обнаружены некоторые характерные особенности. Рознер [12] по кривым напряжение — деформация, полученным при растяжении поликристаллических образцов из сплава $\text{Ti} - 50\%$ (ат.) Ni при $-196 \sim 700^\circ\text{C}$ установил следующие характерные особенности: 1) при $T < 70^\circ\text{C}$ обнаруживается прерывистая текучесть, после 4–7% деформации Людерса происходит деформационное упрочнение, степень которого аномально высока; 2) течение в интервале $100\text{--}400^\circ\text{C}$ является непрерывным, скорость деформационного упрочнения мала; 3) при $T > 400^\circ\text{C}$ деформационное упрочнение почти не наблюдается и происходит очень большое равномерное удлинение; во всех случаях шейка не обнаруживается; 4) напряжение течения является минимальным при комнатной температуре: оно увеличивается при T до 100°C ; 5) даже при -196°C возможно удлинение около 40%.

Причиной характерных особенностей, наблюдаемых при растяжении, является, как показано ниже, своеобразие механизма деформации термоупругой мартенситной фазы, образующейся вблизи комнатной T . Тот факт, что в сплавах Ti-Ni в противоположность углеродистой стали мартенситная фаза значительно мягче высокотемпературной, является важным свойством, обуславливающим возможность использования эффекта памяти формы.

Миядзаки [13] и Сабури [14] исследовали влияние старения, концентрации Ni и отжига после деформации на механические свойства сплавов Ti-Ni . Влияние концентрации никеля иллюстрируют результаты экспериментов, которые аналогичны описанным выше. Испытания на растяжение при разных температурах проводились на образцах $\text{Ti} - 50, 50,5, 51\%$ (ат.) Ni , закаленных в воде от 800°C . Образцы деформировались на 5%, затем снималась нагрузка и измерялся возврат остаточной деформации при медленном нагреве от точки A_s до $T > A_f$. На рис. 2.13 показано семейство кривых напряжение — деформация, полученных на

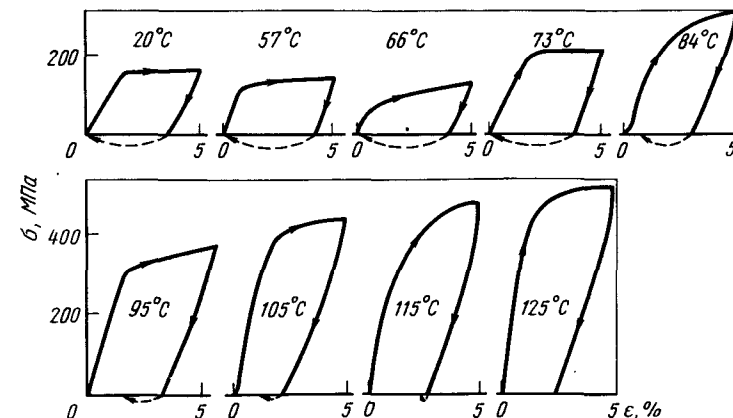


Рис. 2.13. Кривые напряжение — деформация сплавов $\text{Ti} - 50\%$ (ат.) Ni при разных температурах

образцах из сплава $\text{Ti} - 50\%$ (ат.) Ni , а на рис. 2.14 — сплава $\text{Ti} - 51\%$ (ат.) Ni .

Напряжение течения (см. рис. 2.13) минимально при 66°C , что соответствует M_s , определенной по кривой электросопротивления. Напряжение течения при $T > 66^\circ\text{C}$ резко увеличивается при повышении T . При $T < 60^\circ\text{C}$ увеличение напряжения течения происходит довольно медленно. Возврат остаточной деформации в результате нагрева полностью исчезает при $T > 84^\circ\text{C}$, часть пластической деформации при этом сохра-

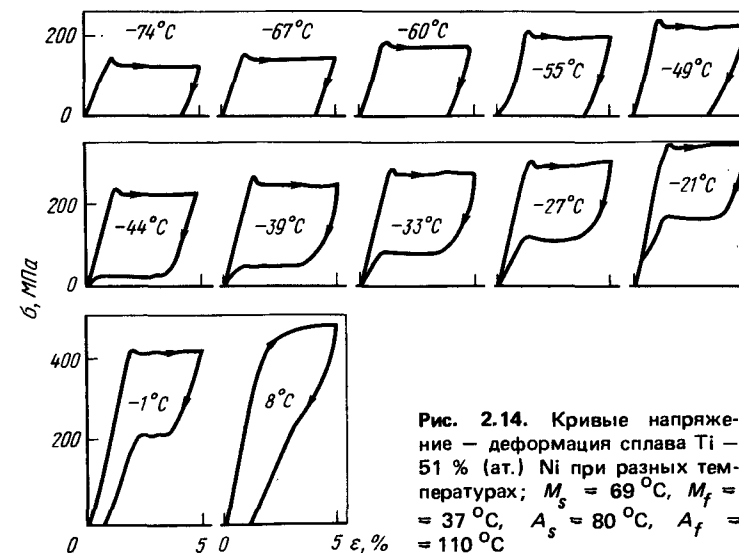


Рис. 2.14. Кривые напряжение — деформация сплава $\text{Ti} - 51\%$ (ат.) Ni при разных температурах; $M_s = 69^\circ\text{C}$, $M_f = 37^\circ\text{C}$, $A_s = 80^\circ\text{C}$, $A_f = 110^\circ\text{C}$

няется. При 125°C возврат полностью отсутствует. Интервал температур, в котором в этих сплавах наблюдается псевдоупругость, не обнаружен. Аналогичные закономерности свойственны и сплаву $\text{Ti} - 50,5\%$ (ат.) Ni . В сплавах с 51% (ат.) Ni (см. рис. 2.14) наблюдалась псевдоупругость в интервале $-44 \sim 21^{\circ}\text{C}$. Кроме того, в интервале $-74 \sim 49^{\circ}\text{C}$ наблюдается 100% -ное восстановление формы, не обозначенное на рисунке стрелками.

На рис. 2.15 в обобщенном виде показаны зависимости напряжения течения трех сплавов $\text{Ti}-\text{Ni}$ от T .

На основании описанных выше результатов кривые напряжение — деформация сплавов $\text{Ti}-\text{Ni}$, закаленных из высокотемпературной однофазной области, можно разделить на пять типов (рис. 2.16). Соответственно этим пяти типам кривых ниже рассматриваются соответствующие предполагаемые механизмы деформации. На этом рисунке T деформации обозначена T_d . В интервале температур I ($T_d < M_f$) образцы содержат только мартенситную фазу, поэтому деформация происходит путем перемещения двойниковых границ внутри кристаллов мартенситной фазы и поглощения одних доменов другими. В интервале температур II ($M_f < T_d < M_s$) под действием напряжений происходит рост ранее образовавшейся мартенситной фазы и образование новых кристаллов мартенситной фазы. Деформация в этом интервале температур происходит по такому же механизму, как и в интервале I . В интервале температур III ($M_s < T_d < A_f$) деформация происходит только путем роста мартенсита деформации. Интервал температур IV ($A_f < T_d$) соответствует псевдоупругости деформации, мартенситная фаза существует

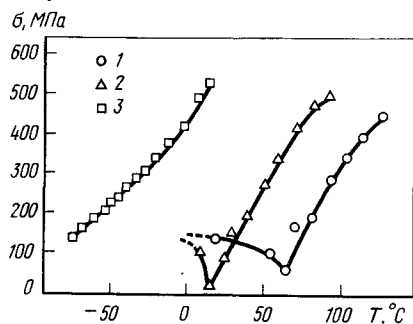
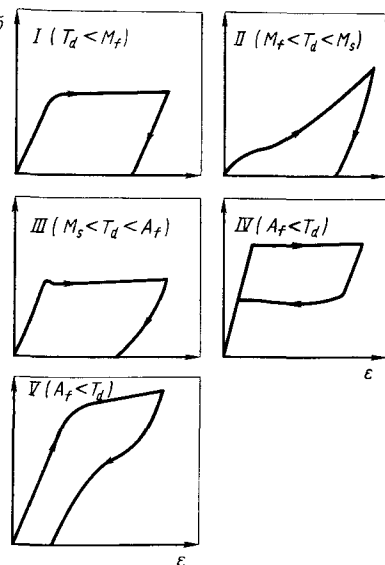


Рис. 2.15. Кривые напряжения течения — температура сплавов Ti ; $M_s = -114^{\circ}\text{C}$, $A_s = -89^{\circ}\text{C}$, $M_f = -153^{\circ}\text{C}$, $A_f = -40^{\circ}\text{C}$; содержание Ni , % (ат.): 1 — 50; 2 — 50,5; 3 — 51

Рис. 2.16. Кривые напряжение — деформация сплавов пяти типов



только при приложении напряжений. Интервал температур V — это область температур, в которой происходит пластическая деформация исходной фазы перед тем, как образуется мартенсит деформации.

Микрофотографии на рис. 2.17 иллюстрируют процесс деформации растяжением при комнатной T тонких фольг сплава $\text{Ti} - 50\%$ (ат.) Ni . Отчетливо наблюдаются перемещение внутренних двойников, аннигиляция (\uparrow) и миграция (\uparrow) доменов. Механизм деформации соответствует типу I .



Рис. 2.17. Процесс деформации сплавов $\text{Ti} - \text{Ni}$: а — перед деформацией; б — начальная стадия деформации; в — конечная стадия деформации

Замещение 3d-переходными металлами. Особенности фазового превращения при добавлении третьего металлического элемента в сплавы Ti—Ni имеют важное значение для понимания механизма превращения. Ванг [15] определял изменение температуры превращения при замещении части никеля в сплавах Ti—Ni кобальтом и железом. Он показал, что определение T превращения по изменению упругих акустических характеристик является очень неточным, однако установил, что при замещении железом T превращения понижается в большей степени, чем при замещении кобальтом. Кроме того, если допустить, что число 3d- и 4s-электронов является числом валентных электронов, то можно считать, что когда число валентных электронов на один атом становится < 7 , то T фазового превращения смещается в сторону более низких температур. При этом и замещение кобальтом, и замещение железом одинаково проявляется на кривой температур фазового превращения. При таком анализе считалось, что число валентных электронов титана равно 4, а никеля — 10.

Позже проводились точные измерения температур фазового превращения по кривым температурной зависимости электросопротивления и магнитной восприимчивости. Достоверно было установлено, что при замещении кобальтом или железом фазовое превращение является двухступенчатый процессом и происходит в последовательности: высокотемпературная фаза \rightarrow промежуточная фаза (M'_s) \rightarrow низкотемпературная фаза (M_s). Влияние замещения железом уже показано ранее на рис. 2.2. Оно характеризуется тем, что в точке M'_s электросопротивление резко увеличивается, а в точке M_s — резко уменьшается. Замещение железом вызывает смещение точек M'_s и M_s в сторону более низких температур, но понижение точки M_s происходит почти в три раза сильнее, чем точки M'_s . Влияние замещения железом на температурный интервал существования высокотемпературной фазы I, промежуточной фазы II и низкотемпературной фазы III показано на рис. 2.18. Таким образом, замещение железом расширяет область температур стабильности промежуточной фазы.

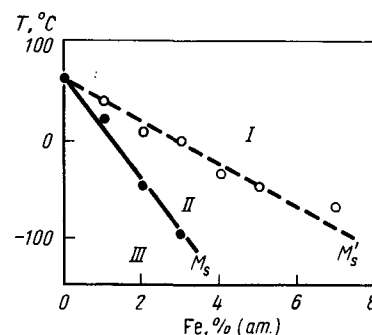


Рис. 2.18. Влияние замещения железом на области существования фаз в сплаве Ti—Ni

Как уже говорилось, если число валентных электронов становится < 7 , то M_s постепенно понижается, поэтому можно предполагать, что если число валентных электронов будет увеличиваться > 7 , то M_s будет повышаться. Были проведены эксперименты по замещению четырехвалентного титана пятивалентным ванадием, шестивалентным хромом и семивалентным марганцем.

На рис. 2.19 показаны кривые [16] электросопротивление — температура при замещении части титана ванадием. При легировании 2 % V отчетливо проявляется точка A_s . Ясно, что превращение развивается как двухступенчатый процесс. Точка M_s , при которой резко уменьшается электросопротивление, при увеличении концентрации ванадия смещается в сторону более низких температур, причем даже при увеличении числа валентных электронов < 7 , точка M_s не повышается. Изменение M_s при замещении титана ванадием, хромом и марганцем или при замещении никеля кобальтом и железом показано на рис. 2.20. Если отложить по оси абсцисс концентрацию валентных электронов, то видно (рис. 2.21), что по мере отклонения концентрации валентных электронов (e/a) от 7 M_s смещается в сторону более низких температур [16]. Тот факт, что при замещении хромом понижение M_s аномально высокое, свидетельствует, что валентность хрома некорректно принята равной 5. По-видимому, теоретическое исследование причин пони-

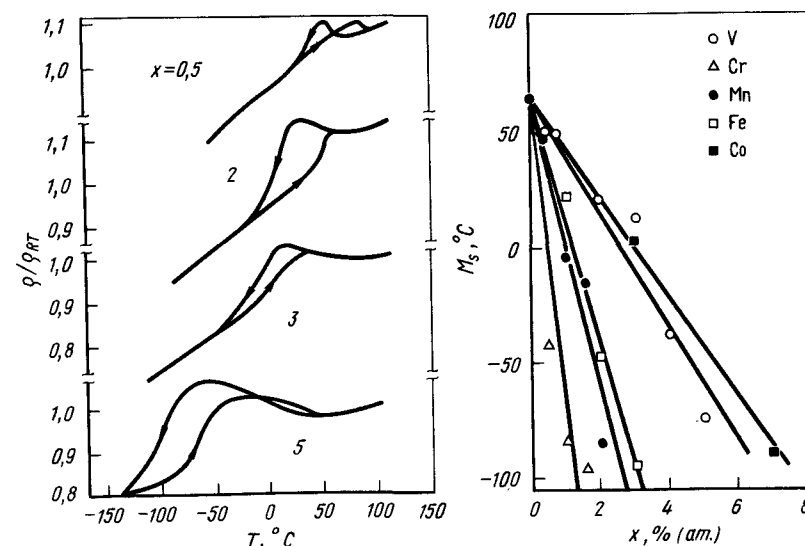


Рис. 2.19. Кривые электросопротивления — температура сплава $Ti_{50-x}V_xNi_{50}$ (величины электросопротивления отнесены к электросопротивлению при комнатной T ; цифры у кривых — содержание V, %)

Рис. 2.20. Влияние легирования 3d-переходными металлами на M_s

жения M_s в результате замещения 3d-переходными металлами является одним из перспективных направлений.

Влияние замещения никеля медью. Трехкомпонентные сплавы Ti-Ni-Cu являются чрезвычайно перспективными промышленными материалами. Мелтон [17] показал, что даже при концентрации меди в твердом растворе $>30\%$ T фазового превращения существенно не изменяется, а эффект памяти формы проявляется в достаточно заметной степени. Поэтому этот материал имеет важное значение, несмотря на его высокую стоимость.

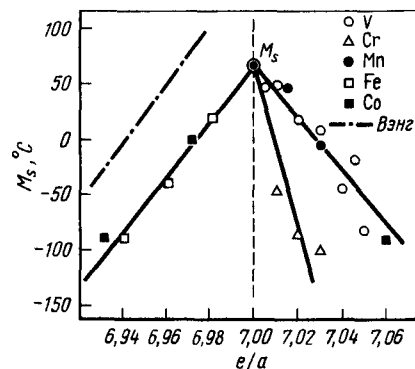


Рис. 2.21. Соотношение между концентрацией валентных электронов и M_s

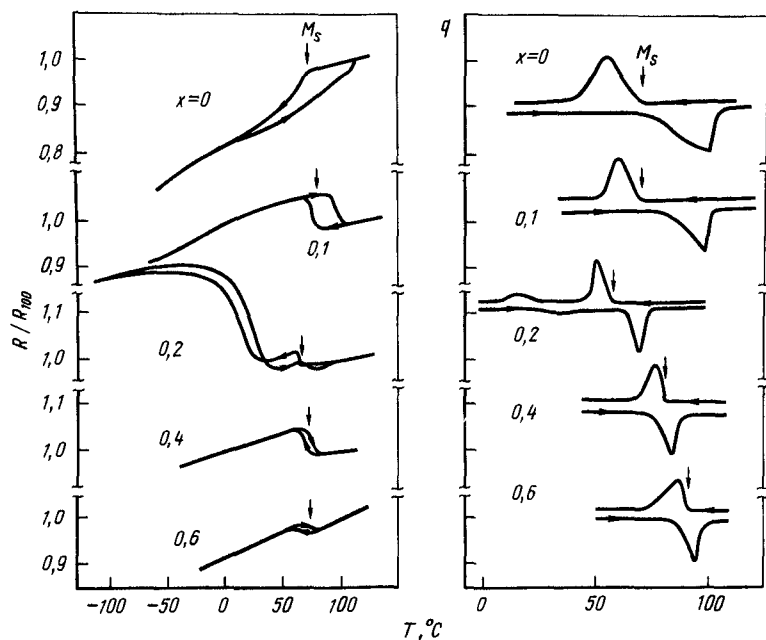


Рис. 2.22. Зависимость электропроводности от T сплава $\text{TiNi}_{1-x}\text{Cu}_x$

Рис. 2.23. Кривые дифференциальной сканирующей калориметрии сплава $\text{TiNi}_{1-x}\text{Cu}_x$

Кривые электропроводности — температура сплавов $\text{Ti-Ni}_{1-x}\text{Cu}_x$ при увеличении концентрации меди до $x=0,6$ ($=30\%$ Cu) показаны на рис. 2.22. Изменение электропроводности в результате фазового превращения при $x=0,1 \div 5\%$ Cu обратно изменению электропроводности обычных сплавов Ti-Ni. Характерной особенностью является увеличение электропроводности в точке M_s и уменьшение электропроводности в точке A_s .

На рис. 2.23 показаны кривые, полученные методом дифференциальной сканирующей калориметрии. На кривых обнаруживаются пики выделения тепла q при охлаждении и пики поглощения тепла при нагреве (стрелками обозначены температуры M_s). На рис. 2.24 показано изменение M_s и A_s при замещении медью, определенное по кривым электропроводности и дифференциальной сканирующей калориметрии. Из кривой (а) видно, что M_s существенно не изменяется при замещении медью. Тем не менее M_s несколько понижается до концентрации меди 10% ($x=0,2$), а затем при увеличении концентрации меди возрастает. Разность температур превращения ($A_s - M_f$) при замещении медью [18] понижается.

Следует обратить внимание на использование эффекта памяти формы в тепловых двигателях. В случае применения в этих двигателях горячей воды с невысокой, насколько это возможно, температурой преимуществом сплава с эффектом памяти формы является низкая разность температур превращения ($A_f - M_f$). У сплавов Ti-Ni ($A_f - M_f$) $> 50^\circ\text{C}$, при замещении медью эту величину можно довольно значительно понизить [19].

На рис. 2.25 показано изменение разности температур ($A_f - M_f$) при замещении медью. Из приведенных на рисунке данных видно, что при введении $10\text{--}20\%$ (ат.) Cu величина ($A_f - M_f$) составляет $\sim 20^\circ\text{C}$. Кроме того, при применении сплава Ti-Ni для вращательных приводных

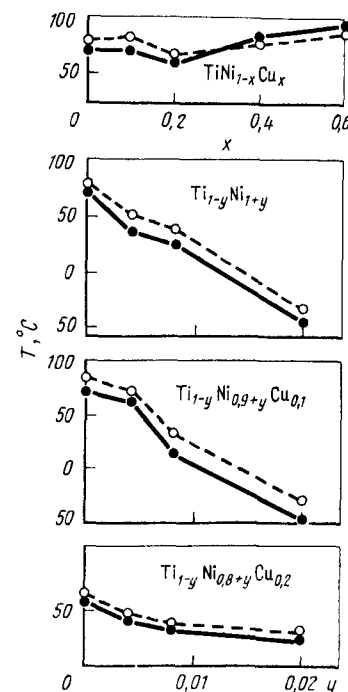


Рис. 2.24. Влияние легирования медью на точки M_s (темные кружки) и A_s (светлые кружки) сплавов Ti-Ni

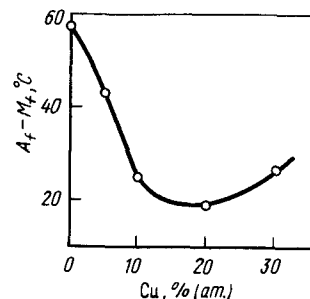


Рис. 2.25. Влияние замещения медью на разность ($A_f - M_f$) сплавов Ti — Ni

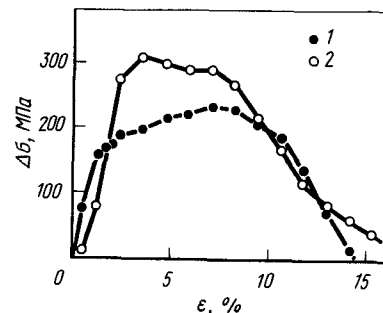


Рис. 2.26. Соотношение между разностью прочности при растяжении исходной и мартенситной фазы $\Delta\sigma$ и удлинением ϵ в сплавах Ti — 50,3 % (ат.) Ni (1) и Ti₅₀Ni₄₀Cu₁₀ (2) (прочность исходной фазы определялась при 85 °С, мартенситной фазы — при 20 °С)

элементов тепловых двигателей чрезвычайно важно, чтобы сплав имел определенную способность восстановления формы. Эта способность восстановления формы почти пропорциональна величине $(\sigma_H - \sigma_L)$ для материала (σ_H — прочность на растяжение высокотемпературной фазы, σ_L — прочность на растяжение низкотемпературной фазы).

Результаты исследования влияния замещения медью на разность прочности $\Delta\sigma = (\sigma_H - \sigma_L)$ показывают, что сплав Ti₅₀Ni₄₀Cu₁₀ имеет очень хорошую способность восстановления формы. На рис. 2.26 сравниваются соотношения между разностью прочности (σ_H при 85 °С и σ_L при 20 °С) и удлинением ϵ сплавов Ti — 50,3 % (ат.) Ni (1) и Ti₅₀Ni₄₀Cu₁₀ (2). В интервале деформаций $\epsilon < 8\%$, в котором эти сплавы применяются в тепловых двигателях, $\Delta\sigma$ увеличивается более чем на 100 МПа. Величина σ_L в области малых деформаций равна ~50 МПа, что составляет менее половины соответствующей величины для сплава Ti—Ni. Эти характеристики очень благоприятны для использования в тепловых двигателях.

В трехкомпонентных сплавах Ti—Ni—Cu последовательность фазовых превращений довольно значительно отличается от сплавов Ti—Ni. В то время как в сплавах Ti—Ni происходит превращение кубической фазы в моноклинный мартенсит, при 15 % Cu кубическая фаза превращается в мартенсит с ромбической структурой, а при ~10 % Cu наблюдается [18] двухступенчатое превращение кубическая фаза → ромбический мартенсит → моноклинный мартенсит.

Примеси, оказывающие влияние. Выше были рассмотрены особенности фазового превращения при замещении титана и никеля в сплавах Ti—Ni 3d-переходными металлами или медью. Эти элементы являются легирующими элементами замещения, они вызывают смещение T фазового превращения и приводят к двухступенчатому превращению о.ц.к. фаза → ромбоэдрическая фаза → моноклинная фаза. Далее следует рассмотреть влияние примесных элементов, заполняющих решетку по типу атомов внедрения или образующих соединения (C, O, N, H). В данном разделе рассматриваются экспериментальные данные, характеризующие поведение углерода и кислорода, т.е. элементов, оказывающих наибольшее влияние из указанной группы элементов.

Влияние углерода. Производство сплавов Ti—Ni в промышленности осуществляется с помощью выплавки в высокочастотных индукционных печах с применением графитовых тиглей, поэтому обычно при выплавке невозможно избежать попадания углерода. В сплавах Ti—Ni промышленного производства содержится около 0,2–0,6 % (ат.) C. При этом углерод входит в твердый раствор в Ti—Ni и вызывает выделение карбидов TiC. В первом случае углерод оказывает влияние на M_s , во втором — на механические свойства, в особенности на механические свойства при знакопеременных напряжениях.

В работе [20] сплавы Ti—Ni—C, содержащие никель и углерод в различной пропорции, выплавлялись в дуговой или высокочастотной печи и исследовалось влияние углерода на M_s и статические механические свойства, важные для практического применения материалов.

Методика экспериментов. Для экспериментов использовали сплавы Ti—Ni, попадание углерода в которые по возможности старались предотвратить, сплавы Ti—Ni—C, при выплавке которых в качестве легирующего элемента добавляли электродный графит, и сплавы Ti—Ni, углерод в которые попадал из-за того, что при выплавке этих сплавов использовались графитовые тигли. Губчатый титан и электролитический никель смешивались в заданной пропорции, в дуговой печи в атмосфере аргона выплавлялись слиточки сплавов Ti—Ni в виде лепешек, из них вырезали заготовки со стороной 5 мм, переплавляя которые получали прутки диаметром ~10 мм. Гомогенизирующий отжиг проводился при 1000 °С в течение 4 ч, затем с помощью горячей прокатки в калибрах изготавливались прутки диаметром ~3 мм, которые использовались в качестве образцов для дифференциальной сканирующей калориметрии. Кроме того, из части прутков изготавливались образцы для испытаний на растяжение. С этой целью прутки протягивались на проволоку ϕ 1 мм. 8 изготовленных таким способом образцов из сплавов Ti—Ni по результатам химического анализа содержалось 0,03–0,04 % (ат.) C. Эти образцы мы будем называть сплавами Ti—Ni дуговой выплавки.

Сплавы Ti—Ni—C изготавливались двумя способами. В первом случае предварительно выплавлялась лигатура Ni — (0,6 ± 3,0) % (ат.) C с использованием электродного графита и электролитического никеля. С помощью этой лигатуры, губчатого титана и электролитического никеля, взятых в заданной пропорции, в дуговой печи в атмосфере аргона выплавлялись лепешки из сплава Ti—Ni—C. Сплавы гомогенизировались при 1000 °С в течение 4 ч, затем вырезали образцы для дифференциальной сканирующей калориметрии, для исследования структуры с помощью светового микроскопа и для микрорентгеноспектрального анализа. Исследования проводились после отжига при 800 °С в течение 2 часов и после закалки в воде.

По результатам химического анализа в образцах содержалось 0,4–2 % (ат.) С. Эти образцы далее мы будем называть сплавами Ti–Ni–C дуговой выплавки.

Второй способ изготовления образцов заключался в том, что губчатый титан, электролитический никель и сплав Ti–Ni, выплавленный предварительно, смешивались в заданной пропорции, чтобы понизить температуру плавки. Эта смесь плавилась в вакуумной высокочастотной индукционной печи в графитовом тигле. С помощью горячих ковки и прокатки в калибрах изготавливались прутки $\phi 5$ мм, из части прутков волочением получали проволоку $\phi 1$ мм. После гомогенизирующего отжига при 1000 °C в течение 4 ч вырезались образцы для исследований. Измерения проводили после отжига при заданной T и закалки в воде. Эти сплавы в зависимости от T нагрева и продолжительности выдержки при выплавке отличались по концентрации углерода [0,2–0,6 % (ат.)]. Полученные таким способом образцы далее мы будем называть сплавами Ti–Ni–C высокочастотной выплавки.

M_s определялась с помощью низкотемпературной дифференциальной сканирующей калориметрии. Калориметрические измерения проводили в интервале –153 ~ 277 °C, скорость нагрева или охлаждения составляла 10 °C/мин. Для измерений использовались образцы размерами 3×3×2 мм и сечением 3×2 мм. Точку M_s определяли как точку пересечения линии максимального наклона нарастающей ветви пика выделения тепла при понижении T и базовой линии. Для испытаний на растяжение использовались проволоочные образцы 1×50 мм (рабочая длина 30 мм), испытания проводились на машине типа "Инстрон" при 19 °C и 145 °C, скорость деформации составляла 0,02 мм·с^{–1}.

С помощью рентгеноспектрального микроанализатора осуществлялся анализ концентрации элементов в выделениях и в матрице. Применялся метод энергодисперсионной спектроскопии при ускоряющем напряжении первичного пучка электронов 20 кВ.

Влияние углерода на температуру M_s сплавов Ti–Ni. Чтобы выяснить влияние углерода, необходимо предва-

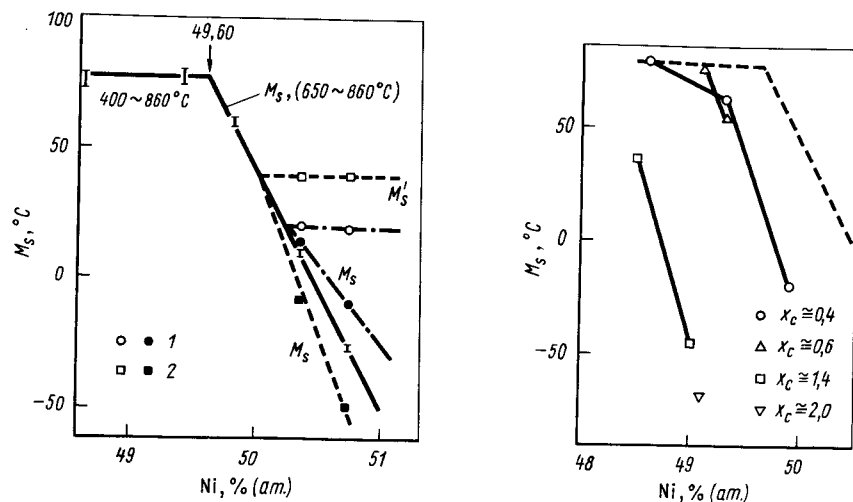


Рис. 2.27. Соотношение между T превращения в сплавах Ti–Ni дуговой выплавки и концентрацией Ni: 1 – закалка от 500 °C; 2 – закалка от 400 °C

Рис. 2.28. Соотношение между M_s сплавов Ti–Ni–C дуговой выплавки и концентрацией никеля

рительно определить соотношение между T превращения высокочистых сплавов Ti–Ni и концентрацией никеля. С этой целью сплавы Ti–Ni пяти составов [концентрация Ni $x_{Ni} = 48,62; 49,41; 49,81; 50,35; 50,74$ % (ат.)] отжигались в интервале 400–860 °C в течение 2 ч и закалывались в воде. Температуру M_s определяли с помощью дифференциальной сканирующей калориметрии. В образцах с концентрацией никеля $x_{Ni} \leq 49,81$ % (ат.) независимо от T закалки M_s является постоянной. В образцах с концентрацией никеля 50,35 и 50,74 % (ат.) при повышении T закалки M_s понижается. При $T_Q \geq 650$ °C M_s становится почти постоянной. При закалке образцов с концентрацией никеля 50,35 и 50,74 % (ат.) от 400 °C и 500 °C на кривых дифференциальной сканирующей калориметрии, полученных при охлаждении, возникают два пика выделения тепла. Пик вблизи 40 °C обусловлен промежуточной фазой, превращение в сплавах после указанной термообработки становится двухступенчатым. На рис. 2.27 сплошной линией показана M_s , при которой образуется низкотемпературная мартенситная фаза в сплавах, закаленных от 650 °C. На основе этих данных можно предположить, что растворимость титана в фазе Ti–Ni составляет 49,6 %.

На рис. 2.28 сплошными линиями показаны три соотношения между M_s образцов сплава Ti–Ni–C_x дуговой выплавки, закаленных в воде после отжига при 750 °C в течение 2 ч, и концентрацией никеля при $x_C = 0,4–2,0$ % (ат.). Прямые линии на этом рисунке связывают экспериментальные точки для образцов с одинаковой концентрацией углерода. Если сравнить полученные данные с M_s сплавов Ti–Ni, показанной штриховой линией, то можно отметить, что в целом M_s понижается. Кроме того, наблюдается закономерность, заключающаяся в том, что при увеличении концентрации углерода скорость понижения M_s становится больше. Относительно причины этого явления существуют две точки зрения. Во-первых, считают, что M_s понижается вследствие образования твердого раствора углерода в матрице фазы TiNi. Во-вторых, предполагают, что понижение M_s происходит из-за увеличения концентрации Ni в матрице, обусловленного выделением карбидов TiC при попадании в сплавы углерода. Можно считать, что одна из этих причин или обе вызывают указанные закономерности. До настоящего времени нет точных данных относительно растворимости углерода в фазе TiNi или относительно распределения углерода между карбидом TiC и фазой TiNi. Тем не менее, как показано ниже, на микрофотографиях структуры сплавов Ti–Ni–C дуговой выплавки, полученных с помощью светового микроскопа, отчетливо наблюдается образование карбидов TiC. Поэтому авторы, игнорируя данные о распределении углерода, предположили, что углерод образует карбиды TiC стехиометрического состава. При этом допущении скорректированную концентрацию Ni в матричной фазе TiNi можно определить с помощью уравнения $x_{Ni,C} \text{ (ат.)} = 100 \times [x_{Ni} \text{ (ат.)}] / [100 - 2(x_C \text{ (ат.)})]$.

Для образцов из сплавов Ti–Ni–C дуговой и высокочастотной выплавки наблюдается разброс M_s , однако для составов 49,6 % (ат.) $\leq x_{Ni,C} \leq 51,2$ % (ат.) M_s понижается почти прямолинейно по отношению

к скорректированной концентрации никеля (рис. 2.29). Обработка данных, характеризующих соотношение между M_s и скорректированной концентрацией никеля, методом наименьших квадратов приводит к заключению, что разницы, обусловленной различием способов выплавки, не наблюдается. Прямая линия на этом рисунке, построенная методом

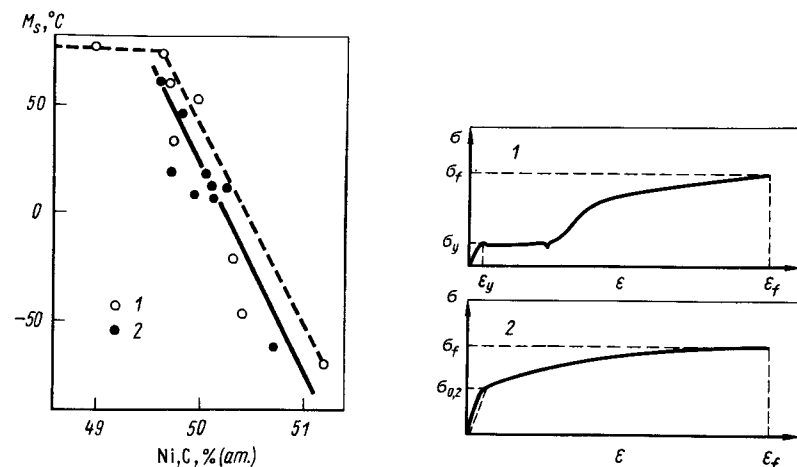


Рис. 2.29. Соотношение между M_s и концентрацией Ni в сплавах Ti — Ni — C с учетом поправки на выделение TiC (штриховая кривая характеризует соотношение $M_s - x_{Ni}$ для сплавов Ti — Ni дуговой выплавки): 1 — образцы дуговой выплавки ($x_C = 0,4-2,0$); 2 — образцы высокочастотной выплавки ($x_C = 0,2-0,6$)

Рис. 2.30. Диаграмма напряжение — деформация мартенситной (1) и исходной (2) фаз

наименьших квадратов, характеризует температуру M_s сплавов Ti—Ni—C дуговой и высокочастотной выплавки.

Влияние углерода на механические свойства а. Механические свойства сплавов Ti—Ni очень сильно отличаются в исходной и в мартенситной фазах. В отличие от сталей напряжение течения высокотемпературной фазы очень высокое. На рис. 2.30 схематично показаны диаграммы напряжение — деформация исходной и мартенситной фаз. В исходной фазе предел текучести не выражен в достаточной степени отчетливо, поэтому для анализа использовали напряжение $\sigma_{0,2}$, соответствующее деформации 0,2 %. Закалка сплавов Ti—Ni дуговой выплавки и сплавов Ti—Ni—C высокочастотной выплавки осуществлялась в воде после отжига при 700 °C в течение 2 ч, затем по результатам испытаний на растяжение при 19 °C и 145 °C определялись предел текучести σ_y , деформация на пределе текучести ϵ_y , разрушающее напряжение σ_f , деформация до разрушения ϵ_f (рис. 2.31 и 2.32). Зависимость

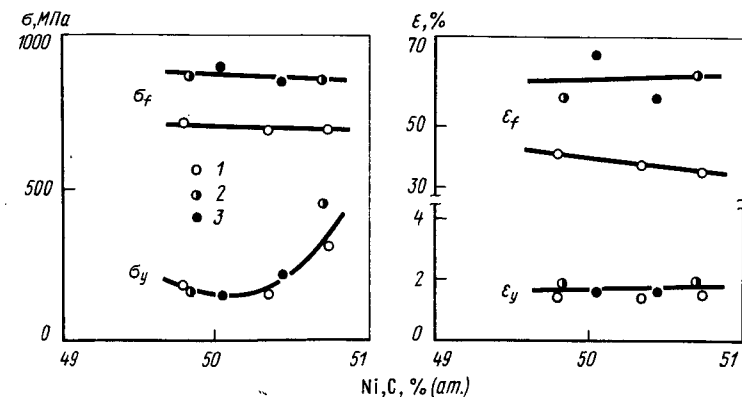


Рис. 2.31. Механические свойства сплавов Ti — Ni — C при 19 °C: 1 — Ti — Ni дуговой выплавки; 2, 3 — Ti — Ni — C высокочастотной выплавки с концентрацией C 0,2 и 0,5 % (ат.) соответственно

пределов текучести σ_y и $\sigma_{0,2}$ скорректированной концентрации никеля выражается прямой линией. Следовательно, пределы текучести не зависят от концентрации углерода. Можно считать, что это обусловлено незначительным влиянием карбидов TiC на предел текучести. При комнатной T при $x_{Ni,C} = 50 \div 50,4$ % (ат.) σ_y минимален, при увеличении скорректированной концентрации Ni σ_y также увеличивается. При $M_s = 20$ °C в сплавах Ti—Ni—C концентрация $x_{Ni,C} = 50,2$ % (ат.). В сплавах Ti—Ni эта же концентрация $x_{Ni} = 50,25$ % (ат.). При таком составе предел текучести становится минимальным. С увеличением скорректированной концентрации никеля $\sigma_{0,2}$ растет, причем степень

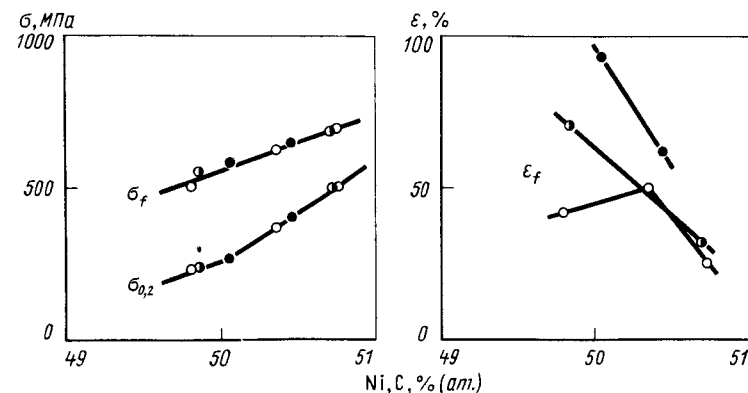


Рис. 2.32. Механические свойства сплавов Ti — Ni — C при 145 °C (обозначения см. на рис. 2.31)

роста пропорциональна разности температуры испытания 145°C и M_s . Некоторые выводы о влиянии углерода можно сделать на основании характеристик разрушающего напряжения и деформации до разрушения. Влияния углерода на разрушающее напряжение при 145°C не обнаруживается. При комнатной температуре разрушающее напряжение сплавов Ti–Ni–C, содержащих 0,2–0,5 % (ат.) C, растет и составляет 196 Па, деформация до разрушения также максимальна при концентрации углерода 0,5 % (ат.). Таким образом, введение углерода или выделение карбидов не ухудшает механических свойств сплавов.

Микроструктура и результаты рентгено-спектрального микроанализа. Микроструктура сплавов Ti–Ni–C дуговой выплавки показана на рис. 2.33. Образцы *A* и *B* отжигались при 750°C 2 ч и закаливались в воде. Результаты определения концентрации элементов химическим анализом и M_s с помощью дифференциальной сканирующей калориметрии приведены в табл. 2.1.

Как указано в таблице, в образцах *A* наблюдаются матричные, дендритные и круглые выделения, в образцах *B* — матричные, дендритные и пластинчатые выделения. В таблице приведены также результаты определения концентрации с помощью микрорентгеноспектрального анализа.

Из микрофотографий структуры и данных таблицы следует, что дендритные и круглые выделения в образцах *A* — это карбиды TiC, содержащие 1–2 % (ат.) Ni, концентрация углерода составляет 43–46 % (ат.), т.е. состав карбидов является нестехиометрическим. Кроме того, в образцах *A* возникает рельеф, соответствующий матричной фазе. Однако, учитывая, что для образцов *A* $M_s = 81^{\circ}\text{C}$ и что рельеф исчезает в результате нагрева, можно считать,

что он является поверхностным рельефом мартенситной фазы. В образцах *B* M_s значительно ниже комнатной температуры, а концентрация никеля в пластинчатых выделениях приблизительно на 5 % (ат.) выше, чем в матричной фазе. Поэтому можно считать, что пластинчатые выделения в образцах *B* не являются мартенситной фазой.



Рис. 2.33. Микроструктура сплавов Ti–Ni–C дуговой выплавки (закалка от 750°C):

A — сплав $\text{Ti}_{51,01}\text{Ni}_{48,59}\text{C}_{0,40}$, $M_s = 81^{\circ}\text{C}$; *B* — сплав $\text{Ti}_{48,82}\text{Ni}_{49,10}\text{C}_{2,08}$, $M_s = -69^{\circ}\text{C}$

Таблица 2.1. Результаты химического и микрорентгеноспектрального анализов сплавов

Образец	Химический анализ, % (ат.)		$M_s, ^{\circ}\text{C}$	Состояние выделений	Рентгеноспектральный анализ, % (ат.)			$x_{\text{Ni,C}}, \% \text{ (ат.)}$
	Ni	C			Ti	Ni	C	
<i>A</i>	48,59	0,40	81	Матричные	50,40	49,60	—	48,99
				Дендритные	53,87	2,42	43,71	
				Круглые	51,34	2,29	46,37	
<i>B</i>	49,10	2,08	-69	Матричные	47,66	52,34	—	51,23
				Дендритные	55,80	1,14	43,06	
				Пластинчатые	42,62	57,38	—	

Василевский [21] обнаружил выделение $\text{Ti}_{42}\text{Ni}_{58}$ в результате отжига при $500\text{--}600^{\circ}\text{C}$ и сообщил о существовании перитектоидной реакции $\text{TiNi} + \text{TiNi}_3 \rightleftharpoons \text{Ti}_{42}\text{Ni}_{58}$. Концентрация никеля 57,3В % (ат.), определенная в экспериментах авторов этой книги, почти совпадает с данными Василевского. Однако на основе формы дендритных выделений нельзя утверждать, что это выделения, образовавшиеся по перитектоидной реакции.

До настоящего времени предполагалось, что весь углерод входит в карбиды TiC стехиометрического состава, и концентрация никеля в матричной фазе определялась с соответствующей поправкой. Однако в действительности карбиды, как указано в табл. 2.1, имеют состав, близкий к $\text{Ti}_{5,4}\text{Ni}_2\text{C}_{4,4}$. Тем не менее даже после пересчета концентрации никеля в матричной фазе в предположении образования выделений $\text{Ti}_{5,4}\text{Ni}_2\text{C}_{4,4}$ было установлено, что при этом M_s (см. рис. 2.29) повышается только на $1\text{--}2^{\circ}\text{C}$. Концентрация твердого раствора углерода в матричной фазе является минимальной и не определяется количественно, однако, учитывая, что M_s сплавов Ti–Ni–C почти на 15°C ниже, чем M_s сплавов TiNi, можно предположить, что углерод входит в определенной степени в матричную фазу в состоянии твердого раствора. В этом случае образование твердого раствора углерода в матричной фазе вызывает искажение решетки, как и при замещении никеля 3d-переходными металлами. При этом уменьшается M_s сплавов.

В заключение можно отметить, что углерод в качестве примеси вызывает образование карбидов TiC, содержащих очень малое количество никеля. Образование слабоконцентрированного раствора углерода в матричной фазе приводит к понижению M_s приблизительно на 15°C . Ухудшения механических свойств в результате образования карбидов практически не наблюдается.

Влияние кислорода. Кислород как примесь попадает в сплавы TiNi в исходном губчатом Ti, а также при выплавке и обработке. Обычно содержание кислорода в сплавах Ti–Ni составляет $(6\text{--}8) \times 10^{-2} \%$.

Чтобы исследовать влияние примеси кислорода на превращение в сплавах Ti-Ni, измерялась M_s сплавов при искусственном принудительном введении в них кислорода.

При изготовлении сплавов Ti-Ni-O заданного состава прежде всего выплавлялась лигатура Ti - 10 % (ат.) O в дуговой печи в атмосфере аргона. Из этой лигатуры и сплава Ti - 50 % (ат.) Ni выплавляли сплав Ti - 49,5 % (ат.) Ni - 1 % (ат.) O. Затем выплавлялось шесть сплавов $Ti_{50}Ni_{50-x}O_x$, химический состав которых приведен ниже:

Образец	A	B	C	D	E	F
Содержание, % (ат.):						
Ni	49,59	49,44	49,34	49,22	49,12	48,9
O	0,134	0,318	0,605	0,807	1,059	1,260

Превращение в сплавах Ti-Ni-O с концентрацией кислорода < 0,32 % (ат.) независимо от T закалки является одноступенчатым: высокотем-

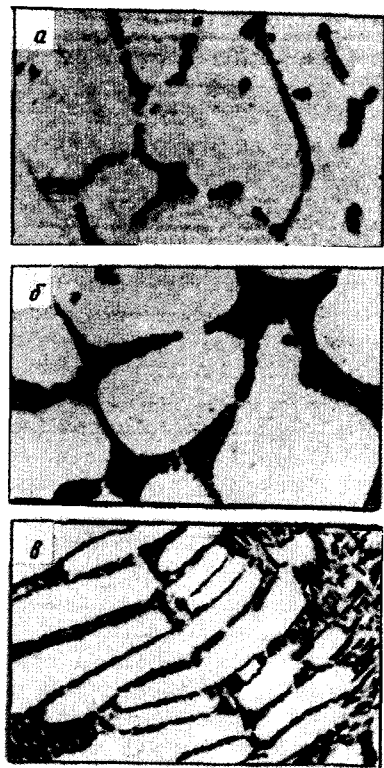
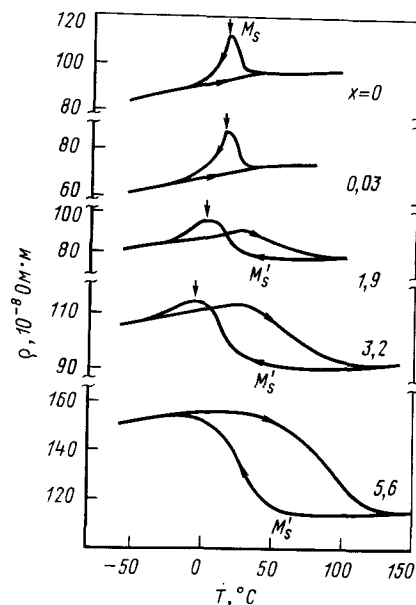


Рис. 2.34. Влияние кислорода на структуру сплавов TiNi (A - 0,134 % (ат.) O; B - 0,318 % (ат.) O, C - 0,605 % (ат.) O)

Рис. 2.35. Влияние водорода на M_s (обозначена стрелками) и M'_s сплавов Ti - Ni [22]



пературная фаза - мартенситная фаза. В сплавах с концентрацией кислорода > 0,61 % (ат.) при T закалки < 650 °C наблюдается двухступенчатое превращение: высокотемпературная фаза - промежуточная фаза - мартенситная фаза.

Температура начала образования мартенсита M_s понижается при увеличении концентрации кислорода в соответствии с соотношением: $M_s = 78 - 92,63 \times x_O$ % (ат.).

На рис. 2.34 показаны микрофотографии структуры сплавов Ti-Ni-O, полученные с помощью светового микроскопа. Структура сплавов A и C выявлялась с помощью травления. В образцах A обнаружены выделения Ti_4Ni_2O , расположенные по границам зерен. Других соединений с кислородом не наблюдалось. Концентрация кислорода в твердом растворе в фазе TiNi, определенная по площади оксидной фазы на микрофотографии, чрезвычайно мала и составляет 0,045 % (ат.). Следовательно, почти весь кислород выделяется в виде Ti_4Ni_2O , при этом в оксидную фазу попадает большое количество Ti. Концентрация Ni в матричной фазе становится выше, в результате чего M_s понижается. Если ввести соответствующие поправки, то ясно, что соотношение между M_s и концентрацией кислорода обусловлено изменением концентрации Ni. Кислород ухудшает механические свойства, вызывая охрупчивание сплавов Ti-Ni.

И, наконец, следует указать на влияние водорода. Введение водорода приводит к понижению M_s , однако M'_s при этом повышается. На рис. 2.35 показаны кривые [22] электросопротивление - температура сплавов Ti - 50,5 % (ат.) Ni, насыщенных водородом в результате старения при 400 °C в течение 1 ч.

Круговой эффект памяти формы

Обратимый эффект памяти формы. Сущность эффекта памяти формы заключается в том, что если подвергнуть сильной деформации образец в состоянии низкотемпературной мартенситной фазы, то при нагреве происходит обратное превращение и восстанавливается форма, свойственная высокотемпературному состоянию. При последующем охлаждении, хотя и происходит превращение в мартенситную фазу, форма образца не изменяется. Таким образом, проявляется однонаправленный эффект памяти формы. Частично обратимым или двунаправленным эффектом памяти формы называют явление возврата в состояние, соответствующее некоторой доле деформации, при охлаждении после запоминания формы при нагреве. Ранее приводился пример (см. рис. 2.6), иллюстрирующий двунаправленный эффект памяти формы проволоочной спирали из Ti-Ni.

При охлаждении спираль принимает геликоидальную форму, вновь деформируется при комнатной температуре и при этом удлиняется почти на 20 %. В общем случае обратимым эффектом памяти формы называют явление, если даже не происходит полного (на 100 %) возврата формы.

К настоящему времени известны следующие способы вызвать обратимый эффект памяти формы в сплавах:

- 1) деформация мартенситной фазы выше определенного предела;
- 2) деформация образца, находящегося в состоянии исходной фазы, превышающая деформацию, при которой возникает мартенсит деформации;
- 3) деформация образца в состоянии исходной фазы, охлаждение его до T ниже M_s в стесненном состоянии и выдержка в течение длительного времени под напряжением;
- 4) деформация образца в мартенситной фазе, нагрев его в стесненном состоянии, в результате чего происходит обратное превращение;
- 5) образование дисперсных выделений в исходной фазе с последующей деформацией образца.

Можно отметить следующие принципиальные особенности указанных методов. Внутри высокотемпературной исходной фазы, которая должна быть первоначально гомогенной (это обеспечивается восстановлением формы в результате обратного превращения при нагреве), каким-либо способом вызывают возникновение поля внутренних напряжений и управляют мартенситным превращением, происходящим при охлаждении. При применении способов 1, 2, 3 поле внутренних напряжений вызывается необратимыми дефектами, такими как дислокации, связанные с деформацией. При применении способов 4 и 5 поле внутренних напряжений обуславливается выделениями второй фазы и стабильным мартенситом деформации, который не подвергается обратному превращению даже при нагреве.

Известно, что в сплавах Ti—Ni до настоящего времени обнаружили обратимый эффект памяти формы при применении способа 1, однако сообщается, что по сравнению с обратимым эффектом памяти формы в сплавах Cu—Zn—Al, возникающим при применении способа 4, степень изменения формы мала, а регулирование эффекта затруднено.

При быстром охлаждении сплавов Ti—Ni, имеющих избыточную концентрацию никеля по сравнению с эквиатомным составом, из высокотемпературной однофазной области при увеличении концентрации никеля M_s значительно понижается. В сплаве Ti — 51 % (ат.) Ni $M_s \approx -90^\circ\text{C}$, а в сплаве Ti — 52 % (ат.) Ni — ниже температуры жидкого азота. Применение этих сплавов в качестве специальных материалов ограничивается возможностью использования их псевдоупругости превращения или областью чрезвычайно низких температур. Однако если эти сплавы подвергнуть старению при $T < 550^\circ\text{C}$, то избыточный Ni переходит в чрезвычайно дисперсные выделения, концентрация никеля в матрице уменьшается, повышается M_s , между исходной фазой, имеющей упорядоченную структуру типа CsCl, и мартенситной фазой, имеющей моноклинную структуру, выделяется промежуточная фаза, имеющая ромбическую гранецентрированную структуру, и наблюдается описанное ранее двухступенчатое превращение. Как и в других сплавах, дисперсные частицы в начальный период выделения имеют с матрицей межфазную границу, характеризующую когерентной деформацией. Это обуславливает поле внутренних напряжений, достаточное для управления мартенситным превращением в исходной фазе. Но и превращение исходной фазы в

промежуточную фазу характеризуется термоупругим поведением, оказывающим влияние на однонаправленный и обратимый эффект памяти формы. Это влияние на обратимый эффект памяти формы уже рассматривалось в разд. 2.1. Однако можно предположить, что в результате введения отмеченных выше источников концентрации напряжений влияние термоупругого характера превращения на изменение формы также будет отличаться.

В данном разделе рассматривается чрезвычайно специфический обратимый эффект памяти формы, обнаруживаемый в сплаве Ti — 51 % (ат.) Ni при стесненном старении.

Методике экспериментов. Подготовка образцов. Исследовались образцы расчетного состава Ti — 51 % (ат.) Ni (по данным химического анализа 50,8 % (ат.) Ni). Для изготовления образцов губчатый Ti, полученный хлорным методом (99,7 %), и электролитический Ni (99,9 %) смешивались в заданной пропорции и плавилась в графитовом тигле в высокочастотной печи. Лист толщиной 3 мм изготавливался методом горячей прокатки. Из этих листов с помощью керамического реза вырезались пластинки толщиной около 1 мм, из которых с помощью холодной прокатки изготавливались тонкие пластинки толщиной 0,2—0,3 мм. Эти тонкие пластинки закаливались в вакууме $133,3 \cdot 10^{-5}$ Па в кварцевые ампулы и отжигались при 800°C в течение 2 ч для снятия деформаций и затем закаливались в воде. После этого тонкие пластинки помещались в цилиндрические медные трубки внутренним диаметром 20 мм и осуществлялось старение в стесненном состоянии, после чего закаливались в воде.

Метод измерения. Температура превращения определялась путем измерения электросопротивления на образцах, состаренных в стесненном состоянии. У некоторых образцов с помощью фотометрического метода исследовалось изменение их внешней формы. Независимо от того, было ли осуществлено закаливание или нет, значительной разницы температур превращения после старения не было обнаружено. Поэтому для исследования влияния условий старения на T превращения из одних и тех же материалов изготавливались образцы размерами $3 \times 3 \times 3$ мм для дифференциальной сканирующей калориметрии.

Исследования с помощью просвечивающего электронного микроскопа проводились на образцах в виде тонких фольг, вырезанных из образцов, состаренных в стесненном состоянии и подвергнутых химической или струйной полировке. Образцы помещались на подставку для охлаждения образцов с одноосным наклоном (фирмы "Нихон дэнси" EM-SCH) и исследовались в интервале $-170 \sim 20^\circ\text{C}$. Для исследования использовался электронный микроскоп JSEM-200 В (фирмы "Нихон дэнси") при ускоряющем напряжении 200 кВ.

Круговой эффект памяти формы. Изменение формы при нагреве и охлаждении. На рис. 2.36 показано изменение формы образцов, подвергнутых старению в стесненном состоянии при 400°C в течение 100 ч, при последующем нагреве и охлаждении. Тонкие ленты, которые подвергались старению в стесненном состоянии, пересекаются в центре под углом 45° . Как показано на рис. 2.36, а, в кипящей воде образцы имеют форму почти правильного круга, форма образцов в этом случае близка к форме образцов, состаренных в стесненном состоянии в медной трубке. Если образцы постепенно вытаскивать из кипящей воды, то их форма самопроизвольно изменяется (рис. 2.36, б).

Если образцы полностью извлечь из горячей ванны в среду с комнатной T , то образцы становятся почти прямолинейными (рис. 2.36, в).

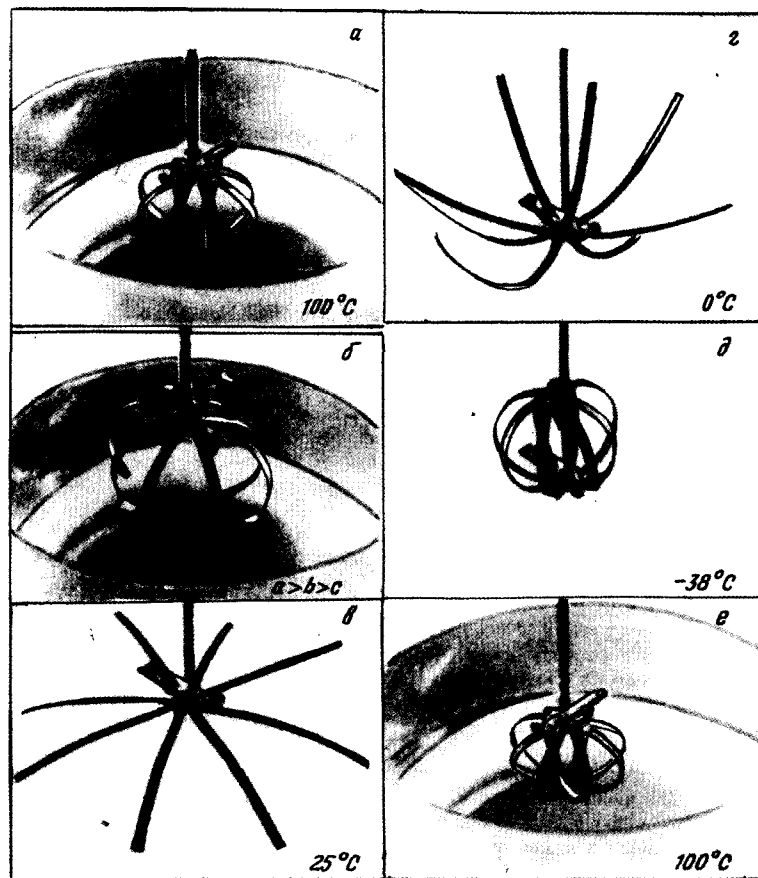


Рис. 2.36. Спонтанное изменение формы (круговой эффект памяти формы) в сплавах Ti — 51 % (ат.) Ni, состаренных при 400 °C в течение 100 ч

Спонтанное изменение формы на стадиях а–в описано ниже, однако можно отметить, что оно обусловлено промежуточным фазовым превращением, тепловой гистерезис этого превращения мал, изменение формы является обратимым. Далее, если образцы погрузить в ледяную воду, то они изгибаются в обратном направлении, выпуклость снизу (рис. 2.36, г). При дальнейшем охлаждении до -40°C в смеси метилового спирта и сухого льда на следующей стадии (рис. 2.36, д) образцы изгибаются под углом 45° в противоположном направлении по отношению к начальной стадии а. Если вновь перенести образцы в кипящую воду, то образцы мгновенно принимают форму, показанную на рис. 2.36, е, эта форма полностью совпадает с формой образцов на начальной стадии. Далее следует отметить, что обратимое изменение формы циклически

повторяется даже при 100-кратном осуществлении цикла нагрев — охлаждение. Спонтанное изменение формы при этом температурном циклировании и представляет обратимый эффект памяти формы. В данном случае изменение формы значительно больше, чем наблюдавшееся в более ранних работах при обратимом эффекте памяти формы. Кроме того, в данном случае образцы при высокой и низкой температурах принимают одинаковую форму, но в противоположном направлении, поэтому явление называют круговым эффектом памяти формы [23].

Влияние T старения на изменение формы и характеристики превращения. На рис. 2.37 схематич-

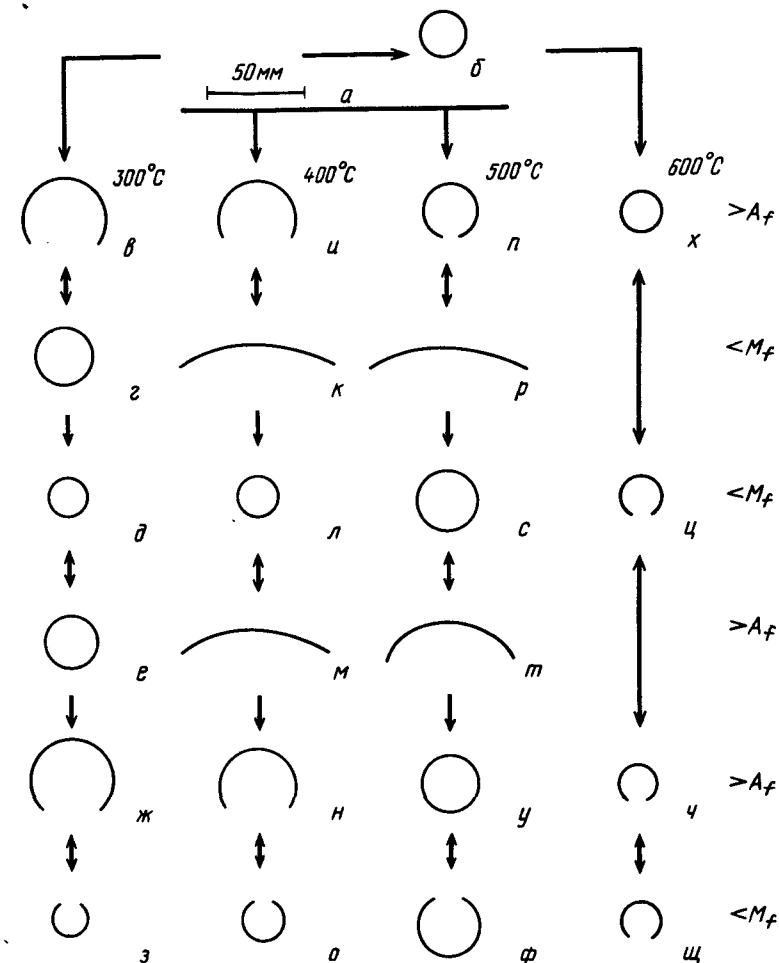


Рис. 2.37. Влияние T старения на спонтанное изменение формы сплавов Ti — 51 % (ат.) Ni

но показано спонтанное изменение формы при нагреве и охлаждении образцов, состаренных в стесненном состоянии в течение 1 ч при разных температурах в интервале 300–600 °С. Образцы из сплава Ti — 51 % (ат.) Ni, полученные методом холодной прокатки, имеют форму узких полосок (90 × 3 × 0,2 мм) (а). В результате быстрого охлаждения после отжига для снятия наклепа образцы однофазны, $M_s = -98$ °С, при комнатной температуре у образцов наблюдается псевдоупругость превращения. Хотя образцы и подвергаются заневоливанию в медной трубке с внутренним диаметром 20 мм (рис. 2.37, б) для осуществления старения в стесненном состоянии, при извлечении из трубки образцы восстанавливают форму. В результате старения при 300 °С происходит спонтанное изменение формы от состояния, показанного на рис. 2.37, в, к состоянию, показанному на рис. 2.37, з. Можно считать, что наблюдается обратимое явление по сравнению с обычным однонаправленным эффектом памяти формы. Причины этого явления до настоящего времени неясны. В результате старения при 400 °С (рис. 2.37, u—o) и 500 °С (рис. 2.37, n—ф) кривизна образцов меняется на обратную. Особое внимание следует обратить на то, что большое спонтанное изменение формы происходит даже на стадии превращения исходной фазы в промежуточную фазу $A'_f - M'_f$. Температура начала промежуточного и мартенситного превращений обозначается соответственно M'_s и M_s , а температура окончания M'_f и M_f . При обратном превращении температуры начала и окончания превращения обозначаются соответственно A'_s , A'_f , A_f , A_s .

В результате старения при 600 °С спонтанного изменения формы не происходит. Если образцы деформировать при низкой T и нагревать, то форма образцов восстанавливается до формы, соответствующей состоянию, показанному на рис. 2.37, х, т.е. наблюдается однонаправленный эффект памяти формы. Это обусловлено тем, что сплавы Ti — 51 % (ат.) Ni при $T > 550$ °С являются однофазными (Ti—Ni). Образующихся при старении выделений, которые становятся концентраторами напряжений, в этом случае не существует.

Помимо T старения, на спонтанное изменение формы образцов большое влияние оказывает степень стесненности ϵ_f , т.е. деформация, возникающая в поверхностном слое образцов при заневоливании. Если указанная деформация $\epsilon_f > 1,5$ %, то независимо от T старения обратимое изменение формы затруднено. В описанных ниже экспериментах старение в стесненном состоянии проводилось при $\epsilon_f \leq 1,3$ %.

На рис. 2.38 приведены данные, характеризующие влияние T старения на T фазового превращения сплавов Ti — 51 % (ат.) Ni. Время выдержки при каждой T составляло 1 ч, T превращения определялась методом дифференциальной сканирующей калориметрии. Из приведенных на рисунке данных видно, что в интервале от 300 °С до 500 °С промежуточное превращение (точки M'_s и A'_f) происходит как двухступенчатое. В результате старения при 300 °С и 400 °С температура начала мартенситного превращения M_s понижается. С этим же связано и влияние продолжительности старения на характеристики последующего превращения.

На рис. 2.39 показана зависимость, характеризующая спонтанное изменение формы при нагреве (1) и охлаждении (2) образцов, подвергнутых старению в стесненном состоянии при 500 °С в течение 1 ч. Одновременно на этом же рисунке приведена зависимость электросопротивления от T (3). Она иллюстрирует специфическое двухступенчатое превращение в сплавах Ti—Ni. Если радиус кривизны конечной формы образцов при $T > A'_f$ обозначить r_H , а соответствующий радиус при $T < M_f - r_L$, то изменение формы образцов можно выразить отношениями указанных радиусов к радиусу кривизны образца при произвольной температуре $T - r_T$. Следовательно, когда в процессе повышения и понижения T происходит спонтанное изменение формы и образец приобретает прямолинейную форму, то его радиус кривизны становится бесконечно большим, а отношения r_H/r_T и r_L/r_T — равными нулю.

В процессе понижения T можно охарактеризовать изменение формы для трех температурных интервалов: 1 — ($M'_s - M'_f$), 2 — ($M'_f - M_s$), 3 — ($M_s - M_f$). В интервале 1 происходит изменение формы, обусловленное промежуточным превращением, при этом радиус кривизны образцов чрезвычайно быстро уменьшается. В интервале 2, как показывают результаты описанных ниже электронно-микроскопических исследований, изменение формы обусловлено тем, что домены промежуточной фазы располагаются в преимущественном направлении под влиянием деформации на поверхности раздела выделений и матрицы. В интервале 3 происходит изменение формы, обусловленное мартенситным превращением. В процессе нагрева можно охарактеризовать изменение формы образцов для двух интервалов, границей между которыми является A_s . При $T < A_s$ от T вблизи -23 °С начинается постепенное из-

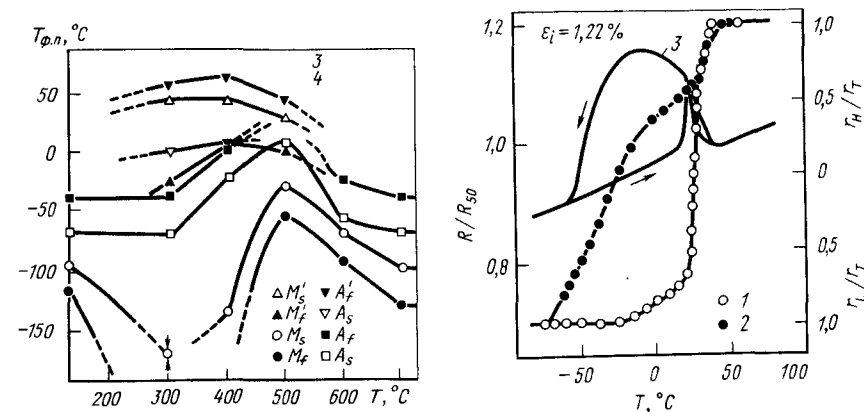


Рис. 2.38. Изменение T фазового превращения $T_{ф.п.}$ в сплавах Ti — 51 % (ат.) Ni в зависимости от T старения: нагрев при 800 °С 2 ч, закалка в воде; отжиг 1 ч, закалка в воде

Рис. 2.39. Влияние T на спонтанное изменение формы и электросопротивление сплавов Ti — 51 % (ат.) Ni

менение формы. Можно считать, что это обусловлено изменением расположения доменов мартенсита вследствие нагрева. При $T > A_s$ происходит быстрое восстановление формы. Это обусловлено следующими причинами. Как известно из проведенных ранее исследований двухступенчатого превращения в сплавах Ti-Ni, в процессе охлаждения промежуточное и мартенситное превращения происходят раздельно, но температурный гистерезис мартенситного превращения велик по сравнению с температурным гистерезисом промежуточного превращения, поэтому при нагреве обратное превращение происходит очень сложно. Изменение формы, происходящее при промежуточном или обратном превращении, температурный гистерезис которых мал, является почти полностью обратимым. Это изменение соответствует на рис. 2.39 области, кривые нагрева и охлаждения в которой перекрываются.

Влияние продолжительности старения на изменение формы и характеристики превращения. На рис. 2.40 показано влияние продолжительности старения на спонтанное изменение формы в процессе охлаждения сплавов, состаренных при постоянной температуре. Степень изменения формы, указанная по оси ординат, характеризуется отношением радиуса кривизны формы, зафиксированной при заневоливании ($r_i = 20$ мм) и радиуса кривизны при произвольной температуре r_T . Как показано на рис. 2.40, а, при увеличении продолжительности старения при 500 °C спонтанное изменение формы происходит с большим затруднением. При старении свыше 16 ч обратное превращение формы не наблюдается. Но после старения при 400 °C в течение 72 ч обратное превращение формы происходит уже при комнатной температуре.

На рис. 2.41 показано влияние продолжительности старения на T превращения. После старения при 500 °C в течение 900 с (рис. 2.41, а) температура начала мартенситного превращения M_s повышается, кроме того, наблюдается промежуточное превращение, определяемое M'_s . Следова-

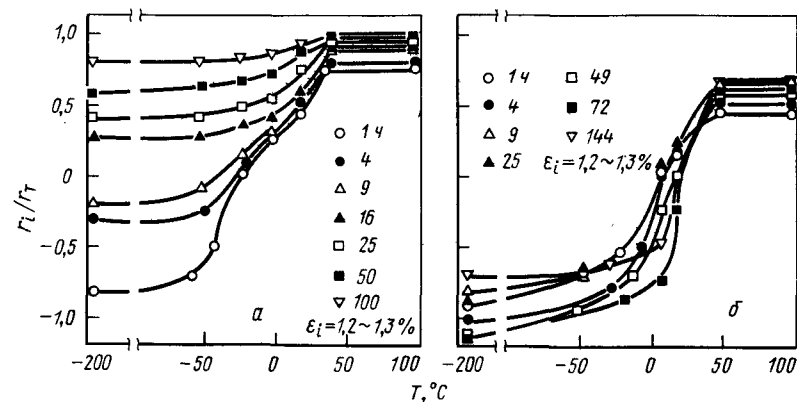


Рис. 2.40. Влияние продолжительности старения при 500 °C (а) и 400 °C (б) на изменение формы (при охлаждении)

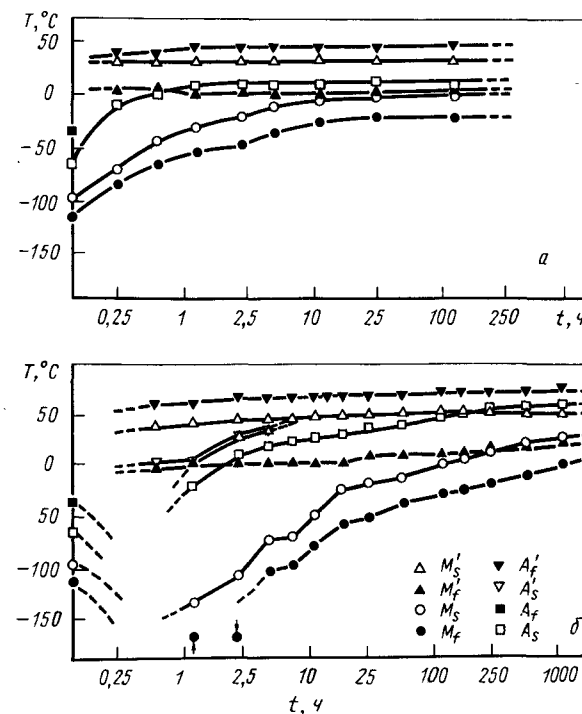


Рис. 2.41. Влияние продолжительности старения на T превращения сплавов Ti — 51 % (ат.) Ni:

а — нагрев при 800 °C 2 ч, закалка в воде; нагрев при 500 °C t ч, закалка в воде; б — нагрев при 800 °C, закалка в воде; нагрев при 400 °C t ч, закалка в воде

тельно, происходит двухступенчатое превращение. При обратном превращении определяются только точки A_s и A'_f , так как мартенситное превращение имеет большой температурный гистерезис и кривые обоих превращений накладываются одна на другую. Можно отметить, что в отличие от того большого влияния, которое оказывает продолжительность старения на повышение M_s , M'_s в начальный период старения не изменяется. Это обусловлено существенными различиями обоих процессов, однако детали механизма не ясны. При увеличении продолжительности старения M_s , M'_s , A_s повышаются, а при продолжительности старения более 10 ч (36 кс) становятся почти постоянными. Указанная продолжительность старения соответствует времени, при котором становится затруднительным спонтанное изменение формы (см. рис. 2.40, а). Наблюдаемая кинетика обусловлена тем, что при указанной продолжительности завершается выделение Ni из пересыщенного твердого раствора, образовавшегося в результате закалки. Происходит рост выделений, теряется когерентность выделений, устраняется деформация на поверхности раздела фаз,

а следовательно, исчезают концентраторы напряжений, которые обеспечивают регулирование промежуточного и мартенситного превращений при охлаждении.

Однако после старения при 400 °С (рис. 2.41, б) M_s первоначально понижается, затем при старении до 100 ч увеличивается. Первоначальное понижение M_s можно объяснить следующим образом. При низкой температуре старения дисперсные частицы, выделяющиеся на начальной стадии, вызывают значительное твердение матричной фазы, препятствуют сдвиговой деформации, происходящей при мартенситном превращении, и повышают стабильность исходной фазы. При более продолжительном старении когерентная деформация вокруг выделений постепенно исчезает, возникает частичная когерентность, в результате чего T превращения повышается. При 400 °С это происходит при старении > 4 ч, поэтому в результате старения при 400 °С в течение 144 ч ($5,18 \times 10^2$ кс) (рис. 2.40, б) происходит достаточно большое изменение формы. Температура промежуточного превращения является почти постоянной после начальной стадии.

Из описанных выше результатов ясно, что для того, чтобы получить большое спонтанное изменение формы при циклическом нагреве и охлаждении сплава Ti — 51 % (ат.) Ni, состаренного в стесненном состоянии, необходимо, чтобы деформация при заневоливании была не более 1,3 %, а продолжительность старения при 500 °С ~ 1 ч, при 400 °С ~ 100 ч. Из данных, приведенных на рис. 2.40 и 2.41, ясно, что путем

изменения условий старения можно регулировать степень изменения формы, а также температурный интервал, в котором происходит превращение, т.е. температуру превращения.

Изменение формы под напряжением. Сплавы, проявляющие какой-либо эффект — однонаправленный или обратимый эффект памяти формы, псевдоупругость превращения, часто применяются в условиях воздействия напряжения. Следовательно, даже для использования кругового эффекта формы большое практическое значение имеет

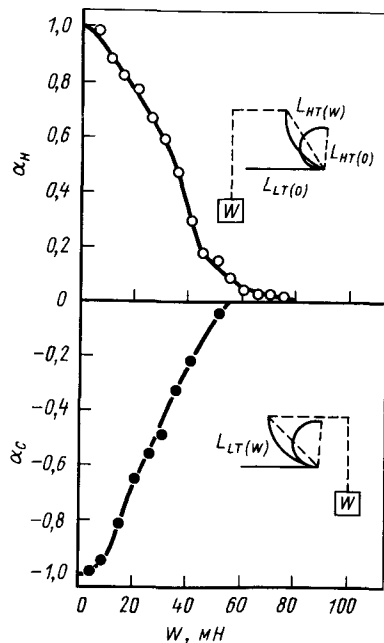


Рис. 2.42. Спонтанный эффект памяти формы под действием нагрузки, приложенной в обратном направлении; старение при 400 °С, 5 ч; $\epsilon_f = 1\%$

исследование характеристик изменения формы под напряжением. На рис. 2.42 показан пример, иллюстрирующий восстановление формы при приложении нагрузки противоположного направления по отношению к направлению, при котором произошло спонтанное изменение формы образцов $10 \times 100 \times 0,3$ мм при нагреве или охлаждении.

Из результатов, описанных в предыдущем разделе, известно, что если осуществлять старение в указанных условиях, то промежуточное превращение при охлаждении завершается вблизи комнатной температуры, образцы приобретают почти прямолинейную форму. При дальнейшем охлаждении в результате изменения расположения доменов промежуточной фазы и мартенситного превращения кривизна образцов изменяется на обратную. Однако если периодически изменять направление приложения нагрузки, то при этом трудно охлаждать образцы. Поэтому характеристики превращения исследовались в интервале $T > A'_f$ (72 °С) и комнатной T путем прямого пропускания тока через образец.

Величины α_H и α_C , характеризующие степень восстановления формы при нагреве и охлаждении под нагрузкой, определяются по формулам: $\alpha_H = (L_{LT(0)} - L_{HT(W)}) / (L_{LT(0)} - L_{HT(0)})$, $\alpha_C = (L_{HT(0)} - L_{HT(W)}) / (L_{HT(W)} - L_{LT(0)})$. При определении величины α_H разность $L_{LT(0)} - L_{HT(0)}$ обозначает величину восстановления, которую принимают за критерий при отсутствии нагрузки. Разность $L_{LT(0)} - L_{HT(W)}$ обозначает величину восстановления при приложении нагрузки W (МН). Следовательно, если при увеличении нагрузки форма совсем не восстанавливается, то $L_{HT(W)} = L_{LT(0)}$, а $\alpha_H = 0$. Величина α_C определяется аналогичным методом. Если при нагреве приложить нагрузку > 0,8 Н, то восстановления формы не происходит, при охлаждении это же наблюдается при нагрузке 0,5 Н.

Сообщается [24], что в сплавах с обратимым эффектом памяти формы сила, при воздействии которой в результате мартенситного превращения восстанавливается форма, соответствующая низкой T , значительно меньше силы, при воздействии которой в результате обратного превращения восстанавливается форма, соответствующая исходной фазе. Первая из них составляет около 20 % от второй. Показано, что в принципе возможно возникновение силы, превышающей 50 % указанной, что имеет большое практическое значение. Это обусловлено тем, что низкотемпературной фазой в настоящих экспериментах являлась на мартенситная, а промежуточная фаза.

Исследования с помощью ПЭМ. На рис. 2.43 показаны светлопольное изображение и электронограмма, полученные при исследовании тонких фольг сплава Ti — 51 % (ат.) Ni, состаренного при 400 °С в течение 4 ч. Фольги охлаждались в электронном микроскопе до -173 °С. Полосы темного контраста, обозначенные буквой M на рис. 2.43, а — мартенсит; мельчайшие частицы неправильной формы — это продукты старения. Форма мартенсита значительно отличается от формы упорядоченно рас-



Рис. 2.43. Структура (а) и микроэлектронограмма (б) при -173°C сплава $\text{Ti} - 51\%$ (ат.) Ni , состаренного при 400°C 4 ч

положенного двойникового мартенсита, который можно наблюдать в однофазных образцах. Кристаллы мартенсита в данном случае растут вокруг частиц выделений. Мартенсит содержит дефекты упаковки в плоскости $(001)_M$, что подтверждается наличием тяжей в направлении (с) на электронограмме на рис. 2.43, б. Кроме того, на электронограмме обнаруживаются сверхструктурные рефлексы типа $1/3$, вызванные образованием промежуточной фазы. Следовательно, в образцах сосуществуют мартенситная и промежуточная фазы. Сверхструктурные рефлексы типа $1/3$, обусловленные образованием промежуточной фазы, обнаруживаются только в характеристическом направлении $\langle 110 \rangle$ фазы $B2$. Это показывает, что домены промежуточной фазы изменяют свое расположение вследствие деформации на границах раздела выделений и матрицы.

Описанные результаты свидетельствуют, что в сплавах $\text{Ti} - 51\%$ (ат.) Ni дисперсные частицы выделений, образующиеся в результате старения, оказывают большое влияние на форму кристаллитов промежуточной и мартенситной фаз и создают поле внутренних напряжений, достаточное для того, чтобы вызвать спонтанное изменение формы. В настоящее время состав этих дисперсных частиц выделений определен как $\text{Ti}_{11}\text{Ni}_{14}$. Кристаллическая структура относится к кубической сингонии с семислойной структурой [25].

2.2. СПЛАВЫ С ЭФФЕКТОМ ПАМЯТИ ФОРМЫ НА ОСНОВЕ Cu

Как указано в предыдущем разделе, эффект памяти формы известен довольно давно, в 50-х годах его впервые наблюдали на сплаве $\text{Au} - \text{Cd}$. Однако возможность практического применения эффекта памяти формы была установлена только тогда, когда в 1963 г. этот эффект был обнаружен в сплаве $\text{Ti} - \text{Ni}$. Это обусловлено тем, что сплав $\text{Ti} - \text{Ni}$ имеет комплекс свойств, делающий его пригодным для практического применения — прочность, пластичность, коррозионную стойкость. Позже эффект памяти формы был обнаружен во многих сплавах — $\text{Cu} - \text{Al} -$

Ni , $\text{Cu} - \text{Zn} - \text{Al}$, Fe_3Pt , $\text{Ni} - \text{Al}$, $\text{Ag} - \text{Cd}$, $\text{Cu} - \text{Sn}$. Однако установлено, что свойства, делающие возможным практическое применение сплавов, кроме сплава $\text{Ti} - \text{Ni}$, имеют только сплавы на основе Cu . С середины 70-х годов эти сплавы привлекли внимание в качестве новых специальных материалов. В настоящее время рассматривается возможность использования эффекта памяти формы во многих отраслях промышленности, поэтому важным фактором стала экономичность производства сплавов. В связи с этим стало желательным вместо дорогих сплавов $\text{Ti} - \text{Ni}$ использовать сплавы на основе Cu , стоимость которых составляет около $1/10$ стоимости сплавов $\text{Ti} - \text{Ni}$.

Изготовление монокристаллов из сплавов на основе Cu не вызывает трудностей. Применяя для систематических исследований монокристаллические образцы, в этих сплавах изучены [26–28] эффект памяти формы и механизм псевдоупругости. Однако в настоящее время в связи с переходом от лабораторных исследований к практическому применению возникли новые материаловедческие проблемы [29], которые необходимо исследовать для практического внедрения сплавов. Они связаны со стабильностью эффекта памяти формы при термическом циклировании и циклической деформации, с усталостной и длительной прочностью, пластичностью, способами измельчения зерен, влиянием старения и многими другими факторами [29–32].

В настоящем разделе прежде всего рассматриваются типы сплавов с эффектом памяти формы на основе Cu в связи с диаграммами состояния, исследуются их температуры превращения, описываются требования к выбору сплавов. Затем последовательно рассматривается современное состояние исследований материаловедческих проблем, которые, как указано выше, должны быть решены перед практическим применением сплавов на основе Cu , и обсуждаются направления разработки материалов.

Классификация и выбор сплавов с эффектом памяти формы на основе Cu

Среди большого числа сплавов с эффектом памяти формы наибольшую группу составляют сплавы на основе Cu . В табл. 2.2 указаны типы сплавов на основе Cu , имеющие полный эффект памяти формы, и приведены их физические свойства.

Для практического применения можно указать трехкомпонентные сплавы на основе $\text{Cu} - \text{Al}$ и $\text{Cu} - \text{Zn}$. Сплавы с добавкой четвертого легирующего компонента разрабатываются для получения мелкозернистых образцов. Их основные свойства не отличаются от свойств трехкомпонентных сплавов. Наиболее подробно исследованы сплавы $\text{Cu} - \text{Al} - \text{Ni}$ и $\text{Cu} - \text{Zn} - \text{Al}$. Их используют для разработки промышленных сплавов, поэтому ниже рассмотрены соответствующие диаграммы состояния, кристаллическая структура и методы определения температуры превращения.

Т а б л и ц а 2.2. Классификация и свойства сплавов на основе Cu, имеющих полный эффект памяти формы

Сплав	Состав	M_s , °C	Гистерезис, °C	Фактор упругой анизотропии	Кристаллическая структура исходной фазы
Cu — Al — Ni	14—14,5 % (по массе) Al 3—4,5 % (по массе) Ni	(-140) — (~100)	~ 35	~ 13	DO_3
Cu — Al — Be	9—12 % (по массе) Al 0,6—1,0 % (по массе) Be	(-30) — (~40)	~ 6		
Cu — Au — Zn	23—28 % (ат.) Au 45—47 % (ат.) Zn	(-190) — (~40)	~ 6	~ 19	Гейслер
Cu — Sn	~ 15 % (ат.) Sn	(-120) — (~30)		~ 8	DO_3
Cu — Zn	38,5—41,5 % (по массе) Zn	(-180) — (~-10)	~ 10	~ 9	$B2$
Cu — Zn — X	Несколько % (ат.) X	(-180) — (~100)	~ 10	~ 15	$B2$
	X = Si, Sn, Al				
Cu — Zn — Y	Несколько % (ат.) Y	(-180) — (~100)	~ 10	~ 15	DO_3
	(Y = Ga, Al)				

Диаграммы состояния. Интервал составов сплавов Cu — Al — Ni, которые могут практически применяться в качестве сплавов с эффектом памяти формы, определяется областью, в которой при высокой T существует β -фаза, т.е. ограничен составом [% (по массе)] близким к Cu — 14 Al — 4 Ni. Это соответствует соединению Cu_3Al в двухкомпонентной системе. Первоначальные исследования мартенситного превращения осуществлялись именно в ней. Диаграмма состояния сплавов Cu — Al — Ni и мартенситное превращение в этих сплавах по существу не отличаются от двухкомпонентной системы Cu — Al, поэтому ниже рассматривается двухкомпонентная система Cu — Al.

На рис. 2.44 показана диаграмма состояния системы Cu — Al. При 12 % (по массе) Al при высокой T в системе имеется область β -фазы (с о.ц.к. структурой) [33]. В равновесных условиях при 565 °C происходит эвтектоидное превращение и β -фаза распадается на α -фазу (с г.ц.к. структурой) и γ -фазу (со структурой типа латуни). Однако если сплав закалить из однофазной β -области, то эвтектоидное превращение не происходит, а ниже M_s происходит мартенситное превращение. В зависимости от концентрации алюминия в сплавах образуются

разные мартенситные фазы. Со стороны алюминия могут образоваться β' -фаза, β'_1 -фаза, $\beta'_1 + \gamma'_1$ -фазы и γ'_1 -фаза. Цифровой индекс относится к фазам с упорядоченной решеткой. Температуры M_s превращения в каждую мартенситную фазу, несмотря на различия кристаллических структур в каждой области, находятся, как показано на рисунке, на одной кривой. Если концентрация Al > 11 % (по массе), то β -фаза с неупорядоченной структурой превращается в β_1 -фазу с упорядоченной структурой (DO_3 или типа Fe_3Al) при T превращения порядок — беспорядок, находящейся между T эвтектоидного превращения и M_s . Это превращение невозможно предотвратить даже закалкой. Мартенситная фаза, наследуя упорядоченность исходной фазы, также имеет упорядоченную структуру. Кристаллические структуры исходной и мартенситной фаз подробно рассмотрены в гл. 1. Такая же диаграмма состояния характерна и для сплавов Cu — Al — Ni.

При увеличении концентрации алюминия в двухкомпонентной системе Cu — Al даже при закалке с очень высокой скоростью охлаждения невозможно предотвратить выделение γ_2 -фазы, термоупругое мартенситное превращение не возникает. В связи с этим можно считать, что добавка Ni подставляет диффузию Cu и Al и стабилизирует β -фазу. Действительно, если сравнить разрезы диаграммы состояния трехкомпонентной системы Cu — Al — Ni с разным содержанием Ni, то можно

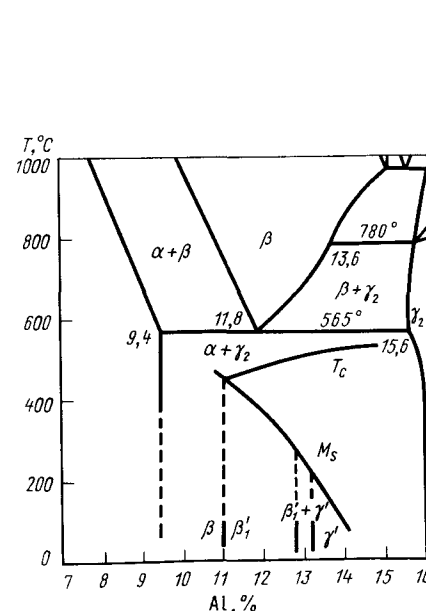


Рис. 2.44. Диаграмма состояния двухкомпонентной системы Cu — Al [33]

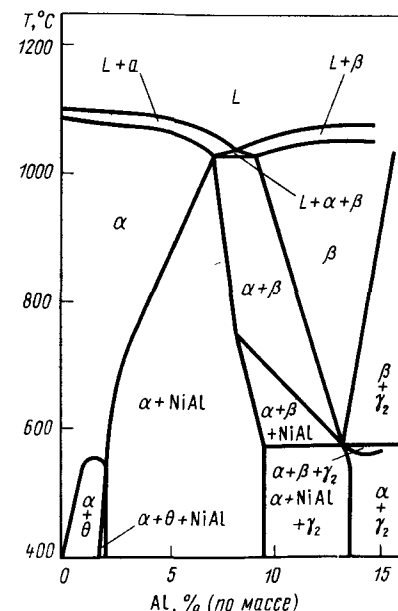


Рис. 2.45. Вертикальный разрез трехкомпонентной диаграммы состояния Cu — Al — Ni при 3 % (по массе) Ni [34]

отметить, что при увеличении концентрации никеля границы области β -фазы и области $(\beta + \gamma_2)$ -фаз смещаются в сторону более высокой концентрации алюминия. На рис. 2.45 приведен вертикальный разрез [34] диаграммы состояния $\text{Cu} - \text{Al} - \text{Ni}$ при концентрации никеля 3 % (по массе). При практическом применении их как сплавов с эффектом памяти формы определенные трудности вызывает область составов с высокой $[\sim 14 \text{ \% (по массе)}]$ концентрацией Al, при которой образуется γ_1 -фаза. В связи с этим можно отметить, что добавка никеля является весьма эффективной.

Трехкомпонентные сплавы на основе $\text{Cu} - \text{Zn}$ являются сравнительно пластичными, интеркристаллитное разрушение в них затруднено, поэтому в настоящее время только они из группы медных сплавов и находят практическое применение. В общем в качестве сплавов с эффектом памяти формы применяются трехкомпонентные сплавы с добавками Al, Ge, Si, Sn, Be. Одной из причин этого является то, что в области составов β -фазы, в которой в двухкомпонентных сплавах $\text{Cu} - \text{Zn}$ (рис. 2.46) происходит термоупругое мартенситное превращение, T превращения понижается до слишком низкой, поэтому необходимо регулировать T превращения путем добавки третьего элемента. На рис. 2.47 по-

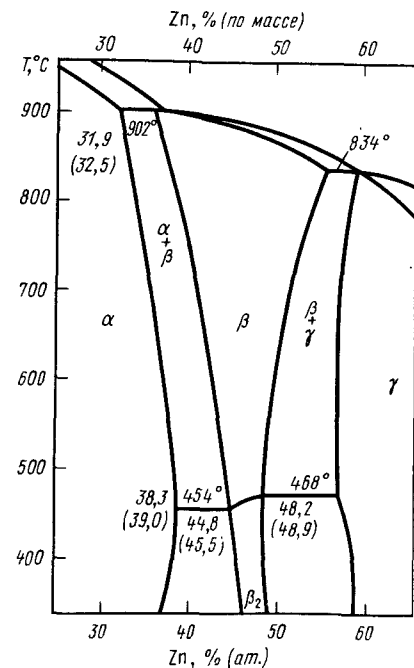
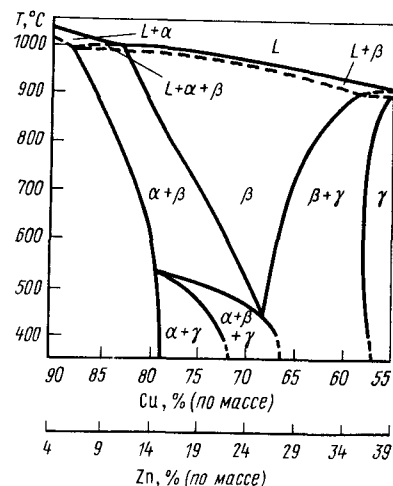


Рис. 2.46. Диаграмма состояния двухкомпонентной системы $\text{Cu} - \text{Zn}$ [35]

Рис. 2.47. Вертикальный разрез трехкомпонентной диаграммы состояния $\text{Cu} - \text{Zn} - \text{Al}$ при 6 % (по массе) Al [36]



казан вертикальный разрез диаграммы состояния трехкомпонентной системы $\text{Cu} - \text{Zn} - \text{Al}$ при 6 % (по массе) Al. Из рисунка видно, что область β -фазы в результате добавки алюминия существенно смещается в сторону более низкой концентрации цинка. Если в трехкомпонентных сплавах увеличивать концентрацию алюминия, то область температур, в которой происходит разделение фаз, расширяется в сторону высоких температур. Однако существование этой области является одной из причин изменения характеристик эффекта памяти формы в результате старения при температурах ниже температуры эксплуатации. Это является очень важной проблемой с точки зрения практического применения сплавов, поэтому в следующем разделе она рассматривается подробно.

В сплавах $\text{Cu} - \text{Zn} - \text{Al}$, как и в сплавах $\text{Cu} - \text{Al} - \text{Ni}$, распад высокотемпературной фазы не происходит. При быстром охлаждении высокотемпературной β -фазы с неупорядоченной структурой при промежуточной T происходит превращение порядок — беспорядок, при этом возникает β_2 -фаза с упорядоченной структурой. Эта фаза является исходной фазой в сплавах $\text{Cu} - \text{Zn} - \text{Al}$, она имеет упорядоченную структуру типа B2 (или CsCl). Однако в некоторых случаях в зависимости от состава в области сравнительно высоких температур наблюдается превращение $B2 \rightleftharpoons DO_3$, при комнатной T существует структура DO_3 .

Регулирование T превращения. Температура превращения сплавов с эффектом памяти формы в общем зависит от состава и скорости закалки. Даже в слитках с одинаковым расчетным составом указанная температура различна из-за отклонений состава в каждом слитке. При незначительном изменении состава температура превращения может меняться весьма существенно. Это дает возможность получить образцы с любой заданной температурой превращения, если правильно регулировать процесс изготовления образцов.

На рис. 2.48. приведен [36, 37] пример, иллюстрирующий зависимость T превращения от состава сплава $\text{Cu} - \text{Zn} - \text{Al}$. Слева на диаграмме $\text{Cu} - \text{Zn} - \text{Al}$ указана область составов рассматриваемых трехкомпонентных сплавов. Зачерненная область соответствует интервалу составов, для которых измеряли температуры превращения, указанные справа.

Из приведенных на рисунке данных ясно, что при небольшом изменении состава T превращения существенно изменяется. На рис. 2.49 показан [38] пример, характеризующий рассматриваемое соотношение для сплава $\text{Cu} - \text{Al} - \text{Ni}$. T превращения этого сплава особенно чувствительна к концентрации алюминия. На рисунке показано соотношение между температурой превращения и концентрацией алюминия для сплава, содержащего 4 % (ат.) Ni. Образцы закаливались от 1000 °C в ледяную воду. Прямые линии представляют средние величины для более 50 монокристаллических и поликристаллических образцов, разброс температур превращения для каждого состава составляет около 20–30 °C. Температуры всех превращений уменьшаются с увеличением концентрации Al, причем все прямые, характеризующие указанную зависимость, имеют почти одинаковый наклон. Поэтому можно считать, что температурный

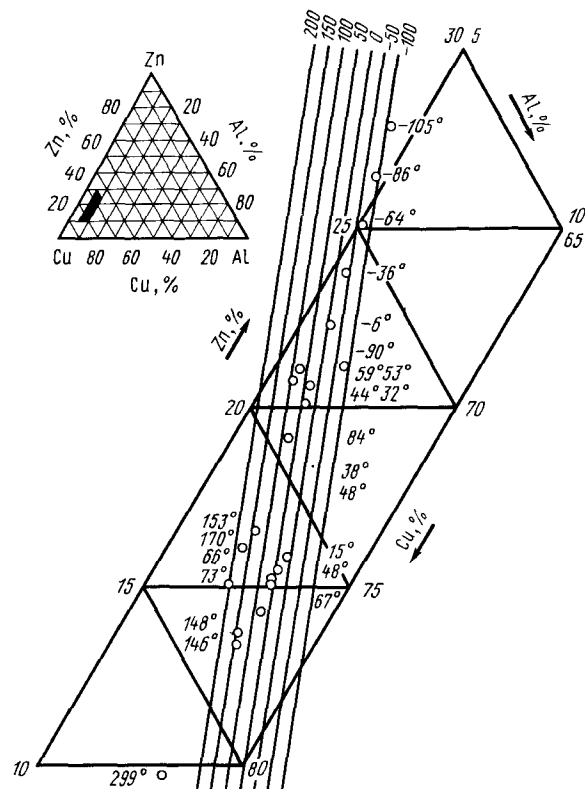


Рис. 2.48. Зависимость M_s от состава сплавов CuZnAl: 1 — T начала мартенситного превращения, °C

гистерезис превращения является почти одинаковым. Хотя монокристаллические и поликристаллические образцы изготавливали из одних и тех же слитков, температуры превращения образцов различаются. Температура превращения M_s монокристаллических образцов приблизительно

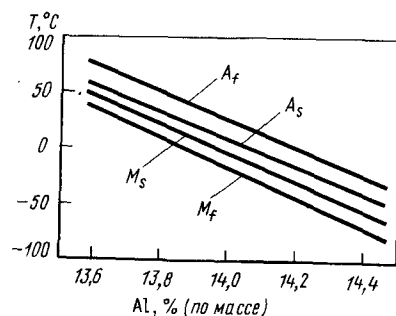


Рис. 2.49. Зависимость температуры превращения в сплавах Cu — α-Al — 4 % (по массе) Ni от концентрации алюминия [38] (отжиг для получения твердого раствора при 1000 °C, затем закалка в ледяной воде)

на 20 °C выше, чем температура превращения поликристаллических образцов. Можно считать, что это обусловлено смещением температуры начала превращения в поликристаллических образцах в сторону более низких температур из-за эффекта стесненности [39—41] между кристаллическими зернами.

Никель оказывает не такое сильное действие, как алюминий, однако изменение концентрации Ni также приводит к изменению температуры превращения. В табл. 2.3 приведено [42] изменение T превращения в сплавах с постоянным содержанием Al в зависимости от содержания Ni.

Таблица 2.3. Влияние содержания Ni [% (по массе)] на T превращения (°C) сплавов Cu — Al — Ni (образцы подвергались обработке для получения твердого раствора при 920 °C и закачивались в воде)

Cu	Al	Ni	M_s	M_f	A_s	A_f
72	28	0	12	-33	-43	47
71	28	1	-8	-23	4	17
70	28	2	-3	-4	10	17
69	28	3	-25	-40	-13	7
68	28	4	-93	-101	-73	-43

Из таблицы видно, что при увеличении содержания Ni температуры превращения смещаются в сторону более низких температур. Это объясняется не непосредственным влиянием изменения содержания Ni на изменение T превращения, а тем, что в результате увеличения содержания Ni при постоянном содержании Al уменьшается содержание Cu в сплавах, вследствие чего отношение содержания Al к содержанию Cu увеличивается. Кроме того, Ni подавляет диффузию Cu и Al. При низком содержании Ni не удастся предотвратить выделение γ_2 -фазы даже путем повышения скорости охлаждения. Поэтому Ni оказывает влияние посредством понижения концентрации Al в матрице.

В табл. 2.4 приведен пример [43], иллюстрирующий влияние скорости охлаждения.

У образцов всех составов при замедлении скорости охлаждения путем повышения T_{gm} M_s повышается на 70—80 °C. Такое влияние скорости заковки обусловлено избыточной концентрацией вакансий, замороженных при закалке, дефектами решетки, возникающими из-за термических напряжений при закалке, изменением концентрации алюминия в матрице вследствие изменения количества выделений и другими аналогичными причинами. Однако в настоящее время механизм, описывающий указанное влияние, не ясен.

Из описанных выше результатов следует, что T превращения в сплавах с эффектом памяти формы на основе Cu чрезвычайно чувствительна

Т а б л и ц а 2.4. Влияние состава [% (по массе)] и скорости охлаждения на M_s сплава Cu — Al — Ni (образцы подвергались обработке для получения твердого раствора и закалке; скорость охлаждения изменялась путем изменения температуры закаливающей среды T_{gm})

Состав	$T_{gm}, ^\circ\text{C}$	$M_s, ^\circ\text{C}$	$T_{gm}, ^\circ\text{C}$	$M_s, ^\circ\text{C}$
Cu — 14,0 Al — 3,9 Ni		9		90
Cu — 14,1 Al — 4,0 Ni	15	—11	100	60
Cu — 14,2 Al — 4,0 Ni		—45		35

к составу. В связи с этим оказывается возможным путем регулирования состава сплава обеспечить изменение T превращения в широком интервале температур. Напротив, для точного получения заданной T необходимо строго выдерживать определенный состав сплава. При выплавке сплавов Cu — Zn — Al цинк легко улетучивается, поэтому регулирование состава сплава довольно затруднительно. Однако из описанных выше результатов ясно, что T превращения изменяется в зависимости от скорости закалки, что дает возможность ступенчато регулировать T превращения при закалке.

При практическом применении сплавов повышение используемой T превращения ограничено. Это обусловлено тем, что при повышении T эксплуатации в результате старения изменяется T превращения или утрачивается эффект памяти формы. Влияние старения подробно рассматривается в разд. 2.2. Следует указать, что верхний предел T превращения сплавов на основе Cu составляет $\sim 100^\circ\text{C}$ [B0].

При применении сплавов Ti — Ni в отличие от сплавов на основе Cu нет необходимости быстрого охлаждения после обработки на твердый раствор. Например, позитивно используя влияние старения, можно существенно улучшить свойства, обусловленные эффектом памяти формы и псевдоупругостью, поэтому [29, 32] если предварительно осуществить старение при более высокой T , чем T эксплуатации, то не возникает проблемы старения в процессе эксплуатации. В связи с этим возможность применения сплавов с эффектом памяти формы при сравнительно высоких температурах ($\sim 200^\circ\text{C}$) ограничена сплавами Ti — Ni.

Деформационное поведение сплавов с эффектом памяти формы на основе Cu

Изготовление монокристаллов из сплавов с эффектом памяти формы на основе Cu осуществляется легко, что можно объяснить на основе деформационного поведения этих сплавов. Основные характеристики деформационного поведения монокристаллов подробно рассмотрены в гл. 1, в данной главе сравниваются указанные характеристики с характеристиками деформационного поведения поликристаллов.

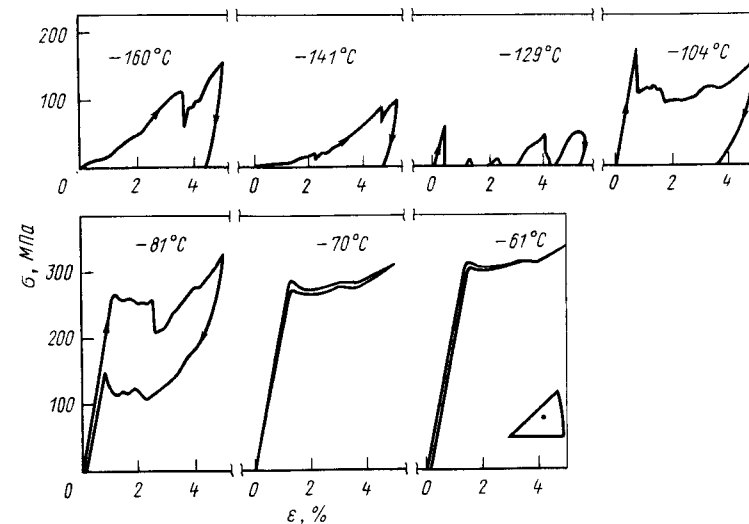


Рис. 2.50. Деформационное поведение монокристаллов сплавов Cu — Al — Ni [44]; $M_s = -140^\circ\text{C}$, $M_f = -150^\circ\text{C}$, $A_s = -109^\circ\text{C}$, $A_f = -90^\circ\text{C}$

Типичным примером, характеризующим деформационное поведение монокристаллов, являются результаты исследования сплава Cu — Al — Ni. На рис. 2.50 показаны [44] кривые напряжение — деформация, полученные при растяжении монокристаллических образцов сплава [% (по массе)] Cu — 14,5 Al — 4,4 Ni в широком интервале температур, включающем T превращения. При $T < M_s$ перед деформацией существует термически равновесная мартенситная γ' -фаза. Миграция поверхности раздела мартенситной и исходной фаз или двойниковой границы внутри мартенситных кристаллов обуславливает механизм деформации при низких напряжениях. Поэтому на кривых не наблюдается области упругой деформации и легко происходит пластическая деформация. В интервале $M_s - A_f$ наблюдается область упругой деформации исходной фазы до того, как под действием напряжений образуется мартенситная γ'_1 -фаза. В тот момент, когда напряжения вызывают образование мартенсита, происходит значительное падение напряжений. Это явление связано с механизмом образования мартенситной γ'_1 -фазы. Она образуется мгновенно в большом объеме, при этом высвобождается большая энергия деформации и происходит значительная релаксация напряжений. При $T < A_f$ при снятии нагрузки деформация сохраняется частично или полностью, однако затем при нагреве происходит полный возврат деформации. В связи с этим восстанавливается форма, то есть сплавы проявляют эффект памяти формы. При $T > A_f$ мартенситная β'_1 -фаза образуется под действием напряжений, поэтому при этих температурах (рис. 2.50) большого падения напряжений не происходит, однако вблизи точки

A_f в процессе деформации мартенситной β'_1 -фазы образуется мартенситная γ'_1 -фаза, поэтому обнаруживается большое падение напряжения. При $T > A_f$ мартенситная фаза термодинамически нестабильна, поэтому при снятии нагрузки происходит полное обратное превращение, наблюдается псевдоупругость, при которой полностью восстанавливается форма. Однако в отличие от большого гистерезиса в случае мартенситной γ'_1 -фазы при деформации, обусловленной только мартенситной β'_1 -фазой гистерезис практически не наблюдается. Характерной особенностью этих стадий является проявление псевдоупругости. Следует отметить еще одну характерную особенность, обусловленную тем, что мартенситная фаза образуется под действием напряжений. В температурной области выше точки M_s наклон линий несколько различается из-за типа возникающей мартенситной фазы. Однако напряжение образования мартенситной фазы находится в прямом соотношении с температурой (соотношение Клаузиуса — Клапейрона).

Хотя трехкомпонентные сплавы на основе Cu — Zn демонстрируют почти такое же деформационное поведение, как и монокристаллы сплава Cu — Al — Ni, существенным различием является то, что в сплавах Cu — Al — Ni деформация скольжением затруднена и совершенный эффект памяти формы или псевдоупругость проявляются до напряжения ~ 600 МПа. В отличие от этого в других трехкомпонентных сплавах на основе Cu — Zn указанные эффекты наблюдаются до чрезвычайно низких напряжений, < 200 МПа.

На рис. 2.51 показаны кривые напряжение — деформация, иллюстрирующие деформационное поведение поликристаллических образцов сплава Cu — Al — Ni [45]. Хотя в температурной области ниже точки M_s поликристаллических образцов и наблюдается упругая деформация в мартенситном состоянии (см. рис. 2.51, а), но миграция поверхностей раздела между мартенситными фазами или двойниковых границ внутри кристаллов мартенсита происходит с большим трудом, чем в монокристаллических образцах. Можно считать, что причиной этого является [39, 40] взаимное стеснение кристаллических зерен. В температурной области выше точки M_s напряжение образования мартенсита, как и в

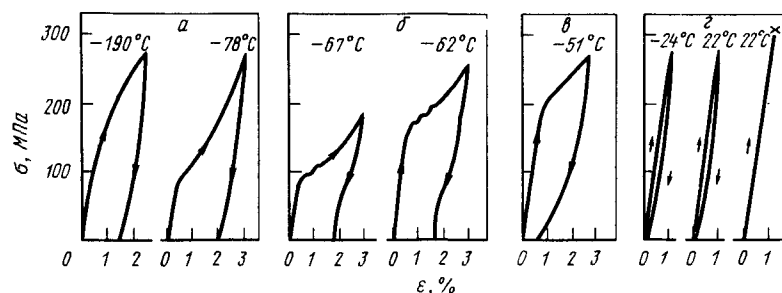


Рис. 2.51. Деформационное поведение поликристаллических образцов сплавов Cu — Al — Ni [45]; $M_s = -82^\circ\text{C}$, $M_f = -70^\circ\text{C}$, $A_s = -60^\circ\text{C}$, $A_f = -48^\circ\text{C}$

случае монокристаллических образцов, повышается с увеличением T (см. рис. 2.51, б, в). В температурной области выше точки A_f монокристаллические образцы проявляют полную псевдоупругость, однако в поликристаллических образцах происходит разрушение до достижения напряжения, при котором образуется мартенситная фаза (см. рис. 2.51, г). До разрушения обратимой является только упругая деформация и псевдоупругость не обнаруживается. При этом напряжение разрушения составляет ~ 280 МПа, что является довольно низким напряжением по сравнению с напряжением разрушения монокристаллов (600 МПа). Причиной этого является то, что в сплавах Cu — Al — Ni происходит интеркристаллитное разрушение. Оно является одним из существенных факторов, препятствующих практическому применению сплавов на основе меди. Причины интеркристаллитного разрушения и меры по предотвращению его подробно рассматриваются в последующих разделах.

Сплавы Cu — Zn даже в поликристаллическом состоянии довольно пластичны, они наиболее перспективны для практического применения по сравнению с другими медными сплавами. Действительно, за рубежом уже разработаны изделия из сплавов Cu — Zn — Al.

На рис. 2.52 показаны кривые напряжение — деформация, характеризующие деформационное поведение сплавов Cu — Zn — Si. Видно, что наряду с почти совершенным эффектом памяти формы сплавы проявляют [46] совершенную псевдоупругость в интервале напряжений порядка 200 МПа. Если деформировать образцы при напряжениях выше указанных, то независимо от температурной области выше точки A_f (деформация при 180°C или 220°C) даже при снятии нагрузки форма не восстанавливается полностью до исходной, наблюдается остаточная деформация. Причиной этого является постоянная деформация, возникающая вследствие скольжения. В трехкомпонентных сплавах на основе Cu — Zn скольжение происходит легко, это вызывает релаксацию напря-

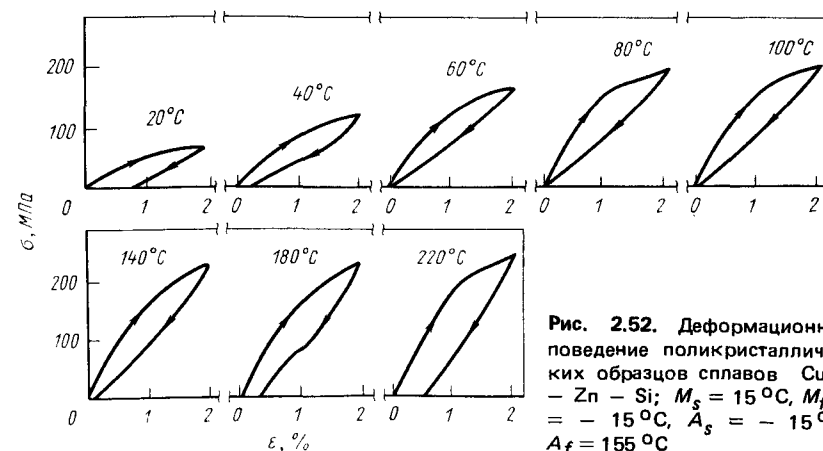


Рис. 2.52. Деформационное поведение поликристаллических образцов сплавов Cu — Zn — Si; $M_s = 15^\circ\text{C}$, $M_f = -15^\circ\text{C}$, $A_s = -15^\circ\text{C}$, $A_f = 155^\circ\text{C}$

жений, концентрирующихся на границах зерен, в результате чего до некоторой степени предотвращается образование трещин.

Как указано выше, в сплавах на основе Cu границы зерен являются местами концентрации напряжений и служат причиной деформации скольжением и интеркристаллитного разрушения. Если подвергать образцы циклической деформации в условиях, в которых при однократном деформировании наблюдается кажущееся полное восстановление формы, то деформация скольжения накапливается, в результате чего изменяется вид кривых напряжение — деформация. При увеличении числа циклов нагружения в конце концов происходит усталостное разрушение. Почти во всех случаях оно является интеркристаллитным разрушением. Таким образом, важной проблемой является необходимость определения различных механических свойств сплавов на основе меди с целью их практического применения. Эта проблема подробно рассматривается ниже.

Стабильность эффекта памяти формы в медных сплавах

В большом числе примеров [47–53] практического использования эффекта памяти формы используется циклическое повторение прямого и обратного превращений. Характеристики эффекта памяти формы изменяются при термоциклировании или при циклическом деформировании, в связи с этим важной проблемой является стабильность свойств сплавов в процессе эксплуатации. Изменение свойств в процессе эксплуатации происходит и в результате старения при $T < T_{\text{эксплуатации}}$. Этот вопрос подробно рассматривается в разд. 2.2. Ниже рассматривается изменение характеристик эффекта памяти формы и причины этого изменения при термоциклировании и циклическом нагружении.

Влияние термоциклирования. Как показано на рис. 2.53, если сплав [% (по массе)] Cu — 21,3 Zn — 6,0 Al поочередно выдерживать в изотермическом резервуаре при -45°C и при 25°C в течение 1 мин, то наблюдается [54] изменение кривых электросопротивление — температу-

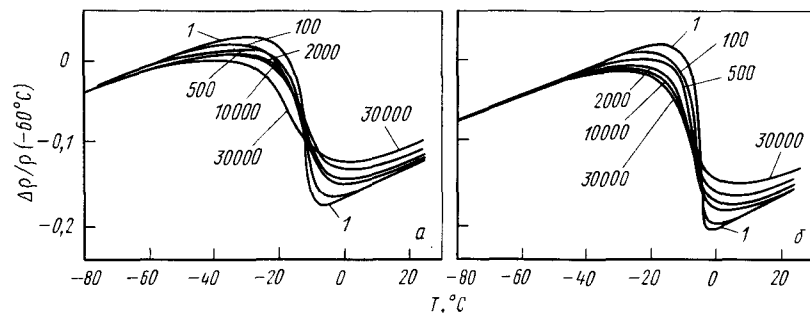


Рис. 2.53. Влияние термоциклирования на кривые электросопротивление — температура сплава Cu — Zn — Al (цифры на рисунке обозначают число термических циклов)

ра. На рис. 2.53 представлены результаты, полученные при охлаждении (а) и нагреве (б). По результатам этих экспериментов не только определялось изменение температур превращения, но и установлено, что при увеличении числа термических циклов при нагреве A_s смещается в сторону более низких температур, а A_f — в сторону более высоких температур. При охлаждении M_s смещается в сторону более высоких температур, а M_f — в сторону более низких температур.

Полученные результаты проверялись с помощью дифференциальной сканирующей калориметрии, при этом также определялось изменение T превращения. На рис. 2.54 схематично показано изменение характера

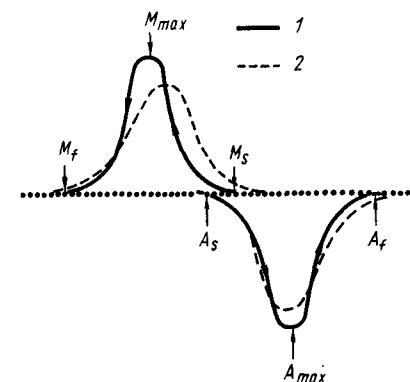


Рис. 2.54. Влияние термоциклирования на кривую дифференциальной сканирующей калориметрии сплавов Cu — Zn — Al; 1 — однократное, 2 — двадцатикратное термоциклирование

кривой, полученной с помощью дифференциальной сканирующей калориметрии и указаны температуры различных превращений [55]. Сплошными линиями показаны результаты измерений после одного термичес-

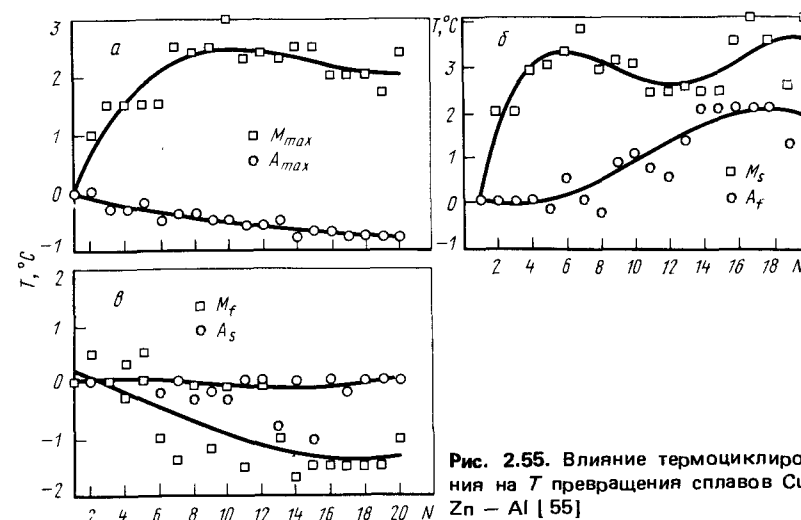


Рис. 2.55. Влияние термоциклирования на T превращения сплавов Cu — Zn — Al [55]

кого цикла, штриховыми линиями — после 20 термических циклов. Изменение различных температур превращения при термоциклировании показано на рис. 2.55 (а–в). При увеличении числа термических циклов (N) изменяются все температуры превращений, кроме A_s , температуры M_s , A_f и M_{\max} увеличиваются, а M_f и A_{\max} — уменьшаются.

Подобные закономерности изменения температур превращения почти одинаковы с описанными ранее закономерностями изменения электропроводности. Эти результаты свидетельствуют, что термоциклирование частично стабилизирует мартенситную фазу. Это подтверждается тем, что M_s повышается, а кристаллы мартенсита обнаруживаются даже при T на 20°C выше A_f . Обнаружено также, что в результате термоциклирования возникает [56] дислокационная структура (рис. 2.56). Наличие такой дислокационной структуры определяет места образования кристаллов мартенсита, притом места окончательного исчезновения кристаллов мартенсита при обратном превращении совпадают с местами их образования. Точка M_s изменяется особенно заметно по сравнению с точкой A_f . Это показывает, что влияние дислокационной структуры на процесс образования и исчезновения мартенсита, происходящий в одних и тех же областях, различно. Особенно сильное влияние дислокационная структура оказывает на содействие процессу зародышеобразования.

Дислокационная структура, возникающая в процессе термоциклирования, обуславливает повышение твердости исходной фазы, а также повышение напряжения течения, обусловленного скольжением. Поэтому при увеличении числа термических циклов движение дислокаций затрудняется. В результате этого после ~ 10 термических циклов деформация



Рис. 2.56. Дислокационная структура в сплавах Cu — Zn, обусловленная термоциклированием

скольжением при прямом и обратном превращениях становится затруднительной. Плотность дислокаций при этом становится почти постоянной, поэтому изменение T превращения является не особенно большим. В связи с этим если перед применением сплава с эффектом памяти формы провести тренировку по описанному режиму, то сплав приобретает стабильные свойства. Если, как указано выше, влияние термоциклирования обусловлено возникновением дислокационной структуры, то можно считать, что влияние термоциклирования сплава Cu — Al — Ni проявляется с большим трудом по сравнению со сплавом Cu — Zn — Al из-за более высокого напряжения течения.

Влияние циклической деформации. В случае периодического использования эффекта памяти формы при нагреве, затем вновь происходит деформация в процессе охлаждения. При этом в зависимости от приложенного напряжения степень восстановления формы уменьшается при увеличении числа циклов деформации. Кроме того, в случае использования эффекта псевдоупругости деформация осуществляется при более высоких напряжениях, чем при использовании эффекта памяти формы. Условия в этом случае также неблагоприятны с точки зрения сохранения сплавом стабильных свойств.

На рис. 2.57 показано [57] изменение кривой напряжение — деформация при циклическом деформировании поликристаллических образцов из сплава Cu — Zn — Sn. Если превращение начинается при однократной деформации, то имеется область, в которой деформация осуществляется при почти постоянном напряжении. После двукратного нагружения деформация развивается при монотонном увеличении напряжения. Это обусловлено следующей причиной. Несмотря на то, что при однократном нагружении деформация происходит при $T > A_f$, даже при снятии нагрузки остается определенная деформация, что свидетельствует о наличии деформации скольжением. Поле напряжений, обусловленное дислокационной структурой, возникающей в процессе деформации скольжением, содействует образованию мартенсита при последующей деформации. Поэтому при деформации после двукратного

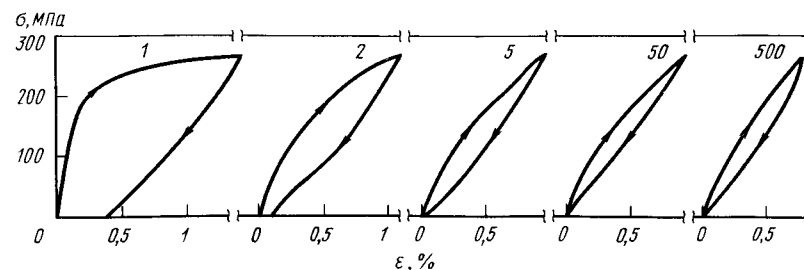


Рис. 2.57. Изменение кривой напряжение — деформация поликристаллических образцов сплава Cu — Zn — Sn, обусловленное циклической деформацией [57]; цифры у кривых — число циклов нагружения

нагружения мартенсит возникает при более низком внешнем напряжении и область упругой деформации сокращается. Постепенное увеличение напряжения в процессе образования мартенситной фазы обусловлено тем, что поле внутренних напряжений различно в разных местах образца. Это поле, понижающее напряжение возникновения мартенсита, может содействовать образованию мартенсита и при термическом мартенситном превращении, что приводит к изменению точки M_s . Эта проблема также очень важна с практической точки зрения, однако в настоящее время достаточных исследований по этому вопросу не проведено.

В общем случае в трехкомпонентных сплавах на основе Cu — Zn напряжение начала движения дислокаций низкое, поэтому деформация скольжением осуществляется легко. Однако в сплавах Cu — Al — Ni напряжение сдвига почти в три раза превышает таковое в сплавах Cu — Zn — Al. Можно считать, что из-за этого сплавы Cu — Al — Ni являются стабильными по отношению к циклической деформации. На рис. 2.5B показаны кривые напряжение — деформация при циклическом нагружении поликристаллических образцов из сплава Cu — Al — Ni [58] при $T > M_s$. Отклонение от упругого поведения характеризует деформацию, сопровождающую возникновение напряжений мартенситной фазы. Остаточная деформация, появляющаяся при снятии нагрузки, полностью исчезает в результате нагрева, затем осуществляется последующая деформация. Изменение кривых напряжение — деформация незначительно по сравнению с соответствующим изменением у сплава Cu — Zn — Sn. Свойства сплава Cu — Al — Ni стабильны. Это обусловлено тем, что деформация скольжением в сплавах Cu — Al — Ni затруднена. Однако образцы из этого сплава разрушались при 9-кратном нагружении. Это обусловлено тем, что релаксация поля упругих напряжений, возникающих для обеспечения аккомодации деформации на границах зерен путем деформации скольжением, затруднена. На границах

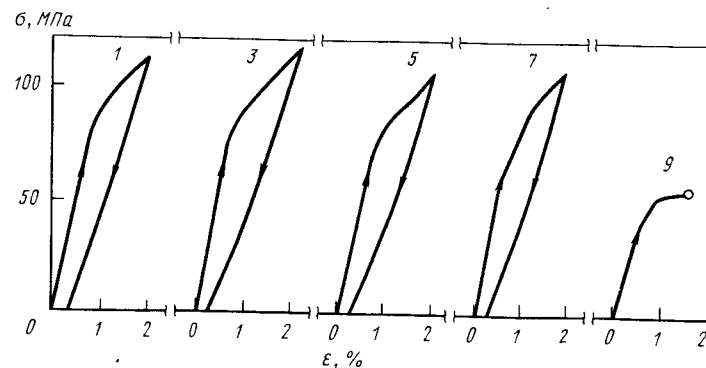


Рис. 2.58. Изменение кривой напряжение — деформация поликристаллических образцов сплава Cu — Al — Ni, обусловленное циклической деформацией; цифры у кривых — число циклов

зерен образуются трещины. Они непосредственно приводят к интеркристаллитному разрушению.

Если предположить, что хрупкость сплавов Cu — Al — Ni обусловлена концентрацией напряжений, образующихся на границах зерен, то можно ожидать, что свойства монокристаллических образцов, не содержащих границ зерен, окажутся стабильными. На рис. 2.59 приведены

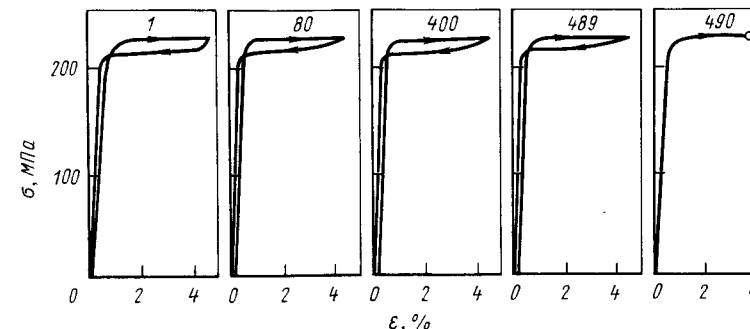


Рис. 2.59. Изменение кривой напряжение — деформация монокристаллических образцов сплава Cu — Al — Ni; цифры у кривых — число циклов

результаты [59], полученные при циклической псевдоупругой деформации монокристаллических образцов из сплава Cu — Al — Ni при $T > A_f$. Несмотря на то что по сравнению с поликристаллическими образцами напряжение выше, а степень деформации больше, форма кривых напряжение — деформация почти не изменяется. При этом возможно нагружение свыше 400 циклов деформации. Монокристаллические образцы демонстрируют чрезвычайно стабильное поведение по сравнению с 9 циклами нагружения до разрушения у поликристаллических образцов. Однако следует указать, что долговечность образцов составляет только около половины долговечности образцов из сплава Cu — Zn — Sn (903 цикла). Описанные выше результаты показывают, что при циклической деформации хрупкость присуща по существу собственно кристаллам Cu — Al — Ni.

В сплавах Cu — Zn, у которых заметно изменяются кривые напряжение — деформация в процессе циклического нагружения, легко происходит деформация скольжением, которая является причиной указанных изменений. В результате этого предотвращается образование трещин и увеличивается долговечность до разрушения по сравнению со сплавами Cu — Al — Ni. В связи с этим сплавы Cu — Zn становятся пригодными для практического применения, однако их следует использовать при возможно низких напряжениях из-за необходимости обеспечения стабильности свойств в процессе циклической деформации. Следует отметить, что первоначально эффект циклической деформации оказывает очень большое влияние на форму кривой напряжение — деформация, однако при

увеличении числа циклов нагружения возникает устойчивое состояние. Поэтому если перед применением сплава провести тренировку, то можно обеспечить практически стабильные свойства. У наиболее пригодных для практического применения сплавов Ti — Ni в результате тренировки получаются [60] чрезвычайно стабильные псевдоупругие свойства. Наряду с изменением свойств при циклической деформации усталостная долговечность также определяет возможности применения сплавов и является важной проблемой, которая рассматривается ниже.

Усталость сплавов с эффектом памяти формы на основе Cu

При циклической деформации образец в конце концов разрушается, поэтому прогнозирование усталостной долговечности, установление факторов, оказывающих влияние на долговечность и разработка способов улучшения долговечности являются важной проблемой с точки зрения практического применения сплавов.

Усталостная долговечность сильно зависит от схемы циклического нагружения. Кроме того, в том случае, когда поверхность раздела исходной и мартенситной фаз, поверхность раздела мартенситных кристаллов с различной ориентировкой или границы зерен кристаллов участвуют в деформации, усталостная долговечность в сильной степени зависит от этих факторов. Чтобы исследовать влияние указанных факторов, была определена усталостная долговечность поликристаллических образцов из сплава Cu — Al — Ni составов A, B и C (рис. 2.60) [61]. Точка M_s у этих сплавов составляла -93°C (A), 0°C (B) и 147°C (C). В связи с этим схема деформации при комнатной T отражает упругую деформацию исходной фазы (A), деформацию, обусловленную возникновением напряжений в мартенситной фазе (B), деформацию, обусловленную перераспределением кристаллов мартенситной γ'_1 -фазы, образовавшейся термически (C). Испытания на усталость осуществлялись с заданной амплитудой, поэтому по оси ординат на рисунке указаны напряжения за один цикл деформации.

Сопротивление усталости образцов A, которые деформируются в упругой области, наибольшее, у образцов B — наименьшее. Это показыва-

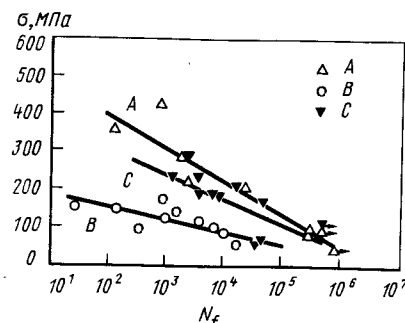


Рис. 2.60. Усталостная долговечность поликристаллических образцов сплава Cu — Al — Ni

ет, что, когда происходит мартенситное превращение под действием напряжений, усталостные свойства значительно ухудшаются. Причиной, обуславливающей разрушение в этом случае, можно считать концентрацию напряжений, образующихся в связи с необходимостью обеспечить когерентность деформации превращения на границах зерен или на поверхности раздела исходной и мартенситной фаз. Если с помощью РЭМ исследовать излом образца B, то можно наблюдать на всей поверхности разрушения признаки интеркристаллитного разрушения. Можно заключить, что именно оно является причиной усталостного разрушения. У образцов C сопротивление усталости выше, чем у образцов B. Это обусловлено тем, что когерентность на поверхности раздела мартенситных кристаллов или на двойниковых границах внутри кристаллов мартенсита, которая обуславливает в данном случае механизм деформации, весьма совершенна. Поверхность раздела перемещается даже при низких напряжениях, поэтому возникает состояние, когда легко происходит релаксация напряжений на границах зерен. Однако даже в этом случае разрушение в конце концов происходит на границах зерен, поэтому можно считать, что короткая усталостная долговечность поликристаллических образцов из медных сплавов связана с существованием границ зерен. На рис. 2.61 показан [62] вид поверхности разрушения образцов из сплава Cu — Zn — Al после усталостного разрушения в таких же условиях, как и в случае образцов C. На рисунке ясно видно, что трещина распространяется вдоль границы зерен.

Можно ожидать, что хотя образование мартенсита и связано с возникновением напряжений, но у монокристаллических образцов, в которых нет границ зерен, долговечность окажется более высокой, чем у поликристаллических образцов, результаты испытаний которых описаны выше. Однако при циклическом приложении псевдоупругой деформации разрушение монокристаллических образцов при 24°C происходит при 256 циклах нагружения (рис. 2.62). Если образцы такого же состава



Рис. 2.61. Микроструктура поликристаллического образца сплава Cu — Zn — Al после интеркристаллитного разрушения в результате усталости

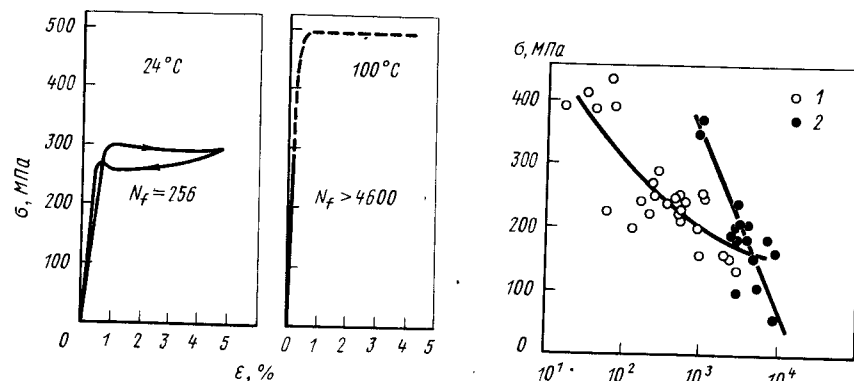


Рис. 2.62. Кривые напряжение — деформация при циклической деформации монокристаллических образцов из сплава Cu — Al — Ni при 24 °С и 100 °С и усталостная долговечность до разрушения ($M_s = -45$ °С, $A_f = -20$ °С)

Рис. 2.63. Усталостная долговечность монокристаллических образцов сплава Cu — Al — Ni [59, 63]

и ориентировки деформировать при 100 °С, то при одинаковых напряжениях образцы находятся в упругом состоянии и мартенсит под действием напряжений не образуется. При этом образцы не разрушаются [59], даже если осуществить 4600 циклов деформации. Исходя из этих результатов можно считать, что причиной усталостного разрушения монокристаллических образцов является образование и движение поверхности раздела исходной и мартенситной фаз. Как показывает кривая напряжение — деформация на этом рисунке, наблюдается полный кажущийся возврат деформации. Даже если прямое и обратное превращение полностью обратимы, в микромасштабе существуют необратимые процессы, в результате накопления которых происходит усталостное разрушение. На рис. 2.63 приведены [63] данные, характеризующие усталостную прочность монокристаллических образцов из сплава Cu — Al — Ni, полученные Брауном (1) и Самаматой (2). В общем, нельзя утверждать, что усталостная долговечность монокристаллических образцов значительно выше усталостной долговечности поликристаллических образцов.

Применение на практике поликристаллических образцов обусловлено целым рядом положительных факторов. Однако в сплавах на основе Cu описанное выше интеркристаллитное разрушение приводит к существенному уменьшению усталостной долговечности. Одна из причин наиболее широкого применения в настоящее время сплавов Ti — Ni, не подверженных интеркристаллитному разрушению, заключается в их значительно большей усталостной долговечности по сравнению с медными сплавами наряду с хорошей пластичностью. Чтобы ускорить практическое внедрение медных сплавов, необходимо установить механизм интеркристаллитного разрушения.

Разрушение медных сплавов с эффектом памяти формы. Наиболее важными проблемами, затрудняющими практическое применение медных сплавов, помимо описанной в предыдущем разделе усталости, являются проблемы пластичности и разрушения. Ниже авторы рассматривают последние исследования по проблеме разрушения и на основе результатов этих исследований описывают различия механизмов разрушения некоторых сплавов с эффектом памяти формы [64].

Наибольшие различия в деформационном поведении наблюдаются у сплавов Ti — Ni и Cu — Al — Ni при наличии поликристаллической структуры. На рис. 2.64 и 2.65 сравниваются кривые напряжение — деформация и вид поверхности разрушения этих сплавов. Сплав Ti — Ni может быть деформирован до разрушения на 50 %. Разрушение происходит путем образования шейки. На поверхности разрушения наблюдаются ямки, т.е. разрушение является типично вязким [65, 66]. Поликристаллические образцы из сплава Cu — Al — Ni являются чрезвычайно хрупкими, после деформации на 2–3 % происходит интеркристаллитное разрушение (см. рис. 2.65).

Интеркристаллитное разрушение может быть вызвано следующими

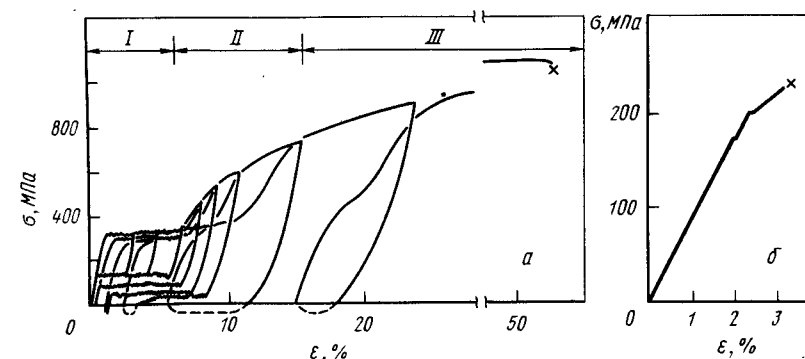


Рис. 2.64. Кривые напряжение — деформация поликристаллических образцов из сплавов Ti — Ni (а) ($T = -30$ °С, $M_s = -83$ °С, $A_f = -50$ °С) и Cu — Al — Ni (б) знаком x обозначены точки разрушения; I, II, III — стадии деформации



Рис. 2.65. Вид поверхности разрушения поликристаллических образцов из сплавов Ti — Ni (а) и Cu — Al — Ni (б)

причинами: 1) очень большой упругой анизотропией; 2) большими размерами зерен; 3) сильной зависимостью деформации превращения от ориентировки; 4) зернограничной сегрегацией. В материалах с большой упругой анизотропией, аналогичных сплавам Cu — Al — Ni ($A = 2C_{44}/(C_{11} - C_{12}) = 13$, C_{11} , C_{12} , C_{44} — константы упругости) [67], на границах зерен возникает концентрация напряжений, обеспечивающая непрерывность пластической деформации. При больших размерах зерен смещение на границах зерен увеличивается. Деформация, сопровождающая превращение, также может быть различной в зависимости от кристаллографической ориентировки, поэтому указанная деформация становится причиной [28, 61, 68, 69] возникновения концентрации напряжений на границах зерен. Таким образом, три первые причины вызывают интеркристаллитное разрушение из-за возникновения концентрации напряжений на границах зерен, а четвертая — в результате понижения прочности границы, обусловленного ее охрупчиванием. Чтобы понять, какая именно из указанных причин вызывает интеркристаллитное разрушение, прежде всего исследуется [43] деформационное поведение поликристаллических образцов из сплава Cu — Al — Ni. Кроме того, для проведения более строгого анализа рассматриваются результаты [69, 70], полученные на бикристаллах.

Исследования на поликристаллических образцах. Прежде чем рассматривать проблему разрушения, обусловленного деформацией, целесообразно обсудить характерное для сплавов Cu — Al — Ni явление закалочных трещин. Как указано выше, чтобы предотвратить распад в медных сплавах в области промежуточных температур, материал быстро охлаждают из высокотемпературной однофазной β -области. При такой обработке в сплавах Cu — Al — Ni происходит интеркристаллитное разрушение.

В табл. 2.5 приведены данные [43], характеризующие взаимосвязь состава сплавов, условий закалки и возникновения закалочных трещин.

Температура нагрева под закалку составляет 1000 °C, охлаждение проводится с помощью двух сред с температурами соответственно 15 и 100 °C. В соответствии с этим даже у образцов одинакового состава реализуются различные значения температур M_s . В каждом случае трещины могут присутствовать или отсутствовать, однако можно отметить, что трещины образуются только при низкой T закалочной среды. Наоборот, при высокой T закалочной среды в образцах любого состава трещины не обнаруживаются.

Чем больше разность температуры нагрева под закалку и температуры закалочной среды, тем больше разность температур на поверхности и внутри образцов в данный момент времени и тем более высокие термические напряжения при этом возникают. С учетом этого можно считать, что причиной образования трещин при закалке в указанных в таблице случаях являются термические напряжения. При низкой температуре закалочной среды в сплаве с более низким содержанием алюминия Cu — 14,0 Al — 3,9 Ni трещины не обнаруживаются. И в этом случае, как и в сплавах других составов, должны образовываться высокие тер-

Таблица 2.5. Взаимосвязь скорости охлаждения, температуры M_s и возникновения закалочных трещин в сплавах Cu — Al — Ni (обработка для получения твердого раствора: выдержка при 1000 °C, закалка с помощью двух сред с разными температурами закалки T_{gm}) [43]

Состав сплава, % (по массе)	T_{gm} , °C	M_s , °C	Наличие (+) или отсутствие (—) трещин	T_{gm} , °C	M_s , °C	Наличие (+) или отсутствие (—) закалочных трещин
Cu — 14,0 Al — 3,9 Ni (A)	—	8	—		90	—
Cu — 14,1 Al — 4,0 Ni (B)	15	—11	+	100	60	—
Cu — 14,2 Al — 4,0 Ni (C)		—45	+		35	—

мические напряжения, однако для этого сплава температура закалочной среды близка к точке M_s , поэтому при низких напряжениях возникают кристаллы мартенсита, происходит релаксация термических напряжений, в результате чего предотвращается разрушение.

Как указано выше, устранение закалочных трещин происходит в том случае, если в образце действуют низкие напряжения или напряжения связаны с таким механизмом деформации, при котором происходит релаксация термических напряжений. Понизить термические напряжения можно также путем понижения разности температур при закалке. Поэтому, чтобы предотвратить возникновение закалочных трещин в сплавах Cu — Al — Ni, целесообразно повысить температуру закалочной среды или повысить точку M_s , понизив содержание Al. Далее описываются результаты исследования деформационного поведения образцов, изготовленных при таких условиях, когда в них не образовывались закалочные трещины.

На рис. 2.66 показаны кривые напряжение — деформация сплавов Cu — Al — Ni при разных температурах. На рисунке изображены кривые, полученные при 20 °C (а), 150 °C (б) и 180 °C (в). Температура M_s этих образцов составляет 130 °C, поэтому для случая приведенного на рис. 2.66, а, образец перед деформацией находился в состоянии мартен-

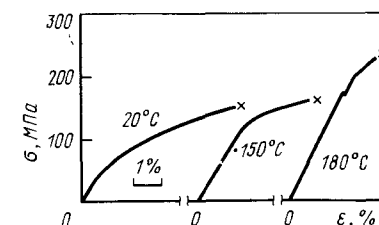


Рис. 2.66. Влияние температуры деформации на кривую напряжение — деформация поликристаллических образцов из сплава Cu — Al — Ni ($M_s = 130$ °C)

ситной фазы, а в случаях приведенных на рис. 2.66, б и в, — в состоянии исходной фазы. Различие испытаний, соответствующих рис. 2.66, б и в, заключается в том, что, как можно предположить и из соотношения Клаузиуса — Клапейрона, в случае рис. 2.66, б мартенситная фаза возникает при низких напряжениях, а в случае рис. 2.66, в — только при высоких напряжениях. Вид разрушения, показанный на рис. 2.65, соответствует случаю, показанному на рис. 2.66, в. Трещина образуется в упругой области, и разрушение происходит по границам зерен. Однако при испытаниях, показанных на рис. 2.66 а и в, разрушение происходит после того, как осуществляется достаточная пластическая деформация, при испытаниях, соответствующих рис. 2.66, а, удлинение достигает более 5 %. Условия распространения трещины в образцах с мартенситной фазой показаны на рис. 2.67. Из рисунка ясно, что трещина не обязательно распространяется по границам зерен: наблюдается распространение трещины и по телу зерна. Тенденция перехода трещины с границ зерен в тело зерна наблюдается и в образцах, находящихся перед деформацией в состоянии исходной фазы. Короткая трещина распространяется полностью вдоль границы зерен, однако когда трещина выросла до такой степени, что должна следовать вдоль другой границы зерен, то концентрация напряжений, обусловленная геометрическим фактором у вершины трещины, становится достаточно большой. Траектория распространения трещины зависит в этом случае не только от концентрации напряжений, связанной с упругой анизотропией. В результате этого происходит отклонение трещины, имеющей длину порядка микрона, от границы зерен. Следовательно, образование и траектория распространения трещины обусловлены концентрацией напряжений. Можно сделать вы-

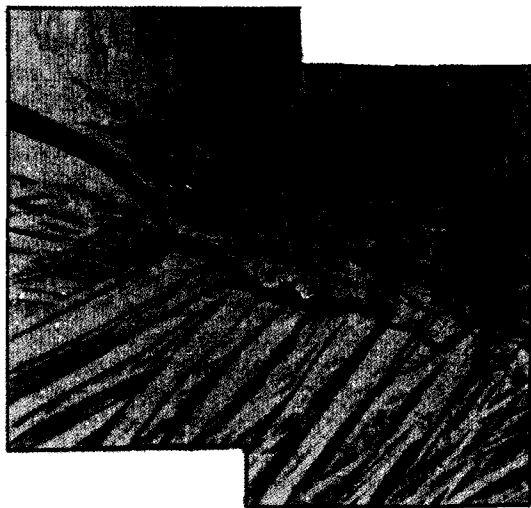


Рис. 2.67. Траектория распространения трещины в сплаве Cu — Al — Ni в мартенситном состоянии (трещина распространяется от границы зерен в тело зерна)

вод, что причина интеркристаллитного разрушения сплавов Cu — Al — Ni обусловлена концентрацией напряжений на границах зерен, а не хрупкостью самих границ.

Описанные выше исследования выполнены на поликристаллических образцах, поэтому поле напряжений на границах зерен является очень сложным из-за взаимодействия между зернами. В связи с этим неясно, образовалась ли граница зерен, на которой возникла трещина, вследствие взаимодействия кристаллитов, в которых возникла большая концентрация напряжений. Для того чтобы установить причины интеркристаллитного разрушения, необходимо выполнить исследования в состоянии с контролируемой степенью концентрации напряжений, упрощая поле напряжений на границе зерен. В наибольшей степени этому требованию удовлетворяют бикристаллические образцы. Ниже описаны результаты исследований, проведенных именно на них.

Исследования, выполненные на бикристаллических образцах. Форма бикристаллических образцов показана на рис. 2.68. Чтобы получить в образце простое напряженное состояние, не подверженное влиянию захватов, граница зерен располагалась в центре рабочей части перпендикулярно направлению оси растяжения.

В общем случае вблизи такой границы возникает концентрация напряжений, так как на границе зерен сохраняется когерентность деформации. На деформацию в плоскости границы оказывают влияние три компоненты деформации. Когерентность деформации на границе зерен выражается следующими уравнениями: $\epsilon_{xx}^A = \epsilon_{xx}^B$; $\epsilon_{yy}^A = \epsilon_{yy}^B$; $\epsilon_{xy}^A = \epsilon_{xy}^B$, причем индексы A и B относятся к составляющим бикристалл кристаллитам. Деформация, возникающая при приложении напряжений, идентичных тем, которые приложены к кристаллам A и B как к независимым монокристаллам, несколько отличается. Одновременно сохраняется когерентность трех указанных выше компонент деформации, поэтому на поверхности границы зерен возникает концентрация напряжений. Подобное состояние возникает и при упругой деформации, и при деформации превращения. Если концентрация напряжений при этом превышает разрушающее напряжение, то в результате происходит интеркристаллитное разрушение.

Шесть типов бикристаллических образцов, когерентность деформации

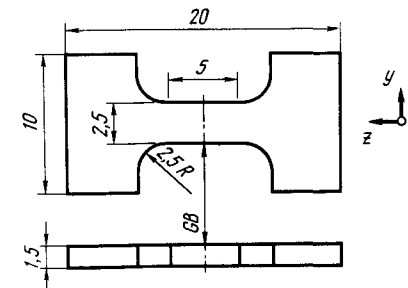


Рис. 2.68. Форма и размеры бикристаллического образца; GB — границы зерен

Таблица 2.6. Соотношение между когерентностью деформации на границе бикристаллов, деформацией и механизмом разрушения [64]

	(a ₁)	(a ₂)	(b)	(c)
Тип бикристалла	Несимметричный 1	Несимметричный 2, 3	Несимметричный 4	Симметричный 1, 2
Характеристика деформации	Разрушение при закалке			
Когерентность компоненты упругой деформации на поверхности границы	+	+	0	0
Когерентность компоненты деформации превращения на поверхности границы	+	+	+	0
Вид разрушения	Интеркристаллитное	Интеркристаллитное	Интеркристаллитное	Транскристаллитное

Примечание. 0 — деформация на поверхности границ зерен удовлетворяет условию аккомодации в отсутствие концентрации напряжений; (+) — возникает концентрация напряжений, связанная с требованием выполнения условия аккомодации на поверхности границ зерен.

ции на границе зерен в которых соответствовала указанной в табл. 2.6, деформировались растяжением. Результаты исследования механизма разрушения в этих образцах рассматриваются ниже [69, 70].

В зависимости от соотношения кристаллографических ориентировок двух составляющих кристаллов можно выделить следующие три типа бикристаллов, отличающихся характерными особенностями: 1 — симметричные бикристаллы 1 и 2, когда при деформации растяжением и в упругой области, и после превращения на границе зерен не возникает концентрации напряжений; 2 — несимметричные бикристаллы 1, 2 и 3, когда на границе зерен возникает концентрация напряжений вследствие упругой анизотропии; 3 — несимметричные бикристаллы 4, имеющие специфическое ориентационное соотношение, когда не возникает концентрации напряжений в упругой области. Однако в этих бикристаллах концентрация напряжений на поверхности границы возникает из-за различия деформации превращения внутри каждого кристалла при возникновении мартенсита деформации. В таблице указаны характеристики деформации в каждом бикристалле и вид разрушения. Эти характеристики рассматриваются ниже.

В симметричных бикристаллах 1 и 2, у которых оси составляющих кристаллов получают поворотом направления [100] к центру, а ориентировка оси растяжения отклонена от направления [001] симметрично

на угол 10° или 20°, разрушение происходит после деформации на 20 % при напряжении, превышающем 600 МПа, причем разрушение является транскристаллитным. На рис. 2.69 проведено сравнение кривых напряжение — деформация симметричного бикристалла 1 (сплошная

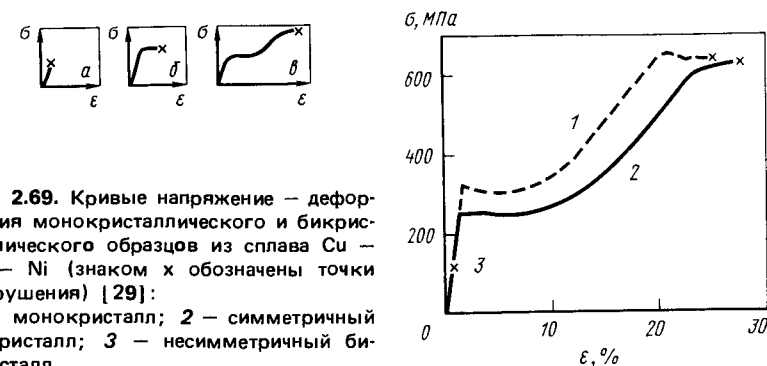


Рис. 2.69. Кривые напряжение — деформация монокристаллического и бикристаллического образцов из сплава Cu — Al — Ni (знаком x обозначены точки разрушения) [29]: 1 — монокристалл; 2 — симметричный бикристалл; 3 — несимметричный бикристалл

кривая) с кривой напряжение — деформация монокристалла, имеющего такую же ориентировку, как и составляющие бикристалла (штриховая кривая). Из приведенных на рисунке данных видно, что и разрушающее напряжение, и деформация после разрушения почти не отличаются. На рис. 2.70 показан образец после разрушения, которое произошло полностью по телу зерна.

В симметричных бикристаллах наблюдается тенденция уменьшения зернограницной сегрегации в том случае, если различие кристаллографи-

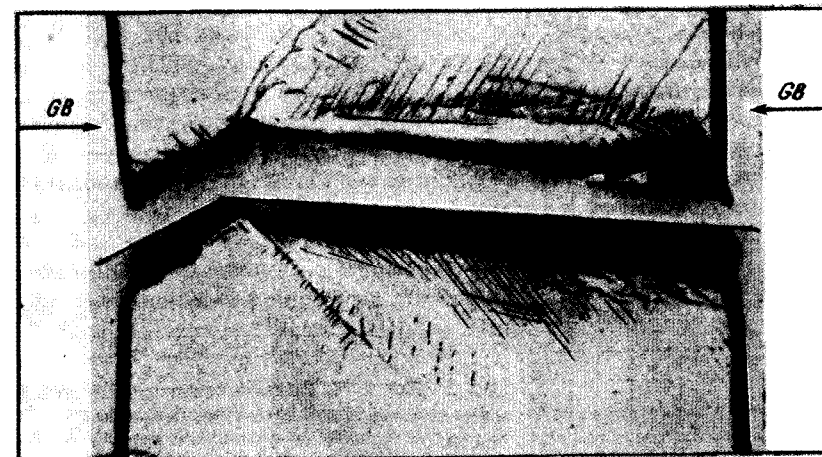


Рис. 2.70. Разрушение внутри зерна симметричного бикристалла [70]; GB — граница зерен

ческих ориентировок кристаллов невелико. Однако при большом различии ориентировок зерен в бикристалле — 20° и 40° граница между кристаллами не является специальной границей соответствия, поэтому структура границы отличается от структуры, при которой особенно трудно происходит зернограницная сегрегация. Однако учитывая, что симметричные бикристаллы имеют высокую пластичность и не разрушаются по границам зерен, можно считать, что причина интеркристаллитного разрушения исследованных сплавов обусловлена не зернограницной сегрегацией и, как следует из описываемых ниже результатов исследования несимметричных бикристаллов, связана с механическими факторами.

Несимметричный бикристалл 1 содержит кристаллы, для которых разность упругой деформации на границе зерен имеет наибольшую величину из всех исследованных кристаллов. В этих образцах интеркристаллитное разрушение происходит уже при закалке. Эти бикристаллы характеризуются большой упругой анизотропией, поэтому термические напряжения на границе служат причиной образования трещин.

В несимметричных бикристаллах 2 и 3 разность упругих деформаций на границе зерен мала по сравнению с бикристаллами 1, поэтому трещины при закалке не возникают. Однако при деформации несимметричных бикристаллов 2 даже при разных температурах макроскопическое разрушение во всех случаях происходит в упругой области (рис. 2.71). На рис. 2.72 показаны образцы после разрушения; на микрофотографиях наблюдается типичное интеркристаллитное разрушение. Если при этом считать, что его причиной является концентрация напряжений, обусловленная разностью деформаций превращения на границе зерен, то, полагая, что напряжение, вызывающее превращение, зависит от T деформации, необходимо учитывать и зависимость разрушающего превращения от T . Однако экспериментально установлено, что разрушающее напряжение не зависит от T и является почти постоянным. Поэтому можно счи-

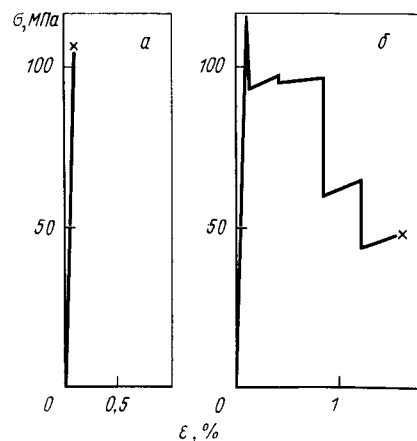


Рис. 2.71. Кривые напряжение — деформация двух несимметричных бикристаллов, деформированных при 13°C (а) и -60°C (б) (знаком x обозначены точки разрушения), $M_s = -70^\circ\text{C}$, $A_f = -45^\circ\text{C}$



Рис. 2.72. Интеркристаллитное разрушение двух несимметричных бикристаллов [70]

тать, что причина интеркристаллитного разрушения несимметричных бикристаллов 2 не связана с разностью деформаций превращения, а зависит от концентрации напряжений на границе зерен, обусловленной большой упругой анизотропией¹.

В несимметричных бикристаллах 4 концентрация напряжений обусловлена не упругой анизотропией, а разностью деформаций превращения. Даже при изменении температуры и состава эти бикристаллы не разрушаются в упругой области, интеркристаллитное разрушение происходит в них всегда после превращения, как схематично показано на кривой напряжения — деформация (см. табл. 2.5). Разрушающее напряжение характеризуется такой же зависимостью от T и состава, как и напряжение, вызывающее превращение. Как показано на рис. 2.73, трещина возникает в том месте, где некоторый специфичный мартенситный кристалл достигает границы зерен. При нагружении распространение трещины соответствует схеме распространения вдоль поверхности границы зерен. Стрелкой на рисунке обозначена вершина трещины, распространяющейся вдоль границы зерен. Эта фотография является прямым доказательством того, что концентрация напряжений, обусловленная разностью деформаций превращения на поверхности границы, является причиной интеркристаллитного разрушения в исследованных образцах.

¹ Невозможно сделать вывод, происходит ли разрушение чисто упруго или локально происходит пластическая деформация и разрушение обусловлено концентрацией напряжений из-за скопления дислокаций. Тем не менее ясно, что концентрация напряжений, обусловленная упругой анизотропией, во всех случаях является причиной разрушения.

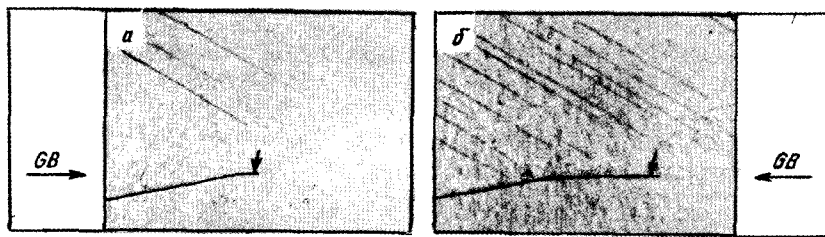


Рис. 2.73. Процесс интеркристаллитного разрушения несимметричных бикристаллов 4 [69]

Сопоставление с другими сплавами, обладающими эффектом памяти формы. По результатам исследования деформационного поведения сплавов Cu — Al — Ni на поликристаллических и бикристаллических образцах установлено, что интеркристаллитное разрушение происходит только в случае возникновения концентрации напряжений на границах зерен в упругой области или после превращения. У бикристаллов, в которых не возникает концентрации напряжений в процессе деформации, наблюдается такое же деформационное поведение, как и у монокристаллов. Их разрушение происходит как транскристаллитное. Следовательно, чтобы повысить пластичность сплавов с эффектом памяти формы, предотвратить при этом интеркристаллитное разрушение, необходимо предотвратить возникновение концентрации напряжений на границах зерен или обеспечить действие такого механизма деформации, при котором легко происходит релаксация напряжений на границах зерен.

Достоверность этого вывода можно подтвердить путем сопоставления

Таблица 2.7. Механизм разрушения и свойства сплавов с эффектом памяти формы

Сплав	Фактор упругой анизотропии	Ориентационная зависимость деформации превращения	Кристаллическая структура исходной фазы	σ_L , МПа	Разрушение
Cu — Al — Ni	13	Сильная	DO_3	~600	Интеркристаллитное
Cu — Zн — Al	15	Сильная	$B2$	~200	Транскристаллитное
Ti — Ni	2	Сильная	DO_3	Высокое	Интеркристаллитное
		Сильная	$B2$	~100	Транскристаллитное

свойств сплавов на основе Cu и сплавов Ti — Ni, а также механизмов их деформации (табл. 2.7).

Без учета упорядочения можно отметить, что и сплавы на основе Cu, и сплавы Ti — Ni имеют о.ц.к. решетку и характеризуются одинаковым термоупругим мартенситным превращением. Однако упругая анизотропия сплавов Ti — Ni чрезвычайно низка ($A = 2$) [71] по сравнению со сплавами на основе Cu. Кроме того, кристаллиты сплавов Cu — Al — Ni имеют размер порядка миллиметра, а зерна сплавов Ti — Ni на два порядка меньше — несколько десятков микрон. Таким образом, сплавы Ti — Ni имеют такие свойства, которые затрудняют возникновение концентрации напряжений на границах зерен в упругой области. Это можно считать одной из причин очень высокой пластичности сплавов Ti — Ni.

Сплавы Cu — Al — Ni и Cu — Zн — Al имеют размеры кристаллитов порядка миллиметра, фактор упругой анизотропии этих сплавов очень высок (13—15) — все это создает условия легкого возникновения концентрации напряжений на границах зерен. Несмотря на это, сплавы Cu — Zн — Al характеризуются сравнительно высокой пластичностью, в них часто наблюдается транскристаллитное разрушение. Причина такого поведения заключается в различии кристаллических структур сплавов Cu — Al — Ni и Cu — Zн — Al. Сплавы Cu — Al — Ni, как указано в таблице, имеют кристаллическую структуру DO_3 , в то время как сплавы Cu — Zн — Al — структуру $B2$. Элементарная ячейка структуры DO_3 имеет постоянные решетки в два раза больше, чем элементарная ячейка структуры $B2$. Поэтому величина вектора Бюргерса сверхструктурной дислокации, движущейся в кристаллах типа DO_3 в два раза больше соответствующей величины в кристаллах $B2$. В связи с этим движение дислокаций в кристаллах со структурой типа DO_3 затруднено. Например, в сплавах Cu — Al — Ni скольжение дислокаций происходит при напряжении растяжения 600 МПа, в то время как в сплавах Cu — Zн — Al — 200 МПа. Таким образом, можно считать, что в сплавах Cu — Zн — Al, в которых дислокации движутся легко, высокая пластичность обусловлена легкостью релаксации напряжений на границах зерен.

Ориентационная зависимость деформации превращения во всех сплавах с эффектом памяти формы очень сильная. Когерентность деформации на границах зерен не сохраняется. Для предотвращения интеркристаллитного разрушения необходимо, чтобы при низких напряжениях действовал такой механизм деформации, при котором происходит релаксация напряжений. В сплавах Ti — Ni после обработки, ведущей к образованию твердого раствора, напряжение течения, обусловленного скольжением дислокаций, низкое — ~100 МПа. Можно считать в связи с этим, что сплавы Ti — Ni в большей степени, чем сплавы на основе Cu удовлетворяют условию высокой пластичности.

Если учесть, что причиной интеркристаллитного разрушения сплавов на основе Cu является концентрация напряжений на границах зерен, то можно указать следующие два способа повышения пластичности сплавов при одновременном предотвращении интеркристаллитного разрушения:

во-первых, создание в сплавах текстуры, во-вторых, измельчение зерен. Способ улучшения пластичности путем создания текстуры должен быть чрезвычайно эффективен, так как симметричные бикристаллы имеют высокое удлинение и у них не происходит интеркристаллитного разрушения. Однако о попытках использовать этот способ до настоящего времени не сообщалось. Тем не менее следует указать, что создание текстуры в листовой кремнистой стали, используемой для сердечников трансформаторов, позволяет промышленным способом получать высокие магнитные свойства. Следовательно, создание текстуры не является принципиально невозможным, и этот способ является чрезвычайно перспективным. Второй способ улучшения пластичности уже опробован, появились сообщения об улучшении временного сопротивления и усталостной прочности. Способ измельчения структуры и улучшения свойств в результате этого рассматриваются ниже.

Способы измельчения структуры сплавов с эффектом памяти формы на основе Cu

В сплавах с β -фазой на основе Cu легко происходит рост зерен. В структуре литых сплавов кристаллиты можно различить невооруженным глазом. Зерна имеют большие размеры (порядка миллиметра). При последеформационной обработке, ведущей к образованию твердого раствора, зерна также растут и огрубляются.

В общем известны различные методы измельчения структуры, однако в принципе стремятся увеличить скорость образования зародышей и подавить скорость роста зерен. С этой целью эффективно применяются следующие способы: 1) использование легирующих добавок, 2) быстрое затвердевание, 3) порошковая металлургия.

При применении первого способа вводимые элементы должны иметь небольшую растворимость по отношению к основным элементам сплава или должны образовывать соединения с другими элементами в виде дисперсных частиц. Тогда они эффективно подавляют рост зерен. По второму способу сплав, находящийся в жидком состоянии, быстро охлаждается, например путем разбрызгивания на охлаждаемые водой вращающиеся валки. Сплав затвердевает мгновенно, зародыши кристаллов не растут, получается тонкая кристаллическая структура. При применении третьего способа предварительно получают мелкий порошок, который затем спекают при высокой температуре и высоком давлении. При этом дисперсный кристаллический порошок сохраняется в исходном состоянии. Этот способ так же эффективен, как и способ обеспечения высокой скорости образования зародышей.

Прежде всего следует рассмотреть примеры успешного применения первого способа измельчения структуры. В сплавы Cu — Zn — Al или Cu — Al — Ni вводятся по отдельности или комплексно V, Cr, Ce (мишметалл), Pb и Ni, имеющие небольшую растворимость в Cu. Мелкозернистая структура получается после выплавки, горячей обработки давле-

нием, термообработки [72]. В результате исследования механических свойств установлено, что при уменьшении размеров зерен от 160 до 60 мкм удлинение до разрушения увеличивается на 40 %, разрушающее напряжение — почти на 30 %, сопротивление усталости при одинаковой долговечности увеличивается в 10–100 раз. Если сопоставить материалы с добавкой церия и без таковой при одинаковых размерах зерен, то можно отметить, что механические свойства сплавов с добавкой Ce хуже, чем свойства сплавов без нее. Поэтому отмеченное выше улучшение механических свойств обусловлено не самой добавкой, а является следствием измельчения структуры.

Зерна сплавов Cu — Al — Ni успешно измельчают путем введения Ti [73]. При добавке титана обнаруживается двойной эффект. Во-первых, в структуре слитков подавляется образование столбчатых кристаллов, а зона мелких равноосных кристаллов интенсивно развивается. Это приводит к предотвращению образования трещин при литье и прокатке. Во-вторых, при добавке титана не происходит огрубления структуры при нагреве после деформации. Таким образом, введение титана не только приводит к единовременному измельчению структуры, но и обеспечивает предотвращение роста зерен при нагреве. В мелкозернистых образцах, изготовленных указанным способом, при испытаниях на сжатие возможна деформация на 20 % при $T > 300^\circ\text{C}$, возможна также деформация растяжением этих образцов при $T > 350^\circ\text{C}$, а при 650°C наблюдается удлинение около 300 %, т.е. сплав проявляет сверхпластические свойства. Сплавы без добавки титана невозможно подвергнуть пластической деформации в холодном состоянии, но при введении титана возможны холодная прокатка или холодное волочение со степенью деформации около 10 %.

Механические свойства, в частности эффект памяти формы, были исследованы после измельчения зерен сплавов Cu — Zn — Al путем введения ванадия [74]. Установлено, что если сплав [% (по массе)] Cu — 21,7 Zn — 6,0 Al — 0,55 V подвергнуть горячей прокатке при 600°C , а затем отжигу при 800°C в течение 30 мин, зерна имеют средний размер 250 мкм и даже при увеличении времени отжига размер зерен не увеличивается. Это значит, что введение V подавляет рост кристаллитов β -фазы. Легирование ванадием вызывает и еще один эффект, заключающийся в том, что становится возможной пластическая деформация в холодном состоянии. При комнатной T в мартенситном состоянии возможна прокатка без возникновения трещин со степенью обжатия 20 %, а в состоянии исходной фазы — 10 %. Если холоднокатаный сплав отжечь с целью рекристаллизации при 700°C 10–15 мин, то размеры зерен уменьшаются до 100 — 150 мкм. Таким образом, ясно, что V, как и Ti, подавляет рост зерен и повышает способность к пластической деформации. Обратимая деформация памяти формы в изготовленных таким образом мелкозернистых образцах равна 5 %, псевдоупругая деформация — 5,5 %, т.е. приблизительно на 1 % выше, чем у крупнозернистых образцов. Разрушение мелкозернистых образцов является транскристаллитным.

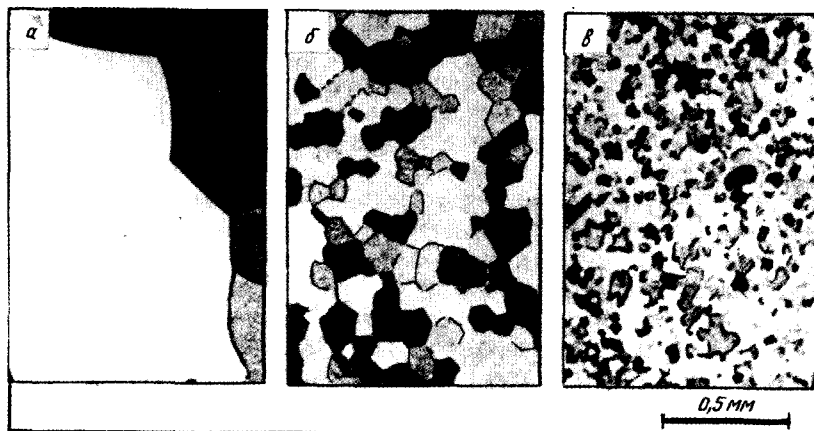


Рис. 2.74. Влияние добавки В [% (по массе)] на измельчение структуры сплавов Cu — Zn — Al [75]: а — без добавки; б — 0,01; в — 0,025

Сообщается [75], что добавка В также оказывает эффективное воздействие на измельчение структуры сплавов Cu — Zn — Al. В эталонных образцах без В (рис. 2.74) средний размер зерен после термообработки в однофазной β -области достигает 1,0 мм. После введения 0,01 % (по массе) В происходит измельчение зерен почти в 10 раз (рис. 2.74, б), при добавке 0,025 % (по массе) В размеры зерен становятся < 50 мкм (рис. 2.74, в). Кроме того, установлено, что в результате введения В усиливается эффект памяти формы.

Попытки измельчения структуры путем быстрого охлаждения из жидкого состояния осуществлялись [76] на сплавах Cu — Al — Ni, Cu — Sn, Cu — Zn — Al. В сплавах Cu — Al — Ni в результате измельчения размеры зерен достигают нескольких микрометров, однако улучшения пластичности не обнаруживается. На сплавах Cu — Sn также были получены образцы с размерами зерен порядка нескольких микрометров. В этих сплавах на массивных образцах, закаленных из области β -фазы (вблизи 15 % (ат.) Sn), обнаружено усиление эффекта памяти формы. Однако при этом в заметной степени происходит старение сплавов при комнатной температуре, и эффект памяти формы постепенно исчезает. В образцах в виде ленты, полученных путем быстрого затвердевания, отмечается тенденция к достижению стабильного состояния в результате старения при комнатной T . Подтверждено, что при этом достигаются стабильный эффект памяти формы и стабильная псевдоупругость, не реализуемые в массивных образцах. При изготовлении образцов сплава Cu — Zn — Al выделяются пары Zn, которые осаждаются на поверхность валков. Скорость охлаждения при этом уменьшается, поэтому кристаллиты имеют размер 10 — 20 мкм. В этом сплаве цинк испаряется при выплавке, поэтому трудно получить образцы со стабильными свойствами. Преимуществом способа охлаждения из жидкого состояния является возмож-

ность непосредственного изготовления изделий за короткое время, однако недостатком способа является ограничение формы полученных изделий только в виде ленты.

Попытки измельчения структуры с помощью метода порошковой металлургии осуществлялись с применением порошка, изготовленного методом распыления. При этом успешно получены [77] сплавы Cu — Zn — Al, имеющие размеры зерен ~ 30 мкм. На рис. 2.75 сравниваются усталостные свойства мелкозернистых образцов, изготовленных из порошков и изготовленных методом выплавки образцов с размерами зерен

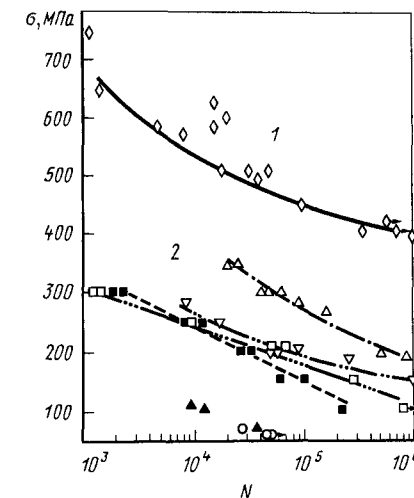


Рис. 2.75. Усталостная долговечность образцов с мелкозернистой ($d = 30$ мкм) (1) и грубозернистой ($d = 200$ —2000 мкм) (2)

~ 2000 мкм. По сравнению с пределом выносливости крупнозернистых образцов 240 МПа при 10^4 циклах нагружения или 100 МПа при 10^6 циклах нагружения у мелкозернистых образцов предел выносливости составляет соответственно 530 и 400 МПа, т.е. усталостные свойства мелкозернистых образцов значительно выше.

Как описано выше, улучшение свойств сплавов на основе Cu в результате измельчения структуры осуществляется довольно успешно несмотря на то, что эти исследования находятся на начальном этапе. Можно значительно улучшить обрабатываемость давлением сплавов на основе Cu. Проблема будущих исследований состоит в получении в этих сплавах эффекта памяти формы и псевдоупругости, соответствующих по своему уровню сплавам Ti — Ni.

Влияние старения на свойства сплавов с эффектом памяти формы на основе Cu

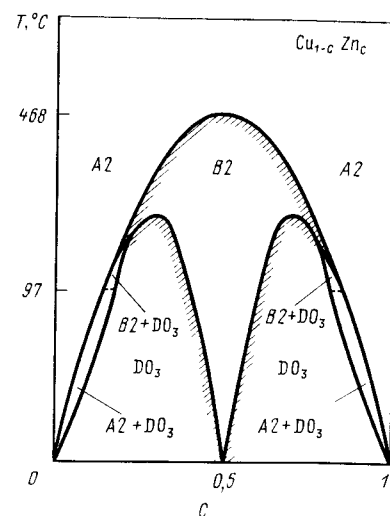
Изменение характеристик эффекта памяти формы в процессе работы происходит не только под влиянием циклической деформации, но и из-

за старения при температурах эксплуатации. Исследование влияния старения является одной из наиболее важных проблем как для определения предельной рабочей T , так и для обеспечения стабилизации свойств в процессе работы. Наоборот, используя влияние старения, обеспечивают возможность регулирования, например, T превращения.

Следует учитывать, что причины этого влияния, обусловленные T старения, различны, так же как и характеристики эффекта памяти формы изменяются по-разному. Более того, причины и проявление влияния старения различаются в зависимости от того, осуществляется ли старение в состоянии исходной или мартенситной фазы. Тем не менее во всех случаях старение — это явление, связанное с диффузией, поэтому, например, с точки зрения разработки сплавов важно исследование влияния легирующих элементов в сплаве $\text{Cu} - \text{Al} - \text{Ni}$, оказывающих воздействие на коэффициент диффузии Ni . Эта проблема рассматривается ниже.

Старение в состоянии исходной фазы. Влияние старения в сплавах Cu можно рассматривать в связи со следующими причинами. Во-первых, при изготовлении образцов из сплавов на основе Cu с неупорядоченной структурой высокотемпературной β -фазы их выдерживают в состоянии, когда не завершилось упорядочение непосредственно после быстрого охлаждения. Во-вторых, еще одной причиной является образование выделе-

Прежде всего необходимо рассмотреть первую причину [79]. Упорядочение в процессе быстрого охлаждения осуществляется в две стадии. Сначала при высоких температурах происходит превращение неупорядоченной β -фазы в упорядоченную структуру типа $B2$, затем при низких температурах структура типа $B2$ превращается в упорядоченную структуру типа DO_3 . На рис. 2.76 приведены результаты прогнозирования



расчетным методом, характеризующие соотношение между температурой и составом при превращениях порядок — беспорядок $\beta \rightarrow B2$ и $B2 \rightarrow DO_3$ в двухкомпонентных сплавах $\text{Cu}-\text{Zn}$ [78]. Последовательность превращений в трехкомпонентных сплавах по существу такая же. Превращение порядок — беспорядок $\beta \rightarrow B2$ происходит в области высоких температур около 773 К (550 °C), поэтому можно считать, что этот процесс поч-

Рис. 2.76. Результаты прогнозирования соотношения между T упорядочения $\beta \rightleftharpoons B2$ и $B2 \rightleftharpoons DO_3$ и составом сплавов $\text{Cu} - \text{Zn}$; c — атомная доля

ти полностью завершается. Указанная T превращения практически не зависит от состава и является почти постоянной. Температура превращения $B2 \rightarrow DO_3$ сильно зависит от состава и в некоторых случаях становится близкой к комнатной T . В связи с этим перераспределение атомов в результате быстрого охлаждения происходит в недостаточной степени. Может возникнуть состояние, когда упорядочение не завершается. Если подвергать старению такие быстро охлажденные образцы, то, как показано на рис. 2.77, при увеличении продолжительности старения температуры M_s и A_s , соответствующие M_s и A_s , повышаются [79]. M_s и A_s — это температуры, при которых скорости прямого и обратного превращений, определенные методом дифференциальной сканирующей калориметрии, становятся максимальными. В целом M_s и A_s приблизительно на 10 °C отличаются от M_s и A_s . Использование температур, определенных таким способом, дает возможность производить измерения с более хорошей воспроизводимостью по сравнению с воспроизводимостью M_s и A_s и поэтому в большей степени подходит для исследования тонких изменений. Через 20–30 мин M_s и A_s повышаются более чем на 20 °C, достигают некоторой постоянной величины, после чего не изменяются. Таким образом, наблюдаемое явление завершается в течение короткого времени. Если образцы, подвергшиеся такой обработке, закалять после мгновенного нагрева до $T > T$ превращения $B2 \rightarrow DO_3$, то M_s и A_s возвращаются к величинам, получаемым при закалке от первоначальной высокой температуры. В результате последующего низкотемпературного старения M_s вновь повышается при увеличении времени старения. На рис. 2.78 сравниваются изменения M_s при низкотемпературном старении образцов, закаленных после мгновенного нагрева при 140 °C (1), и образцов, закаленных из высокотемпературной однофазной области β -фазы (2). В обоих случаях значения M_s при кратковременном старении при

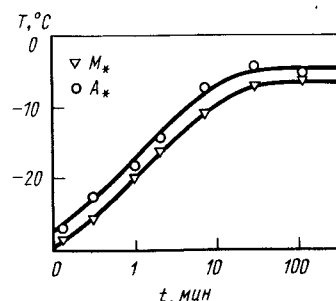


Рис. 2.77. Соотношение между температурой превращения и временем старения при низкой температуре (39 °C) образцов, закаленных после обработки для получения твердого раствора

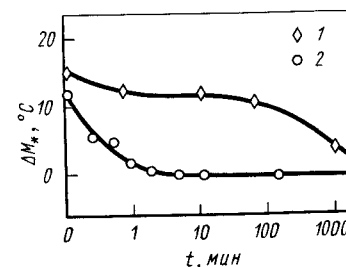


Рис. 2.78. Соотношение между изменением температуры превращения в результате старения при низкой температуре и продолжительностью старения образцов после мгновенного нагрева до 140 °C (1) и образцов, закаленных из области β -фазы (2)

низких температурах повышаются. Однако изменение M_* образцов (2) происходит на два порядка быстрее, чем образцов (1). В образцах (2) в результате быстрого охлаждения от высокой температуры происходит закалка большого количества избыточных вакансий, поэтому диффузионные явления развиваются быстрее, чем в образцах (1). Если учитывать это обстоятельство, то можно считать, что повышение точки M_* вследствие низкотемпературного старения после быстрого охлаждения обусловлено диффузией. Учитывая, что этот процесс является обратимым и происходит сколько угодно число раз в результате мгновенного нагрева до температуры выше температуры превращения $B2 \rightarrow DO_3$, сделан вывод, что влияние низкотемпературного старения обусловлено незавершенностью превращения $B2 \rightarrow DO_3$ при быстром охлаждении. В области остаточной фазы $B2$ продолжается превращение в упорядоченную фазу DO_3 . Нагрев при промежуточных температурах является мгновенным (< 1 мин), поэтому образования выделений или расширения области упорядоченной фазы не обнаруживается. Подобные явления не происходят обратимо, поэтому они не обуславливают влияния низкотемпературного старения, происходящего обратимо.

Как указано выше, T упорядочения $B2 \rightarrow DO_3$ сильно зависит от состава, поэтому влияние мгновенного нагрева в области промежуточных температур выражается в виде зависимости от состава. На рис. 2.79 показаны результаты расчета с помощью линейного приближения темпе-

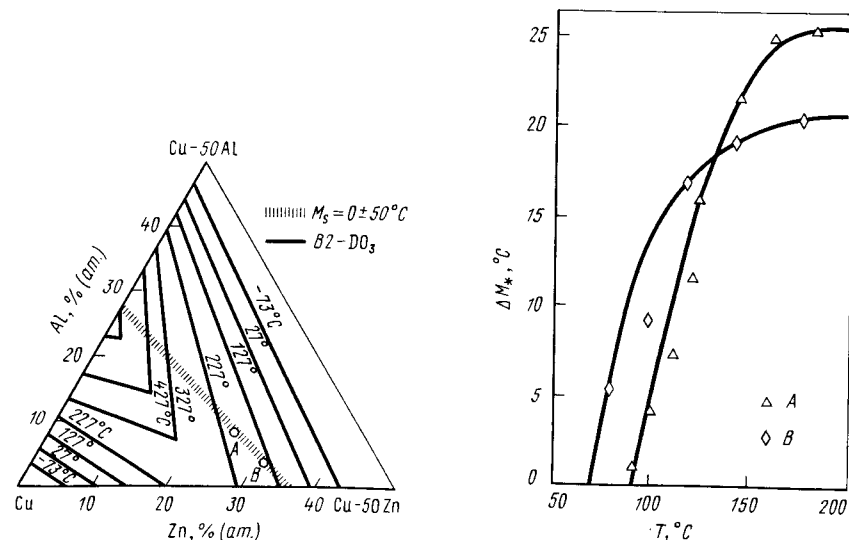


Рис. 2.79. Результаты прогнозирования соотношения между T превращения порядок — беспорядок $B2 \rightleftharpoons DO_3$ и составом сплавов Cu — Zn

Рис. 2.80. Зависимость степени понижения M_* от T нагрева для сплавов [% (по массе)] А (Cu — 25 Zn — 8,8 Al) и В (Cu — 31,6 Zn — 4,0 Al)

ратур упорядочения $B2 \rightarrow DO_3$ в трехкомпонентных сплавах Cu — Zn — Al. Абсолютные величины, как и данные рис. 2.76, являются недостаточно точными, однако с достаточной достоверностью количественно выражают изменение температур. На рисунке штриховкой показана область составов, для которой $M_s = 0 \pm 50$ °C. Даже для сплавов с одинаковой M_s температуры упорядочения $B2 \rightarrow DO_3$ изменяются в довольно широком интервале. Чем выше концентрация Al в заштрихованной области, тем выше становится T превращения. Если упорядочение происходит при высоких температурах, то при этом легко развиваются диффузионные процессы и, следовательно, легко происходит перераспределение атомов и переход в структуру DO_3 . С учетом этого ясны причины, обуславливающие тот факт, что сплавы Cu — Zn — Al с высокой концентрацией Al после быстрого охлаждения имеют структуру DO_3 , а сплавы с низкой концентрацией Al — структуру $B2$.

На рис. 2.80 показана зависимость степени понижения M_* от T нагрева в результате мгновенного нагрева в область промежуточных температур для сплавов А и В, отличающихся концентрацией алюминия. Высокая температура упорядочения $B2 \rightarrow DO_3$ в сплаве А с высокой концентрацией Al соответствует высокой температуре нагрева, при которой начинается понижение точки M_* . Причина, обуславливающая высокую температуру упорядочения $B2 \rightarrow DO_3$, заключается в том, что Al подавляет диффузию атомов, участвующих в превращении.

Далее мы рассмотрим выделение γ_2 -фазы, что, как указано выше, также оказывает влияние на изменение свойств сплавов на основе Cu [80] при старении. На рис. 2.81 показано, каким образом изменяется твердость по Виккерсу (а) и степень восстановления формы (б) в зависимости от времени старения сплава Cu — 15 Al — 3Ni [% (по массе)] при 200–400 °C. Из рисунка видно, что чем выше T старения, тем короче время, в течение которого начинается повышение твердости. В связи с этим можно полагать, что наблюдаемые явления обусловлены прохождением термически активируемого процесса. Увеличение твердости и уменьшение степени восстановления формы начинаются одновременно при разных температурах старения, поэтому можно сделать вывод, что

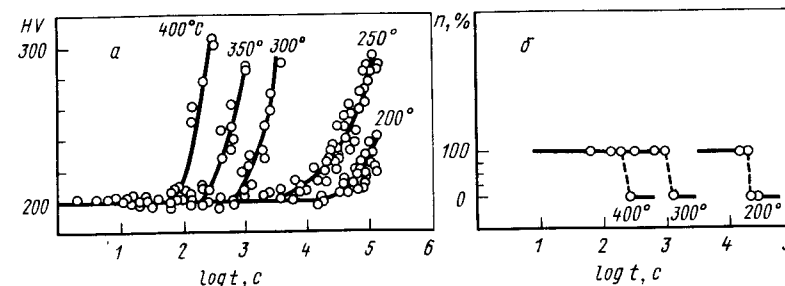


Рис. 2.81. Изменение твердости по Виккерсу (а) и степени восстановления формы (б) вследствие старения сплавов Cu — Al — Ni; цифры у кривых — T , °C

причины изменения этих двух свойств обусловлены одним и тем же явлением. Эвтектидный распад в сплавах $\text{Cu} - \text{Al} - \text{Ni}$ начинается при $\sim 560^\circ\text{C}$, поэтому в исследованном интервале температур стабильным является состояние, получающееся в результате распада β_1 -фазы на α -фазу и γ_2 -фазу в условиях термического равновесия. Выделение γ_2 -фазы является причиной повышения твердости, а уменьшение количества β_1 -фазы приводит к уменьшению степени восстановления формы. Энергия активации, соответствующая увеличению твердости и уменьшению степени восстановления формы, по данным расчета с помощью соотношения Аррениуса, равна приблизительно 80 и 60 кДж/моль (0,83 и 0,62 эВ/ат). Эти величины равны величинам, определяющим процесс диффузии, обусловленный избыточными вакансиями.

Старение в состоянии мартенситной фазы. Примером использования эффекта памяти формы может быть применение комбинированных датчиков температуры и приводов. Можно рассмотреть большое число таких примеров, как автоматические устройства открытия окон горячих лабораторий, муфты вентиляторов, предотвращающих перегрев двигателей, различные термостаты, устройства установки огнезащитных стенок, автоматические устройства открытия дверей сушильных ящиков, приборы пожарной сигнализации, автоматические устройства регулирования отверстий струи выходящих газов. Во всех этих случаях используется T обратного превращения и способность сплава восстанавливать форму при превращении из мартенситной в исходную фазу. Поэтому до достижения T , при которой действуют эти устройства, поддерживается состояние мартенситной фазы. При этом в мартенситной фазе происходит старение, в результате чего она стабилизируется, а T начала обратного превращения повышается. Следовательно, T срабатывания устройств изменяется в процессе работы, что с практической точки зрения очень важно. Ниже описываются исследования старения в состоянии мартенситной фазы.

Прежде всего можно указать на эксперименты, проведенные [81] на сплавах [% (по массе)] $\text{Cu} - 16,7 \text{ Zn} - 7,1 \text{ Al}$. Образцы этих сплавов после обработки для получения твердого раствора быстро охлаждались при 105°C (1), 74°C (2), 43°C (3) и 17°C (4). После старения в течение двух временных интервалов с помощью дифференциальной сканирующей калориметрии определялась температура обратного превращения. Разброс A_s и A_f у разных образцов велик, поэтому влияние старения исследовано путем измерения A_* при которой быстро развивается обратное превращение. У этих образцов M_s находится между температурами (1) и (2), M_f — между температурами (3) и (4). При температуре (1) существует состояние исходной фазы, при температуре (2) — частично мартенситное состояние, при температуре (3) — состояние с довольно большим количеством мартенситной фазы, при температуре (4) происходит старение в полностью мартенситном состоянии.

В результате исследования с помощью дифференциальной сканирующей калориметрии после обработки (1) при обратном превращении обнаруживается пик при 84°C , соответствующий точке A_* . При последую-

щих повторных измерениях никаких изменений не происходит, влияние старения не обнаруживается. Однако при повышении T после полного превращения в мартенситную фазу у образцов, обработанных по режиму (2), кривая дифференциальной сканирующей калориметрии становится широкой, обнаруживаются два низких пика при 82 и 124°C . При двукратном термоциклировании обнаруживается один пик при 85°C , который при последующем термоциклировании не изменяется. При этом площадь пика (величина, характеризующая степень превращения) составляет $\sim 2/3$ площади пика, соответствующего обработке (1). При термообработке (3) характер наблюдаемых изменений аналогичен характеру изменений при обработке (2), но площадь пика составляет только $1/8$ площади пика (1), т.е. степень обратного превращения значительно уменьшается. После обработки (4) обратное превращение в интервале температур до 200°C не обнаруживается, мартенситная фаза существует в стабильном состоянии.

Объяснение результатов описанных выше экспериментов возможно на основании следующих двух явлений. Прежде всего следует указать, что коэффициент диффузии элементов в β -латуни (с о.ц.к. структурой) в 10^4 раз больше, чем α -латуни (с г.ц.к. структурой). Следовательно, диффузия в исходной β_1 -фазе происходит быстро, легко достигается равновесное упорядоченное состояние. Мартенситная фаза, если не принимать во внимание упорядочение, имеет г.ц.к. структуру. Еще одна причина заключается в том, что после превращения возможно перераспределение атомов. Мартенситное превращение — это явление, происходящее путем кооперативного движения атомов, поэтому мартенситная фаза наследует упорядоченное расположение атомов исходной фазы. В связи с этим сохраняется возможность еще больше понизить свободную энергию системы путем изменения расположения атомов в состоянии мартенситной фазы¹. Для изменения расположения атомов нет необходимости в диффузии на большие расстояния. Такое изменение возможно путем обмена местами ближайших соседних или следующих за ними атомов.

Целесообразно рассмотреть результаты экспериментов на основании двух описанных выше явлений. После быстрого охлаждения до $T > M_s$ старение при этой температуре осуществляется в состоянии исходной фазы, поэтому диффузия происходит быстро. Столь же быстро достигается равновесное упорядоченное состояние, вместе с тем количество избыточных вакансий, образовавшихся при быстром охлаждении, уменьшается. Хотя затем и происходит превращение в мартенситную фазу, перераспределение атомов в мартенсите путем понижения плотности вакансий не происходит. Нагрев почти не оказывает влияния на T обратно-

¹ Это не означает, что перераспределение атомов подтверждается экспериментально, хотя и является в высшей степени возможным. Однако с учетом описанных ранее результатов экспериментов невозможно отрицать, что происходят изменения, сопровождающие диффузию в мартенситной фазе.

го превращения, наблюдается обычно обратное превращение. Можно считать, что эти условия наблюдаются при термообработке (1).

При быстром охлаждении до $T < M_s$ последующее старение при этой температуре происходит в состоянии мартенситной фазы, содержащей большое количество избыточных вакансий, поэтому даже в мартенситной фазе диффузия происходит сравнительно быстро. В результате перераспределения атомов свободная энергия мартенситной фазы понижается, происходит ее стабилизация. Это можно считать причиной того, что в результате термообработки (4) даже при нагреве до 200 °C не происходит обратного превращения.

При быстром охлаждении до температуры в интервале между M_s и M_f последующее старение при указанной T происходит в состоянии сосуществования исходной и мартенситной фаз, поэтому область мартенситной фазы стабилизируется вследствие старения. Температура обратного превращения повышается. В результате при исследовании методом дифференциальной сканирующей калориметрии обнаруживаются два пика. Первый пик наблюдается при такой же T , как и в образцах, в которых не обнаруживается влияния старения. Второй пик наблюдается при температуре на 40 °C выше первого. После полного обратного превращения диффузия в исходной β_1 -фазе происходит быстро, поэтому перераспределение атомов также происходит быстро и равновесное упорядоченное состояние исходной фазы достигается во всех образцах. После двукратного термоциклирования A^* , определенная методом дифференциальной сканирующей калориметрии, составляет 82 °C. Обратное превращение происходит именно при этой T . Это явление наблюдается при термообработках (2) и (3).

Как указано выше, старение в состоянии мартенситной фазы происходит даже при комнатной T . Стабилизируя мартенситную фазу, можно повысить T обратного превращения более чем на 100 °C. Это требует особого внимания при практическом применении сплавов.

Влияние третьего элемента. Как отмечено ранее, старение существенно изменяет характеристики эффекта памяти формы в сплавах на основе Cu, однако влияние старения зависит от содержания Ni в сплавах Cu — Al — Ni и от содержания Al в сплавах Cu — Zn — Al. Например, в сплавах Cu — Zn — Al с высоким содержанием Al температура упорядочения $B2 \rightarrow DO_3$ выше, чем в сплавах с низким содержанием Al, поэтому влияние низкотемпературного старения, сопровождающегося упорядочением $B2 \rightarrow DO_3$, различно (см. рис. 2.80).

Целесообразно рассмотреть влияние Ni в сплавах Cu — Al — Ni [42]. На рис. 2.82 показано изменение точки M_s при старении в течение 10 мин в интервале 300–600 К (27–327 °C) образцов с разным содержанием Ni после обработки на твердый раствор при 1193 К (920 °C) в течение 20 мин и закалки в воде. Изменение точки M_s описывается сложной закономерностью, зависящей от содержания Ni. При этом в результате старения происходит и изменение твердости (рис. 2.83), причиной которого является выделение γ_2 -фазы. Можно считать, что T начала повышения твердости соответствует T начала выделения γ_2 -фазы, одна-

ко следует указать, что при повышении содержания Ni эта T смещается в сторону более высоких значений. Это свидетельствует о том, что Ni подавляет диффузию Cu и Al. Действительно, в двухкомпонентных сплавах Cu — Al с высоким содержанием Al диффузия происходит быстро, даже при быстром охлаждении невозможно предотвратить выделение γ_2 -фазы. В этом заключается причина того, что описанное выше термоупругое мартенситное превращение обнаруживается только в трехкомпонентных сплавах, содержащих Ni.

В образцах с низким содержанием Ni температура начала повышения твердости и температура начала понижения M_s почти совпадают. Можно считать, что изменение M_s обусловлено выделением γ_2 -фазы. Изменение M_s можно рассматривать [42, 82] в связи с описанным ниже механизмом, предложенным Хорнбогеном. На поверхности раздела сохраняется когерентность γ_2 -фазы и исходной фазы, однако если плотность дисперсных когерентных выделений высока, то при превращении исходной фазы выделения окружены мартенситной фазой, сохраняющей когерентность, поэтому необходима большая энергия деформации или энергия

для образования новой поверхности раздела вокруг выделений вследствие потери когерентности. В любом случае это затрудняет превращение, в результате чего M_s понижается. Причина повышения M_s после прохождения минимума обусловлена тем, что при повышении T увеличивается количество выделений γ_2 -фазы и уменьшается содержание Al в исходной

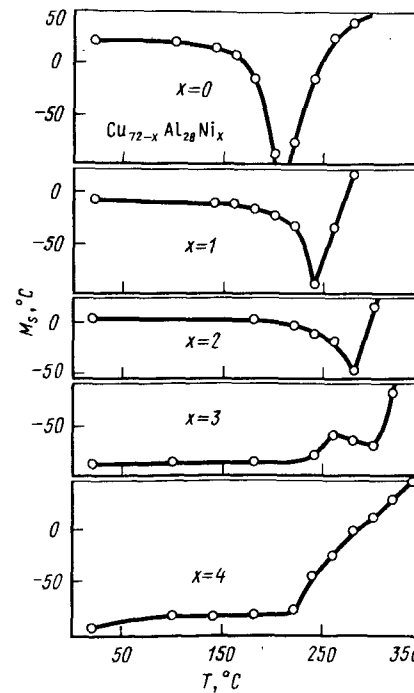


Рис. 2.82. Соотношение между M_s и T старения сплавов Cu — Al — Ni [42] (продолжительность старения 10 мин)

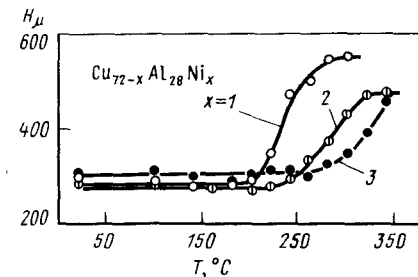


Рис. 2.83. Соотношение между микротвердостью и T старения сплавов Cu — Al — Ni [42] (продолжительность старения 10 мин)

фазе. Во всем температурном интервале, в котором понижается и повышается M_s , твердость монотонно увеличивается. С учетом этого можно считать, что сложная закономерность изменения M_s обусловлена только выделением γ_2 -фазы.

При повышении содержания Ni свыше 3 % первоначального падения M_s не происходит. Сначала M_s повышается, при этом повышение M_s происходит при более низкой температуре, чем T начала увеличения твердости. Поэтому в образцах с высоким содержанием Ni первоначальное изменение M_s обусловлено другим механизмом, не связанным с выделением γ_2 -фазы. Как указано ранее, в образцах с низким содержанием Ni скорость диффузии велика, поэтому уже на стадии быстрого охлаждения завершается упорядочение $B2 \rightarrow DO_3$. В образцах с высоким содержанием Ni он подавляет диффузию элементов, поэтому даже после быстрого охлаждения упорядочение не заканчивается. В этих условиях упорядочение развивается путем перераспределения атомов при низкотемпературном старении, при этом происходит увеличение M_s (см. рис. 2.77). Повышение M_s в результате действия указанного механизма компенсирует понижение M_s из-за процесса первоначального выделения, поэтому в образцах с высоким содержанием Ni понижение M_s не наблюдается.

Выше описано влияние старения в образцах, находящихся в различных состояниях и при различных условиях старения. Однако упорядочение $B2 \rightarrow DO_3$ и старение в состоянии мартенситной фазы происходят даже вблизи комнатной T , поэтому необходимо разработать какие-то способы поддержания стабильных свойств сплавов. Кроме того, выделение γ_2 -фазы при сравнительно высоких температурах является причиной значительного понижения степени восстановления формы, несмотря на изменение температуры превращения, поэтому необходимо с особым вниманием оценивать предельную рабочую T сплава.

Следует отметить, что старение не всегда оказывает вредное влияние на свойства сплавов. В некоторых случаях возможно успешное использование этого явления. Например, T превращения сплавов с эффектом памяти формы чувствительна к составу и скорости закалки, которую трудно регулировать. В связи с этим если после изготовления образцов можно осуществить точное регулирование T превращения путем старения сплава, то можно получить хорошие свойства сплава, соответствующие условиям его применения. Кроме того, в сплавах Ti — Ni, применяя старение, можно значительно повысить напряжение, при котором возникает остаточная деформация, обусловленная скольжением. Это позволяет эффективно улучшать такие свойства сплавов, как характеристики эффекта памяти формы и псевдоупругость [29, 83, 84].

Другие проблемы

Помимо описанных выше материаловедческих проблем сплавов, существует большое количество проблем, которые должны быть рассмотрены при применении сплавов с эффектом памяти формы. Ниже рассмотрены некоторые из этих общих проблем. Прежде всего, это проб-

лема экономичности сплавов. Ранее было указано, что стоимость сплавов Ti — Ni можно понизить, если Ti или Ni заменить такими элементами, как Cu или Fe. Однако нельзя ожидать от этой замены слишком многого: самое большое несколько процентов основных компонентов. Микродобавки третьих элементов позволяют значительно изменить точку M_s , поэтому они являются эффективным средством регулирования T превращения. Как бы то ни было, с точки зрения экономичности целесообразно применение сплавов на основе Cu, что и является причиной интенсивных попыток решить проблему интеркристаллитного разрушения этих сплавов.

Важной проблемой с точки зрения практического применения сплавов для деталей, имеющих различную форму, является обрабатываемость их давлением. Сплавы на основе Cu являются почти такими же хрупкими, как интерметаллические соединения. Обработка этих сплавов давлением при комнатных температурах чрезвычайно трудна. Сплавы Ti — Ni, несмотря на то что они являются интерметаллическим соединением, имеют хорошую обрабатываемость давлением: возможна холодная деформация этих сплавов путем волочения или прокатки. Технология обработки этих сплавов относится к производственным секретам фирм-изготовителей, поэтому по этой проблеме каких-либо данных практически не опубликовано. Тем не менее имеются сообщения, свидетельствующие о сложном влиянии обработки давлением на свойства сплавов. Так, например, материалы, полученные холодной ковкой, при нагреве удлиняются, а материалы, полученные холодным волочением, сжимаются. По-видимому, это обусловлено мартенситным превращением, однако вследствие такого поведения после термообработки возникают размерные погрешности, поэтому этой проблеме необходимо уделять особое внимание при обработке точных деталей. Сплавы с эффектом памяти формы характеризуются чрезвычайно специфичным деформационным поведением, поэтому проблема их пластической деформации имеет большое практическое и научное значение.

Сплавы Ti — Ni имеют высокую коррозионную стойкость и стойкость к коррозионному растрескиванию под напряжением. Механические свойства этих сплавов (прочность, пластичность) также очень высоки. Поэтому хотя их экономичность хуже, чем у других сплавов, но практически сплавы Ti — Ni незаменимы. По-видимому, и в будущем эти сплавы будут широко применяться.

Следующей важной проблемой сплавов с эффектом памяти формы является описанное в предыдущем разделе изменение свойств материалов в результате старения при температурах ниже их рабочих температур. Вследствие этого в сплавах на основе Cu в процессе эксплуатации происходит изменение T превращения. Однако при использовании сплавов Ti — Ni в отличие от сплавов на основе Cu нет необходимости осуществлять быстрое охлаждение после обработки, ведущей к образованию твердого раствора. Если предварительно осуществить старение этих сплавов при достаточно высокой T по сравнению с рабочей температурой, то, учитывая, что в результате старения значительно повышается

напряжение скольжения, этим самым можно устранить влияние старения в процессе эксплуатации. В связи с этим возможность применения сплавов с эффектом памяти формы при высоких температурах ограничена сплавами Ti — Ni.

Существуют многочисленные материаловедческие проблемы, препятствующие широкому применению сплавов на основе Cu, но не присущие сплавам Ti — Ni. Однако, несмотря на то что исследования и разработка сплавов на основе Cu находятся на начальной стадии, получено большое количество интересных данных. Можно ожидать, что постепенное решение отмеченных материаловедческих проблем приведет к широкому применению сплавов Cu в разных отраслях промышленности.

Глава 3 ПРИМЕНЕНИЕ СПЛАВОВ С ЭФФЕКТОМ ПАМЯТИ ФОРМЫ

3.1. ТЕХНОЛОГИЯ СПЛАВОВ С ЭФФЕКТОМ ПАМЯТИ ФОРМЫ

Практические свойства сплавов с эффектом памяти формы

Известно более десяти только основных сплавов, обладающих эффектом памяти формы (см. табл. 1.1), а если учитывать составы сплавов с легирующими элементами, то число сплавов с эффектом памяти

Т а б л и ц а 3.1. Сравнение свойств сплавов Ti — Ni и Cu — Zn — Al

Свойства	Сплавы	
	Ti — Ni	Cu — Zn — Al
Величина возврата деформации (максимальная), %	8	4
Напряжение восстановления формы (максимальное), МПа	400	200
Циклическая долговечность:		
при $\epsilon = 0,02$	10^5	10^2
при $\epsilon = 0,005$	10^7	10^5
Коррозионная стойкость	Хорошая	Существуют проблемы, особенно в отношении коррозионной стойкости под напряжением
Обработываемость давлением	Плохая	Довольно плохая
Обработка с целью получения эффекта памяти формы	Сравнительно простая	Довольно трудная

формы составит > 100 . Однако из этого общего числа только сплавы Ti — Ni и Cu — Zn — Al и эти же сплавы с добавками легирующих элементов пригодны для практического использования. Другие сплавы непригодны [1] для промышленного производства из-за того, что в их состав входят дорогостоящие специальные компоненты, или из-за невозможности изготовления монокристаллов из этих сплавов.

Поскольку состав практически применяемых сплавов различен, можно предположить, что и свойства сплавов довольно сильно различаются, так же как и способы и процессы их производства. В табл. 3.1 сравниваются свойства сплавов двух указанных групп.

В общем можно отметить, что сплавы Ti — Ni имеют лучшие свойства, а сплавы Cu — Zn — Al — экономические преимущества. Поэтому в таких областях техники, где требуется высокая надежность при большом числе циклов работы, например для исполнительных механизмов и переключателей, применяют [2] сплавы Ti — Ni. И наоборот, в таких областях, где указанные свойства не требуются, а число циклов ограничено, например одним циклом, как у температурных предохранителей или у устройств безопасности, действующих только в аварийных ситуациях (при пожаре), можно применять сплавы Cu — Zn — Al, учитывая их более низкую стоимость. Конкретный выбор сплавов определяется с учетом различных обстоятельств — назначения, рабочей среды, возможности изготовления, стоимости.

Однонаправленные и двунаправленные элементы

Явление, называемое эффектом памяти формы — это необратимое однонаправленное явление, хотя в определенных условиях оно проявляется как обратимое, двунаправленное явление. Таким образом, сплав, запомнивший определенную форму, деформируется при низкой температуре, затем, когда он нагревается до температуры выше температуры превращения, сплав восстанавливает исходную форму. Если теперь сплав вновь охладить до низкой температуры, то он не принимает формы, соответствующей форме сплава, деформированного при низкой температуре. Чтобы получить двунаправленность действия, т.е. обратимость изменения формы при повышении и понижении температуры сплава, запомнившего форму при низкой температуре, необходимы специальные меры.

Для обеспечения характеристик двунаправленного действия применяется специальная обработка сплавов с использованием свойств самого сплава или, используя однонаправленный сплав, обеспечивают двунаправленность действия устройств путем сочетания разных деталей, таких как пружина и груз.

Двунаправленный эффект памяти формы подробно описан в гл. 2. В данном случае необходимо только отметить, что это такое явление, при котором образцы неоднократно приобретают заданную форму при высокой (выше некоторой определенной температуры) и низкой температурах. Двунаправленный эффект памяти формы с первого взгляда легко

обеспечить, однако из-за необходимости использовать такие процессы обработки, как пластическая деформация с высокой степенью обжатия и нагрев в стесненном состоянии, трудно точно выдерживать форму как при высокой, так и при низкой температурах. Большой проблемой с практической точки зрения является определение конечной величины смещения. Кроме того, трудности вызывает также регулирование температурного гистерезиса и возбуждаемого усилия. Тем не менее ясно, что двунаправленный эффект памяти формы обеспечивает уменьшение размеров элементов и простоту конструкции, поэтому исследования и разработка двунаправленного эффекта памяти формы, первоначально проведенные на медных сплавах, с 1980 г. успешно развиваются и на сплавах Ti — Ni.

Смещающие двунаправленные элементы. Среди способов получения двунаправленного действия путем комбинации различных деталей с односторонним эффектом памяти формы следует отметить способ смещения, основанный на применении дифференциальных элементов двух типов с использованием более двух деталей с эффектом памяти формы. В любом случае используются свойства сплавов в состоянии восстановления высокотемпературной формы. При этом исходная высокотемпературная фаза характеризуется высокой прочностью (высокой твердостью и высоким напряжением течения), а низкотемпературная мартенситная фаза — низкой прочностью (низкой твердостью, низким напряжением течения).

При применении метода смещения осуществляют деформацию сплава с помощью соответствующей внешней силы (силы смещения) при низкой температуре. На рис. 3.1 показана упрощенная схема установки, в

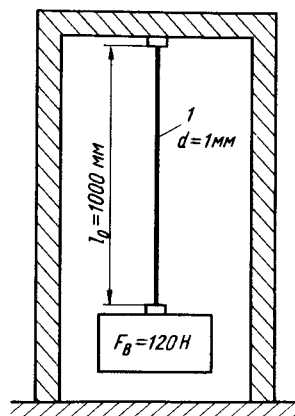


Рис. 3.1. Двунаправленный элемент с эффектом памяти формы, действующий по методу смещения

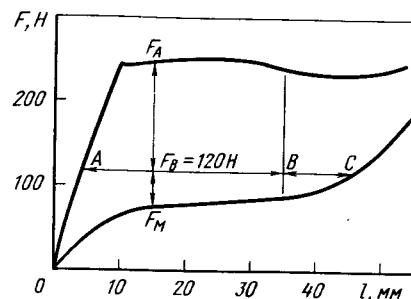


Рис. 3.2. Принцип действия двунаправленного элемента с эффектом памяти формы по методу смещения

которой груз подвешен на проволоке $d = 1$ мм из сплава Ti — Ni с эффектом памяти формы (1). В этом случае груз, подвешенный на проволоке, действует как сила смещения. Масса груза создает силу деформации при низкой температуре F_M и промежуточную составляющую F_B силы F_A , восстанавливающей форму при высокой температуре (рис. 3.2). Следовательно, если масса груза больше, чем сила, вызывающая течение сплава при низкой температуре, то в свободном состоянии проволока удлинится до увеличения сопротивления течению сплава в результате действия некоторого процесса деформационного упрочнения вплоть до возникновения равновесия между массой груза и силой, вызывающей течение сплава, из которого изготовлена проволока. Если при этом происходит деформация до высоких значений, то степень восстановления формы уменьшается, что оказывает неблагоприятное влияние на рабочие характеристики сплава, поэтому устанавливают ограничитель таким образом, чтобы величина деформации не превышала заданной и не становилась слишком высокой при низкой температуре. На схеме (см. рис. 3.2) груз достигает нижнего положения при постоянной величине деформации (B), далее проволока уже не удлиняется.

Если образец находится в указанном состоянии, то при повышении температуры происходит восстановление формы. Сила восстановления формы F_A становится больше, чем сила тяжести груза F_B . При этом сохраняется доля упругой деформации сплава (см. рис. 3.2, точка A), происходит сокращение проволоки, груз поднимается. В результате повышения и понижения температуры груз перемещается между положениями A и B, рабочий ход достигает ~ 30 мм. Сила, восстанавливающая форму сплава при высокой температуре, поднимает груз, она является избыточной по отношению к массе груза, поэтому если определить соответствующим образом разность между этими двумя силами, то можно выполнить работу по отношению к внешней среде.

Преимуществом описываемого метода является то, что путем уста-

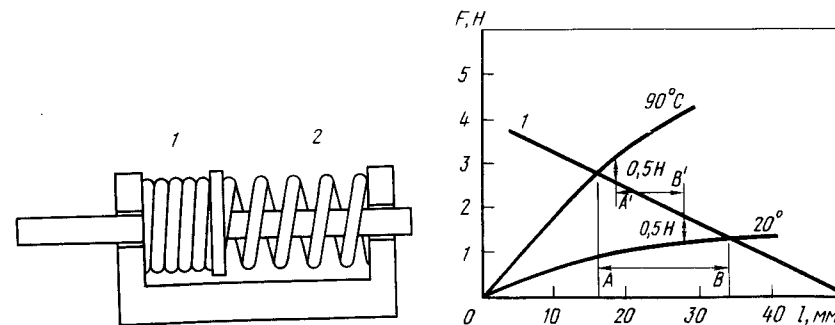


Рис. 3.3. Двунаправленный элемент с эффектом памяти формы, действующий по методу смещения

Рис. 3.4. Принцип действия двунаправленного элемента с эффектом памяти формы с использованием пружины

новления величины силы смещения F_B произвольно задают возбуждаемое усилие ($F_A - F_B$) при высокой T или ($F_B - F_M$) при низкой T . Следует отметить, что в сплавах с эффектом памяти формы очень большая сила только в результате повышения температуры не возникает. Однако при применении метода смещения при понижении T , но не при ее повышении легко получить большую возбуждаемую силу.

Метод смещения с применением груза для создания силы смещения (см. рис. 3.1) ограничен установленным положением элемента. Он чувствителен к воздействию вибраций, поэтому на практике для создания силы смещения часто применяется пружина. На рис. 3.3 показан элемент, состоящий из спирали, изготовленной из сплава с эффектом памяти формы (1) и прошедшей соответствующую обработку, и винтовой пружины сжатия (2), изготовленной из обычного пружинного материала, причем спираль и пружина оказывают давление друг на друга. Спираль под действием силы смещения (усилия пружины) сдвигается при низкой T влево, но при повышении температуры в результате восстановления формы происходит сжатие пружины и смещение вправо. При понижении температуры двунаправленный элемент вновь смещается в левую сторону.

Метод создания силы смещения с помощью пружины конструктивно прост, имеет преимущества с экономической точки зрения и поэтому широко применяется на практике. Однако он имеет недостаток, заключающийся в том, что рабочий ход элемента невелик. Это обусловлено тем, что в процессе восстановления формы спирали из сплава с памятью формы постепенно уменьшается сила, восстанавливающая форму, а соответствующая сила смещения в результате сдвигания пружины увеличивается. В связи с этим сила, получающаяся без внешних воздействий на элемент, т.е. разность двух указанных сил, резко уменьшается в процессе восстановления формы элемента.

На рис. 3.4 схематично показано соотношение между нагрузкой и смещением (прогибом). Направления действия спирали из сплава с эффектом памяти формы и пружины смещения (1) взаимно противоположны, поэтому если в одну сторону указано удлинение, то в другую — сжатие. В связи с этим наклон линий, характеризующих соотношение между нагрузкой и смещением для пружины (соответствующий постоянной пружины) и спирали из сплава с памятью формы (отличающийся довольно сильной кривизной), взаимно противоположен.

Точка нулевой нагрузки пружины смещения определяется соотношением положений пружины и спирали из сплава с памятью формы. В случае, соответствующем рис. 3.4, указанная спираль и пружина смещения установлены с суммарным сжатием 50 мм. Точка нулевой нагрузки пружины смещения удалена на 50 мм от исходной точки, т.е. от точки нулевой нагрузки спирали из сплава с эффектом памяти формы. При комнатной T ($< A_f$) прогиб спирали, исходя из равновесия двух указанных выше сил, составляет 34 мм, а прогиб пружины смещения становится равным 16 мм (см. рис. 3.4, точка А). При 90°C ($> A_f$) прогибы равны соответственно 16 и 34 мм, а рабочий ход 18 мм.

Если необходимо выполнить работу против внешних сил, например,

если внешнее усилие на один и тот же элемент при высокой и низкой температурах составляет 0,5 Н, то, как следует из рис. 3.4, прогиб спирали при высокой T составляет 19 мм (точка А'), а при низкой T — 29 мм (точка В'), рабочий ход уменьшается до 10 мм. При большом внешнем усилии, составляющем, например, 2,0 Н, рабочий ход уменьшается почти до нуля.

Рабочий ход является важной характеристикой элемента, поэтому целесообразно рассмотреть разные способы увеличения рабочего хода с использованием пружины. В числе первых следует указать метод моментов. Момент определяется произведением силы на радиус-вектор, поэтому если элемент сконструировать так, чтобы сила и радиус-вектор изменялись взаимно противоположно по отношению к рабочему ходу, то момент векторного произведения почти не оказывает влияния на рабочий ход или даже возникает обратная зависимость.

На рис. 3.5 показана схема кривошипа (1), один конец которого закреплен и имеет возможность только поворачиваться в опоре. Другой конец находится под действием элемента памяти формы (в данном случае проволоки из сплава Ti — Ni) (2) и пружины смещения (3), причем проволока и пружина создают моменты, действующие в противоположные стороны. При повышении температуры проволока из сплава Ti — Ni сокращается, кривошип поворачивается, в результате чего пружина растягивается на величину, соответствующую сокращению проволоки. Однако ось вращения пружины смещения, происходящего вследствие поворота кривошипа, расположена близко к закрепленному концу кривошипа, поэтому при повороте величина l уменьшается. В связи с этим хотя сила противодействия пружины смещения и увеличивается, но момент даже уменьшается. Разность моментов в интервале, когда сила восстановления формы в результате сокращения проволоки понижается, становится небольшой. Такое же соотношение сил существует и при удлинении проволоки из сплава Ti — Ni, при этом получается большой угол поворота кривошипа (большой рабочий ход).

Дифференциальный двунаправленный элемент. Принцип действия дифференциального двунаправленного элемента основан на использовании разности усилия деформации и силы восстановления формы сплава при высокой и низкой температурах. При применении метода смещения деформация сплава при низкой температуре осуществляется с помощью

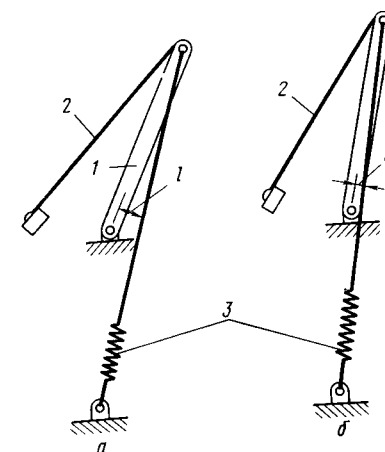


Рис. 3.5. Двунаправленный элемент с использованием моментов

силы смещения, а в данном случае — с помощью силы восстановления формы при высокой температуре. Различие между этими двумя способами заключается только в способе возбуждения силы. Конструкция элемента отличается тем, что пружину смещения (как, например, на рис. 3.3) заменяют еще одной спиралью из сплава с эффектом памяти формы, две спирали действуют в противоположных направлениях. Если нагревать однонаправленную спираль из такого сплава, то в результате восстановления формы происходит удлинение. На противоположной стороне нагреваемая спираль сжимается, в результате чего возникает сила. Если нагревать спираль на противоположной стороне, то совершенно аналогично элемент смещается в обратном направлении. Наиболее существенными преимуществами дифференциального двунаправленного элемента являются большая возбуждаемая сила и высокая эффективность преобразования энергии. Например, при применении сплава с характеристиками, показанными на рис. 3.2, с помощью метода смещений генерируются только силы $(F_A - F_B)$ или $(F_B - F_M)$. В отличие от этого при применении дифференциального элемента можно использовать полностью силу $(F_A - F_M)$.

Для сплавов с эффектом памяти формы рабочая $T = (20 \div 100)^\circ\text{C}$. Успешно разрабатываются способы использования низкокачественной энергии (например, энергии горячих источников или энергии горячей отходящей воды) в тепловых двигателях, преобразующих указанную энергию в механическую. Почти во всех тепловых двигателях используются дифференциальные элементы, обеспечивающие высокую эффективность преобразования энергии.

На рис. 3.3 показан элемент, в конструкции которого используется сжимаемая спираль. Однако в реальных элементах широко применяются растягиваемые спирали с крюком. Это обусловлено тем, что спирали из сплава с эффектом памяти формы часто действуют от нагрева прямым пропусканием тока, поэтому растягиваемые спирали имеют преимущества, так как позволяют сравнительно просто решить проблемы торца и продольного изгиба.

Элементы памяти формы и биметаллические элементы. Элементами, действующими в двух направлениях при изменении температуры, являются биметаллы. Они давно применяются и на практике, поэтому, чтобы понять преимущества применения элементов памяти формы, необходимо установить различие между ними и биметаллами.

Первое различие заключается в степени изменения формы и размеров. Отклонение D биметаллического элемента толщиной t и длиной L определяется как

$$D/L^2 = K (\Delta T/t), \quad (3.1)$$

где K — постоянная кривизны. Для промышленных биметаллических элементов $K = (10-20) \times 10^6, ^\circ\text{C}^{-1}$, поэтому отклонение биметаллического элемента толщиной 1 мм, длиной 50 мм при изменении температуры от 20 до 100 $^\circ\text{C}$ составляет 2–4 мм (рис. 3.6). В отличие от этого у

пластины из сплава с эффектом памяти формы таких же размеров легко получить прогиб 20 мм, амплитуда колебаний в вертикальном направлении D может составлять > 50 мм.

Однако в отличие от биметаллического элемента, у которого отклонение изменяется прямопропорционально температуре, у сплава с эффектом памяти формы прогиб изменяется резко при характеристической температуре. Кроме того, у сплава с эффектом памяти формы имеется температурный гистерезис, характеризуемый разностью прогибов при нагреве и при охлаждении, на что следует обращать особое внимание при практическом применении.

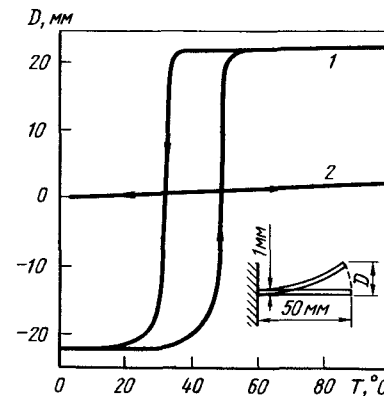


Рис. 3.6. Сравнение характеристик биметаллических элементов и элементов с эффектом памяти формы: 1 — сплав с эффектом памяти формы; 2 — биметалл

Второе различие заключается в типе деформации или в степени свободы элемента. Биметаллические элементы — это комбинированные металлические материалы, состоящие из двух или более различных металлов, поэтому их действие ограничено направлением, перпендикулярным плоскости их соединения. В отличие от этого сплав с эффектом памяти формы — это однородные материалы. Они являются ориентационно независимыми, поэтому могут действовать в любом направлении. Следовательно, можно изготовить элементы пространственного действия путем комбинированного использования спиралей с увеличенным рабочим ходом в сочетании со сложной схемой нагружения, включающей деформацию скручивания и изгиба.

Проектирование спиралей из сплава с эффектом памяти формы

Сплавы с эффектом памяти формы характеризуются большой деформацией, отличаясь от биметаллов, как указано в предыдущем разделе, на порядок величины деформации. Однако этого недостаточно для использования их в качестве исполнительных элементов. В связи с этим для увеличения рабочего хода промышленные элементы часто изготавливаются с использованием спиралей из сплавов с эффектом памяти формы.

Например, если возврат деформации составляет 1 %, то рабочий ход прямолинейного элемента длиной 30 мм составляет только 0,3 мм, а рабочий ход элемента такой же длины в виде спирали (ϕ проволоки 1 мм,

ϕ спирали 8 мм, число витков 30) составляет 50 мм. Если для изготовления элемента использовать тонкую проволоку (ϕ проволоки 0,5 мм, ϕ спирали 8 мм, число витков 60), то рабочий ход становится более 200 мм. При изготовлении спиральных элементов из сплавов с эффектом памяти формы можно получить такой же рабочий ход, как и у электромагнитных соленоидов, гидравлических и пневматических цилиндров.

Кривые напряжение — деформация сплавов с эффектом памяти формы являются нелинейными, модуль сдвига и постоянная упругости не являются константами, поэтому общая методика проектирования спиральных пружин в этом случае неприменима. Кроме того, кривая напряжение — деформация изменяется в зависимости от термической или деформационной предыстории, нет достаточно полных данных относительно свойств при кручении, поэтому точное проектирование спиральных пружин с заданными свойствами затруднено.

Однако кривую напряжение — деформация, полученную на спиральных образцах, в сравнении с диаграммой растяжения сплавов с эффектом памяти формы можно считать почти прямолинейной (см. рис. 3.4). Следовательно, если определить некоторую погрешность, то расчет спирали из такого сплава можно осуществить с помощью известных методов расчета спиральных пружин.

В данном разделе рассматриваются методы расчета спиральных пружин, причем сначала рассматривается метод расчета с применением кажущейся постоянной пружины, затем описывается графический метод определения кривой нагрузка — прогиб спиралей из сплава с эффектом памяти формы с последовательным отсчетом величин на отдельных стадиях кривой напряжение — деформация, не зависящей от постоянных пружин.

Методика расчета спиральных пружин. При расчетах пружин применяются следующие обозначения: P — осевая нагрузка, δ — прогиб, D — диаметр пружины, d — диаметр проволоки, $C = D/d$ — показатель упругости пружины, R — радиус пружины, α — угол намотки, n — эффективное число витков, L — длина пружины, τ — напряжение сдвига, G — модуль сдвига.

Чтобы проиллюстрировать действие пружины, на рис. 3.7 показана схема нагружения пружины сжатия с углом α осевой нагрузкой P ; на рис. 3.8 показана развертка этой пружины. AB — длина эффективной части спирали, равная $\pi n D$, отрезки AA' и BB' — плечи длиной R , необ-

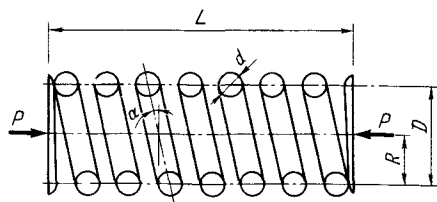
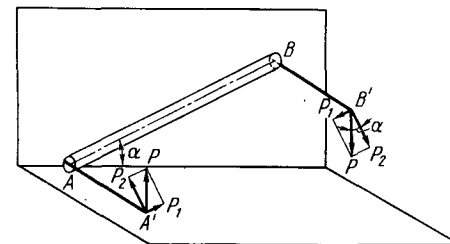


Рис. 3.7. Спиральная пружина сжатия

Рис. 3.8. Диаграмма развертки спиральной пружины



ходимые для расчета моментов. Если разложить P на составляющие $P_1 = P \sin \alpha$ в плоскости $AA'BB'$ и $P_2 = P \cos \alpha$ в направлении, перпендикулярном плоскости, то с помощью P_1 и P_2 можно определить силы, действующие на спирали: момент скручивания $PR \cos \alpha$, момент изгиба $PR \sin \alpha$, усилие сдвига $P \cos \alpha$, усилие сжатия $P \sin \alpha$.

Реальный угол намотки спирали из сплава с эффектом памяти формы составляет $> 10^\circ$, поэтому нельзя игнорировать момент изгиба и усилие сжатия. Однако приближенно можно считать угол α малым и рассматривать только момент скручивания $PR \cos \alpha = PR$.

На рис. 3.9 показано сечение проволоки. Если принять, что в сечении действует только постоянный момент скручивания, то можно считать, что напряжение сдвига изменяется прямолинейно в зависимости от радиуса. Максимальное напряжение сдвига на поверхности проволоки τ , тогда напряжение сдвига в зоне на расстоянии ρ от центра составляет $2\rho/d$. Если считать, что полный момент, получаемый путем интегрирования по ρ момента, действующего в кольце $d\rho$, равен PR , то напряжение τ можно определить по уравнению:

$$\tau = 16 PR / \pi d^3. \quad (32)$$

Прогиб рассчитывается следующим образом. Отрезок ab , параллельный продольной оси проволоки (см. рис. 3.9), под действием крутящего момента поворачивается только на угол γ и становится отрезком ac . Производная угла скручивания $d\varphi$ равна $2\gamma dx/d$, а $\gamma = \tau/G = 16 PR / \pi d^3 G$, поэтому угол скручивания φ проволоки длиной $\pi n D$ определяется как

$$\varphi = \int_0^{\pi n D} \frac{2\gamma}{d} dx = \int_0^{\pi n D} \frac{16 PD}{\pi d^4 G} dx = \frac{16 PD^2 n}{G d^4}$$

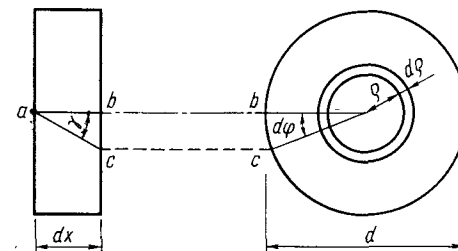


Рис. 3.9. Распределение напряжений в сечении спиральной пружины и схема кручения

Так как длина плеча, определяющего момент, равна R , то прогиб δ , обусловленный действием нагрузки P , определяется уравнением

$$\delta = R\varphi = 64 PR^3 n / Gd^4 = 8 PD^3 n / Gd^4. \quad (3.3)$$

Тогда постоянная пружины

$$k = P / \delta = Gd^4 / 8nD^3. \quad (3.4)$$

Приведенное выше уравнение является обобщенным уравнением, связывающим прогиб пружины и постоянную пружины. Существуют разные варианты этого уравнения, и те, которые включают деформацию, с достаточной достоверностью позволяют рассчитать параметры пружин с большим углом намотки, однако расчеты по уравнениям, связанным с напряжением [(3.2)], довольно значительно расходятся с действительными величинами. Это обусловлено тем, что в расчетах игнорировалось влияние кривизны спирали и непосредственного усилия сдвига. Если учесть влияние этих параметров, то можно рассчитать коэффициент корректировки напряжений, позволяющий определить точную величину напряжений. Напряжение сдвига τ , рассчитанное по (3.2), корректируют до истинной величины, вводя указанный коэффициент корректировки напряжений κ , который определяется по следующим известным уравнениям:

уравнение Ваяля

$$\kappa = \frac{4C - 1}{4C - 4} + \frac{0,615}{C};$$

уравнение Рёвера

$$\kappa = \frac{C}{C - 1} + \frac{1}{4C};$$

уравнение Вуда

$$\kappa = \frac{C}{C - 1} + \frac{1}{2C};$$

уравнение Гёнера

$$\kappa = 1 + \frac{5}{4C} + \frac{7}{8C^2} + \frac{1}{C^3}$$

(3.5)

Данные, характеризующие коэффициенты корректировки напряжений в соответствии с каждым уравнением, приведены на рис. 3.10. По японскому промышленному стандарту JIS B 2704 для расчета указанных коэффициентов рекомендуется применение уравнения Ваяля.

Метод расчета с помощью кажущейся постоянной пружины. При применении этого метода считают постоянным кажущийся модуль сдвига спирали из сплава с эффектом памяти формы и получают приближенное решение, поэтому указанный метод можно применять в том случае, когда деформация не слишком велика.

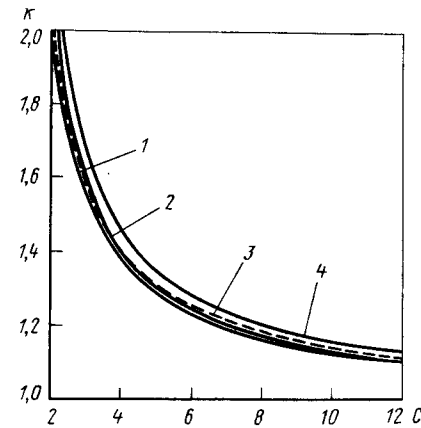


Рис. 3.10. Коэффициент корректировки напряжений спиральных пружин, рассчитанный по уравнениям Генера (1), Рёвера (2), Ваяля (3) и Вуда (4)

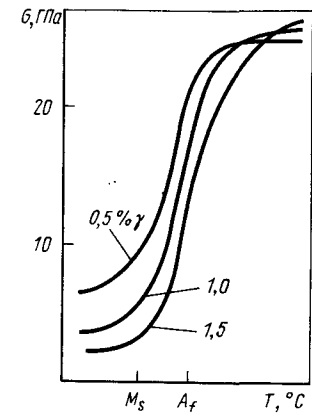


Рис. 3.11. Зависимость модуля сдвига спирали из сплава с эффектом памяти формы от температуры

На рис. 3.11 приведен пример расчета зависимости кажущегося модуля сдвига G от T по уравнению (3.3) по данным кривой нагрузка — прогиб спирали из сплава Ti—Ni. Модуль сдвига G является почти постоянным при $T < M_s$. Однако при повышении температуры модуль сдвига увеличивается, а при переходе через точку M_s резко возрастает. Затем подъем кривой становится более плавным, а при $T > A_f$ модуль сдвига вновь оказывается почти постоянным. Модуль сдвига изменяется и в зависимости от величины деформации, по мере увеличения деформации разность величин G мартенситной и исходной фаз увеличивается. Кроме того, модуль сдвига изменяется и в зависимости от условий термообработки с целью получения эффекта памяти формы (температура, время), а также в зависимости от абсолютных величин температур превращения сплавов. Поэтому необходимо предварительно определить условия термообработки и температуры превращения сплавов, исходные данные для которых приведены на рис. 3.11.

В приведенных ниже примерах принималось, что $G_H = 25$ ГПа при высокой T и $G_L = 7,5$ ГПа при низкой.

Пример 1. Условия: нагрузка 10 Н, рабочий ход 0,005 м.

1) Сначала определяется максимальная сдвиговая деформация γ_{\max} , которая зависит от числа циклов работы; чем меньше γ_{\max} , тем более продолжительной является циклическая долговечность. Чтобы обеспечить достаточно длительную циклическую долговечность, приняли $\gamma_{\max} = 1,5\%$. В расчетах γ_{\max} равна сдвиговой деформации при низкой температуре γ_L .

2) При постоянной нагрузке γ обратно пропорциональна модулю G , поэтому если $\gamma_L = 1,5\%$, то при высокой температуре $\gamma_H = 7,5/25 \times 1,5 = 0,45\%$.

3) При $\gamma_H = 0,0045$ и $G = 25$ ГПа напряжение сдвига при высокой температуре $\tau_H = 0,0045 \times 25 = 0,1125$ ГПа.

4) Показатель упругости C не является одинаковым, поэтому если допустить, что $C = 6$ ($\kappa = 1,28$), то

$$\tau = 0,1125 \times 10^9 = \kappa \frac{8PD}{\pi d^3} = 195,5/d^2. \quad (3.6)$$

Отсюда можно определить, что $d = 1,32 \times 10^{-3}$ м, однако в качестве действительного размера спирали принимается $d = 1,3 \times 10^{-3}$ м.

5) Вводя $d = 1,3 \times 10^{-3}$ м в ур. (3.6), получаем

$$\tau = 0,1125 \times 10^9 = 1,28 \frac{8 \times 10 \times D}{\pi \times (1,3 \times 10^{-3})^3}$$

и определяем $D = 7,58 \times 10^{-3}$ м. Округляя, принимаем $D = 7,5 \times 10^{-3}$ м.

6) Вводя разность деформаций сдвига при высокой и низкой температурах $\Delta\gamma = 1,5 - 0,45 = 1,05$ % в ур. (3.7), связывающее величины γ и δ , получаем

$$\gamma = d\delta/\pi n D^2, \quad (3.7)$$

т.е. $0,0105 = 1,3 \times 10^{-3} \times \delta / \pi \times 31 \times (7,5 \times 10^{-3})^2$, $n = 3,5$.

Таким образом, мы получаем величины d , D , n , определяющие параметры спирали.

Ниже приведен пример, в котором нагрузки при высокой и низкой температурах различаются. Такой случай рассматривается при расчете двунаправленных элементов смещения, показанных на рис. 3.4. Однако при этом нагрузка и прогиб не выбираются произвольно, а должны удовлетворять соотношению

$$P_H / \delta_H G_H = P_L / \delta_L G_L. \quad (3.8)$$

Пример 2. Условия: при высокой T $P_H = 3,0$ Н, прогиб $\delta = 0,02$ м (20 мм), при низкой T $P_L = 1,35$ Н, $\delta = 0,03$ м (30 мм).

1) Как и в примере 1, принимаем $\gamma_L = 1,5$ %. Из соотношения $\gamma \propto \delta$ и уравнения (3.8) получаем $\gamma_H = 1,0$ %.

2) При $\gamma_L = 0,015$ и $G_L = 7,5$ ГПа определяем $\tau_L = 0,015 \times 7,5 = 0,1125$.

3) Допуская, что $C = 6$, подставляем в (3.6) $P_L = 1,35$ и $\tau_L = 0,1125$

$$0,1125 \times 10^9 = \kappa \frac{8PD}{\pi d^3} = 26,4/d^2$$

и получаем $d = 0,48 \times 10^{-3}$ м. Округляя, принимаем диаметр проволоки $d = 0,5 \times 10^{-3}$ м.

4) Подставляя $d = 0,5 \times 10^{-3}$ м в (3.6)

$$\tau = 0,1125 \times 10^9 = 1,28 \frac{8 \times 1,35 \times D}{\pi \times (0,5 \times 10^{-3})^3}$$

получаем $D = 3,19 \times 10^{-3}$ м, принимаем диаметр спирали $D = 3,2 \times 10^{-3}$ м.

5) Подставляя величины d и D в (3.7)

$$0,015 = \frac{0,50 \times 10^{-3} \times 0,03}{\pi \times n \times (3,2 \times 10^{-3})^2}$$

получаем $n = 31$.

6) При высокой T соотношение между нагрузкой и прогибом должно удовлетворять ур. (3.8), поэтому при $P_H = 3,0$ Н определяем, что $\delta_H = 0,03$.

Графический метод расчета. При применении этого метода соотношение между нагрузкой и прогибом спирали из сплава с эффектом памяти формы не зависит от постоянной G , поэтому на основе нелинейной кривой $\tau - \gamma$ (сдвиговое напряжение — деформация) величины τ и γ опре-

деляются на различных стадиях и, заменив величину τ на P , а величину γ на δ , получаем кривую $P - \delta$. Для построения кривой $\tau - \gamma$ устанавливается кривая $P - \delta$ для спирали соответствующих размеров, а затем с помощью (3.6) и (3.7) заменяется P и δ на τ и γ .

Определенная таким образом величина τ существенно отличается от напряжения сдвига, однако распределение деформаций соответствует состоянию, характеризующему действие спирали, поэтому указанная величина может быть использована при расчете спирали.

Особое внимание следует обратить на тот факт, что кривую $\tau - \gamma$, предназначенную для расчета возбуждаемой силы при высокой температуре ($T_H = A_f + \Delta T_H$), получают путем преобразования кривой $P - \delta$, построенной при понижении нагрузки P , то есть при разгрузке, а кривую $\tau - \gamma$ при низкой температуре ($T_L = A_f - \Delta T_L$) получают путем преобразования кривой, построенной при повышении нагрузки.

Если предварительно определить кривую $\tau - \gamma$, изменяя разность (ΔT) температуры T и температуры превращения A_f , то свойства сплава с произвольной температурой превращения A'_f и при произвольной температуре T' можно рассчитать на основе кривой $\tau - \gamma$ при $\Delta T' = T' - A'_f$. Кривая $\tau - \gamma$ изменяется в зависимости от показателя упругости и режима термообработки, поэтому для точности необходимо использовать кривую $\tau - \gamma$, построенную при таких же условиях, как и для сплава, из которого сделана спираль.

Если определить кривую $\tau - \gamma$, то затем с помощью (3.9) и (3.10) рассчитываются величины P и δ для спирали заданных размеров:

$$P = \pi \tau d^3 / 8 \kappa D, \quad (3.9)$$

$$\delta = \pi n D^2 \gamma / d. \quad (3.10)$$

Кривая $P - \delta$ для спирали заданных размеров определяется путем графического построения зависимости между величинами P и δ . При этом для внесения поправок в график $P - \delta$ применяется простой способ (рис. 3.12) нанесения масштаба величин P и $\Delta\delta$, преобразованных

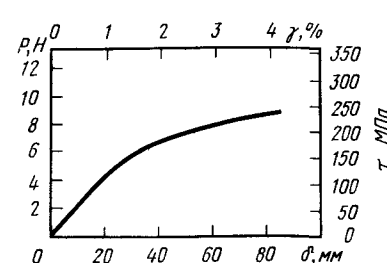


Рис. 3.12. Кривая напряжение сдвига — деформация спирали из сплава с эффектом памяти формы; $d = 1$ мм, $D = 9$ мм, $n = 8,0$, $T = 70^\circ\text{C}$ ($A_f = 51^\circ\text{C}$)

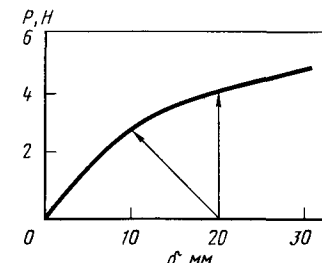


Рис. 3.13. Кривая нагрузка — прогиб спирали из сплава с эффектом памяти формы; $d = 0,75$ мм, $D = 6,0$ мм, $n = 5,0$, $T = 70^\circ\text{C}$ ($A_f = 51^\circ\text{C}$)

с помощью (3.9) и (3.10), на масштаб по осям абсцисс и ординат кривой $\tau - \gamma$.

Возбуждаемая сила P спирали при высокой T ($T_H = A_f + \Delta T_H$) и сила деформации спирали при низкой T ($T_L = A_f - \Delta T_L$) могут быть независимо определены из кривых $P - \delta$ при разных температурах. Например, если после удлинения на 24 мм ($\delta = 20$ мм) плотной спирали с $d = 0,75 \times 10^{-3}$ м = 0,75 мм, $D = 6,0$ мм, $n = 5,0$ нагревать спираль в состоянии удлинения при 70 °С, то возникает сила восстановления формы, равная 4 Н (рис. 3.13). Если спираль совершает работу при ослаблении усилия стеснения, а прогиб восстанавливается до 0,01 (10 мм), то, как показано на рисунке стрелкой, сила при этом уменьшается до 2,7 Н.

При расчете спирали, имеющей заданную характеристику $P - \delta$, прежде всего определяются величины γ_{\max} и τ_{\max} с учетом требуемой циклической долговечности, затем графически определяется кривая $\tau - \gamma$ таким образом, чтобы величины τ и γ не превышали указанные наибольшие величины. Если определить величины γ и τ , то с помощью уравнений (3.9) и (3.10) можно определить d , D , n так же, как и в двух приведенных выше примерах.

Обработка для создания эффекта памяти формы

При использовании сплавов с эффектом памяти формы в качестве конструктивных элементов возникает необходимость запоминать заданную форму. С этой целью осуществляется определенная термообработка. Способ обработки зависит от состава сплава и его назначения и определяется с учетом формы спирали, размеров элемента и т.д.

Существуют два вида обработки для создания памяти формы — обработка для создания однонаправленной памяти формы и обработка для создания двунаправленной памяти формы. Последний способ обработки связан с большими технологическими трудностями и пока не нашел практического применения, поэтому в данном разделе описывается обработка для создания однонаправленной памяти формы, которая уже осуществляется в промышленном масштабе. Двунаправленный эффект памяти формы подробно рассмотрен в гл. 2.

Обработка сплавов Ti — Ni. Для обработки сплавов этой системы применяют обработку при промежуточных температурах, низкотемпературную обработку и старение.

Первый метод обработки при промежуточных температурах заключается в том, что сначала с помощью прокатки или волочения сплав в достаточной степени подвергается деформационному упрочнению, затем с помощью соответствующей обработки сплаву придается заданная форма, в таком состоянии деталь закрепляется и осуществляется обработка для запоминания формы путем нагрева при 400–500 °С с выдержкой от нескольких минут до нескольких часов [3]. На рис. 3.14 и 3.15 показаны кривые напряжение — деформация при разных температурах сплава Ti —

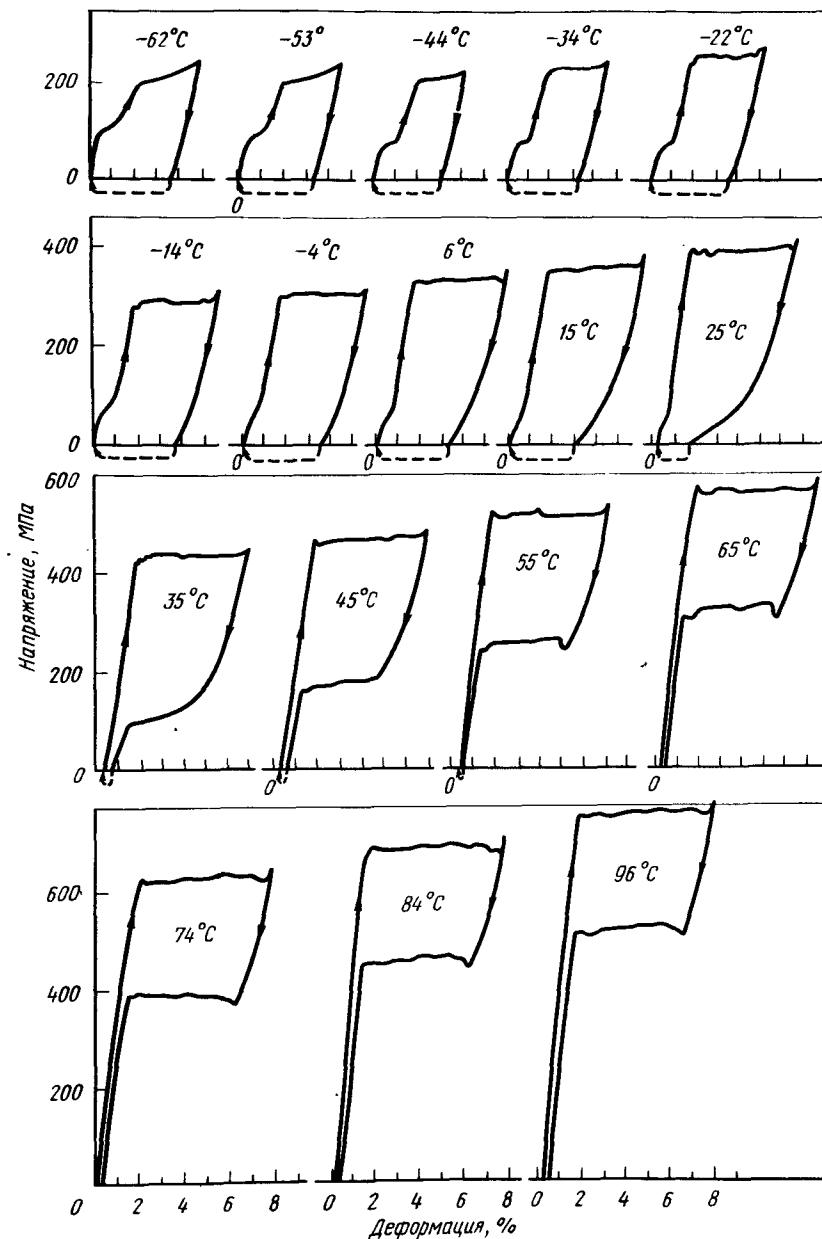


Рис. 3.14. Кривые напряжение — деформация сплава Ti — 49,8 % (ат.) Ni, термообработанного при 400 °С; $M_s = -52$ °С, $A_f = 30$ °С

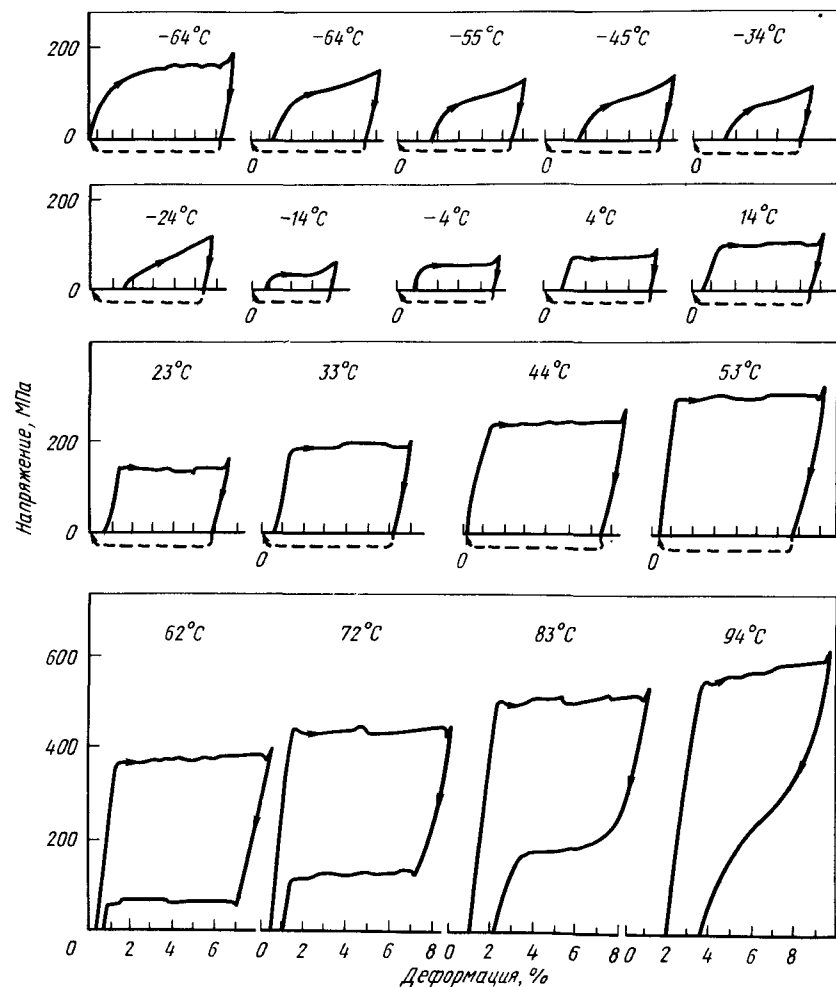


Рис. 3.15. Кривые напряжение — деформация сплава Ti — 49,8 % (ат.) Ni, термообработанного при 500 °C; $M_s = -15$ °C, $A_f = 37$ °C

49,8 % (ат.) Ni, термообработанного соответственно при 400 и 500 °C в течение 1 ч. Во всех случаях наблюдается хорошая способность восстановления формы. При более тщательном исследовании кривых можно отметить, что у сплава, термообработанного при 400 °C, сила восстановления при высокой температуре велика, а у сплава, термообработанного при 500 °C, напряжение течения при низкой температуре, близкой к M_s , становится чрезвычайно малым. Следовательно, если необходима только большая возбуждаемая сила, то сплав термообрабатывается при 400 °C. Если необходимо получить большую разность сил при низкой и

при высокой температурах, например в элементах смещения или в дифференциальных элементах, то сплав термообрабатывается при сравнительно высокой температуре, близкой к 500 °C.

Следует отметить, что при обработке при промежуточных температурах по мере повышения температуры обработки увеличивается возврат

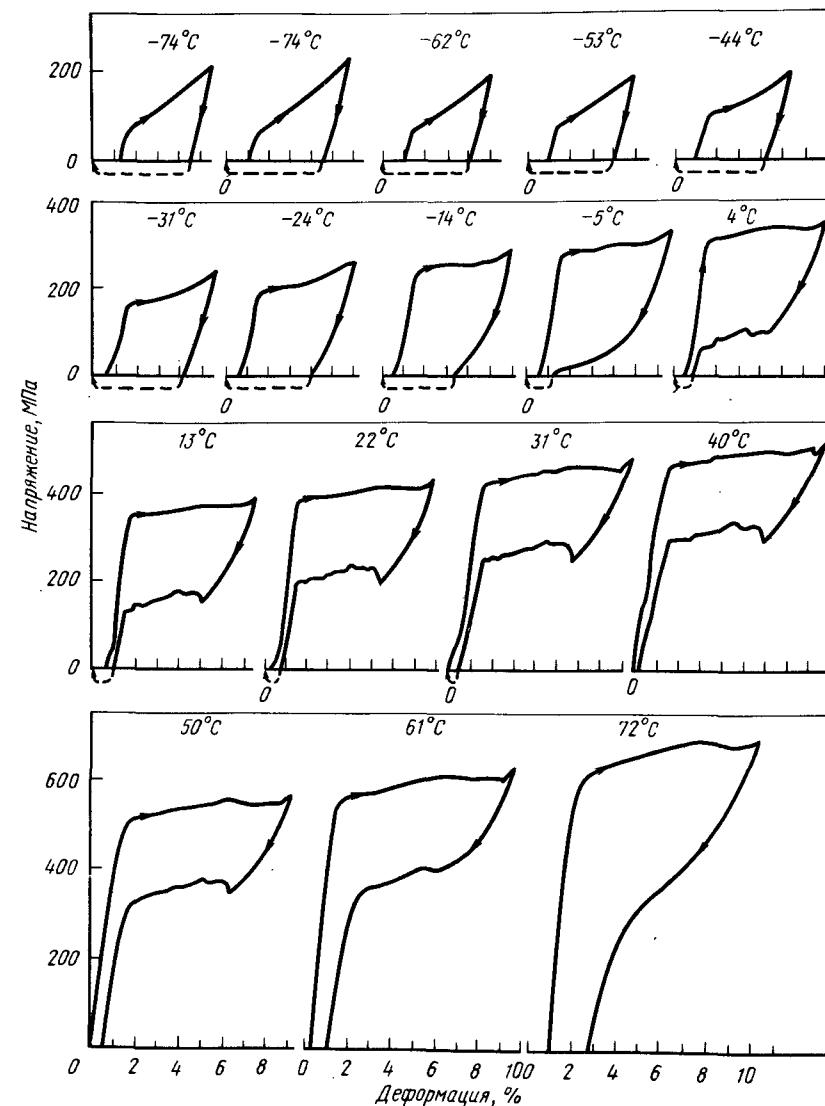


Рис. 3.16. Кривые напряжение — деформация сплава Ti — 50,6 % (ат.) Ni, состаренного при 400 °C после обработки на твердый раствор; $M_s = -53$ °C; $A_f = 5$ °C

деформации. Однако наблюдается закономерность: чем ниже температура обработки, тем больше циклическая долговечность сплава.

Второй способ — низкотемпературная обработка — заключается в том, что после выдержки при высокой T сплав быстро охлаждается, затем заготовкам из сплава с нормализованной структурой придается заданная форма и осуществляется обработка для создания памяти формы путем нагрева при 200–300 °C [4]. Обработка с целью формоизменения сплава осуществляется в полностью отожженном (смягченном) состоянии, поэтому этот способ имеет преимущества при изготовлении изделий сложной формы или с сильной кривизной. Характеристики восстановления формы изделий после низкотемпературной обработки довольно низкие по сравнению со свойствами изделий после обработки при промежуточных температурах.

Третий вид обработки — старение — осуществляется после обработки для получения твердого раствора при 800–1000 °C. Закаленный сплав подвергается старению при ~400 °C в течение нескольких часов. Этот способ эффективен только для сплавов с высоким содержанием Ni [$> 50,5\%$ (ат.)]. На рис. 3.16 показаны кривые напряжение — деформация сплава Ti — 50,6 % (ат.) Ni после обработки для получения твердого раствора при 1000 °C, закалки в ледяной воде и старения при 400 °C в течение 1 ч. При применении этого способа получают такие же благоприятные характеристики восстановления формы, как и в случае обработки при промежуточных температурах.

Обработка сплавов Cu — Zn — Al. При обработке для создания памяти формы сплавов на основе Cu, а именно сплавов Cu — Zn — Al, сплаву придают заданную форму, подвергают нагреву и выдержке в области температур, при которых стабильна β -фаза, затем быстро охлаждают таким образом, чтобы предотвратить превращения β -фазы. Область температур стабильной β -фазы зависит от состава сплавов и изменяется в зависимости от условий обработки, в частности времени термообработки. Обработка сплавов Cu — Zn — Al в соответствии с равновесной диаграммой состояния [5] осуществляется при 800–850 °C. Время термообработки также зависит от различных условий, однако при длительной выдержке при нагреве происходит огрубление зерен и свойства сплавов

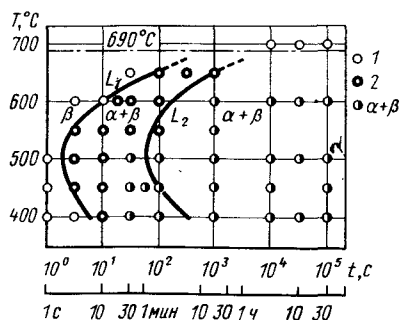


Рис. 3.17. Диаграмма изотермических превращений сплава Cu — Zn — Al; обработка на твердый раствор при 800 °C 10 мин (690 °C — β -превращение): 1 — мартенсит; 2 — мартенсит + $\alpha + \beta$; L_1 , L_2 — линии выделения 5 и 95 % α -фазы соответственно

при этом ухудшаются. Поэтому обработка сплавов осуществляется ≈ 10 мин.

Наиболее важным фактором при обработке является скорость охлаждения после термообработки. При малой скорости охлаждения происходит массивное или бейнитное превращение, в сплавах некоторых составов выделяется α -фаза. На рис. 3.17 показана [6] диаграмма изотермических превращений сплава [% (по массе)] Cu — 26 Zn — 4 Al. В этом сплаве скорость выделения α -фазы велика, поэтому при малой скорости охлаждения выделяется α -фаза. При выделении α -фазы содержание Al и Zn в β -фазе соответственно увеличивается, M_s понижается.

Чтобы повысить эффективность охлаждения после термообработки по сравнению с закалкой в воде, часто в качестве закалывающей среды используется КОН. При этом в соответствии с указанными выше условиями рассчитывается форма и размеры изделий с учетом прокаливаемости сплава.

Если M_s высока по сравнению с T водной среды, используемой для закалки, то образуется стабилизированный мартенсит, который не переходит в исходную фазу даже при нагреве выше A_f . В результате характеристики эффекта памяти формы ухудшаются. Поэтому температура водной среды поддерживается выше A_f .

Особенности применения

Сплавы с эффектом памяти формы, деформированные при низкой T , восстанавливают форму при нагреве. Однако это вовсе не означает, что деформированные сплавы полностью восстанавливают форму произвольным образом, при повышении T . При некоторых способах деформации сохраняется остаточная деформация.

На рис. 3.18 показана классическая диаграмма напряжение — деформация сплава Ti — Ni при $T < M_s$. При деформации сплава вслед за упругой деформацией 1 происходит течение металла. Величина напряжения становится почти постоянной. Деформация на этом горизонтальном участке не является деформацией скольжением, а обусловлена двойни-

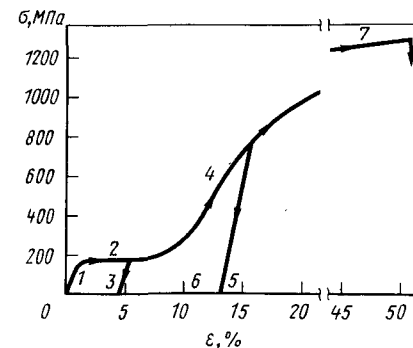


Рис. 3.18. Кривая напряжение — деформация сплава Ti — Ni с эффектом памяти формы

ками определенного типа, однако по внешнему виду она не отличается от обычной пластической деформации. Если снять нагрузку на горизонтальном участке 2, то восстанавливается только упругая часть деформации 3, а кажущаяся пластическая деформация 3 сохраняется. Эта кажущаяся деформация 3 полностью восстанавливается при нагреве сплава. Если в этот момент увеличить деформацию, то напряжение, отклоняясь от горизонтального участка 2, постепенно увеличивается, начинается деформационное твердение. Если снять нагрузку в состоянии 4, когда сплав до некоторой степени деформационно упрочнен, то сохраняется деформация 5. Однако в этом случае даже при нагреве выше T превращения 6 не восстанавливается до нуля. Таким образом, в этом случае проявляется только неполный эффект памяти формы. Если еще больше увеличивать деформацию, то увеличение напряжений постепенно замедляется и в конце концов происходит разрушение. В состоянии 7 с достаточной степенью деформационного упрочнения эффект памяти формы практически не обнаруживается.

Следовательно, чтобы получить хорошие характеристики эффекта памяти формы, необходимо, чтобы деформация не превышала определенную величину. Оптимальная величина деформации зависит от многих условий, таких как режим термообработки, число циклов работы, нагрузка, форма и размеры конструкционного элемента, но в общем при малом числе циклов работы оптимальная деформация для сплава Ti — Ni составляет ~6 %, для сплава Cu — Zn — Al — ~2 %. При большом числе циклов работы эти величины уменьшаются соответственно до < 2 и 0,5 %.

Избыточная деформация и по аналогичным причинам избыточный нагрев, то есть нагрев до слишком высокой по сравнению с A_f температуры (для сплавов Ti — Ni $> 60^\circ\text{C}$, для сплавов Cu — Zn — Al $> 30^\circ\text{C}$), в стесненном состоянии нежелательны. Например, если груз подвешен на спирали (1) из сплава с эффектом памяти формы (рис. 3.19), то поднятие груза осуществляется прямым пропусканием тока по спирали. Если сила тяжести груза велика по сравнению с силой, при которой начинается течение сплава, то как бы ни нагревать спираль, груз не поднимается. Если в этом состоянии перегреть спираль, пропуская слишком

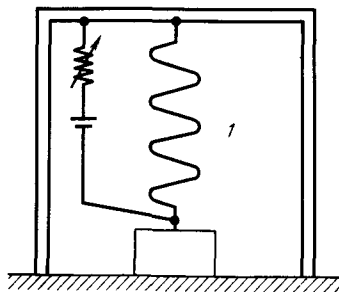


Рис. 3.19. Механизм подъема груза с применением сплава с эффектом памяти формы

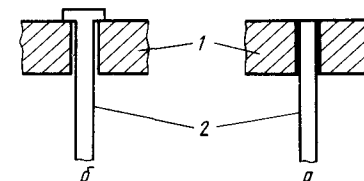
высокий ток, то напряжение восстановления формы, обусловленное превращением, превышает напряжение течения самой проволоки, возникают такие же условия, как и при чрезмерной деформации. Характеристики эффекта памяти формы сплава ухудшаются.

Перегрев нежелателен и по другим причинам. Если сплав выдерживать при высокой T в течение длительного времени, то при этой нерегулируемой T сплав не полностью запоминает форму, т.е. не происходит точного восстановления формы, возникает "неточность памяти". Если сплавы Ti — Ni выдерживать в течение длительного времени при $T > 250^\circ\text{C}$, а сплавы Cu — Zn — Al при $T > 90^\circ\text{C}$, то независимо от прочности сплавов обнаруживается отрицательное влияние такой выдержки.

При применении сплавов с эффектом памяти формы существует еще одна неожиданная проблема. Следует иметь в виду, что при удлинении и сжатии сплавов с эффектом памяти формы на 2–6 %, у обычных материалов удлинение и сжатие составляет всего лишь 0,5 %. В связи с этим хотя сплавы с эффектом памяти формы и соединяют с другими металлами способом сварки или пайки, но при многократном действии легко происходит разрушение по поверхности соединения. Сплавы Ti — Ni и Cu — Zn — Al можно паять с помощью серебряного припоя, однако даже при небольшой деформации паяное соединение разрушается при воздействии нескольких сот циклов нагружения.

Следовательно, соединение сплавов с другими материалами целесообразно обеспечивать механическим способом. И в этом случае нежелательно, как показано на рис. 3.20, соединение с другим материалом по всей

Рис. 3.20. Соединение сплава с эффектом памяти формы и обычного материала: а — неправильно; б — правильно; 1 — обычный материал; 2 — сплав с эффектом памяти формы



поверхности. При соединении деталей необходимо обеспечить некоторую степень свободы движения таким образом, как это показано на рис. 3.20, б. Спираль из сплава с эффектом памяти формы соединяется так, что и при растяжении, и при сжатии обеспечивается хорошая работоспособность.

По тем же причинам нежелательно покрытие защитными составами или окраска сплавов с памятью формы. Тем не менее эти операции все-таки осуществляются для сплава Cu — Zn — Al с целью предотвратить коррозионное растрескивание под напряжением.

3.2. ПРИМЕНЕНИЕ В ТЕХНИКЕ

Разработка и использование сплавов с эффектом памяти формы осуществляются довольно быстрыми темпами. В 1960 г. в США выдан патент [7] на температурный переключатель из сплава Cd — Ag — Au. В

1965 г. после того, как были опубликованы данные о выдающихся характеристиках эффекта памяти формы в сплаве $Ti - Ni$, разработка устройств с использованием сплавов с памятью формы интенсифицировалась. Было получено большое число патентов на разработки в различных областях. Пример использования сплава с эффектом памяти формы приведен на рис. 3.21 [В]. На этом рисунке показана антенна искусственного спутника, изготовленная с использованием сплава с эффектом

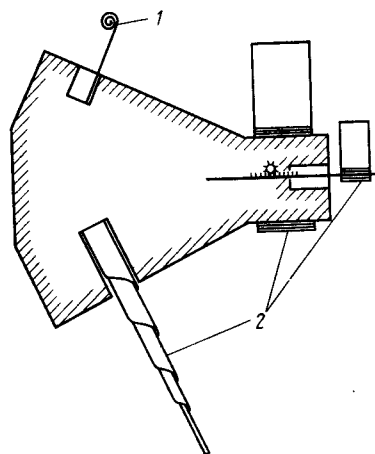


Рис. 3.21. Антенна искусственного спутника, изготовленная из сплава с эффектом памяти формы: 1 — проволока из сплава $Ti - Ni$; 2 — листовая сплав $Ti - Ni$

памяти формы. Антенна состоит из листа и стержня из сплава $Ti - Ni$, которые свернуты в виде спирали и помещены в углубление в искусственном спутнике. После запуска спутника и выведения его на орбиту антенна нагревается с помощью специального нагревателя или тепла солнечного излучения. В результате антенна выходит в космическое пространство. Такой метод развертки антенны NASA (США) позже исследовало в качестве способа сборки параболической антенны на поверхности Луны, однако практического применения метод не нашел.

В 60-х годах возможности использования сплавов с эффектом памяти формы, указанные в патентах и описанные в журналах, имели гипотетический характер. Практическое применение этих сплавов в различных устройствах началось в 70-х годах.

Применение для соединительных и установочных деталей

Соединение труб. Сплавы с эффектом памяти формы прежде всего использовались в качестве однонаправленных элементов памяти, первоначально их применили для соединительных муфт для труб [9]. Для муфт использовался сплав $Ti - Ni - Fe$, T превращения которого значительно ниже комнатной ($\sim -150^\circ C$). Внутренний диаметр муфты изготавливался примерно на 4 % меньше, чем наружный диаметр соединяемых труб. При соединении муфта прежде всего погружалась в жидкий воздух и выдерживалась при низкой T . В таком состоянии в муфту вво-

дился дорн с определенной конусностью и расширялся внутренний диаметр на 7–8 %. В качестве смазочного материала при расширении труб целесообразно использовать полиэтиленовую пленку. В расширенную таким образом муфту, T которой поддерживается низкой, вводятся с двух сторон соединяемые трубы, удаляется устройство для поддержания низкой T , после чего T муфты повышается до комнатной. Внутренний диаметр муфты восстанавливается до того диаметра, который муфта имела перед расширением; происходит прочное соединение труб (рис. 3.22).

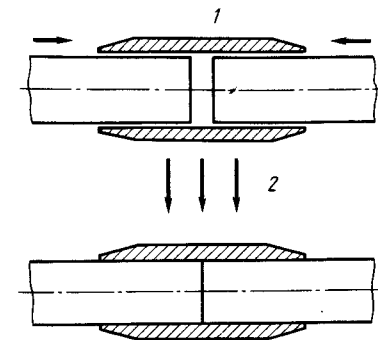


Рис. 3.22. Соединение труб с использованием эффекта памяти формы: 1 — введение труб после расширения муфты; 2 — нагрев

Свыше 100 тыс. таких муфт используется для соединения трубопроводов гидросистем реактивного истребителя F-14, каких-либо аварий, связанных с утечкой масла, не отмечено. Преимуществом муфт, изготовленных из сплавов с памятью формы, помимо их высокой надежности, является отсутствие высокотемпературного нагрева, как при сварке. Поэтому свойства материалов вблизи соединения не ухудшаются. Кроме того, при необходимости легко осуществляется разборка соединения при низкой T . Муфты такого типа применяются для трубопроводов атомных подводных лодок, надводных кораблей, для ремонта трубопроводов для перекачки нефти со дна моря, причем для этих целей используются муфты большого диаметра порядка 150 мм. В настоящее время в этих случаях применяется также сплав $Cu - Zn - Al$.

Стопоры. Для неподвижного соединения деталей обычно применяются заклепки и болты. Однако если невозможно осуществлять какие-либо действия на противоположной стороне скрепляемых деталей (например, в герметичной пустотелой конструкции), выполнение операций крепления вызывает трудности. Стопоры из сплава с эффектом памяти формы позволяют в этих случаях осуществить крепление, используя пространственное восстановление формы [10].

Стопоры изготавливаются из сплава с эффектом памяти формы, у которого $A_f < T$ комнатной, причем в исходном состоянии стопор имеет раскрытый торец (рис. 3.23, а). Перед осуществлением операции крепления стопор погружается в сухой лед или жидкий воздух и в достаточной степени охлаждается, после чего выпрямляются торцы (рис. 3.23, б). Стопор вводится в неподвижное отверстие для крепления (рис. 3.23, в),

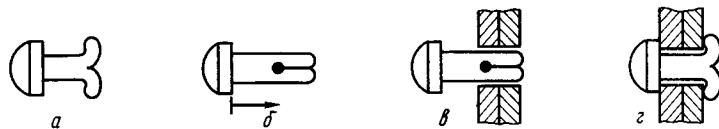


Рис. 3.23. Принцип действия стопора с эффектом памяти формы

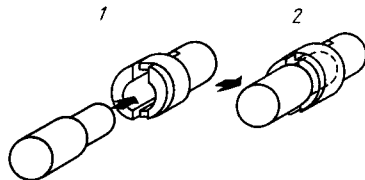


Рис. 3.24. Электрический соединитель из сплава с эффектом памяти формы: 1 — соединение деталей после охлаждения; 2 — зажим при комнатной температуре

при повышении температуры до комнатной происходит восстановление формы, торцы штифта расходятся (рис. 3.23, з) и операция крепления завершается.

Соединители. На рис. 3.24 показан электрический соединитель [9], который является разновидностью муфты. Однако в отличие от описанной выше муфты для соединения труб для соединителей используются сплавы с памятью формы двунаправленного действия. Втулка, которая является гнездом соединения, изготавливается из бериллиевой бронзы, имеющей хорошую упругость, в свободном состоянии прорезается торцовая щель (рис. 3.25). На втулку надевается кольцо из сплава Ti — Ni, у которого $A_f \approx -20^\circ\text{C}$. При комнатной T торцовая часть сжимается, при низкой T торцовая часть и кольцо расширяются. Таким образом, втулка действует как пружина смещения.

Соединение целесообразно осуществить, охладив соединитель целиком и введя штекер в тот момент, когда втулка открыта. При повышении T до комнатной кольцо восстанавливает форму, втулка и ште-

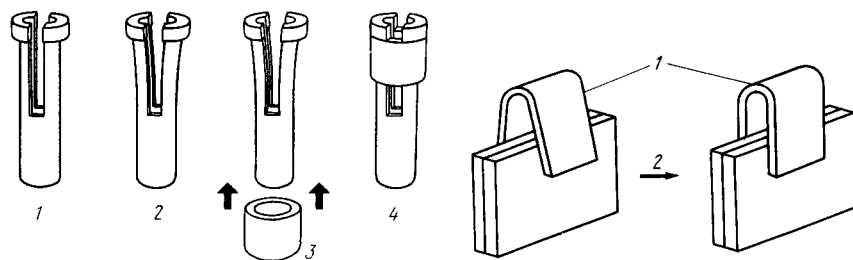


Рис. 3.25. Метод сборки соединителя из сплава с эффектом памяти формы: 1 — изготовление щели; 2 — разгибание торцевой части; 3 — надевание кольца из сплава с эффектом памяти формы; 4 — деталь в собранном виде

Рис. 3.26. Зажим из сплава с памятью формы: 1 — зажим; 2 — нагрев

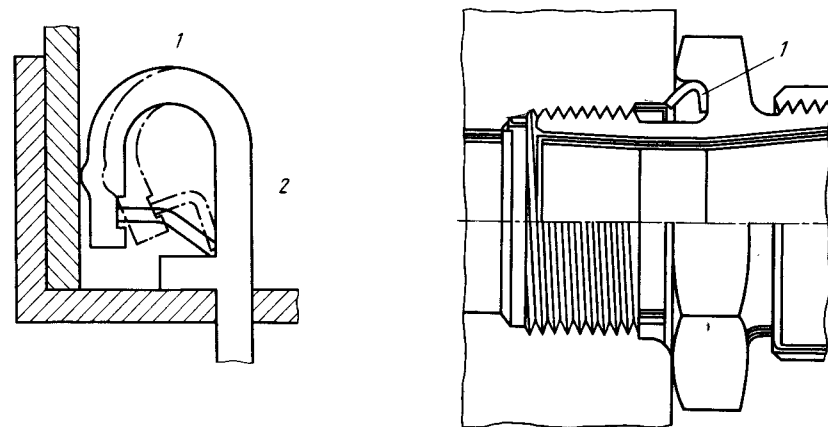


Рис. 3.27. Зажим из сплава с памятью формы: 1 — изгиб при низкой температуре; 2 — удлинение при комнатной температуре

Рис. 3.28. Зажимное уплотнение из сплава с памятью формы: 1 — уплотнение из сплава Ti — Ni; 2 — нагрев после зажима

кер зажимаются кольцом. Для охлаждения соединителя на практике применяется обдувка охлаждающим газом или холодным сжатым воздухом.

Зажимы и другие устройства. В качестве зажимных приспособлений для крепления неподвижных деталей применяются различные скобы (рис. 3.26, 3.27) или уплотнения (рис. 3.28).

Применение для исполнительных элементов и роботов

Исполнительные элементы на основе сплавов с эффектом памяти формы. Элементы с эффектом памяти формы могут одновременно выполнять функции датчиков T и функции исполнительных элементов, поэтому применение их в этих целях наиболее эффективно. Однако немало случаев, когда элементы памяти формы используются самостоятельно в качестве исполнительных элементов. Конструктивно исполнительные элементы с памятью формы не отличаются от двунаправленных элементов памяти формы, описанных в разд. 3.1. Соответствующим способом нагрева и регулированием обеспечивается возвратно-поступательное или вращательное движение исполнительных элементов. Обычно применяется нагрев прямым пропусканием тока, однако в соответствии с назначением элементов используются и другие способы: нагрев с помощью пропускания горячей и холодной воды, обдув горячим воздухом, высокочастотный индукционный нагрев, инфракрасное и лазерное излучения.

Самой характерной особенностью исполнительных элементов с памятью формы является их миниатюрность. Это обусловлено простотой механизма их действия, а также тем, что элемент состоит из одного сплава. Практически изготовлен [13] микроманипулятор с длиной рабочей части 6 мм (рис. 3.29 и 3.30). В этом микроманипуляторе проволока из сплава $Ti - Ni$ ϕ 0,2 мм, запоминая форму дуги окружности,

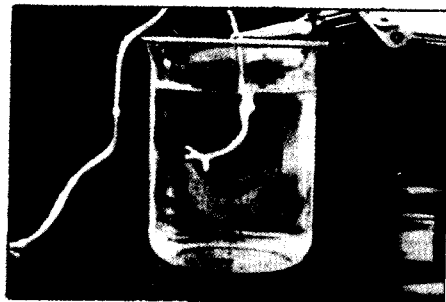


Рис. 3.29. Микроманипулятор из сплава с памятью формы

имеет оболочку из силиконовой резины, которая действует как пружина смещения. Однако источником энергии привода элемента является тепловой источник. Особое внимание следует обратить на то, что при увеличении размеров элемента скорость действия элемента замедляется.

Другой характерной особенностью исполнительных элементов из сплава с эффектом памяти формы является то, что на их действие влияет не среда или атмосфера, а только температура. Следовательно, возможна установка этих элементов в таких средах, как вакуум или вода, при этом нет необходимости в герметизированном подвижном узле, как при установке двигателей или гидропневматических цилиндров. В связи с

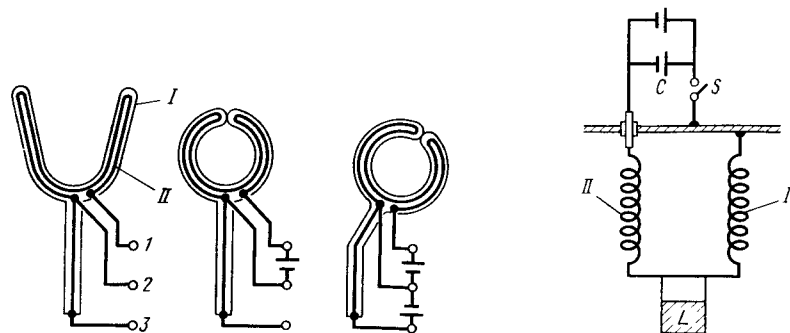


Рис. 3.30. Конструкция и принцип действия микроманипулятора из сплава с эффектом памяти формы: I — силиконовая резина; II — проволока

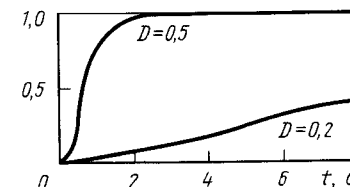
Рис. 3.31. Устройство для перемещения образцов в электронном микроскопе. (спирали из сплавов с эффектом памяти формы I и II)

этим эффективна установка приводных устройств с использованием исполнительных элементов с памятью формы для перемещения образцов в электронном микроскопе (рис. 3.31) [14], в реакционных устройствах химических установок, в ядерных реакторах.

Системы управления. Нагрев с помощью прямого пропускания тока является способом обеспечения действия исполнительных элементов с памятью формы, в наибольшей степени соответствующим задачам регулирования. Способ регулирования электрического тока может быть как аналоговым, так и дискретным. Однако на практике применяют регулирование с помощью импульсного тока [15], осуществляя регулирование ширины импульса (PWM) или регулирование кода импульса (PCM).

На рис. 3.32 показан пример регулирования скорости действия путем

Рис. 3.32. Регулирование скорости вращения D (импульс/коэффициент заполнения)



регулирования ширины импульса (коэффициента заполнения). Пульсация исполнительного механизма под действием импульсного тока не вызывает трудностей, что обусловлено интегральной характеристикой элемента относительно тока. Особенностью импульсного метода является также возможность регулирования с помощью цифрового сигнала независимо от A/D - и D/A -преобразований.

Вообще, при точном регулировании исполнительных механизмов применяется сервоуправление с помощью соответствующего сигнала обратной связи. Характеристики действия исполнительных механизмов с памятью формы изменяются в зависимости от окружающей температуры, в связи с этим важна корректировка их действия. Как и в обычных исполнительных механизмах типа двигателей или гидроцилиндров, в качестве датчиков сигнала обратной связи часто применяют позиционные датчики типа потенциометров или кодирующих устройств. Кроме того, для исполнительных элементов с памятью формы разрабатываются эффективные способы регулирования с использованием изменения характеристик сплавного элемента. При применении этого способа определяют изменение характеристик элемента из сплава с эффектом памяти формы, например электрического сопротивления в открытый период импульсного тока (период, когда ток не пропускается). В качестве сигнала обратной связи задается величина тока, при регулировке элемента путем установления силы импульсного тока. Структурная схема системы и диаграмма действия различных ее частей во времени показаны на рис. 3.33, а, б.

Если сопоставить систему регулирования с использованием элементов памяти формы с применявшимися ранее сервосистемами (рис.

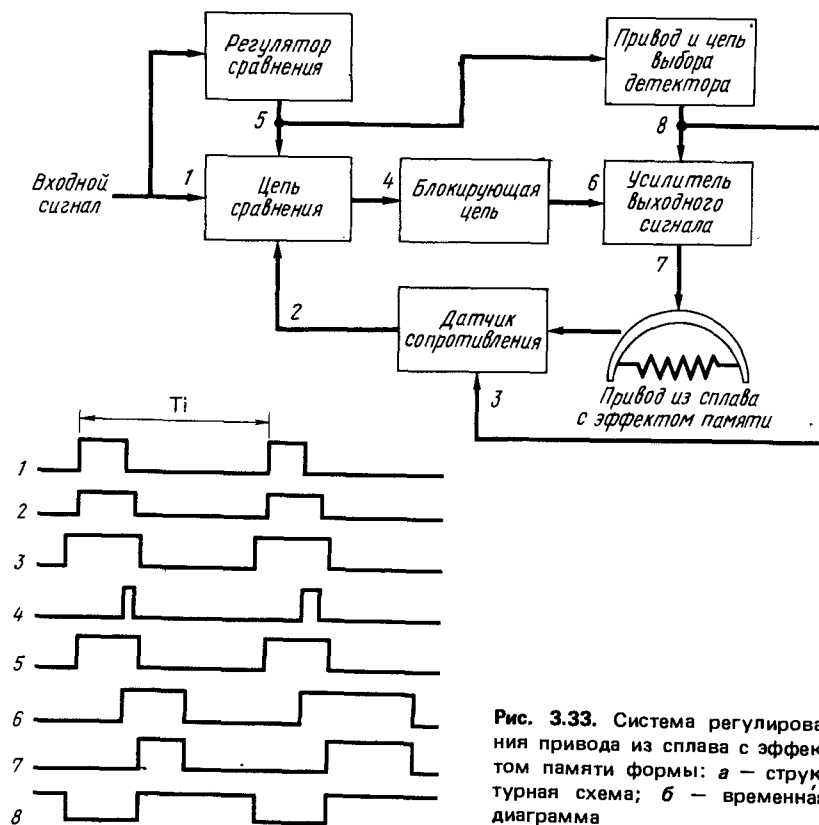


Рис. 3.33. Система регулирования привода из сплава с эффектом памяти формы: а — структурная схема; б — временная диаграмма

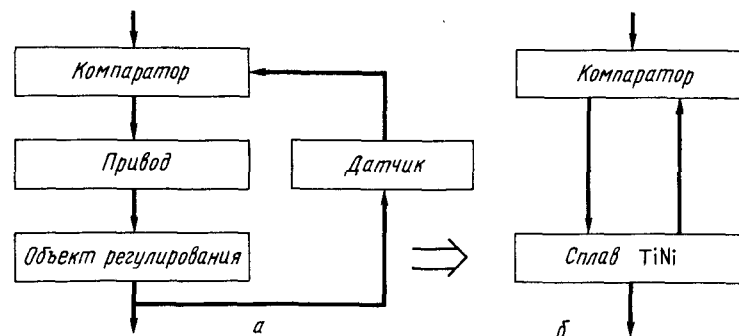


Рис. 3.34. Сравнение структур систем сервоприводов: а — обычная система; б — система регулирования с памятью формы

3.34), то можно отметить, что функции привода, датчики и механизмы передачи в старой системе выполняются в новой системе одним элементом памяти. Следовательно, использование исполнительных элементов из сплавов с эффектом памяти формы обеспечивает возможность миниатюризации системы.

Применение в роботах. На рис. 3.35 показан общий вид экспериментального микроробота с плечевой опорой, локтевым шарниром, запястьем и пальцами, имеющего пять степеней свободы. Сгибание запястья, сжатие и разжатие пальцев обеспечиваются спиралью из сплава $Ti-Ni$, а действие шарнира и плечевой опоры — удлинением и сокращением прямой проволоки из сплава $Ti-Ni$. В этой системе положение руки и скорость действия регулируются прямым пропусканием тока с модулированной шириной импульса (PWM-регулирование). На рис. 3.36 приведены примеры действия этого робота.

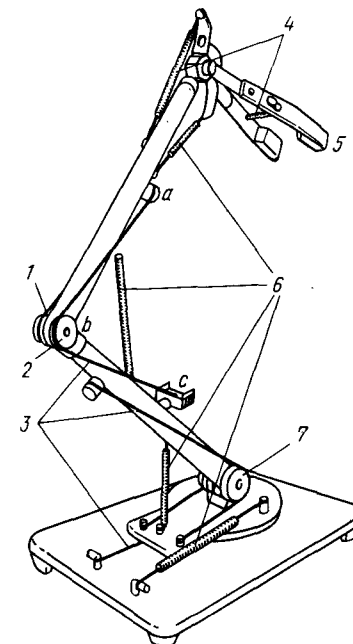


Рис. 3.35. Микроробот, действующий с помощью сплава с эффектом памяти формы (в собранном виде, высота 160 мм, груз 0,06 кг): 1 — шарнир; 2 — ролик; 3 — проволока из сплава $Ti-Ni$; 4 — спираль из сплава $Ti-Ni$; 5 — захват; 6 — пружина смещения

Главной отличительной особенностью робота являются малые размеры, однако важным обстоятельством является и плавность его действия. Это обусловлено тем, что заданная величина силы (силы восстановления формы), соответствующая регулируемой величине элемента (току), не зависит от положения, поэтому действие робота приближается к действию биологического мускульного механизма. Эти характеристики особенно соответствуют системам, в которых производят действия с мягкими объектами.

Тепловые двигатели

В сплавах с эффектом памяти формы под влиянием разности температур, соответствующей разности температур горячей и холодной воды, возникает большая сила, поэтому можно предположить, что на этой ос-

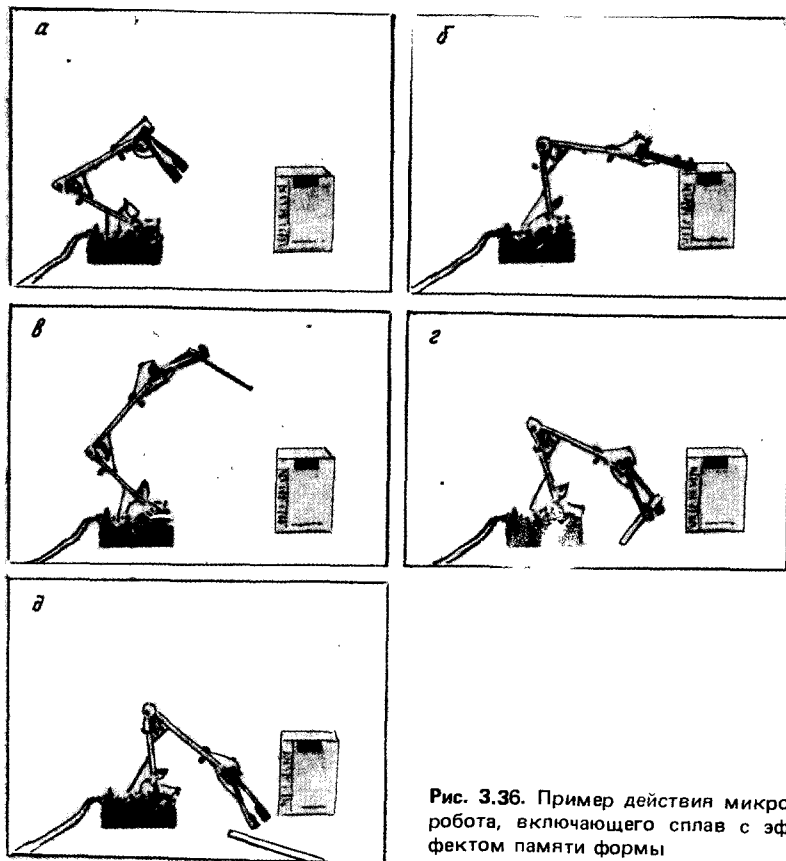


Рис. 3.36. Пример действия микро-робота, включающего сплав с эффектом памяти формы

нове возможно создание тепловых двигателей путем преобразования низкокачественной тепловой энергии, например энергии горячей отходящей воды, геотермической или солнечной энергии, в механическую энергию.

Принцип действия устройств преобразования энергии с применением сплавов с эффектом памяти формы очень прост. Пример такого устройства показан на рис. 3.19. Прежде всего при $T < A_f$ подвешивается груз массой W с помощью спирали из сплава с эффектом памяти формы. При нагреве спирали до $T > A_f$ происходит сокращение спирали на ΔL , при этом выполняется работа $gW\Delta L$. Если в состоянии с поднятым грузом, уменьшив вес груза, понизить T , груз опускается. Если сделав груз более тяжелым, повысить T , груз вновь поднимается. Таким образом создается цикл теплового двигателя. Расчет эффективности преобразования энергии с помощью такого теплового двигателя показывает принципиальную возможность его осуществления. Однако довольно значительной трудностью является необходимость учета пути осуществления

теплового цикла и энтальпии состояния. Опубликованные различными исследователями результаты расчетов показывают, что к.п.д. тепловых двигателей находятся в пределах от нескольких до 20–30 % к.п.д. цикла Карно.

Реально созданные тепловые двигатели сталкиваются с проблемой динамической теплопередачи, их эффективность составляет величину на порядок меньше расчетной.

Двигатель с кривошипно-шатунным механизмом. По принципу механического действия тепловые двигатели на основе сплавов с эффектом памяти формы можно классифицировать следующим образом: 1) двигатели с кривошипно-шатунным механизмом; 2) турбодвигатели; 3) гравитационные двигатели; 4) двигатели других типов.

Принцип действия двигателей с кривошипно-шатунным механизмом такой же, как и обычных бензиновых и дизельных двигателей. Элемент памяти формы устанавливается между колесом, имеющим центральный вал, и кривошипным валом, причем оси колеса и вала смещены одна относительно другой. Удлинение и сокращение элемента памяти формы в зависимости от T действуют так же, как и возвратно-поступательное движение поршня в обычных двигателях и вызывает вращение колеса.

Конструктивная схема теплового двигателя такого типа показана [16] на рис. 3.37. В качестве элемента памяти формы применяется стержень из сплава $Ti - Ni$. Этот стержень изогнут в форме буквы U и помещен между кривошипным валом, вращающимся вокруг фиксированной оси, и приводным шкивом, вращающимся вокруг смещенной относительно кривошипного вала оси. U -образный стержень восстанавливает форму до прямолинейной в резервуаре с горячей водой, что приводит к повороту шкива. Под действием избыточной силы в резервуаре с холодной водой стержень вновь изгибается в виде буквы U . При повороте шкива стержень перемещается из резервуара с холодной водой в резервуар с горячей водой, при этом стержень вновь восстанавливает свою форму до прямолинейной. Одновременно стержень перемещается из резервуара с горячей водой в резервуар с холодной водой, в результате изгиба в U -образную форму происходит непрерывное вращение.

Двадцать стержней из сплава $Ti - Ni$ ϕ 1,2 мм и длиной 150 мм были установлены в тепловом двигателе, работающем с водой, нагретой с помощью солнца до $4B^\circ C$, и с холодной водой с температурой $24^\circ C$, частота вращения составляла $60-80 \text{ мин}^{-1}$, мощность $> 0,2 \text{ Вт}$. После 10^8 циклов работы в стержнях из $Ti - Ni$ каких-либо повреждений не обнаружено.

На рис. 3.38 показана [17] конструктивная схема теплового двигателя с другим кривошипно-шатунным механизмом. Этот двигатель действует с помощью шести спиралей из сплава $Ti - Ni$ и вращается при разности температур горячей и холодной сред $3-4^\circ C$. Если движение кривошипного вала происходит не в одной и той же плоскости, т.е. вал смещается в направлении оси вращения, то получается [18] двигатель с наклонным диском. При этом диск, связанный большим числом спиралей памяти формы, наклоняется на небольшой угол в прямом и

обратном направлениях (рис. 3.39). Если нагревать спирали из сплава с эффектом памяти формы только в интервале определенных углов по отношению к диску, то в целом происходит вращательное движение.

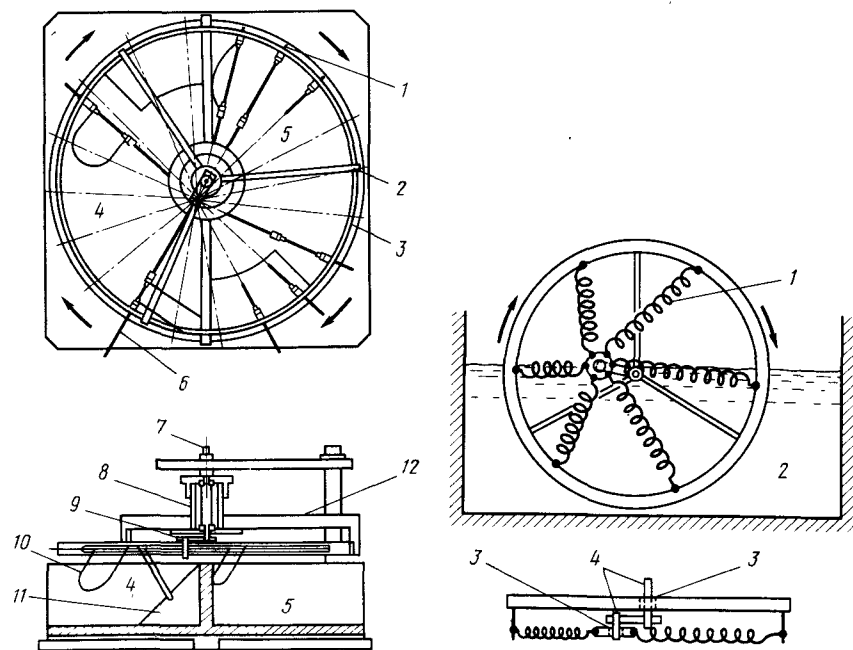


Рис. 3.37. Двигатель Бенкса с кривошипно-шатунным механизмом: 1 — положение наибольшего выпрямления стержня; 2 — опора оси; 3 — приводной шкив; 4 — холодная вода; 5 — горячая вода; 6 — положение наибольшего изгиба стержня; 7 — фиксированная ось; 8 — выходной вал; 9 — фиксированный вал; 10 — стержень из сплава Ti — Ni; 11 — поднимающаяся пластина; 12 — опора вала приводного шкива

Рис. 3.38. Двигатель Гинеля с кривошипно-шатунным механизмом: 1 — спираль из сплава Ti — Ni; 2 — горячая вода; 3 — подшипник; 4 — фиксированные оси

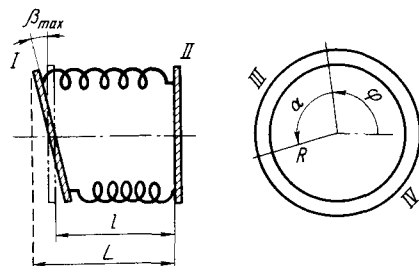


Рис. 3.39. Принципиальная схема двигателя с наклонной пластиной: I — диск 1; II — диск 2; III — интервал нагрева; IV — интервал охлаждения

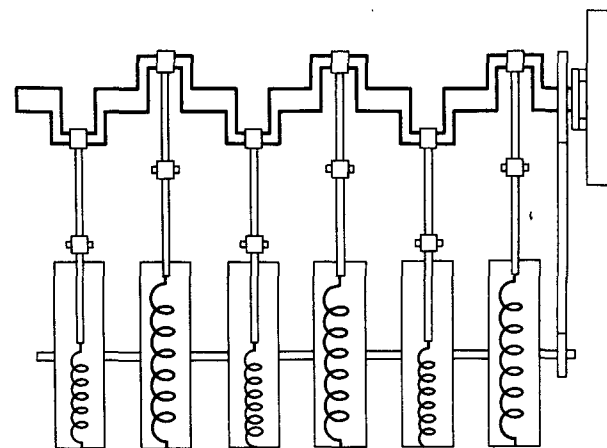


Рис. 3.40. Двигатель с кривошипно-шатунным механизмом и возвратно-поступательным движением

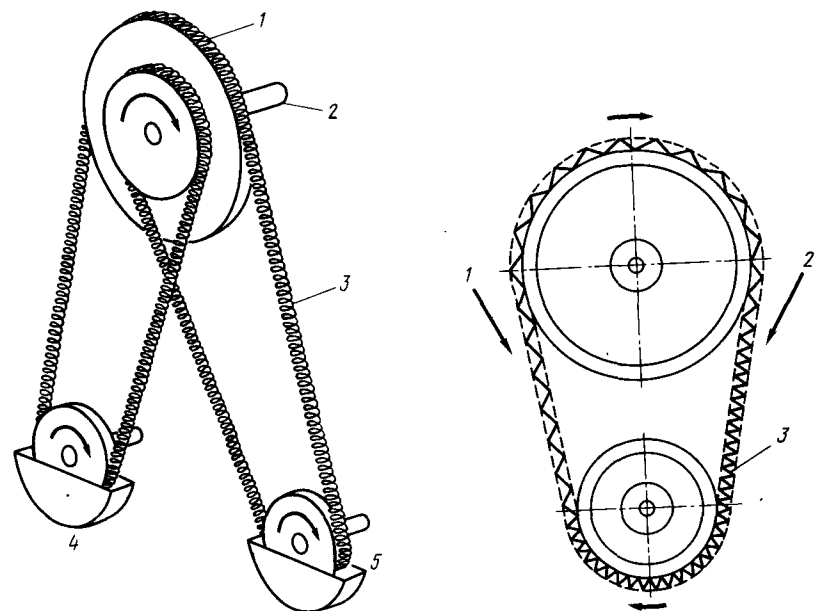


Рис. 3.41. Турбинный двигатель Джонсона: 1 — дифференциальный шкив; 2 — выходной вал; 3 — непрерывная петля из спирали Ti — Ni; 4 — резервуар с холодной водой; 5 — резервуар с горячей водой

Рис. 3.42. Турбинный двигатель Хомма: 1 — холодная вода; 2 — горячая вода; 3 — спираль из сплава Ti — Ni

Помимо описанных, можно рассмотреть и конструкцию теплового двигателя, сходного с обычными двигателями (рис. 3.40) [19].

Турбодвигатели (с дифференциальным шкивом). В этом двигателе мощность возникает в результате механического соединения валов, на которых с помощью элементов памяти формы образуются крутящие моменты. Известны турбодвигатели с использованием теплового расширения, однако возможность применения сплавов с эффектом памяти формы для создания двигателей впервые описана Джонсоном [20] (рис. 3.41).

В этом двигателе спираль из сплава Ti — Ni образует непрерывную петлю, проходя через резервуары с горячей и холодной водой и дифференциальный шкив. На дифференциальный шкив воздействует сильный крутящий момент 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.

На рис. 3.42 показан турбинный двигатель Хомма [4]. Соединение дифференциальных шкивов обеспечивает соответствующее передаточное отношение. В двигателе применяется спираль из проволоки из сплава

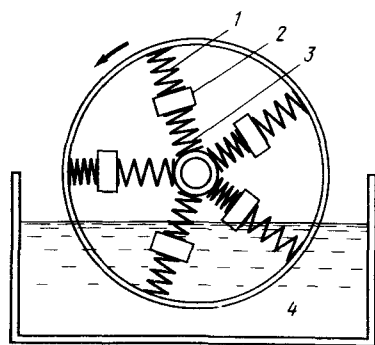


Рис. 3.43. Гравитационный двигатель:

1 — спираль из сплава с эффектом памяти формы; 2 — груз; 3 — пружина смещения; 4 — горячая вода

Рис. 3.44. Принцип действия шагающего двигателя:

1–4 — спирали из сплава Ti — Ni; 5 — источник электроэнергии; 6 — регулятор; 7 — микрокомпьютер; 8 — импульс тока; 9 — время; 10 — неподвижные контакты; 11 — фиксированный вал

Ti — Ni ϕ 0,5 мм, частота вращения составляет 750 мин^{-1} , при этом получается мощность 0,4–0,5 Вт.

Гравитационный двигатель. В двигателях этого типа (рис. 3.43) изменяют положение груза с помощью возбуждаемой силы элемента памяти формы и создают мощность под действием силы тяжести груза. Естественно, 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.

Другие двигатели. Принципы проектирования и изготовления тепловых двигателей трех типов с использованием элементов с памятью формы достаточно подробно рассмотрены в этой главе. Помимо этих двигателей, в литературе описаны [22] импульсный и шагающий двигатели (рис. 3.44). Они рассчитываются не по тепловому к.п.д., поэтому в отличие от тепловых двигателей их следует рассматривать как шагающие двигатели и исполнительные элементы.

Примеры применения в различных отраслях

Кондиционер воздуха для охлаждения и нагрева. Универсальные кондиционеры для охлаждения и нагрева воздуха, функции которых аналогичны функциям тепловых труб, эффективно осуществляют регулирование температуры воздуха в течение всего года: летом — охлаждение, а зимой — нагрев. Поэтому их применяют в качестве домашних кондиционеров взамен кондиционеров старых типов.

Чтобы повысить эффективность и нагрева, и охлаждения в универсальных кондиционерах в выходном отверстии устанавливаются жалюзи для направления потока воздуха вверх при охлаждении и, наоборот, вниз — при нагреве. Перемещение жалюзей в положение вверх — вниз осуществляют вручную или автоматически. Автоматическое перемещение более эффективно, однако требует применения термисторного датчика и двигателя. Недостатком этого способа является усложнение оборудования.

Используя функции, которые выполняет исполнительный элемент в виде датчика-элемента памяти формы, можно осуществлять перемещение жалюзей вверх — вниз. Такое устройство входит в универсальный кондиционер воздуха. Спираль из сплава с эффектом памяти формы, установленная в отверстии для выхода воздуха, сжимается при изменении T выходящего воздуха, что вместе с пружиной смещения, установленной с противоположной стороны, обеспечивает двунаправленность действия. Каких-либо изменений в спирали после 100 тыс. циклов действия не обнаружено.

Электронная плита. Существуют бытовые электронные плиты разных типов. Плиты конвекционного типа в зависимости от назначения и технологии кулинарных работ можно использовать как плиты с применением микроволнового нагрева и нагрева с циркуляцией теплового потока (конвекционного нагрева), как и в обычных бытовых печах.

Чтобы камера электронной плиты при микроволновом нагреве не заполнялась водяным паром, осуществляется вентиляция. При конвекционном нагреве необходимо обеспечить герметичное состояние. Переключение обоих режимов осуществляется путем открытия или закрытия заслонки, одновременно пропускающей наружный воздух через камеру.

Элемент из сплава с эффектом памяти формы используется вместо двигателя в качестве привода заслонки. При конвекционном нагреве заслонка закрывается путем нагрева прямым пропусканием тока через элемент памяти. Элементы имеют значительно меньшие размеры, чем применявшиеся ранее двигатели, тем не менее они весьма эффективны.

Сушильный шкаф. Автоматический сушильный шкаф со встроенным элементом из сплава с эффектом памяти формы работает от внешнего источника нагрева. Принцип действия устройства иллюстрируется на рис. 3.45. Обычно открывается дверца, соединяющая сушильный блок со встроенным осушителем и камеру сушки, и осуществляется обезвоживание внутри камеры. По прошествии длительного времени свойства осушителя ухудшаются, поэтому через определенные интервалы указанную дверцу закрывают, а с противоположной стороны открывают другую дверцу, через которую впускают воздух. Далее нагревают осушитель и поглощенную ранее влагу выпускают вместе с воздухом. После того как в достаточной степени осуществлено поглощение влаги, нагрев прекращается, закрывается наружная дверца, открывается внутренняя дверца и продолжается осушение. Элемент из сплава с эффектом памяти формы используется для открытия и закрытия указанных дверец. Нагреватель, используемый для нагрева осушителя, применяет-

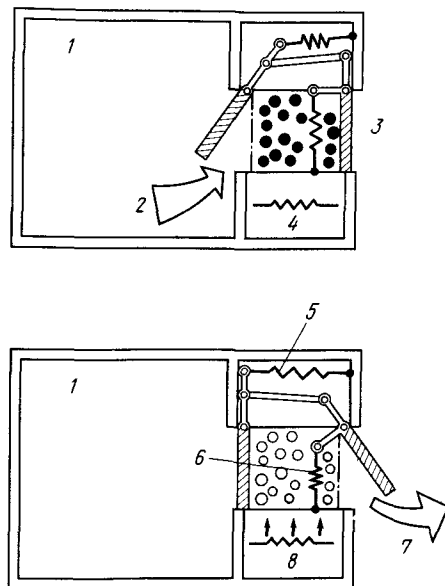


Рис. 3.45. Принципиальная схема действия автоматического сушильного шкафа:

1 — камера сушки; 2 — поглощение влаги; 3 — влагопоглотитель; 4 — включенный нагреватель; 5 — пружина смещения; 6 — спираль из сплава с памятью формы; 7 — удаление влаги; 8 — включенный нагреватель

ся в качестве приводного механизма исполнительного элемента. С применением элемента из сплава с эффектом памяти формы значительно уменьшается шум по сравнению с тем, который возникает при применении для этой цели соленоида. Кроме того, значительно более точно определяются интервалы времени нагрева осушителя и открытия и закрытия дверец, поэтому эффективность осушения значительно повышается.

Перьевой самописец. Достаточно быстродействующий двунаправленный элемент памяти формы успешно применяется в качестве приводного механизма перьевого самописца [24]. Элемент памяти формы состоит из проволоки из сплава Ti — Ni, нагреваемой пропусканием импульса тока от кольцеобразного трансформатора тока. Чтобы предохранить элемент от чрезмерных внешних нагрузок, последовательно устанавливается предохранительная пружина. Схема цепи показана на рис. 3.46. Чтобы предотвратить погрешности, обусловленные колебаниями температуры и гистерезисом, положение пера определяется магнитным методом и обеспечивается его серворегулирование.

Система охлаждения двигателя. Успешно разрабатываются устройства для использования в системах охлаждения автомобильных двигателей. С целью уменьшения времени пребывания в нагретом состоянии и сокращения расхода энергии применяют термостаты (рис. 3.47) [25] и вентиляторные муфты [26]. В первом случае охлаждающая вода при работе двигателя проходит через радиатор, а при холодном двигателе вода циркулирует внутри замкнутой системы, что обеспечивается переключающим клапаном. Во втором случае если T воздуха, проходящего

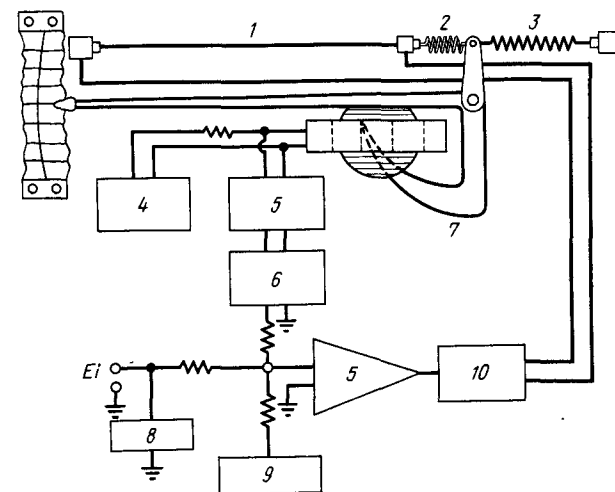


Рис. 3.46. Конструктивная схема перьевого самописца с использованием сплава с эффектом памяти формы:

1 — проволока из сплава Ti — Ni; 2 — предохранительная пружина; 3 — пружина смещения; 4 — вибратор; 5 — усилитель; 6 — выпрямитель тока; 7 — позиционный датчик; 8 — ограничитель; 9 — регулировка нуля; 10 — силовой усилитель

через радиатор, становится выше заданной, то охлаждающий вентилятор соединяется с валом двигателя. При низкой температуре муфта вращается вхолостую.

Температурные переключатель и предохранитель. Элементы памяти формы наряду с биметаллическими элементами применяются в качестве температурных переключателей и предохранителей. При нагреве под действием чрезмерно большого тока цепь разрывается с помощью прерывателя цепи, возврат в исходное положение осуществляется вручную (рис. 3.48) [27].

Рабочий ход температурных переключателей с памятью формы достаточно велик, поэтому отпадает необходимость использовать храповой механизм, как при использовании биметаллических элементов. Преимуществом элементов памяти формы являются и малые размеры. Кроме того, так как элементы действуют в зависимости от температуры, то их характерной особенностью является интегральный эффект относительно пиковых токов.

Предохранители с использованием сплавов с памятью формы в отличие от плавких предохранителей вытягивают разъемную часть с большой силой, поэтому заметно проявляется эффект гашения дуги. Эти элементы используются в качестве предохранителей на большую мощность или высокое напряжение. Пример температурного предохранителя показан на рис. 3.49.

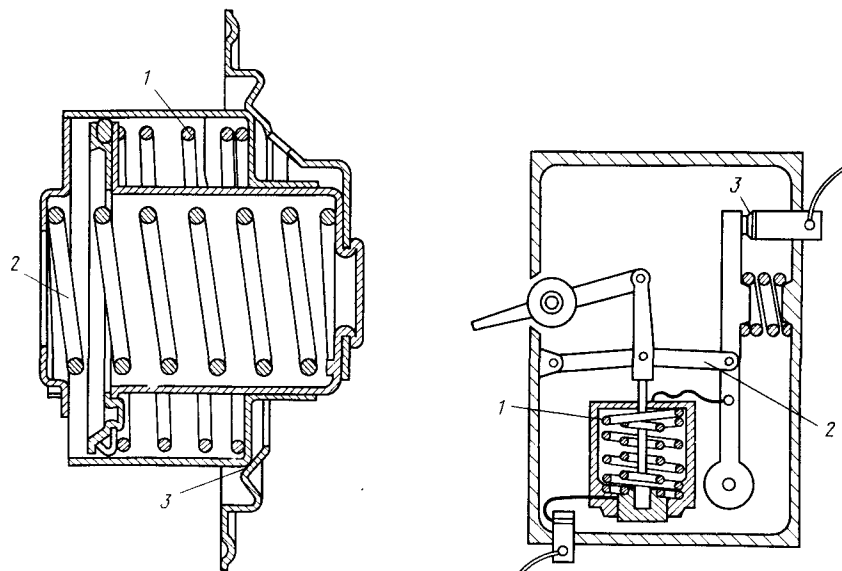


Рис. 3.47. Автомобильный радиационный термостат:

1 — пружина смещения; 2 — спираль из сплава с памятью формы; 3 — клапан

Рис. 3.48. Прерыватель цепи с использованием сплава с эффектом памяти формы:

1 — спираль памяти формы; 2 — прижимной механизм; 3 — контакт; 4 — пружина

Игрушки. Сплавы с эффектом памяти формы находят применение в игрушках. После изгибания или вытягивания вручную при нагреве они принимают исходную форму. Игрушки хотя и просты, но у людей, не знающих о сплавах с эффектом памяти формы, вызывают удивление. Известны и другие примеры использования таких сплавов — для пепельниц, автоматически собирающих окурки сигарет, бигуди с регулированием степени завивки волос путем изменения диаметра катушки в зависимости от T [29].

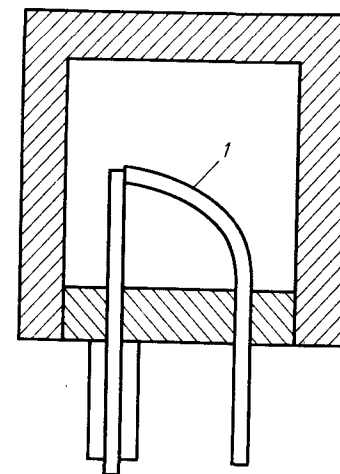


Рис. 3.49. Температурный предохранитель с использованием сплава с эффектом памяти формы: 1 — тонкая пластина из сплава Ti — Ni

Сплавы с эффектом памяти формы обеспечивают возможность генерировать большие силы с помощью простых механизмов и с высокой надежностью, поэтому их применяют также в устройствах пожарной безопасности. Описаны случаи использования их для газовых заслонок вентиляционных трубопроводов.

3.3. ПРИМЕНЕНИЕ В МЕДИЦИНЕ

Свойства сплавов с эффектом памяти формы (способность запоминания формы, сверхупругость) открывают возможности использования их в таких отраслях, в которых трудно было предположить возможность применения новых материалов, в частности в медицине.

При применении таких сплавов в медицине необходимо, чтобы они обеспечивали не только надежность выполнения механических функций, но и химическую надежность (сопротивление ухудшению свойств в биологической среде, сопротивление разложению, растворению, коррозии), биологическую надежность (биологическую совместимость, отсутствие токсичности, канцерогенности, сопротивление образованию тромбов и антигенов). Металлы в биологических средах при растворении образуют ионы. Ионы разных металлов оказывают различное токсичное воздействие на клетки. Простые металлические элементы имеют сильное токсичное действие, но в соединении с другими элементами обнаруживается эффект взаимного ослабления токсичности. Однако большее значение, чем образование ионов, имеет растворимость пассивирующих пленок, возникающих на поверхности металлов. Например, используемые в качестве биологических материалов хромоникелевые сплавы (нержавею-

щие стали SUS 304, SUS 316, SUS 316L и др.), кобальтхромовые сплавы (Хайнес, Виталлиум), чистый Ti, сплав Ti — 6Al — 4V [% (ат.)] содержат элементы, имеющие сильное токсичное действие в виде простых элементов, но пассивирующие пленки, образующиеся в контакте с биологическими организмами, являются достаточно стабильными.

Наибольшей биохимической стабильностью обладают сплавы Ti—Ni. Применение этих сплавов в медицине связано, во-первых, с протезированием — имплантацией органов, при этом сплавы в течение длительного времени находятся в контакте с биологическими структурами; во-вторых, со стоматологией — контакт с биологическими поверхностями (кожа, слизистая оболочка); в-третьих, с медицинским оборудованием и инструментами — непосредственный контакт с биологическими структурами отсутствует. Имеются сообщения об оценке механических свойств сплавов в указанных отраслях, оценке биологической совместимости, о распространении в медицине. Так как сплавы Ti — Ni являются новым специальным материалом, поэтому число примеров применения их в медицине в настоящее время незначительно. Ниже рассмотрена проблема биологической совместимости и приведены примеры применения сплавов с эффектом памяти формы в медицине.

Биологическая совместимость сплавов

Функции, присущие человеческому организму, могут быть нарушены частично или полностью. Для восстановления их применяют металлы в качестве искусственных биологических материалов. Этот метод известен с XVI века. До настоящего времени делались попытки, целью которых был выбор металлов, удовлетворяющих требованиям выполнения механических функций и биологической совместимости. Такие металлы используются в качестве материалов для биологии.

В общем, если имплантируемый орган, изготовленный из металла, является активным относительно биологической структуры, то происходит вырождение (мутация) биологических клеток периферийной структуры, воспалительный прилив крови, нарушение кровообращения, затем омертвление биологической структуры. Если имплантируемый орган инертен, то вокруг него возникает волокнистая структура, обусловленная коллагенными волокнами, образующимися из волокнистых зародышевых клеток. Имплантируемый орган покрывается тонким слоем этой волокнистой структуры и может стабильно существовать в биологической структуре.

Сплав Ti — Ni как новый функциональный материал используется недавно, изучение применения его в различных отраслях только началось. Поэтому систематических исследований его биологической совместимости чрезвычайно мало по сравнению с металлическими материалами, применявшимися в биологии до настоящего времени. Известны работы [34—37], в которых оценивалась биологическая совместимость при имплантации сплавов Ti — Ni животным (крысам, собакам, кроликам)

(*in vivo*), а также работы, в которых оценивалась клеточная токсичность вне организма. В частности, исследовалась [34] реакция биологической структуры в течение 9 недель при имплантации проволоки $\phi 0,76$ мм и длиной 15 мм из сплава Ti — Ni почти эквиатомного состава под кожу 45 крысам. Было установлено, что через три дня после имплантации вокруг проволоки из сплава Ti — Ni образуется волокнистая связывающая структура, через неделю в этой волокнистой связывающей структуре увеличивается содержание коллагенного компонента по сравнению с трехдневным состоянием. Кроме того, волокнистая связывающая структура становится плотнее, но волоконные зародышевые клетки продолжают расти, структурная реакция происходит достаточно активно. Наблюдающиеся в начальный период имплантации отеки почти исчезают. Прошествии трех недель вокруг проволоки из Ti — Ni образуется очень плотная волокнистая связывающая структура, состоящая из большого количества коллагенных волокон, содержащих кровеносные капиллярные сосуды. В это время волоконные зародышевые клетки не растут по сравнению с начальным периодом. Спустя 4—9 недель вокруг проволоки сохраняется небольшое количество хронически воспаленных клеток, волокнистая структура становится еще более плотной и тонкой, окружающие ее кровеносные сосуды стабилизируются.

При применении проволоки из нержавеющей стали, исследованной для сравнения, процесс восстановления тканей начинается через одну — две недели, через пять — шесть недель образуется плотная волокнистая связывающая структура, последующий процесс происходит почти также, как и при исследовании проволоки из Ti — Ni.

На основе полученных результатов можно считать, что при подкожной имплантации проволоки из Ti—Ni реакция биологической структуры происходит в чрезвычайно малой степени, сплав Ti — Ni имеет такую же биологическую совместимость, как и нержавеющая сталь. Кроме того, указанные результаты иллюстрируют возможность более глубокой имплантации органов из сплава Ti — Ni во внутреннюю структуру организма.

Из сплава Ti — 49 % (ат.) Ni изготавливались [35] пластинки для соединения костей, крепежные винты, буровые головки, приспособления для удаления надкостницы, пластинки имплантировались в большую берцовую кость 20 собакам на 17 месяцев, после чего исследовались биологические структуры мышц, костей и внутренних органов вблизи имплантированных органов, методом нейтронного анализа изучались реакции биологических структур. Для сравнения в качестве металлического материала пластинок для соединения костей исследовался кобальтхромовый сплав Виталлиум. По результатам этих экспериментов оценивалась форма и структура пленок, образующихся на поверхности пластинок для соединения костей, коррозия и растворение сплавов в костной и мышечной тканях, вблизи имплантированных органов.

Форма пленок, образующихся на поверхности пластинок для соединения костей. Поверхность пластинок как из сплавов Ti — Ni так и из

Таблица 3.2. Средняя толщина пленок, образующихся на поверхности имплантированных пластинок для соединения костей

Номер оперированной собаки	Материал имплантированного органа	Время после имплантации, мес.	Средняя толщина пленки, мм	Стандартная погрешность, мм
1	Ti — Ni	3	0,81	0,17
2	Ti — Ni	3	0,66	0,11
8	Ti — Ni	3	0,38	0,18
4	Co — Cr	3	0,47	0,11
3	Ti — Ni	6	0,29	0,06
9	Ti — Ni	6	0,08	0,03
10	Ti — Ni	6	0,26	0,13
5	Co — Cr	6	0,35	0,15
14	Ti — Ni	12	0,77	0,25
15	Ti — Ni	12	0,51	0,13
16	Ti — Ni	12	0,51	0,20
6	Co — Cr	12	0,08	0,02
13	Ti — Ni	17	0,47	0,12
17	Ti — Ni	17	0,28	0,10
18	Ti — Ni	17	0,42	0,07
12	Co — Cr	17	0,28	0,20

сплавов Co — Cr покрывается пленкой из волокнистой связывающей структуры, но толщина пленки и ее форма зависят от времени после имплантации. На сплавах Ti — Ni образуется более толстая пленка (табл. 3.2).

При увеличении времени после имплантации тонкие пленки становятся плотнее, однако через 12 мес. после имплантации в отдельных местах образуются заметные синовиальные пузыри, особенно много их можно наблюдать на сплавах Ti — Ni. Через 17 мес. после имплантации пленки становятся тонкими и гладкими, покрываются волокнистой связывающей структурой, некоторая неоднородность наблюдается только около крепежных винтов.

Структура пленок. Кинетика образования пленок изменяется в зависимости от времени после имплантации, материала имплантированного органа, формы и чистоты обработки поверхности материала. Через месяц после имплантации на пластинке для соединения костей, изготовленной как из сплава Ti — Ni, так и из сплава Co — Cr, образуется толстая пленка, которая состоит из клетчатки (базофильной и эозинофильной) и волокнистой структуры. С течением времени пленка становится тоньше. Это вызвано уменьшением содержания клетчатки при увеличении массы плотной волокнистой структуры. Через 17 мес. после имплантации клетчатки остается очень мало, она рассеяна в плотной волокнистой структуре, состоящей из каллогена.

Неоднородность толщины пленок зависит от неоднородности поверх-

ности пластинок для соединения костей. В частности, в зоне выступов — узлов крепления — увеличение массы клеток, обусловленное силой сжатия, приводит к тому, что создается впечатление образования толстых пленок. Эта тенденция одинакова для сплавов Ti — Ni и Co — Cr.

Кости и мышцы в области имплантации. В структуре костей, связанных пластинками из сплава Ti — Ni или Co — Cr, как и в структуре костей контрольных собак (им делали только операцию имплантации без введения имплантируемого органа), каких-либо изменений не обнаружено.

Можно отметить также, что после имплантации не возникает каких-либо изменений связывающей структуры и жирового вырождения, обусловленных влиянием имплантации, в течение 12 мес. Однако через 17 мес. у оперированных собак обнаружены изменения структуры мышц (образуются тонкие пучки мышечных волокон в области контакта с головками винтов). Эта мышечная структура характеризуется большим количеством клеток, содержащих жир, и кровеносных капилляров.

Коррозия. На поверхности пластинок для соединения костей и крепежных винтов из обоих сплавов (Ti — Ni и Co — Cr) не возникает ни общей, ни локальной коррозии, оба сплава имеют очень высокую коррозионную стойкость по отношению к биологической структуре. Можно считать, что сплавы Ti — Ni и Co — Cr характеризуются одинаковой коррозионной стойкостью в биологической структуре.

Растворение атомов по данным нейтронно-активационного анализа. Исследовалось [35] состояние растворенных атомов Ni, Co, Cr после имплантации с помощью нейтронно-активационного анализа (табл. 3.3).

Установлено, что при имплантации пластинки из сплава Ti — Ni обнаруживается небольшая разница концентраций Ni, растворенного в костной ткани. При имплантации пластинки из сплава Co — Cr в костной ткани обнаружена довольно высокая концентрация растворенного хрома. Аналогичным методом установлено наличие растворенных атомов в различных органах, причем существенной разницы в накоплении растворенных атомов в период после имплантации не обнаружено [35].

Из результатов описанных выше экспериментов, проведенных на собаках, следует, что сплавы Ti — Ni имеют такую же хорошую биологическую совместимость, как и сплавы Co — Cr и могут быть использованы в качестве функциональных материалов в биологических организмах. Тем не менее при имплантации сплава Ti — Ni обнаружено некоторое растворение Ni, имеющего высокую клеточную токсичность. Необходимо провести дополнительные исследования на животных для уточнения влияния этого элемента.

Исследовалась [37] реакция биологической структуры в течение шести недель после имплантации пластины из сплава Ti — Ni на поверхность большой берцовой кости взрослого кролика. В результате исследования установлено, что через две недели после имплантации между костью и пластиной образуется пленка из связывающей структуры, которая имеет неравномерную толщину, изменяющуюся в пределах 10 — 100 мкм, однако не обнаружено повреждений, подобных аномальному

Т а б л и ц а 3.3. Концентрация атомов, растворенных в костной и мышечной тканях, по данным нейтронно-активационного анализа

Растворенные атомы	Костная ткань				Мышечная ткань			
	Экспериментальные результаты		С поправкой		Экспериментальные результаты		С поправкой	
	Число проб	$\bar{X} \pm S_x$ $10^{-4} \%$	Число проб	$\bar{X} \pm S_x$ $10^{-4} \%$	Число проб	$\bar{X} \pm S_x$ $10^{-4} \%$	Число проб	$\bar{X} \pm S_x$ $10^{-4} \%$
Ni								
Вблизи зоны имплантации Ti — Ni	10	2B±40	8	9 ± 13	6	1,1 ± 0,8	—	—
Вне зоны имплантации	7	3±3	—	—	{ 5 < 1,2 1 26,5 }		5	< 1,2
Контрольная собака	11	5±9	10	3±3	11	2,1	10	< 1,2
Co								
Вблизи зоны имплантации Co — Cr	4	140±220*	—	—	2	200±30*	—	—
Вне зоны имплантации	4	210±200*	—	—	3	760±530*	—	—
Контрольная собака	2B	190±340*	27	150±250*	20	500±1100*	19	270±190*
Cr								
Вблизи зоны имплантации	4	6±3	—	—	2	3±3	—	—
Co — Cr								
Вне зоны имплантации	4	2±1	—	—	2	2±2	—	—
Контрольная собака	28	1±1	—	—	20	3±4	19	2±2

* $\times 10^{-6} \%$.

воспалению клеток. Через четыре недели в отдельных местах между пластиной и костью сохраняется большое количество тонкой связывающей структуры, образуется новая костная ткань, которая покрывает пластину. Через шесть недель после имплантации даже на поверхности пластины, не соприкасающейся с костью, появляется костная ткань, и пластина полностью покрывается костной тканью.

Если сравнить поведение сплавов Ti — Ni с нержавеющей сталью, то можно отметить, что во всех случаях поверхность пластины покрывается псевдокостной тканью. Однако при применении нержавеющей стали на поверхности раздела пластины и кости существует соединительная

структура толщиной несколько десятков микрон. При имплантации пластины из сплава Ti — Ni связывающая структура слабая, существует много участков, в которых образуется новая костная ткань. На поверхности нержавеющей стали обнаружена точечная коррозия, на поверхности сплава Ti — Ni ее нет, биологическая структура переходит в прочно связанную с ней костную ткань. При имплантации нержавеющей стали в биологических структурах обнаруживаются растворенные атомы Fe, Cr, Ni, при исследовании сплава Ti — Ni растворенные атомы Ti и Ni почти не обнаруживаются, растворение сплава происходит в чрезвычайно малой степени.

Из всего сказанного выше следует, что сплав Ti — Ni имеет очень хорошую биологическую совместимость. Можно ожидать, что этот сплав будет применяться в ортопедических операциях как функциональный материал.

Для исследования [38] клеточной токсичности культивировались волоконные зародышевые клетки, отобранные от человеческого эмбриона. В эти клетки погружали диски ϕ 6,4 мм и толщиной 0,5 мм из сплава Ti — Ni, чистого Ni, чистого Ti, сплава Co — Cr (Виталлиум), нержавеющей стали.

Эксперименты начинались, когда число культивируемых клеток в растворе составляло 10^5 , эксперименты на культивацию клеток осуществлялись в течение четырех дней при погружении образцов из разных металлов (табл. 3.4).

В результате экспериментов установлено, что Ni обладает чрезвычайно высокой клеточной токсичностью, у сплавов Co — Cr и нержавеющей

Т а б л и ц а 3.4. Исследование клеточной токсичности путем экспериментов на культивацию клеток

Металл, сплав	Среднее число клеток, $\times 10^5$	Стандартная погрешность, $\times 10^5$
Ni (1)	0,47	0,27
(2)	0,64	0,13
Ti (1)	0,95	0,23
(2)	1,1	0,1
Ti — Ni (1)	1,3	0,5
(2)	1,3	0,1
Co — Cr (Виталлиум) (1)	2,4	0,6
(2)	1,8	0,2
Нержавеющая сталь		
(316 L) (1)	2,4	0,3
(2)	1,9	0,2
Контрольный эксперимент (1)	2,4	0,4
(2)	1,8	0,2

П р и м е ч а н и е. Цифры в скобках (1) и (2) соответствуют среднему числу клеток при культивации соответственно 5 и 25 образцов.

стали токсичности не обнаружено. Увеличение количества клеток при введении образцов из этих сплавов почти такое же, как в контрольных образцах. При введении образцов из Ti — Ni наблюдалось большее увеличение числа клеток, чем при введении чистого Ti, но меньшее, чем при введении сплава Co — Cr и нержавеющей стали. Следовательно, сплавы Ti — Ni не являются биологически совершенно инертными. Степень их воздействия невелика. Можно считать, что это соответствует обнаруженному растворению атомов Ni в биологических структурах.

Число работ, в которых исследовалась биологическая совместимость сплавов Ti — Ni, невелико, однако по их результатам можно считать, что эти сплавы имеют такую же биологическую совместимость, как и наиболее широко применяемые в настоящее время нержавеющие стали и сплавы Co — Cr.

При имплантации инородного тела в биологический организм реакция отторжения биологической структуры достигает максимальной интенсивности в сравнительно короткий период (зависящий от имплантированного органа, но не более трех месяцев). Если применяются материалы с хорошей биологической совместимостью, то после указанного периода реакция отторжения ослабляется, происходит стабилизация. Таким образом, исследуя биологическую совместимость за короткий период, можно сделать определенную оценку пригодности материала. Тем не менее если рассматривать влияние, обнаруживаемое при имплантации в течение длительного периода (канцерогенность, заболевания суставов), то, по-видимому, необходимы стабильные биологические оценки в живом организме и в искусственных условиях (*in vitro*) изменений, происходящих в течение длительного периода.

Примеры применения сплавов в медицине

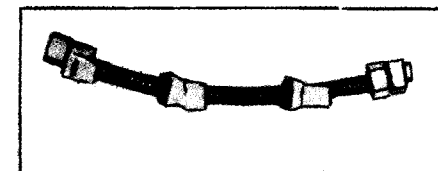
Стержень Харинтона, применяемый при искривлении позвоночника. Различные искривления позвоночника (врожденные, обусловленные привычкой, неврозностью, рахитом или болезненным состоянием) приводят к сильной деформации позвоночника при ходьбе. Это не только вызывает сильную боль, но и оказывает вредное влияние на внутренние органы, поэтому в этих случаях может быть необходима ортопедическая хирургическая операция. В настоящее время при такой хирургической операции применяют стержень Харинтона, изготовленный из нержавеющей стали. При установке корректирующего стержня посредством ортопедической операции необходимо, чтобы сила, действующая на позвоночник, не превышала 300–400 кН. Однако в некоторых случаях возникает сила, превышающая указанную, что приводит к повреждению фиксирующего приспособления, появляется опасность не только повреждения позвоночника, но и нервных волокон. Кроме того, хотя корректирующий стержень и устанавливается таким образом, чтобы корректирующая сила составляла 300–400 Н, но спустя 20 мин после установки она уменьшается на 20 %, а через 10–15 дней — до 30 % от первоначальной. Следовательно, в это время не только необходима дополнительная корректировка

силы, действующей на позвоночник, путем повторной операции, но при этом возникает сильная физическая боль, что оказывает психологическое воздействие на пациента.

Если для стержня Харинтона применить сплав с эффектом памяти формы, то установить стержень можно за один раз, необходимость в повторной операции отпадает. Если после операции стержень Харинтона нагреть до температуры, на 5 °C превышающей температуру тела, то можно создать необходимую корректирующую силу.

На рис. 3.50 показан [39] стержень Харинтона, изготовленный из сплава Ti — Ni и предназначенный для создания принудительного искривления позвоночника у обезьяны.

Рис. 3.50. Стержень Харинтона из сплава Ti — Ni для создания искривления позвоночника у обезьяны



Технический сплав Ti — Ni без приложения напряжений ($A_f = 43$ °C) использовался [40] для изготовления стержня Харинтона путем деформации прямолинейного прутка ϕ 6,3 мм, предварительно подвергнутого обработке для создания памяти формы, и придания ему S-образной формы (радиус кривизны 80 мм, максимальная деформация изгиба 8 %). Установив этот стержень на труп человека, проводили эксперименты по исследованию его воздействия. На вытянутый позвоночник устанавливали S-образный стержень для поддержания корректирующей силы около 400 Н. Восстановление стержня до исходной прямолинейной формы происходило при нагреве прямым пропусканием тока. При этом можно получить корректирующую силу, достаточную, чтобы изогнуть обычный позвоночник. Для практического применения метода необходимо точно знать A_f под напряжением, чтобы постепенно восстановить форму путем внешнего нагрева после установки стержня. С этой целью исследовалось изменение A_f , в модельных экспериментах с использованием прутка из сплава Ti — Ni ϕ 6,3 мм, $l = 180$ мм (рис. 3.51). При деформации сжатием A_f смещается в сторону более высоких температур по сравнению с деформацией изгибом. При одновременном нагружении сжатием и изгибом A_f повышается еще больше [40].

На рис. 3.52 показан пример изменения силы, возбуждаемой в осевом направлении, в зависимости от T при нагреве и охлаждении с учетом сил, действующих в осевом и в перпендикулярном направлениях. При нагреве > 52 °C образец восстанавливает прямолинейную форму, при непрерывном охлаждении можно поддерживать образующуюся силу до ~ 27 °C. Такой гистерезисный характер зависимости чрезвычайно важен с практической точки зрения. На практике постепенно нагревают стержень Харинтона и осуществляют процесс восстановления исходной формы. Если при охлаждении до температуры тела стержень Харинтона создает небольшую си-

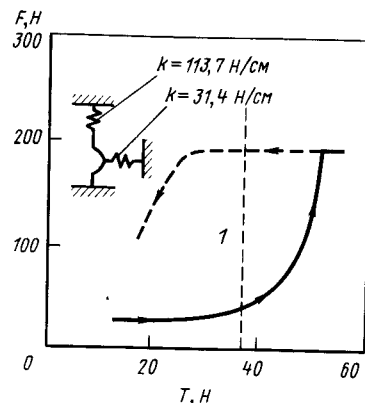
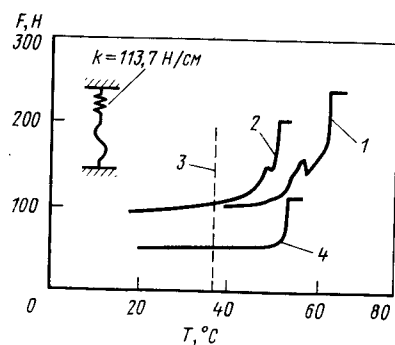


Рис. 3.51. Зависимость силы, возбуждаемой в осевом направлении, от T (оба торца образца в шарнире свободны): 1 — сжатие на 4 % и S-образная деформация; 2 — только S-образная деформация; 3 — температура тела; 4 — только деформация сжатием на 4 %

Рис. 3.52. Зависимость силы, возбуждаемой в осевом направлении, от температуры при приложении напряжений в осевом и перпендикулярном направлениях (оба торца закреплены): 1 — температура тела

лу по сравнению с усилием искривления позвоночника, то он не оказывает корректирующего воздействия.

Как указано выше, стержень Харинтона из сплава с эффектом памяти формы Ti — Ni может создавать корректирующее усилие таким образом, что отпадает необходимость в повторной операции, и поэтому этот метод является очень эффективным. Однако необходимы дополнительные данные о точной A_f , повреждении биологической структуры при нагреве, биологической совместимости в зависимости от времени нагрева и охлаждения и от длительности пребывания в организме имплантированного органа.

Искусственные суставы. В повседневной жизни при прогулках, движении, подпрыгивании нагрузка на суставы пропорциональна трех — шестикратной (максимально 10-кратной) массе тела. Бедренный сустав в течение года подвергается воздействию $(1 \div 3) \times 10^6$ циклов нагружения. Материал для искусственного сустава, соответствующий указанным условиям, должен не только иметь хорошую биологическую совместимость в течение длительного времени, но и хорошие механические свойства, в частности износостойкость.

В прошлом для искусственных суставов применяли сплав Co — Cr, имеющий хорошую биологическую совместимость и высокие механические свойства. Как показано выше, сплав с эффектом памяти формы Ti — Ni имеет такую же биологическую совместимость, как и сплав Co — Cr, а его механические свойства в состоянии высокотемпературной фазы, в особенности износостойкость, также очень высоки. Поэтому сделана попытка применить для головки кости искусственного сустава сплав следующего состава:

Компоненты сплава	Ni	Ti	Fe	Mo
Содержание, % (по массе)	52,50	44,14	1,57	1,79

Искусственная головка кости нагружалась в физиологическом растворе Рингера при 37 °C статической силой 600 Н или при приложении циклической силы 750 Н с частотой 2×10^6 циклов. В проведенных экспериментах сравнивались износостойкость и структура сочленяющихся поверхностей искусственной головки кости и муфты из сплавов Ti — Ni и сплавов Co — Cr — Mo. Установлено, что износ головки кости и муфты из сплава Ti — Ni очень мал:

Сплав	Ti — Ni	Co — Cr — Mo
Износ, мм ³ /10 ³ циклов:		
головка кости	0,08	0,95
муфта	1,17	7,04

В отличие от сплава Co + Cr — Mo, на трущейся поверхности которого уже при 2×10^5 циклов образуются линейные повреждения, у сплава Ti — Ni даже при 2×10^6 циклов нагружения повреждений не наблюдается, т.е. сплав имеет очень хорошие механические свойства.

Пластика для соединения кости. Методы медицинской помощи в случае костных переломов заключаются в том, чтобы с помощью пластинок из нержавеющей стали или сплавов Co — Cr зафиксировать зону перелома в таком состоянии, когда на кость действует сила сжатия. Если для соединительной пластинки применить сплав с эффектом памяти формы, то становится возможной прочная фиксация зоны перелома путем внешнего нагрева пластинки до температуры несколько выше температуры тела после операции, при этом отпадает необходимость осуществлять продольное сжатие кости во время операции.

Соединение кости осуществлялось [37, 39] с помощью пластинки (80X20X1 мм) из сплава Ti — Ni ($M_s = 25$ °C), у которого можно получить достаточную механическую прочность и необходимую восстанавливающую силу.

К проблемам, которые возникают при применении соединительных пластинок из сплавов с эффектом памяти формы, следует отнести изменение силы продольного сжатия, действующей на зону перелома. Это изменение обусловлено возникновением силы при восстановлении исходной формы и изменением степени сокращения пластинки, а также переходом соединительной пластинки из высокотемпературного состояния, в котором произведена обработка для создания памяти формы, в состояние низкотемпературной фазы. Если при этом деформация превышает 6 %, то даже при обратном превращении в высокотемпературную фазу сохраняется остаточная деформация и полного восстановления исходной формы не происходит. Кроме того, из-за обратимого эффекта памяти формы, возникающего вследствие сильной деформации обработки, сила продольного сжатия зоны перелома уменьшается, так как происходит удлинение соединительной пластинки, когда ее $T < M_s$. Поэтому деформация, которой подвергается соединительная пластинка после обра-

ботки на запоминание формы, должна составлять $< 6\%$. Кроме того, часто возникает необходимость обеспечить смещение, которое делает возможным сжатие более чем на 2 мм во время операции, чтобы создать достаточную силу продольного сжатия соединяемого участка. С этой целью необходимы специальные меры, обеспечивающие соответствующую форму соединительной пластинки. Например, создаются овальные отверстия в середине пластинки и обеспечивается возможность смещения более чем на 2 мм путем запоминания формы, допускающей возможность деформации с обеих сторон отверстия. В результате экспериментов по сращиванию кости трупа человека была подтверждена прочная фиксация зоны соединения кости.

В настоящее время разрабатываются дополнительные усовершенствования с целью повышения усталостной прочности, уменьшения повреждения кости. Одновременно делаются попытки изготовления соединительных пластин с использованием сверхупругих свойств сплавов.

Внутрикостные шпильки и заклепки. Такие шпильки применяются при оказании медицинской помощи при переломах большой берцовой кости. Причем шпильки, главным образом из нержавеющей стали, вводят до костного мозга, тем самым фиксируя кость. При применении этого метода кость фиксируется за счет упругих свойств нержавеющей стали, поэтому необходимо ввести шпильку большего диаметра, чем диаметр отверстия, для создания большой степени деформации. В этой связи существует риск повредить ткани в зоне, в которую вводится шпилька.

Хирургическая операция упрощается при использовании [36, 42] для шпилек сплавов с эффектом памяти формы на основе $Ti - Ni$. При этом предпринята попытка увеличить силу фиксации.

Шпильки, изготовленные из проволоки $Ti - Ni$ ($M_s = 40^\circ C$) ϕ 1,8 мм вводились в отверстия в большой берцовой кости кролика, в результате чего подтвердилась их работоспособность. Экспериментально установлено, что с помощью одной шпильки, обработанной для создания памяти формы, можно получить сравнительно большую силу фиксации. С учетом этих результатов были изготовлены шпильки из проволоки ϕ 3 мм из сплава $Ti - Ni$ ($M_s = 16^\circ C$) с целью применения их в клинике. Эксперименты по их опробованию были проведены на живых баранах. Эти шпильки восстанавливают исходную форму даже при температуре тела, поэтому они вводятся после охлаждения водой; при этом шпильки легко запоминают форму. Операцию введения шпилек необходимо осуществить быстро до восстановления исходной формы в результате нагрева до температуры тела. Подтверждено, что не возникает каких-либо повреждений кости при фиксации в идеальном состоянии с тремя точками опоры путем восстановления запомненной формы шпилек теплом тела. Однако на практике для каждого органа необходимо правильно выбирать диаметр проволоки и запоминаемую форму, чтобы получить оптимальную силу фиксации.

При переломе кости скелета использовали заклепки из сплава $Ti - Ni$ ($M_s = 16^\circ C$), изготовленные из листов толщиной 0,5 мм в виде

цилиндрических трубочек наружным диаметром 11 мм, длиной 50 мм, и проводили обработку на запоминание формы и охлаждение водой, в результате чего они деформировались и становились тонкими. После этого они вводились в большую берцовую кость барана. После введения заклепки нагревались до температуры тела, расширялись в отверстии, в результате чего возникала оптимальная сила фиксации. Установлено, что заклепки имеют такие же хорошие свойства, как и шпильки.

В результате применения сплавов с эффектом памяти формы операция введения заклепок стала простой по сравнению с методом введения заклепок из нержавеющей стали с рассверливанием отверстия, а само рассверливание стало ненужным. При этом время операции сократилось, поэтому можно ожидать, что описанные заклепки найдут применение на практике.

Скобы для соединения кости. При соединении сломанной кости или помощи при переломах в некоторых случаях применяются скобы. Применяемые в настоящее время скобы просто вставляются в кость, предотвращая тем самым ее смещение. Однако в некоторых случаях при движении под действием сдвиговых усилий сила фиксации уменьшается. В связи с этим предпринята попытка [43] применить для скоб сплав $Ti - Ni$, чтобы усилие фиксации было стабильным.

Скобы изготавливали из проволоки ϕ 3 мм из сплава $Ti - Ni$ ($M_s = 16^\circ C$). Концы скоб загибаются на угол θ (рис. 3.53), и в таком состоянии проводится обработка на запоминание формы. Перед постановкой скоб они охлаждаются водой для получения угла $\theta = 0^\circ$ и в таком состоянии устанавливаются. В результате нагрева теплом тела или внешним источником нагрева скобы восстанавливают исходную форму, в

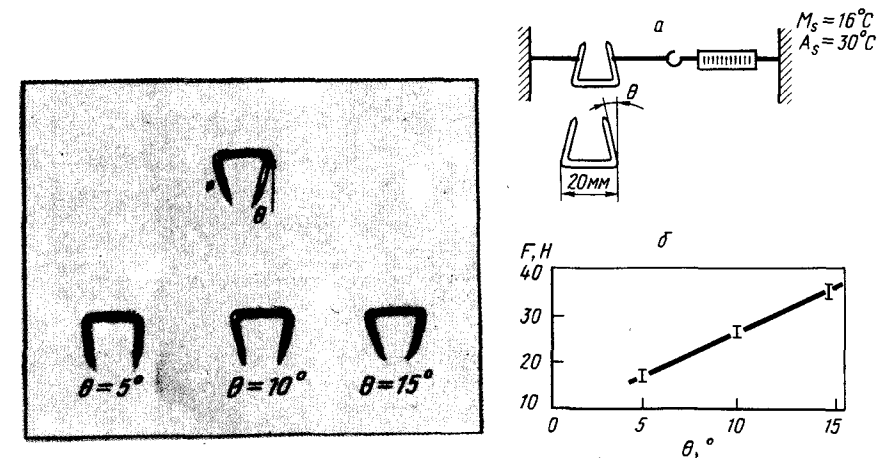


Рис. 3.53. Скобы из сплава $Ti - Ni$

Рис. 3.54. Зависимость возбуждаемой силы от угла деформации: а — скобы из сплава $Ti - Ni$

результате поддерживается стабильное усилие фиксации, обусловленное сверхупругостью сплава. На рис. 3.54, б приведено соотношение между углом загиба скоб θ и усилием фиксации. Установлено, что усилие фиксации увеличивается прямопропорционально θ , и при $\theta = 15^\circ$ $F \approx 35$ Н. На практике необходимо выбрать диаметр проволоки таким образом, чтобы получить усилие фиксации, соответствующее поврежденному органу. Имеется сообщение [44] о том, что в ФРГ этот метод уже применяется в клиниках, причем каких-либо повреждений, связанных с его применением, не обнаружено.

Сверхупругая проволока Ti — Ni для вправления вывихов. Если для вправления вывихов использовать проволоку со сверхупругими свойствами, то можно непрерывно поддерживать стабильное усилие фиксации. Разработан [45] метод фиксации сверхупругой проволокой ϕ 0,4 мм из сплава Ti — Ni для вправления вывихов.

При применении сверхупругой проволоки невозможно обеспечить фиксацию простым скручиванием проволоки, как это делалось с применявшимися ранее металлами. Разработан способ фиксации с помощью специальных свариваемых трубок и инструмента для сваривания (рис. 3.55). В результате исследования прочность фиксации проволок из сплава Ti — Ni и из нержавеющей стали на машине для испытаний на растяжение установлено, что усилие фиксации составляет $> 90\%$ прочности самой проволоки. Даже при применении проволоки из нержавеющей стали усилие фиксации сваренной проволоки почти вдвое превышает усилие, получаемое прежним методом скручивания (рис. 3.56). При циклическом нагружении и разгрузке сверхупругой проволоки из сплава Ti —

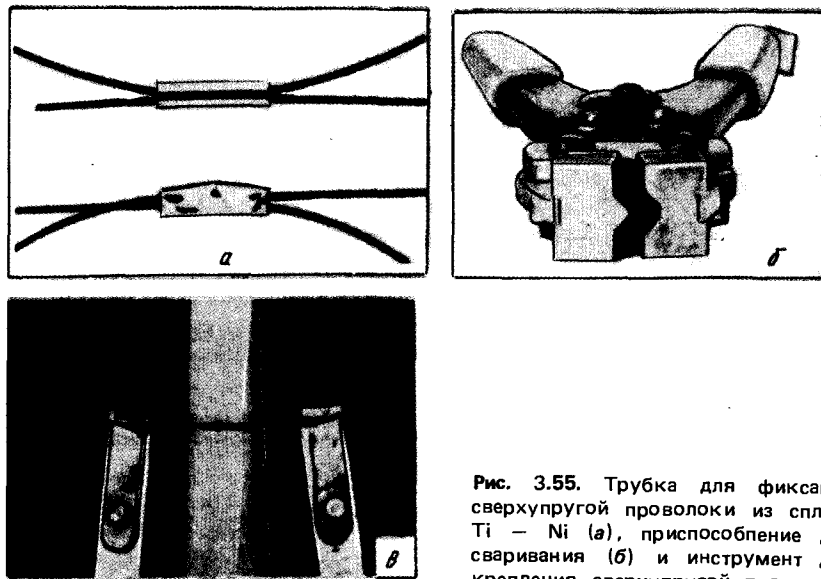


Рис. 3.55. Трубка для фиксации сверхупругой проволоки из сплава Ti — Ni (а), приспособление для сваривания (б) и инструмент для крепления сверхупругой проволоки из Ti — Ni (в)

Ni даже при деформации, достигающей 5 %, проскальзывание фиксированной зоны не обнаружено. Этот метод, по-видимому, очень эффективен с практической точки зрения.

Полученные результаты используются в клинической практике (рис. 3.57). Прочная фиксация осуществляется достаточно просто. Даже при извлечении проволоки из Ti — Ni спустя 6 месяцев после операции существует хорошая биологическая совместимость и коррозионная стойкость проволоки, не было обнаружено никаких аномалий. На поверхности сваренных трубок (из сплава инконель) наблюдается развитая точечная коррозия. Это указывает на необходимость улучшения качества сплавов.

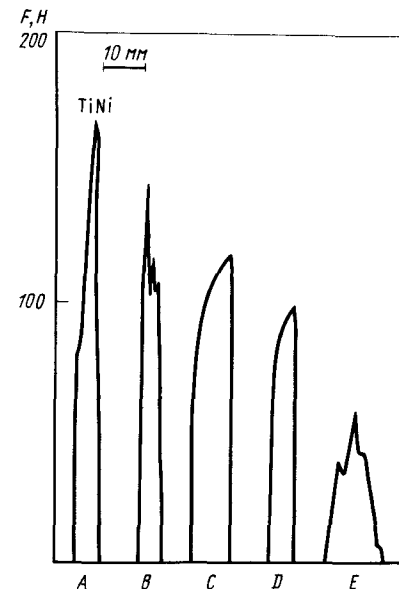


Рис. 3.56. Составление усилий фиксации проволокой из нержавеющей стали и сверхупругой проволокой из сплава Ti — Ni ϕ 0,4 мм при применении разных способов фиксации: А — сверхупругая проволока из сплава Ti — Ni; В — сверхупругая проволока из сплава Ti — Ni, сварка; С — проволока из нержавеющей стали (316); D — проволока из нержавеющей стали, сварка; E — проволока из нержавеющей стали, скручивание

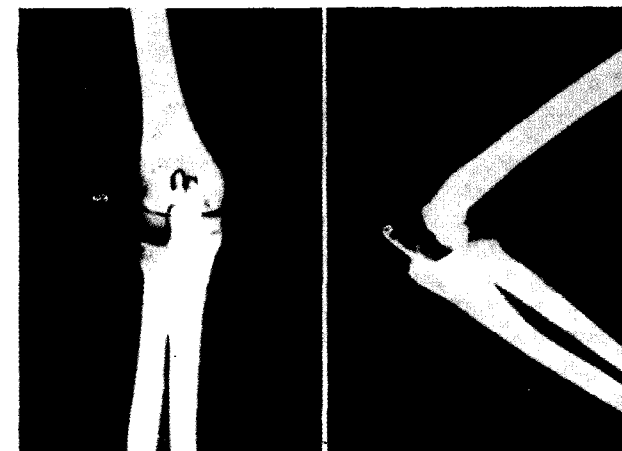


Рис. 3.57. Применение сверхупругой проволоки из сплава Ti—Ni для лечения сустава

Штыри для искусственных суставов. Закрепление искусственных суставов и костей осуществляют с помощью костного цемента (метилметакрила), однако при ослаблении фиксированной зоны после операции задерживается формирование новой костной ткани, что обуславливает возникновение инфекции. В настоящее время разрабатывается метод использования штырей для искусственных суставов без применения костного цемента.

Из сплава Ti — Ni был изготовлен [43] штырь ϕ 10 мм, $l = 50$ мм ($M_s = 0$) для искусственного сустава (рис. 3.58), удовлетворяющий

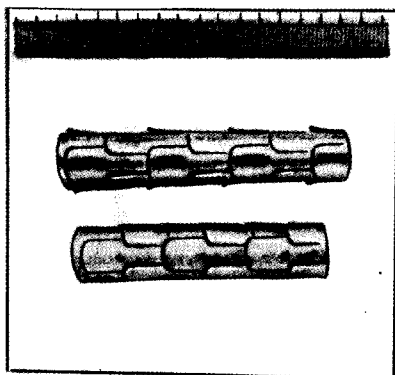


Рис. 3.58. Штырь из сплава Ti — Ni для искусственного сустава [перед выпуском лепестков (внизу) и после (вверху)]

требованиям создания оптимального поддерживающего механизма. Методом электроискровой обработки было сделано 15 надрезов длиной 8 мм на глубину 2 мм. Отогнув получившиеся лепестки, была осуществлена обработка на запоминание формы. В акриловом круглом стержне ϕ 30 мм, используемом в качестве матрицы, рассверливались отверстия ϕ 10,5 и 11,5 мм, штыри из сплава Ti — Ni охлаждались до $T < M_s$ и вводились в испытательную матрицу, затем при комнатной T выпускались лепестки, сила фиксации измерялась при приложении снаружи усилия сжатия.

При диаметре отверстия в испытательной матрице 10,5 мм лепестки вдавливались во внутренние стенки матрицы с большой силой и противостояли максимальному усилию сжатия 1300 Н. Таким образом установлено, что при таком способе наблюдается большая сила фиксации. При диаметре отверстия в испытательной матрице 11,5 мм сила фиксации снижалась \sim до 350 Н. Следовательно, необходимо исследовать такие проблемы, как влияние величины зазора между штырьком и стенками при установке, оптимальная форма и число лепестков, влияние нагрузки, превышающей массу органа в три — шесть раз, свойства памяти формы и усталостные свойства. Однако в целом подтверждена возможность применения сплава Ti — Ni для фиксации искусственных суставов методом самозакрепления.

С учетом этих результатов были изготовлены штыри из сплава Ti —

Ni ($M_s = 16^\circ\text{C}$) с температурой обратного превращения, соответствующей температуре тела, и имплантированы в большую берцовую кость барана для исследования их действия и совместимости с костью. Установлено, что лепестки, как предусмотрено, выпускаются внутри скелета, вокруг штыря образуется новая костная ткань, и штырь прочно соединяется с костью. Подтверждено, что совместимость сплава с костной структурой очень хорошая. Хотя штырь и прочно закрепляется в кости, но при необходимости извлечения штыря это можно сделать без разрушения кости, например используя всесторонний эффект памяти формы.

Зажимы для опухолей мозговых артерий. Медицинская помощь при опухоли мозговой артерии заключается в том, чтобы с помощью трепанации черепа зажать опухоль металлическим V-образным зажимом. Предотвращая таким образом кровообращение, добиваются постепенного отмирания опухоли. Тем не менее мозг — это чрезвычайно сложный и тонкий орган, повреждение других кровеносных сосудов или нервов в результате ошибки приводит к тому, что после операции возникают осложнения. Хотя артериальная опухоль при этом разрушается, но имеется опасность для жизни больного. В связи с этим желательно разработать зажим, установка которого была бы простой.

Из пластины толщиной 0,5 мм или проволоки ϕ 0,5 мм из сплава Ti — Ni ($M_s = 12^\circ\text{C}$, $A_f = 80^\circ\text{C}$) изготовлены [46] зажимы для опухоли мозговой артерии разной формы (V-образный, булавочный, сдвоенный) и оценены их свойства. Установлено, что в зоне перегиба V-образного зажима образуются трещины, булавочный зажим не создает достаточной силы пережатия. Оптимальным в условиях экспериментов оказался сдвоенный зажим Ag — (Ti — Ni), показанный на рис. 3.59. Зажим опухоли мозговой артерии должен быть маленьким, легким и должен просто устанавливаться и сниматься. Поэтому сдвоенный зажим Ag — (Ti — Ni) несколько велик. Кроме того, существует проблема надежности соединения Ag с Ti — Ni. Тем не менее с точки зрения функционирования этот зажим наиболее подходящ для практического применения.

Искусственные мышцы искусственного сердца. Сердце человека состоит из двух предсердий и двух желудочков. Мышцы предсердия тон-

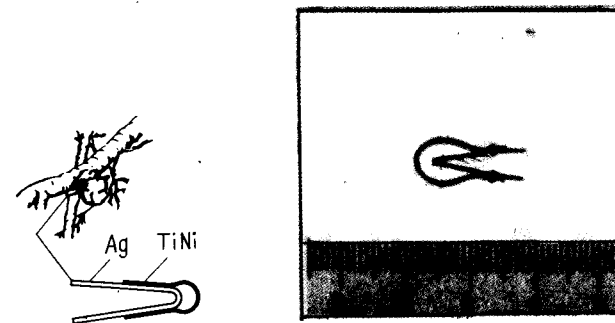


Рис. 3.59. Зажим опухоли мозговой артерии

кие, мышцы желудочков — толстые. И предсердия, и желудочки действуют как единая система. Левое предсердие выполняет функцию распределения крови через большие артерии вплоть до кровеносных капиллярных сосудов во все части организма, поэтому давление нагнетания, обеспечивающее поступление крови через легочные артерии в легкие, больше, чем давление в правом предсердии. В связи с этим и нагрузка на мышцы левого предсердия больше.

В тех случаях, когда лечение дефектов сердца путем операций на сердце невозможно, неизбежной оказывается пересадка внутренних органов или искусственного сердца. Искусственное сердце состоит из насоса и клапанов. В качестве источника энергии используется насос диафрагменного типа или типа мешка с применением, главным образом, давления газа (воздуха или инертного газа). Делаются попытки применить для искусственных мышц искусственного сердца сплавы с эффектом памяти формы.

Проволоке ϕ 0,5 мм из сплава Ti — Ni придается [47] форма синусоидальной кривой и проводится обработка на запоминание формы. Эта проволока прикрепляется к наружным стенкам искусственного предсердия, изготовленного из эластомера (этиленвинилацетат) (рис. 3.60), и проводятся испытания сокращения искусственной мышцы искусственного сердца. Приводной блок состоял из шести Ti — Ni — проволоки, проволочные сегменты прикрепляли к стенке предсердия горизонтально или строго параллельно в качестве исполнительного элемента, обеспечивающего сокращение мышцы. Нагрев проволоки из Ti — Ni осуществляется прямым пропусканием импульсного тока, охлаждение — естественным лучеиспусканием, поэтому частота циклов нагрев — охлаждение составляла 12—15 в минуту.

В результате испытания свойств изготовленного искусственного сердца в устройстве с использованием воды установлено, что при 12—15 циклах нагрев — охлаждение в минуту достигается давление 1600 мм вод.

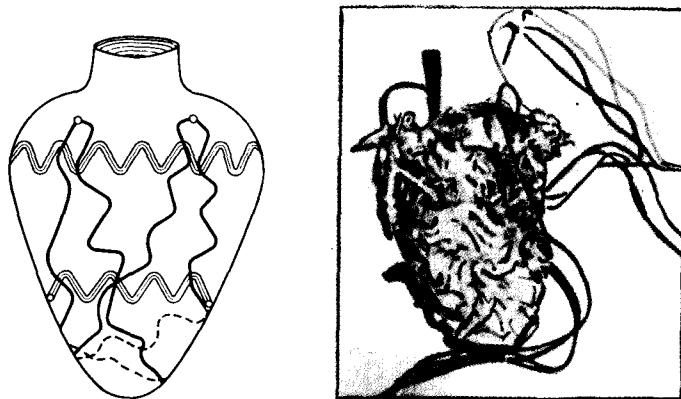


Рис. 3.60. Искусственное сердце с приводом из проволоки Ti — Ni

ст. Кроме того, проведены испытания искусственного сердца в живых организмах при пересадке его собаке и телят. При этом одновременно разрабатывался гибкий эластомер, который обеспечивал с хорошей эффективностью функции сокращения и расширения. С целью согласованного регулирования правой и левой систем сердца изготовлено несколько насосов.

Фильтр для улавливания сгустков крови. Эмболизм легких обусловлен образованием тромбов в венах нижних конечностей и таза и попаданием их в кровеносные сосуды легких. В этом случае необходимо принимать внутрь средства, повышающие сопротивление коагуляции. Кроме того, необходима хирургическая операция. Употребление средств, повышающих сопротивление коагуляции, опасно, так как затрудняет остановку крови в случае внутреннего кровотечения.

Чтобы уловить сгустки крови, попадающие в вену, было изготовлено 48 фильтров с применением проволоки из сплава Ti — Ni. Проволоке первоначально придавали такую форму, что она могла служить ловушкой для сгустков крови, и в таком состоянии проводили обработку на запоминание формы. При охлаждении проволока вытягивалась, принимая прямолинейную форму, и в таком виде вводилась в вену с помощью катетера. Введенная в вену проволока нагревалась теплом тела, принимала сложную форму ловушки и действовала как фильтр сгустков крови.

Такой фильтр вводился в вену собаки, в результате чего подтверждена эффективность улавливания тромбов с помощью разработанного фильтра. Преимуществом этого метода является то, что операция осуществляется под местной анестезией. Она проста, осуществляется быстро и безопасно. Однако для применения на практике необходимо провести эксперименты на животных, чтобы подтвердить, что в случае необходимости легко и безопасно осуществляется извлечение фильтра из организма после улавливания тромбов.

Проволока для исправления положения зубов. Для исправления положения зубов (например, неправильного прикуса зубов) применяют металлическую проволоку, создающую упругое усилие. Обычно используется проволока из нержавеющей стали или сплавов Co — Cr, однако недостатки этих материалов состоят в том, что их коэффициент упругости очень высок, а упругое удлинение мало. Следовательно, при небольшой деформации образуется большая сила коррекции положения зубов, но при этом легко происходит пластическая деформация. Поэтому для получения оптимальной корректирующей силы проволоку первоначально приходится деформировать в форме дуги. Для установки такой проволоки требуется высокая квалификация.

При изготовлении проволоки для исправления положения зубов из сплава Ti — Ni со сверхупругими свойствами даже при 10 %-ной упругой деформации пластическая деформация не возникает. Кроме того, коэффициент упругости под влиянием мартенситного превращения, инициированного напряжениями, имеет нелинейную характеристику, поэтому хотя деформация и увеличивается, коэффициент увеличения коррек-

тирующей силы невелик. В связи с этим даже при большой деформации при установке проволоки можно сохранить оптимальную корректирующую силу, операция установки проволоки на зубы становится простой, а лечение — более эффективным. Можно ожидать, что неприятные ощущения пациентов уменьшатся.

Проволока для исправления положения зубов изготавливалась [49] с учетом сверхупругих свойств, обусловленных деформационным упрочнением, создаваемым посредством сильной деформации Ti—Ni-проволоки при обработке (в отличие от сверхупругих свойств, обусловленных мартенситным превращением, инициированным напряжениями (рис. 3.61). Эта проволока испытывалась в клинических условиях.

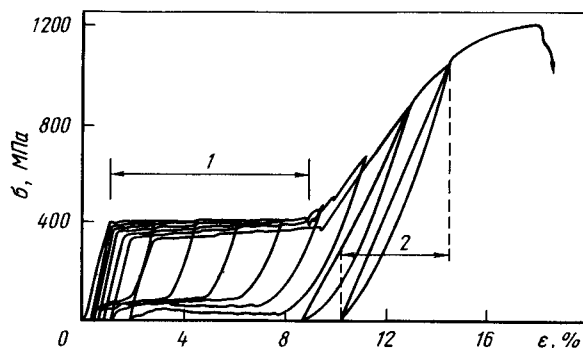


Рис. 3.61. Сверхупругость, обусловленная мартенситным превращением, инициированным напряжениями (1) и "сверхупругость" типа деформационного упрочнения (2)

Свойства проволоки для исправления положения зубов определялись путем испытаний на изгиб и кручение (по стандарту ADA) (рис. 3.62). Для оценки свойств проволоки при испытаниях на изгиб измерялись изгибающий момент при изгибе на угол до 90° и остаточная деформация. При испытаниях на скручивание измерялись момент, образующийся при скручивании на 720° , и остаточная деформация. Полученные таким образом свойства сравнивались с аналогичными свойствами нержавеющей стали.

Установлено, что проволоки ϕ 0,46 мм из сплава Ti — Ni и ϕ 0,36 мм

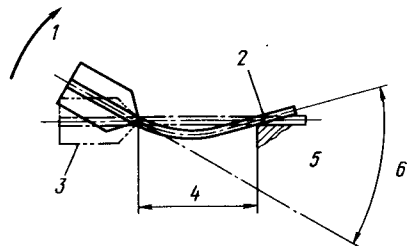


Рис. 3.62. Испытания на изгиб по стандарту ADA:
1 — изгибающий момент; 2 — образец;
3 — жестко закрепляемое приспособление; 4 — интервал; 5 — ограничитель;
6 — угол изгиба

из нержавеющей стали при изгибе на угол до $35-40^\circ$ характеризуются почти одинаковой прочностью. При изгибе на 90° проволока большего диаметра из сплава Ti — Ni характеризуется меньшим моментом изгиба, чем проволока меньшего диаметра из нержавеющей стали. Остаточная деформация проволоки из нержавеющей стали составляет $30-40^\circ$, остаточная деформация проволоки из сплава Ti — Ni не превышает 5° (рис. 3.63). На рис. 3.64 приведены результаты испытаний прямоугольной проволоки сечениями $0,48 \times 0,64$ мм и $0,43 \times 0,64$ мм из

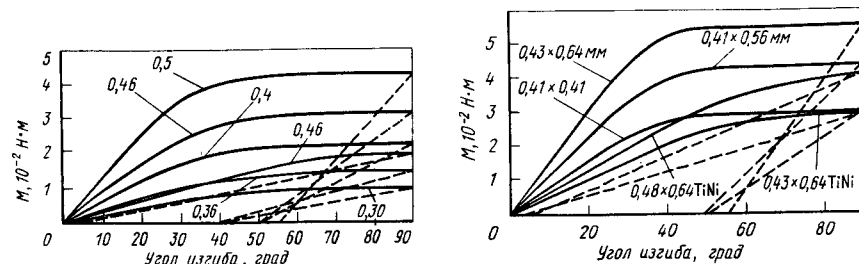


Рис. 3.63. Испытания на изгиб проволок из сплава Ti — Ni и нержавеющей стали (SS); цифры у кривых — ϕ проволоки, мм; интервал 12,7 мм

Рис. 3.64. Испытания на изгиб прямоугольной проволоки из сплава Ti — Ni и нержавеющей сталей; интервал 12,7 мм

сплава Ti — Ni и сечениями $0,43 \times 0,64$, $0,41 \times 0,56$ и $0,41 \times 0,41$ мм из нержавеющей стали. Установлено, что при одинаковом сечении прямоугольной проволоки корректирующая сила проволоки из сплава Ti — Ni составляет 1/2 корректирующей силы проволоки из нержавеющей стали, а остаточная деформация при изгибе на 90° у сплава Ti — Ni $5-7^\circ$, тогда как у нержавеющей стали 55° . Следовательно, при любой форме сечения проволока из сплава Ti — Ni имеет очень хорошие свойства.

Аналогичные зависимости получаются и при испытаниях на кручение. Остаточная деформация проволоки из нержавеющей стали сечением $0,43 \times 0,64$ мм составляла 450° , остаточная деформация проволоки из сплава Ti — Ni не превышала этой величины.

И при испытаниях на изгиб, и при испытаниях на кручение обнаружено, что даже при большой деформации проволоки из сплава Ti — Ni возможно предотвратить увеличение корректирующей силы. Остаточная деформация сплава настолько мала, что ее невозможно сравнивать с остаточной деформацией нержавеющей стали. При оценке накопленной энергии при приложении деформации, полностью возвращаемой к исходной, также установлено, что проволока из сплава Ti — Ni характеризуется чрезвычайно большой стабильностью, а увеличение корректирующей силы в зависимости от величины деформации незначительно. Поэтому проволока из сплава Ti — Ni может постоянно создавать неизменную корректирующую силу до сравнительно большой деформации. В случае не-

обходимости установки в клинке кронштейна с острым углом проволока из сплава Ti — Ni в наибольшей степени удовлетворяет предъявляемым требованиям.

На основании полученных результатов проведены [49] клинические испытания проволоки для лечения таких дефектов, как неправильный прикус, скрытые клыки, неплотный прикус.

На рис. 3.65 показана модель установки проволоки из сплава Ti — Ni при неправильном прикусе, а на рис. 3.66 показан пример применения проволоки из сплава Ti — Ni для лечения скрытых клыков.

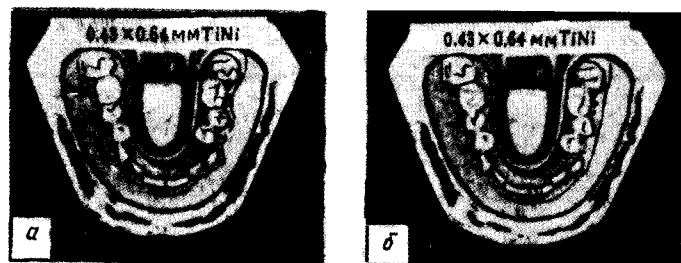


Рис. 3.65. Использование проволоки из сплава Ti — Ni для исправления ряда зубов: а — в установленном состоянии; б — с удаленным кронштейном

Результаты клинических испытаний показывают, что применение TiNi-проволоки для исправления положения зубов, в частности в начальный период лечения, не только обеспечивает создание корректирующей силы в горизонтальном направлении, но и является чрезвычайно эффективным для создания самым простым способом сил, обуславливающих поворот и скручивание. Однако в том случае, когда при завершении лечения нуж-



Рис. 3.66. Исправление скрытых клыков [49]:

а — применение вспомогательной проволоки для создания момента скручивания проволоки из Ti — Ni; б — фиксация путем добавления скручивающего момента к дополнительной проволоке; в — проволока из Ti — Ni, установленная ниже кронштейна для исправления смещенных клыков

но зафиксировать положение зубов, из-за того, что деформация происходит с малой силой и возможно возвращение исправленных зубов к исходному состоянию, необходимо применить прежнюю жесткую проволоку.

Следует отметить, что для применения сплавов Ti — Ni необходимо создать специальную технологию. Соединение проволоки из Ti — Ni сваркой или пайкой чрезвычайно трудно, поэтому необходимо создать специальные соединительные приспособления.

Кроме того, следует особое внимание уделять температуре отжига, так как в случае обработки для изготовления концевых крючков деформация осуществляется легко при условии промежуточного отжига, однако при отжиге сплав может интенсивно окисляться.

Известны [50, 51] и другие попытки изготовления проволоки из Ti — Ni корректирующей положение зубов, с использованием сверхупругих свойств, обусловленных мартенситным превращением, инициированным напряжениями. В этих работах применялась сверхупругая проволока ϕ 4 мм, $l = 70$ мм из сплава Ti — Ni, A_f которого находилась ниже комнатной температуры. Для сравнения испытывалась проволока из сплава Ti — Ni, сверхупругость которой обусловлена деформационным упрочнением, проволока из нержавеющей стали и сплава Co — Cr. Для оценки свойств проволоки проводились испытания на изгиб на основе стандарта ADA, на знакопеременный изгиб и кручение. В табл. 3.5 и 3.6 приведены результаты испытаний. Проволока из сплава Ti — Ni, сверхупругость которого обусловлена мартенситным превращением, инициированным напряжениями, не имеет остаточной деформации (см. табл. 3.6). У деформационно-упрочненной проволоки из сплава Ti — Ni остаточная деформация составляет $1,34^\circ$, у других материалов, исследованных для сравнения, — $10,3 - 38,8^\circ$.

Число циклов до разрушения при знакопеременном изгибе у сверхупругой проволоки из сплава Ti — Ni составляет около 2×10^3 (табл. 3.7), у деформационно-упрочненной проволоки из Ti — Ni — $\sim 4,4 \times 10^2$, что значительно превышает сопротивление разрушению при зна-

Таблица 3.5. Остаточная деформация [51] после испытаний на изгиб на 90°

Сорт проволоки	Остаточная деформации, град	Стандартное отклонение
Сверхупругая проволока из Ti — Ni	0	0
Деформационно-упрочненная проволока из Ti — Ni	1,34	0,20
Co — Cr (сплав А)	25,4	0,66
Co — Cr (сплав В)	38,8	1,80
Нержавеющая сталь А	10,3	0,50
Нержавеющая сталь В	34,0	0,55

Т а б л и ц а 3.6. Число циклов до разрушения при знакопеременном изгибе [51]

Сорт проволоки	Число циклов	Стандартное отклонение
Сверхупругая проволока из Ti — Ni	2013,8	297,38
Деформационно-упрочненная проволока из Ti — Ni	435,8	59,38
CoCr (сплав A)	56,4	4,08
CoCr (сплав B)	63,8	10,43
Нержавеющая сталь A	142,0	14,68
Нержавеющая сталь B	46,4	6,89

Т а б л и ц а 3.7. Механические свойства литых прутков из сплавов Ti — 50 % (ат.) Ni [54] (материал тигля — Cu)

Материал формы (основа)	$\sigma_{0,5}$, МПа	σ_B , МПа	δ , %
MgO	231 + 60	727 + 154	7,3 + 3,4
SiO ₂	299 + 134	527 + 115	4,8 + 3,0

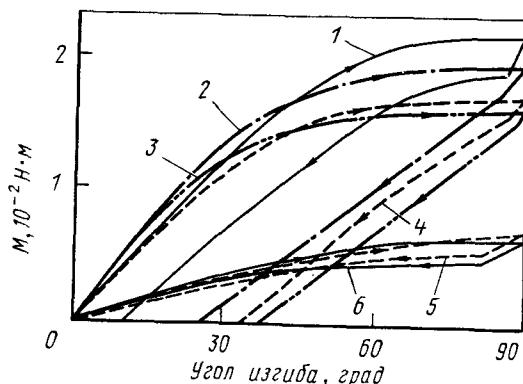


Рис. 3.67. Испытания на изгиб проволоки из Ti — Ni, сверхупругость которой обусловлена мартенситным превращением, инициированным напряжениями (ϕ 0,4 мм, интервал 25,4 мм):

1 — нержавеющая сталь A; 2 — сплав A на основе Co — Cr; 3 — сплав B на основе Co — Cr; 4 — нержавеющая сталь B; 5 — деформационно-упрочненный сплав Ti — Ni; 6 — сверхупругий сплав Ti — Ni

копеременном изгибе других исследованных материалов. На рис. 3.67 результаты испытаний на изгиб представлены в виде диаграммы угол изгиба — момент изгиба. Из приведенных на рисунке данных следует, что у проволоки из Ti — Ni коэффициент увеличения момента изгиба относительно величины деформации мал по сравнению с другими материалами. Даже при деформации на 90° происходит почти полный возврат деформации. В отличие от этого у других материалов остаточная деформация обнаруживается при изгибе на угол 39°.

Таким образом, не только проволока из Ti — Ni, сверхупругость которой обусловлена деформационным упрочнением, но и проволока из Ti — Ni, сверхупругость которой обусловлена мартенситным превращением, инициированным напряжениями, является очень хорошим материалом для исправления положения зубов. Следует указать, что сверхупругие свойства проволоки из Ti — Ni, обусловленные мартенситным превращением, вызванным напряжениями, в сильной степени зависят от содержания Ti и Ni, а также от условий термообработки после волочения, поэтому необходимо обратить внимание на то, что в некоторых случаях сверхупругие свойства могут не обнаружиться.

Применение для отливки зубов. Если бы оказалось возможным точное литье сплавов с эффектом памяти формы Ti — Ni (например, отливка коронок и крючков сложной формы), то можно было бы ожидать, что эти сплавы будут применяться в качестве стоматологических материалов, имеющих высокую износостойкость и хорошую биологическую совместимость.

Попытки литья сплавов Ti — Ni делались и до настоящего времени, однако пригодные для практики материалы с эффектом памяти формы и сверхупругими свойствами получены не были. В настоящее время сообщается, что современные методы литья позволяют получать отливки из сплавов Ti — Ni, имеющих память формы и сверхупругие свойства.

При использовании меди или кордиерита ($2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$) для плавильного тигля и огнеупоров из MgO или SiO₂ для формы, были выплавлены сплавы Ti — 50Ni, Ti — 51Ni [% (ат.)] методом аргонодуговой плавки и отливки всасыванием или методом высокочастотной плавки и отливки под давлением. Отливались прутки ϕ 1,5 мм, $l = 50$ мм. Свойства полученных сплавов определялись методами изгиба и растяжения. Свойства сплава Ti — 50 % (ат.) Ni приведены в табл. 3.7.

При применении огнеупоров из SiO₂ в качестве материала литейной формы SiO₂ восстанавливается титаном. С поверхности прутков вглубь происходит диффузия кислорода, поэтому материал становится твердым и охрупчивается. При исследовании влияния материала литейной формы на восстановление формы образцов установлено, что образцы, полученные в форме из MgO очень быстро восстанавливают форму.

Таким образом установлено, что этот сплав в литом состоянии обладает эффектом памяти формы. Однако при практическом применении в полости рта необходимо учитывать изменение температуры в широком

Т а б л и ц а 3.8. Механические свойства литых прутков из сплавов Ti — 51,5 % (ат.) Ni [54]

Материал литейной формы (основа)	Тигель	Максимальное усилие изгиба, Н	Прогиб, мм	Прочность при растяжении, МПа	Удлинение, %
MgO	Cu	121+23 (n = 7)	2,10+0,70	628+81 (n = 7)	2,1+1,0
MgO	Кордьерит	129+1 (n = 3)	1,92 + 0,11	664+83 (n = 4)	3,1+1,0
SiO ₂	Cu	117+11 (n = 6)	2,15+0,68	559+70 (n = 4)	2,5+0,9
SiO ₂	Кордьерит	93+18 (n = 4)	1,06+0,22	423+95 (n = 3)	1,4+0,1

интервале. Поэтому в настоящее время этот сплав для зубных коронок не применяется. Свойства сплава Ti — 51 % (ат.) Ni приведены в табл. 3.8.

При применении в качестве материала литейной формы огнеупоров на основе SiO₂, а для тигля — коордиерита, литые прутки становятся хрупкими. При применении огнеупоров на основе MgO и медного или кордиеритового тигля получается сплав с A_f соответственно —25 °С и —10 °С. Следовательно, существует возможность получения литых прутков со сверхупругими свойствами.

Кроме того, чтобы компенсировать усадку, обнаруживаемую после отливки, в качестве материала литейной формы применялся фосфат, а для выплавки — медный тигель. На рис. 3.68 показаны диаграммы напряжение — деформация полученных сплавов Ti — Ni и сплавов Co — Cr, отлитых для сравнения в таких же условиях, при комнатной температуре. Установлено, что сверхупругие свойства характеризуются максимальной деформацией 1,8 %.

Литые материалы, имеющие сверхупругие свойства, можно применять для зубных коронок. Ранее применялся сплав Co — Cr, однако чрезвычай-

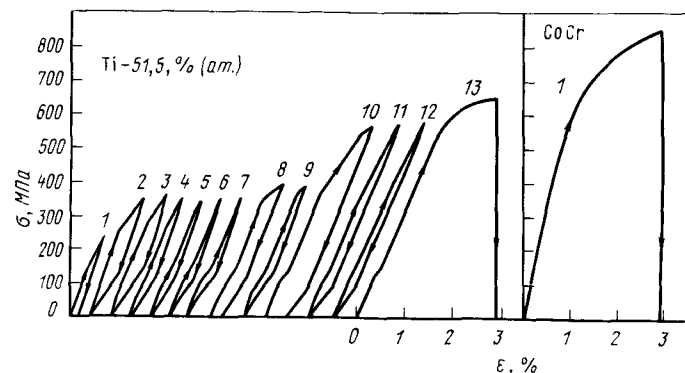


Рис. 3.68. Диаграмма напряжение — деформация литых прутков из сверхупругого сплава Ti — Ni

но важно сохранение стабильности при циклических нагрузках и усталостной прочности. Эти свойства лучше у сверхупругих сплавов Ti — Ni, поэтому сплавы Ti — Ni находят применение в клинической практике.

Микронасосы с микроскопическим расходом для искусственных органов

В миниатюрных системах искусственной почки требуются насосы для подачи жидких лекарственных препаратов типа антикоагулянтов и нейтразиторов (пепарин, протамин) с чрезвычайно микроскопическим расходом (40—50 мл/мин). Кроме того, от этих миниатюрных насосов требуется очень высокая надежность.

Применяя сплавы Ti — Ni в качестве приводных элементов микронасосов, попытались [56, 57] осуществить подачу лекарственных препаратов и оценить свойства этих насосов. Для микронасосов использовалась проволока из Ti — Ni ϕ 0,2 мм ($A_f = 45$ °С). Для создания деформации система содержит сильфон и клапан одностороннего действия. Нагрев осуществляется прямым пропусканием тока (600 мА, 4 с), охлаждение — естественное, поэтому необходимое время нагрева — охлаждения за один цикл составляет 15 с. Проволока из сплава Ti — Ni, используемая в качестве приводного элемента, должна обеспечивать сравнительно большую силу восстановления и большой коэффициент восстановления формы. Для этого перед применением в качестве приводных элементов проволока после отжига подвергалась 10-кратному циклическому воздействию эффекта памяти формы с предварительной деформацией 6 %. Установлено, что таким образом можно получить микронасосы с расходом 40 мл/мин при 10^4 циклах. На практике требуется надежная работа насоса по крайней мере при 10^6 циклах, поэтому необходимы дальнейшие усовершенствования.

Другие примеры применения. Примером уже осуществляемого практического применения может быть использование проволоки из Ti — Ni для закрепления очковых линз. Проволока из сплава Ti — Ni, введенная в канавку в очковых линзах, обеспечивает постоянную силу крепления. В отоларингологии проволока из Ti — Ni применяется для риноскопов, необходимых для диагностики и лечения заболеваний носа, для молоточков ушной раковины, в случае повреждения молоточков при воспалении среднего уха, выполняющих функцию увеличения амплитуды барабанных перепонок, для проволочных петель, необходимых для удаления полипов и миндалин, для искусственных мышц-протезов и в других областях медицины.

В процессе разработки и внедрения в практику сплавов с эффектом памяти формы стремятся накопить, проанализировать и оценить систематические данные о промышленных свойствах, механической надежности, биологической совместимости, клеточной токсичности и других важных для медицины свойствах. Можно считать, что в связи с этим станет возможным быстрое практическое применение сплавов с эффектом памяти формы.

К главе 1

- 1) 西山善次: マルテンサイト変態 (基本編), 丸善, 1971.
- 2) Frank, F.C. : Acta Metall., Vol. 1, p. 15, 1952.
- 3) Kaufman, L. and Cohen, M. : Thermodynamics and Kinetics of Martensitic Transformation, Progress in Metal Physics, Vol. 7, No. 3, p. 165, 1958.
- 4) Tong, H.C. and Wayman, C.M. : Scripta Metall., Vol. 8, p. 93, 1974.
- 5) Warlimont, H. and Delaey, L. : Martensitic Transformations in Copper-, Silver-and Gold-Based Alloys, Progress in Materials Science, Vol. 18, p. 6, 1974.
- 6) Tadaki, T., Tokoro, M. and Shimizu, K. : Trans. JIM., Vol. 16, p. 285, 1975.
- 7) Wayman, C.M. : Introduction to the Crystallography of Martensitic Transformations, Macmillan Series in Material Science, 1964, 清水謙一訳: マルテンサイト変態の結晶学, 丸善, 1969.
- 8) Otsuka, K., Takahashi, M. and Shimizu, K. : Metall. Trans., Vol. 4, p. 2003, 1973.
- 9) Saburi, T., Wayman, C. M., Takata, K. and Nenno, S. : Acta Metall., Vol. 28, p. 15, 1980.
- 10) Eisenwasser, J.D. and Brown, L.C. : Metall. Trans., Vol. 3, p. 1359, 1972.
- 11) Saburi, T. and Nenno, S. : Proc. Int. Conf., Solid-Solid Phase Transformations, Pittsburgh, p. 1455, 1981.
- 12) Otsuka, K. and Shimizu, K. : Scripta Metall., Vol. 11, p. 757, 1977.
- 13) Otsuka, K. and Shimizu, K. : Metals Forum, Vol. 4, p. 142, 1981.
- 14) Otsuka, K. and Wayman, C.M. : Reviews on the Deformation Behavior of Materials (Ed. Feltham, P.), Vol. 2 (2), p. 81, Freund Publ. House Ltd., Israel, 1977.
- 15) Pops, H. : Metall. Trans., Vol. 1, p. 251, 1970.
- 16) Wollants, P., DeBonte, M. and Roos, J. : Z. Metallkde., Vol. 70, p. 113, 1979.
- 17) Otsuka, K. and Shimizu, K. : Proc. Int. Conf., Solid-Solid Phase Transformations, Pittsburgh, p. 1267, 1981.

К главе 2

- 1) Otsuka, K., Sawamura, T. and Shimizu, K. : Phys. Stat. Sol., Vol. 5, p. 457, 1971.
- 2) Sandrock, G.D., Perkins, A. J. and Hehemann, R. F. : Met. Trans., Vol. 2, p. 2769, 1971.
- 3) Vatanayon, S. and Hehemann, R. F. : Shape Memory Effects in Alloys, Plenum Press, p. 147, 1975.
- 4) Michal, G.M. and Sinclair, R. : Acta Cryst., Vol. B 37, p. 1803, 1981.
- 5) Dautovich, D. P. and Purdy, G. R. : Canadian Met. Quart., Vol. 4, p. 129, 1965.
- 6) Matsumoto, M. and Honma, T. : Trans. JIM., Vol. 17-Suppl, p. 199, 1976.
- 7) Nishida, M. and Honma, T. : J. de Phys., Vol. 43, No. 12-Suppl, p. C-225, 1982.
- 8) Hwang, C. M., Meichle, M., Salamon, M. B. and Wayman, C. M. : Phil. Mag., Vol. 47, No. 1, p. 9, A 1983.
- 9) Hashiguchi, R. R. and Iwasaki, K. : J. Appl. Phys., Vol. 39, p. 2182, 1968.
- 10) Dautovich, D.P., Melkvi, Z., Purdy, G. R. and Stager, G. V. : J. Appl. Phys., Vol. 37, p. 2513, 1966.
- 11) 松本実, 本間敏夫: 東北大学選研彙報, Vol. 33, No. 2, p. 103, 1977.
- 12) Rozner, A. G. and Wasilewski, R. J. : J. Inst. Met., Vol. 94, p. 169, 1966.
- 13) Miyazaki, S., Ohmi, Y., Otsuka, K. and Suzuki, Y.; J. de Phys., Vol. 43, No. 12-Suppl, p. C 4-255, 1982.
- 14) Saburi, T. and Nenno, S.; ibid, p. C 4-261. まとめたものとして宮崎修一, 大塚和弘: 日本金属学会報, Vol. 22, No. 1, p. 33, 1983.
- 15) Wang, F. E. : Proc. Intern. Conf., on Fracture, Sendai Japan, Vol. BII, p. 103, 1965.
- 16) Honma, T., Matsumoto, M., Shugo, Y., Nishida, M. and Yamazaki, I. : Proc. 4th Intern. Conf., on Ti, Kyoto, Japan, May 1980, p. 1455.
- 17) Melton, K.N. and Mercier, O. : Met. Trans., Vol. 9 A, p. 1487, 1978.
- 18) 守護嘉朗, 長谷川文紀, 本間敏夫: 東北大学選研彙報, Vol. 37, No. 1, p. 79, 1981.
- 19) 本間敏夫他 5 名: 東北大学選研彙報, Vol. 37, No. 2, p. 213, 1981.
- 20) 守護嘉朗, 山内清, 宮川量, 本間敏夫: 東北大学選研彙報, Vol. 38, No. 1, p. 11, 1982.
- 21) Wasilewski, R. J., Butler, S. R., Hanlon, J. E. and Wordon, D. : Met. Trans., Vol. 2, p. 229, 1971.
- 22) 星野泰二他 7 名: 日本金属学会講演概要, 第93回, 秋田, 10月, p. 361, 1983.

¹ Здесь и везде приводится в соответствии с оригиналом

- 23) 西田稔, 本間敏夫: 東北大学選研彙報, Vol. 38, No. 2, p. 75, 1982.
- 24) Takezawa, K., Edo, S. and Sato, S.: Proc., ICOMAT-79 Boston, p. 661, 1979.
- 25) 西田稔, 本間敏夫: 日本金属学会講演概要, 第92回, 東京, p. 89, 1983.
- 26) Otsuka, K. and Wayman, C. M.: Pseudoelasticity and Stress-induced Martensitic Transformation, in Review on the Deformation Behavior of Materials, Ed. P. Feltham, Vol. II, No. 2, Freund Publishing House, Israel, p. 81, 1977.
- 27) Otsuka, K. and Shimizu, K.: Metals Forum, Vol. 4, p. 142, 1981.
- 28) Saburi, T. and Nenno, S.: Proc., International Conference on Solid-solid Phase Transformations, Pittsburgh, p. 1455, 1981.
- 29) 宮崎修一, 大塚和弘: 日本金属学会会報, Vol. 22, No. 1, p. 33, 1983.
- 30) 宮崎修一, 大塚和弘, 清水謙一: 金属物理セミナー, Vol. 4, No. 3, p. 111, 1980.
- 31) 「特集・形状記憶合金の可能性を探る」: 工業材料, Vol. 31, No. 1, 1983.
- 32) 宮崎修一, 大塚和弘: 金属, Vol. 53, No. 3, p. 38, 1983.
- 33) Swann, P. R. and Warlimont, H.: Acta Met., Vol. 11, p. 511, 1963.
- 34) Dunne, D. P. and Kennon, N. F.: Metals Forum, Vol. 4, p. 176, 1981.
- 35) Hansen, M.: Constitution of Binary Alloys, McGraw-Hill Book Company, Inc., p. 650, 1958.
- 36) Delaey, L., Deruyttere, A., Aernoudt, N. and Roos, J. R.: Shape Memory Effect, Super-elasticity and Damping in Cu-Zn-Al Alloys, INCRA Research Report (Project No. 239), February, 1978.
- 37) サイエンス, No. 1, 1980.
- 38) 大谷昇, 船津裕二, 一ノ瀬修一, 堀川宏, 宮崎修一, 大塚和弘: 未発表 (1983).
- 39) Fujita, H. and Miyazaki, S.: Acta Met., Vol. 26, p. 1273, 1978.
- 40) Miyazaki, S., Shibata, K. and Fujita, H.: Acta Met., Vol. 27, p. 855, 1979.
- 41) Dvorak, I. and Hawbolt, E. B.: Met. Trans. A., Vol. 6 A, p. 95, 1975.
- 42) 中村藤伸, 楠井潤, 清水吉広, 高村仁一: 日本金属学会誌, Vol. 44, No. 11, p. 1302, 1980.
- 43) Miyazaki, S., Otsuka, K., Sakamoto, H. and Shimizu, K.: Trans. JIM., Vol. 22, p. 244, 1981.
- 44) Otsuka, K., Wayman, C. M., Nakai, K., Sakamoto, H. and Shimizu, K.: Acta Met., Vol. 24, p. 207, 1976.
- 45) Oishi, K. and Brown, L. C.: Met. Trans., Vol. 2, p. 1971, 1971.
- 46) Wield, D. V. and Gillam, E.: Acta Met., Vol. 25, p. 725, 1977.
- 47) Wayman, C. M. (唯木次男訳): 日本金属学会会報, Vol. 19, No. 5, p. 323, 1980.
- 48) 清水謙一: エネルギー・資源, Vol. 2, No. 6, p. 87, 1981.
- 49) 本間敏夫: 鉄と鋼, Vol. 67, No. 1, p. 47, 1981.
- 50) 清水謙一, 坂本英和: 科学と工業, Vol. 55, p. 358, p. 394, 1981.
- 51) 大塚和弘, 杉本和俊: 塑性と加工, Vol. 22, p. 645, 1981.
- 52) 宮崎修一, 大塚和弘: 金属, Vol. 51, p. 2, 1981.
- 53) 大塚和弘: 応用物理, Vol. 51, No. 12, p. 1351, 1982.
- 54) 田部井和彦, 初鹿昌文: 日本金属学会講演概要, (1982. 4月) p. 105.
- 55) Perkins, J. and Muesing, W. E.: Met. Trans. A., Vol. 14 A, p. 33, 1983.
- 56) Kikuchi, T. and Kajiwarra, S.: Proc. 5th Int. Conf., on High Voltage Electron Microscopy, Kyoto, p. 607, 1977.
- 57) Brown, L. C.: Met. Trans. A., Vol. 13 A, p. 25, 1982.
- 58) 坂本英和, 清水謙一: 未発表.
- 59) Brown, L. C.: Met. Trans. A., Vol. 10 A, p. 217, 1979.
- 60) 宮崎修一, 大塚和弘: エネルギー・資源, Vol. 4, No. 4, p. 376, 1983.
- 61) Sakamoto, H., Kijima, Y. and Shimizu, K.: Trans. JIM., Vol. 23, p. 585, 1982.
- 62) Oshima, R. and Yoshida, N.: Proc., ICOMAT-82, Belgium, p. C 4-803, 1982.
- 63) Sakamoto, H., Shimizu, K. and Otsuka, K.: Trans. JIM., Vol. 22, p. 579, 1981.
- 64) 宮崎修一: 日本金属学会会報, Vol. 22, p. 140, 1983.
- 65) Miyazaki, S., Otsuka, K. and Suzuki, Y.: Scripta Met., Vol. 15, p. 287, 1981.
- 66) Miyazaki, S. and Otsuka, K.: Sci. Rep. RITU., Vol. A 29, p. 111, 1981.
- 67) Suezawa, M. and Sumino, K.: Scripta Met., Vol. 10, p. 789, 1976.
- 68) Otsuka, K. and Shimizu, K.: Trans. JIM., Vol. 15, p. 103, 1974.
- 69) Miyazaki, S., Kawai, K. and Otsuka, K.: Proc., ICOMAT-82, Belgium, p. C 4-813, 1982.
- 70) Miyazaki, S., Kawai, K. and Otsuka, K.: Scripta Met., Vol. 16, p. 431, 1982.
- 71) Mercier, O., Melton, K. N., Gremaud, G. and Hagi, J.: J. Appl. Phys., Vol. 51, p. 1833, 1980.
- 72) Ikai, Y., Murakami, K. and Mishima, K.: Proc., ICOMAT-82, Belgium, p. C 4 785, 1982.
- 73) Sugimoto, K., Kamei, K., Matsumoto, H., Komatsu, S., Akamatsu, K. and Sugimoto, T.: Proc., ICOMAT-82, Belgium, p. C 4-761, 1982.
- 74) Enami, K., Takimoto, N. and Nenno, S.: Proc., ICOMAT-82, Belgium, p. C 4-773, 1982.
- 75) 花立有効, 宮城政和, 浜田料, 浦谷文博: 大阪府立工業技術研究所報告, No. 81, p. 17, 1982.
- 76) Oshima, R., Tanimoto, M., Oka, T., Fujita, F. E., Hanadate, Y., Hamada, T. and Miyagi, M.: Proc., ICOMAT-82, Belgium, p. C 4-749, 1982.
- 77) Janssen, J., Willems, F., Verelst, B., Maertens, J. and Delaey, L.: Proc., ICOMAT-82, Belgium, p. C 4-809, 1982.
- 78) Inden, G.: Z. Metallkd., Vol. 66, p. 648, 1975.
- 79) Schofield, D. and Miodownik, A. P.: Metals Technology, April, p. 167, 1980.

- 80) Kennon, N. F., Dunne, D. P. and Middleton, L. : Met. Trans. A, Vol. 13 A, p. 551, 1982.
- 81) Scarsbrook, G., Cook, J. and Stobbs, W. M. : Proc., ICOMAT-82, Belgium, p. C 4-703, 1982.
- 82) Hornbogen, E. and Meyer, W. : Acta Met., Vol. 15, p. 584, 1967.
- 83) Miyazaki, S., Ohmi, Y., Otsuka, K. and Suzuki, Y. : Proc., ICOMAT-82, Belgium, p. C 4-255, 1982.
- 84) Saburi, T., Tatsumi, T. and Nenno, S. : Proc., ICOMAT-82, Belgium, p. C 4-261, 1982.

K r n a s e 3

- 1) 宮崎修一, 大塚和弘 : 日本金属学会会報, Vol. 22, No. 1, p. 33, 1983.
- 2) 鈴木雄一 : 日本金属学会会報, Vol. 22, No. 8, p. 730, 1983.
- 3) Miyazaki, S., Ohmi, Y., Otsuka, K. and Suzuki, Y. : Journal de Physique, Colloque C 4, supplément au n° 12, Tome, 43, décembre 1982, C 4-255.
- 4) 本間敏夫, 福津信彦 : 東北大学選研集報, Vol. 34, p. 105, 1978.
- 5) Delaey, L., Deruyttere, A., Aernoudt, E. and Roos, J. R. : INCRA Research Report PRJ 238, 1978.
- 6) 中村康彦, 杉本隆史, 赤松勝也, 杉本孝一, 亀井清 : 日本金属学会春期大会講演概要, p. 77, 東京, 1981.
- 7) Muldower, L., Cynwyd, B. and Feder, R. : U. S. Patent 3, 012, 882.
- 8) de Lange, R. G., Verbraak, C. A. and Zijdeveld, J. A. : U. S. Patent 3, 450, 372.
- 9) Harrison, J. D. and Hodgson, D. E. : Shape Memory Effects in Alloys, p. 517, Plenum, 1975.
- 10) Buehler, W. J. and Cross, W. B. : Wire Journal, Vol. 2, p. 41, 1969.
- 11) Otte, R. F. : U. S. Patent 3, 783, 429.
- 12) Levinsohn, R. and Jervis, J. E. : U. S. Patent 3, 759, 552.
- 13) 三輪敬之, 井口信洋, 本間大, 西村俊則 : 精機学会秋期大学学術講演会論文集, p. 919, 名古屋, 1982.
- 14) Mulder, B. J. : Vacuum, Vol. 26, p. 31, 1976.
- 15) 本間大, 三輪敬之, 井口信洋 : 日本機械学会講演論文集, No. 813-5, p. 82, 1981.
- 16) Banks, R. : Shape Memory Effects in Alloys, p. 537, Plenum, 1975.
- 17) Ginell, W. S., McNichols, Jr. J. L. and Cory, J. S. : Mech. Eng., Vol. 101, No. 5, p. 28, 1979.
- 18) 西川雅弘, 渡辺健二 : 工業材料, Vol. 31, No. 1, p. 74, 1983.

- 19) Smith, W. K. : U. S. Patent 4, 086, 769.
- 20) Johnson, A. D. : Record of the Tenth Intersociety Energy Conversion Engineering Conference, Newark, DE, p. 530, 1975.
- 21) 井口信洋, 三輪敬之 : 日本船用機関学会誌, Vol. 15, No. 12, p. 902, 1980.
- 22) 末永一彦, 本間大, 三輪敬之, 井口信洋 : 日本機械学会講演論文集, No. 814-9, p. 97, 1981.
- 23) 鈴木雄一 : 金属, Vol. 53, No. 2, p. 12.
- 24) Olsen, E. O. : U. S. Patent 3, 922, 591.
- 25) Willson, J. R. and Krueger, K. T. : U. S. Patent 3, 645, 443.
- 26) Wayman, C. M., 唯木次男訳 : 日本金属学会会報, Vol. 19, No. 5, p. 323, 1980.
- 27) レイモンド・バーナード・シムズ : 公開特許公報, 昭55-19793.
- 28) 轟恒彦, 信太三吉 : 公開特許公報, 昭50-88567.
- 29) 山崎秀範, 杉山浩 : 公開特許公報, 昭52-4360.
- 30) Otsuka, K. and Wayman, C. M. : Reviews on the Deformation Behavior of Materials, Vol. II, No. 2, Freund, 1977.
- 31) ばね技術研究会編 : ばね, 丸善, 1969.
- 32) Perkins, J. (Edited) : Shape Memory Effects in Alloys, Plenum, 1975.
- 33) Goldstein, D. M. and McNamara, L. J. (Edited) : Proceedings of the NITINOL Heat Engine Conference, NSWC MP 79-441.
- 34) Cutright, D. E., Bhaskar, S. N., Perez, B., Johnson, R. M. and Cowan, G. S. M. : Oral Surg., Vol. 35, No. 4, p. 578-584, 1973.
- 35) Castleman, L. S., Motzkin, S. M., Alicandri, F. P. and Bonawit, V. L. : J. Biomed. Mater., Vol. 10, p. 695-731, 1976.
- 36) 大西, 浜口, 鍋島, 宮城, 辻, 浜田, 鈴木, 敷田 : 第3回日本バイオマテリアル学会大会論文集, p. 121, 1982.
- 37) 鍋島, 大西, 浜口, 宮城, 辻, 浜田, 鈴木, 敷田 : 第4回日本バイオマテリアル学会大会論文集, p. 200-209, 1982.
- 38) Williams, D. F. (Edited) : Bio compatibility of Clinical Implant Materials, Vol. 1, p. 145-150, CRC Press, 1982.
- 39) 大西啓靖 : 人工臓器, Vol. 12, No. 4, p. 871, 1983.
- 40) Schmerling, M. A., Wilkov, M. A., Sandres, A. E. and Woosley, J. E. : J. Biomed. Mater. Res., Vol. 10, p. 879-802, 1976.
- 41) Hamanaka, H., Miura, I., Dohi, H. and Suzuki, Y. : Proceed. 8th Annual Meet. Soc. Biomater., p. 91, 1982.
- 42) Ohnishi, H., Miyagi, M., Hamada, T., Tsuji, E., Suzuki, Y., Hamaguchi, T., Okabe, N. and Nabeshima, T. : Proceed. 4th Europ. Conf. Biomater., 1983, in press.

- 43) 浜田, 辻, 宮城, 大西, 鈴木: 第4回日本バイオマテリアル学会大会論文集, p. 191-193.
- 44) Bensmann, G., Baumgart, F. and Haasters, J.: Proceed. 8th Annual Meet. Soc. Biomater., p. 90, 1982.
- 45) 大西啓靖: 人工臓器, Vol. 12, No. 4, p. 866-868, 1983.
- 46) 瀬津信彦, 岩淵 隆, 本間敏夫: 東北大学選研彙報, Vol. 34, No. 1, p. 67-73, 1978.
- 47) Sawyer, P.N., Page, M., Rudewald, B., Lagergren, H., Baselius, L., McCool, C., Halperin, W. and Srinivasan, S.: Trans. Amer. Soc. Artif. Int. Organs., Vol. 17, p. 470-473, 1971.
- 48) Simon, M., Kaplow, R., Salzman, E., and Freiman, D.: Radiology, Vol. 125, No. 1, p. 92, 1977.
- 49) Andreasen, G.F., and Morrow, R.E.: Am. J. Orthod., Vol. 73, No. 2, p. 142-151, 1978.
- 50) 渡辺勝久: 歯科理工学雑誌, Vol. 23, No. 61, p. 47-57, 1982.
- 51) 渡辺勝久: 歯科材料・器械, Vol. 2, No. 5, p. 594-602, 1983.
- 52) 高橋, 岡崎, 寺岡, 木村, 吉田, 山田, 渡瀬: 歯科材料・器械, Vol. 1, No. 3, p. 250-256, 1982.
- 53) 高橋純造: 歯科理工学雑誌, DE, No. 66, p. 28-32, 1983.
- 54) 高橋, 岡崎, 木村, 吉田, 山田: 第93回日本金属学会秋季シンポジウム講演予稿, p. 165, 1983.
- 55) Takahashi, J., Okazaki, M., Kimura, H. and Furuta, Y: J. Biomed. Mater. Res., 投稿中.
- 56) Sekiguchi, Y., Dohi, T., and Funakubo, H.: Proceed. 8th Annual Meet. Soc. Biomater., p. 92, 1982.
- 57) 手塚, 関口, 舟久保, 土肥, 磯村: 精機学会医用工学シンポジウム論文集, p. 67-72, 1982.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК ЯПОНСКИХ ИСТОЧНИКОВ В РУССКОЙ ТРАНСКРИПЦИИ

К гл. 1

- 1) Нисияма Ё. Мартенситные превращения. — Марудзэн, 1971.

К гл. 2

- 11) Мацумото М., Хомма Т. Тохоку дайгаку сэнкю ихо. 1977, т. 33, № 2, с. 103.
- 14) Сабури Т., Нэнно С. J. de Phys., 1982, т. 43, № 12 (приложение), с. C4-261; Миядзаки С., Ооцука К. Нихон киндзоку гаккайхо, 1983, т. 22, № 1, с. 33.
- 18) Сюго Е., Хасэгава Ф., Хомма Т. — Тохоку дайгаку сэнкю ихо, 1981, т. 37, № 1, с. 79.
- 19) Хомма Т. и др. — Тохоку дайгаку сэнкю ихо, 1981, т. 37, № 2, с. 213.
- 20) Сюго Ё., Ямаути К., Хомма Т. Тохоку дайгаку сэнкю ихо, 1982, т. 38, № 1, с. 11.
- 22) Хосино Т. и др. Нихон киндзоку гаккай коэн гайё, 1983, т. 93, октябрь, с. 361.
- 23) Насида М., Хомма Т. Тохоку дайгаку сэнкю ихо, 1982, т. 38, № 2, с. 75.
- 25) Нисида М., Хомма Т. Нихон киндзоку гаккай коэн гайё, 1983, т. 92, с. 89.
- 29) Миядзаки С., Ооцука К. Нихон киндзоку гаккай кайхо, 1983, т. 22, № 1, с. 33.
- 30) Миядзаки С., Ооцука К., Симидзу К. Киндзоку буццри сэмина, 1980, т. 4, № 3, с. 111.
- 31) Когё дзайрё, 1983, т. 31, № 1 — Исследование свойств специальных сплавов и сплавов с эффектом памяти формы.
- 32) Миядзаки С., Ооцука К. Киндзоку, 1983, т. 53, № 3, с. 38.
- 37) Сайэнсу, 1980, № 1.
- 38) Отани Н. и др. Неопубликованная работа (1983).
- 42) Накамура Ф., Кусуи У., Симидзу Ё., Такамура Н. Нихон киндзоку гаккайси, 1980, т. 44, № 11, с. 1302.
- 47) Ваутан С.М. Нихон киндзоку гаккай кайхо, 1980, т. 19, № 5, с. 323.
- 48) Симидзу К. Энеруги-сигэн, 1981, т. 2, № 6, с. 87.
- 49) Хомма Т. Тэцу то хаганэ, 1981, т. 67, № 1, с. 47.
- 50) Симидзу К., Сакамото Х. Кагаку то когё, 1981, т. 55, с. 358, 394.
- 51) Ооцука К., Сугимото К. Сосэй то како, 1981, т. 22, с. 645.
- 52) Миядзаки С., Ооцука К. Киндзоку, 1981, т. 51, с. 2.
- 53) Ооцука К. Оё буццри, 1982, т. 51, № 12, с. 1351.
- 54) Табэи К., Хадзика М. Нихон кидзоку гаккай коэн гайё, 1985, апрель, с. 105.
- 58) Сакомото Х., Симидзу К. Неопубликованное сообщение.
- 60) Миядзаки С., Ооцука К. Энеруги-сигэн, 1983, т. 4, с. 376.
- 64) Миядзаки С. Нихон киндзоку гаккай кайхо, 1983, т. 22, с. 140.
- 75) Ханадатэ Ю., Мияги М., Хамада Т., Уратани Ф. Осака фурицу когё гидзюцу кэнкюсё хококу, 1982, т. 81, с. 17.

К гл. 3

- 1) Миядзаки С., Ооцука К. Нихон киндзоку гаккай кайхо, 1983, т. 22, № 1, с. 33.
- 2) Судзуки Ю. Нихон киндзоку гаккай кайхо, 1983, т. 22, № 8, с. 730.
- 4) Хомма Т., Нэдзу Н. Тохоку дайгаку сэнкю ихо, 1978, т. 34, с. 105.
- 6) Накамура Я., Сугимото Т., Акамацу К., Сугимото К., Камэи К. Тезисы докладов на весенней сессии Японского общества металлов, 1981, с. 77, Токио.
- 13) Мива Е., Игути Н., Хомма М., Нисимура Т. Сборник докладов на осенней сессии Общества точного машиностроения, 1982, с. 919. Нагоя.
- 15) Хомма М., Мива Е., Игути Н. Нихон кикай гаккай коэн ромбунсю, 1981, № 813 — 5, с. 82.

- 18) Нисикава М., Ватанабэ К. Когё дзайрё, 1983, т. 31, № 1, с. 74.
- 21) Игути Н., Миwa Э. Нихон хакуё кикан гаккайси, 1980, т. 15, № 12, с. 902.
- 22) Суэнага К., Хомма М., Миwa Э., Игути Н. Нихон кикай гаккай коэн ромбунсю, 1981, № 814 — 9, с. 97.
- 23) Судзуки Ю. Киндзоку, т.53, № 2, с. 12.
- 26) Ивутап С.М. Нихон киндзоку гаккай кайхо, 1980, т. 19, № 5, с. 323.
- 27) Рэймондо-Донадо-Симадзу, Японский патент № 55-19793.
- 28) Тодороки Ц., Сидэ С. Японский патент № 50-88567.
- 29) Ямадзаки Х., Сугияма Х. Японский патент № 52-4360.
- 31) Комитет по пружинам. Пружины: Марудзэн, 1969.
- 36) Ониси, Хамагути, Набэсима и др. — Сборник докладов 3-й сессии Японского общества биоматериалов. 1982, с. 121.
- 37) Набэсима, Ониси, Хамагути и др. Сборник докладов 4-й сессии Японского общества биоматериалов, 1982, с. 200—209.
- 39) Ониси Х. Дзинко дзоки, 1983, т. 12, № 4, с. 871.
- 43) Хамагути, Цудзи, Мияги и др. Сборник докладов 4-й сессии Японского общества биоматериалов, с. 191—193.
- 45) Ониси Х. Дзинко дзоки, 1983, т. 12, № 4, с. 866—868.
- 46) Нэдзу Н., Ивабути С., Хомма Т. Тохоку дайгаку сэнкю ихо, 1978, т. 34, № 1, с. 67—73.
- 50) Ватанабэ К. Сикарикогаку дзасси, 1982, т. 23, № 61, с. 47—57.
- 51) Ватанабэ К. Сика дзайрё то кикай, 1983, т. 2, № 5, с. 594—602.
- 52) Такахаси Д. Сикарикогаку дзасси, 1983, De, № 66, с. 28—32.
- 54) Такахаси Д., Окадзаки М., Кимура Х. и др. Тезисы докладов на 93-й осенней сессии Японского общества металлов, 1983, с. 165.
- 55) Такахаси Д., Окадзаки М., Кимура Х., Фурута Ю. J. Biomed. Mater. Res., в печати.
- 57) Тэдзука, Сэкигути, Фунакубо Х. и др. — Сборник докладов на симпозиуме по применению точного машиностроения в медицине. 1982, с. 67—72.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК РЕДАКТОРА РУССКОГО ПЕРЕВОДА

1. Курдюмов Г.В., Хандрос Л.Г. Открытие № 239. Явление термоупругого равновесия фаз при фазовых превращениях мартенситного типа (эффект Курдюмова) — Металлофизика, 1981, т. 3, № 2, с. 124.
2. Винтайкин Е.З. Мартенситные превращения. — В кн.: Итоги науки и техники. Металловедение и термическая обработка. — М.: ВИНТИ, 1983, т. 17, с. 3—63.
3. Хандрос Л.Г., Арбузова И.А. Мартенситное превращение, эффект памяти формы и сверхупругость. — 8 кн.: Маталлы, электроны, решетка. — Киев: Наукова думка, 1975. С. 109—142.
4. Хачин В.Н. Память формы. — М.: Знание, 1984. — 64 с.
5. Гюнтер В.Э. и др. Применение сплавов с памятью формы в медицине. — Известия вузов. Физика, 1985, № 5. С. 127—132.

ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

Анализ нейтроноактивационный 187

— нейтронографический 50

— рентгеноструктурный 50, 55

Бейна деформация 25, 26, 29

Влияние кислорода на свойства сплавов 85, 86

— углерода 82, 83

Вонга метод 59

Деформация двойникованием 11, 31, 34

— — первого рода 36

— — системы 34, 35, 36

— возврат 38, 42

— восстановление формы 32, 42

— остаточная 32

— пластическая 12

— пластинчатые образования 42

— псевдоупругая 11, 32, 117

— с инвариантной решеткой 11, 24, 26

— — — жесткое вращение 26

— — — матрица-столбец 24

— — — матрица-строка 24

— — — феноменологическая модель 25, 26, 29

— — — — теория 26, 27

— сдвига 9, 10, 24, 27

— — псевдосдвиг 31

— скольжением 11, 12, 27, 31

— стереографическое представление деформации 30, 40

— упругая 34

— формы 29, 30

— циклическая 113, 114, 118

Диаграммы состояния 100, 101, 102

Дислокации скольжения 55

Дифрактограммы 59

Долговечность усталостная 122

Жданова обозначения 21, 22, 50

Клаузиса — Клапейрона уравнение 57, 122

Константы упругие 68

Кристаллография мартенсито-мартенситных превращений 53

Магнитная восприимчивость сплавов 67

Мартенсит 9, 11, 12

— кристаллы линзообразные 11, 12, 14

— — скорость роста 14, 15

— — — зародыши 11, 12

— монодомен 38, 53, 54

— моноклинный 24

- нестабильный 42
- разновидности 27, 28
- ромбический 24
- Микроструктура сплавов 84
- Модуль сдвига 155
- Напряжение сдвига 43, 44, 154
- Обработка сплавов 158, 160
- Образец бикристаллический 123, 124
- поликристаллический 120, 121
- Плоскость габитуса 10, 24, 27
- — индекс 10, 24, 25, 29
- — — иррациональный 10
- Превращение атермическое 14
- бездиффузионное 9
- изотермическое 14
- кристаллографическое 58
- нетермоупругое 37
- термоупругое 15, 37
- — температура равновесия 19
- — температурный гистерезис 14, 15
- термодинамика 11, 56
- — движущая сила 11, 15, 16
- — кинематические особенности 12
- — энергия деформации 11
- — — — межфазная 11
- — — — нехимическая 12
- — — — поверхностная 15, 16
- — — — упругая 12
- — — — химическая 12, 15
- фазовое последовательное 53, 56, 60
- — второго рода 62, 63
- — первого рода 19, 20
- Перетасовка 21, 27, 59
- Псевдоупругость двойникования 41
- многостадийная 51, 53
- — эффект 42
- Равновесие термическое 16
- термодинамическое 45
- Разрушение вязкое 119
- интеркристаллитное 117, 120, 124, 127
- транскристаллическое 124, 125
- Рамсделла обозначения 21
- Расширение термическое 69
- Решетка упорядоченная 9, 23
- дефекты 10, 23
- — двойниковые 11, 33, 58
- Самоаккомодация 27, 29, 39
- Сплавов применение 144, 165, 183

- — Бенкса двигатель 176
- — Джонса двигатель 177
- — двигатель гравитационный 178, 179
- — — с кривошипно-шатунным механизмом 175, 177
- — зажим 168, 169
- — игрушки 183
- — кондиционер 179
- — микроманипулятор 170
- — микронасос для искусственных органов 209
- — микроробот 173, 174
- — мышцы искусственные для искусственного сердца 199, 200
- — отливка зубов 207
- — пластинки имплантированные 185, 186
- — проволока для исправления зубов 199, 200
- — плита электронная 179
- — самописец перьевой 181
- — сердце искусственное 200, 201
- — термостат автомобильный 182
- — турбодвигатель 178
- — фильтр для улавливания сгустков крови 201
- — Харингтона стержень 190, 191
- — Хомма двигатель 177, 178
- — шкаф сушильный 180
- Старение сплавов 94, 95, 134
- Структура листообразная 63
- кристаллографические особенности 20, 21
- с периодической укладкой слоев 21
- — — — симметрия плоскости укладки 21
- типа алмаза 29, 30
- упорядоченная 20
- Термоциклирование 109, 110, 111
- Трещина закалочная 121
- — распространение 122
- Франка дислокационные петли 11
- Шмида фактор 47, 48
- Электронной дифракции метод 59
- Электросопротивление сплавов 66, 67
- Элемент биметаллический 150, 151
- двунаправленный 145, 2, 146, 147
- — дифференциальный 149
- — смещающий 146, 156
- исполнительный 169
- однонаправленный 145
- Эффект памяти формы круговой 31, 89, 90
- — — обратимый 87, 96
- — — причины 36, 37
- — — спираль проволоочная 64, 65
- — — стабильный 110