

05

ЭФФЕКТЫ ПАМЯТИ ФОРМЫ В НИКЕЛИДЕ ТИТАНА В УСЛОВИЯХ ДЕЙСТВИЯ ВСЕСТОРОННЕГО ДАВЛЕНИЯ

© С.П.Беляев, С.А.Егоров, В.А.Лузачев, О.Е.Ольховик

Санкт-Петербургский государственный университет,
Научно-исследовательский институт
математики и механики им. акад. В.И.Смирнова
198904 Санкт-Петербург, Россия
(Поступило в Редакцию 8 февраля 1996 г.)

Исследованы эффекты памяти формы и обратимой памяти формы в сплаве TiNi, реализованные в условиях действия всестороннего давления до 250 МПа. Установлено, что давление смещает температуры мартенситных переходов в направлении более низких температур, но неодинаково для прямого и обратного превращения. Так что с повышением давления температурный гистерезис превращения уменьшается. Экспериментально показано, что большие неупругие деформации могут быть инициированы в изотермических условиях только за счет увеличения или сброса давления в интервале температур обратного или прямого превращений соответственно.

Введение

Мартенситная неупругость и эффекты памяти формы у сплавов, испытывающих обратимые бездиффузионные превращения, довольно хорошо изучены и экспериментально, и теоретически [1,2]. В известных публикациях фазовые превращения в материалах инициировали двумя факторами: температурой и механическим напряжением. Однако из самых общих соображений следует, что аналогичный результат может быть достигнут путем приложения всестороннего давления. Для пояснения обратимся к рис. 1, на котором схематически представлена диаграмма фазовых состояний в координатах температура T –давление P . Линия фазового равновесия делит диаграмму на две части. При состояниях, описываемых точками в верхней части диаграммного поля, существует фаза 1. Ниже линии фазового равновесия термодинамически устойчивой является фаза 2. Из рис. 1 видно, что переход фаза 1→фаза 2 может быть осуществлен двумя способами: за счет уменьшения температуры (по пути $A \rightarrow B$) или с помощью повышения давления (по пути $A \rightarrow C$). Такие простейшие рассуждения имеют достаточную степень общности и, очевидно, применимы к мартенситным превращениям в твердых телах. Следовательно, давлением можно продуцировать те же механические эффекты, сопутствующие структурным превращениям, которые имеют место и при изменении температуры.

Систематических исследований такого плана нет. Лишь в работе [3] на сплаве Cu-12.5%Al-3.7%Mn экспериментально продемонстрирована принципиальная возможность инициирования различных проявлений мартенситной неупругости под действием давления. Сделанные в [3] наблюдения не носят систематического характера и не дают полного представления о роли давления в проблеме изучения мартенситных превращений и связанных с ними механических явлений.

Целью настоящего исследования явилось изучение условий стимуляции эффектов памяти формы путем изменения давления при постоянной температуре, а также анализ влияния всестороннего давления на величину и температурную кинетику эффектов памяти формы.

Условия экспериментов

Объектом исследования служил сплав Ti-50 ат. Ni, который после отжига при 723 К в течение 30 мин имел температуры мартенситного превращения $M_s = 328$ К, $M_f = 311$ К, $A_s = 350$ К, $A_f = 370$ К. Мартенситные превращения в никелиде титана и его физико-механические свойства хорошо изучены. Поэтому предоставляется возможность сделать предварительную оценку влияния давления на характеристические температуры структурных переходов в этом сплаве. Для этого достаточно вычислить производную dT/dP , характеризующую наклон линии фазового равновесия на рис. 1. Согласно уравнению Клаузиуса-Клапейрона для превращения I рода,

$$\frac{dT}{dP} = \frac{\Delta V}{\Delta S} = \frac{\Delta V T_0}{V_0 q},$$

где ΔV — изменение объема при превращении, ΔS — изменение энтропии, V_0 — полный объем, T_0 — температура фазового равновесия, q — удельная теплота превращения.

Для перехода $B2 \rightarrow B19'$ в TiNi имеем $T_0 \approx 300$ К, $\Delta V/V_0 \approx 0.34\%$ (по рентгеновским данным), $q \approx 25$ Дж/г ≈ 160 МДж/м³. Тогда из уравнения Клаузиуса-Клапейрона получаем $dT/dP \approx -6.3 \cdot 10^{-3}$ К/МПа.

Согласно сделанной оценке, температуры фазового превращения в никелиде титана уменьшаются с ростом давления, причем при изменении давления на 200 МПа смещение температур составит 1.26 К. Для сравнения скажем, что для перехода вода-пар вблизи атмосферного давления показатель dT/dP составит приблизительно 100 К/МПа.

Для проведения экспериментов была изготовлена специальная установка, схема которой показана на рис. 2. Аппаратура позволяла проводить опыты в диапазоне температур от 290 до 600 К и давлений до 250 МПа. Изменение давления машинного масла в рабочей камере производили с помощью нагнетательного насоса и мультипликатора

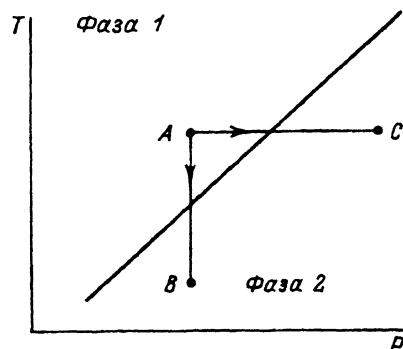


Рис. 1. Диаграмма фазовых состояний.

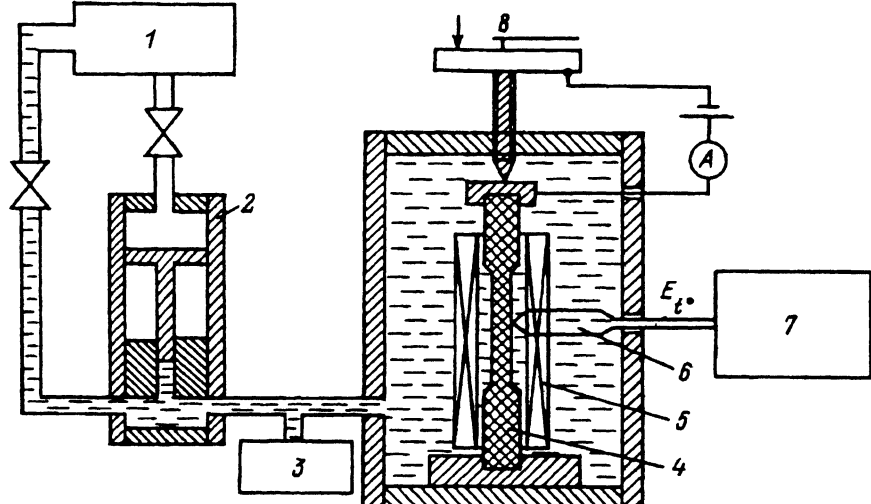


Рис. 2. Схема экспериментальной установки.

1 — нагнетающий насос, 2 — мультипликатор давления, 3 — манометр, 4 — образец, 5 — электропечь, 6 — термопара, 7 — вольтметр, 8 — лимб для измерения угла поворота.

давления. Использовали цилиндрические образцы, которые имели в рабочей части диаметр 1 мм и длину 30 мм. Резьбовые головки образца имели длину 10 мм и диаметр 2 мм. При установке в камеру высокого давления одну из головок образца (нижнюю на рис. 2) закрепляли в неподвижном захвате, а на другой закрепляли контактную пластину, сделанную из бериллиевой бронзы. Через резьбовое отверстие в камере к контактной пластине подводили заостренный винт с шагом резьбы 0.5 мм. О наличии контакта между винтом и пластиной судили по показаниям амперметра, включенного в простейшую электрическую цепь (рис. 2). Угол поворота винта отсчитывали по лимбу, установленному снаружи рабочей камеры. При известном шаге резьбы винта угол поворота легко было пересчитать в перемещение верхней головки образца. Описанная система позволяла измерять перемещение с точностью ± 15 мкм, не оказывая при этом силового воздействия на образец. Температуру измеряли с точностью ± 0.25 К.

Во всех экспериментах отожженный образец вначале переводили в аустенитное состояние нагревом до 400 К, нагружали при этой температуре растягивающим напряжением и производили охлаждение до 293 К. В результате данной процедуры образец получал остаточное удлинение $\epsilon_0 = 2-5\%$. Далее разгруженный образец помещали в камеру высокого давления и производили действия, смысл которых поясняется по ходу изложения материала.

Результаты экспериментов

а) Эксперименты с постоянным давлением. В этой серии опытов сразу после установки образца в камере поднимали давление до некоторой величины. Далее давление поддерживали неизменным, варьируя лишь температуру образца. При первоначальном нагревании наблюдали однократный эффект памяти формы (возврат

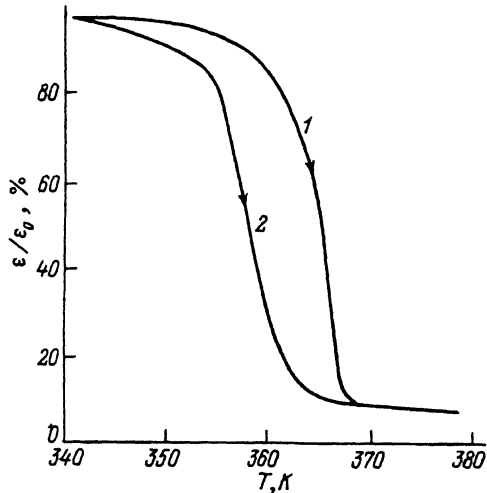


Рис. 3. Возврат деформации при реализации однократного эффекта памяти формы под давлением (ϵ — текущая деформация).
 P , МПа: 1 — 0.1, 2 — 240; ϵ_0 , %: 1 — 4.8, 2 — 3.0.

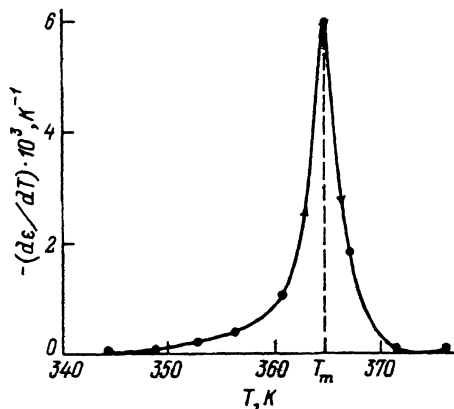


Рис. 4. Темп возврата деформации в зависимости от температуры при реализации однократного эффекта памяти формы ($P = 71$ МПа, $\epsilon_0 = 3.7\%$).

предварительно заданной деформации ϵ_0), а при последующих многократных охлаждениях и нагревах инициировали эффект обратимой памяти формы. Такие эксперименты выполняли с целью выяснения влияния всестороннего давления на величину и температурную кинетику эффектов.

Эксперименты показали, что при нагреве предварительно растянутого образца в камере при атмосферном давлении происходил возврат деформации (рис. 3). Видно, что возврат был неполным: после перевода материала в аустенитное состояние еще сохранялось около 10% от предварительно заданной деформации. Сразу отметим, что в пределах разброса экспериментальных данных не было обнаружено влияния давления на степень возврата деформации. Когда нагрев производили под высоким давлением, возврат деформации начинался и заканчивался при более низкой температуре.

Дополнительное представление о температурной кинетике возврата дает рис. 4, на котором показана зависимость производной $d\epsilon/dT$ от температуры T . Легко видеть, что темп возврата постепенно увеличивается в интервале температур 345–365 К и довольно резко спадает при температурах 365–370 К.

Было подробно исследовано влияние давления на температуры начала A_s и окончания A_f возврата деформации и на температуру максимальной скорости деформации T_m , оцениваемую по положению максимума на кривой, такой как на рис. 4. Зависимость этих температур от давления иллюстрируют диаграммы на рис. 5, на которых прямые линии построены по методу наименьших квадратов. Наклон линий соответствует производной $dT/dP \approx -0.03$ К/МПа. Поскольку производная dT/dP оказалась практически равной для всех трех температур, то можно сделать вывод, что кривая возврата $\epsilon = f(T)$ смещается под

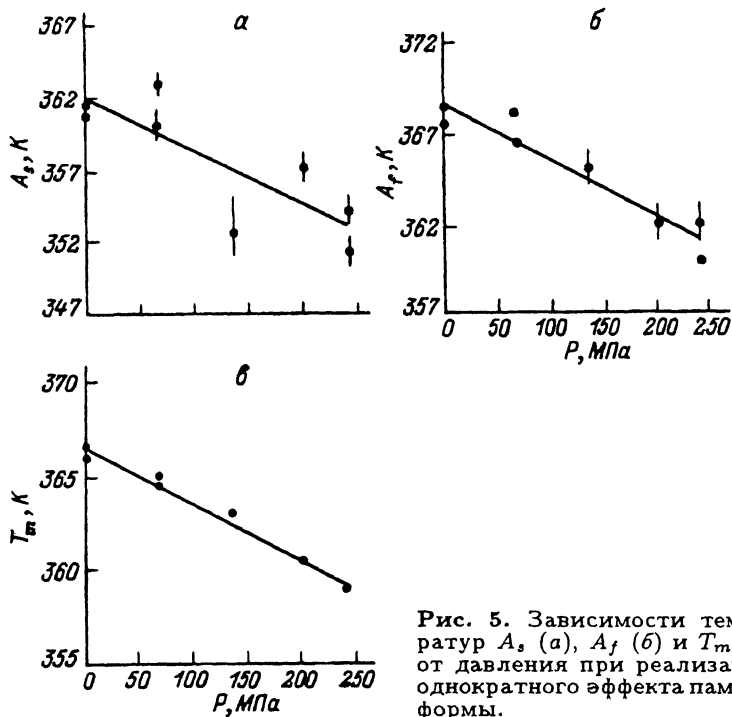


Рис. 5. Зависимости температур A_s (а), A_f (б) и T_m (в) от давления при реализации однократного эффекта памяти формы.

действием давления параллельно самой себе в сторону низких температур. Смещение составляет около 3 K на каждые 100 МПа давления.

Различие почти в 5 раз измеренной величины dT/dP и рассчитанной по уравнению Клаузиуса–Клапейрона явилось довольно неожиданным результатом. Причины его не выяснены. Можно лишь высказать предположение, что в реальной ситуации дополнительному сдвигу температур превращений способствуют внутренние сдвиговые напряжения. Они могут возникать вследствие несовместимости деформаций на межфазных границах, связанной с неодинаковой сжимаемостью мартенситной и аустенитной фаз. Несовместимость деформаций, кроме того, может формироваться и на границах, разделяющих мартенситные кристаллы различной кристаллографической ориентации, поскольку сжимаемость кристаллов с некубической решеткой существенно анизотропна. Однако остается непонятным, почему внутренние напряжения способствуют сдвигу температур фазового перехода именно в отрицательном направлении.

Обратимся теперь к анализу влияния давления на эффект обратной памяти формы. Как уже упоминалось, после того как образец возвращал предварительную деформацию в ходе первоначального нагрева, его продолжали охлаждать и нагревать через температурный интервал превращения. При этом наблюдали эффект обратимой (двусторонней) памяти формы, температурная кинетика которого показана на рис. 6 и 7. Размах деформации при самопроизвольном формоизменений составлял около 0.6 % и не зависил от величины действующего всестороннего давления.

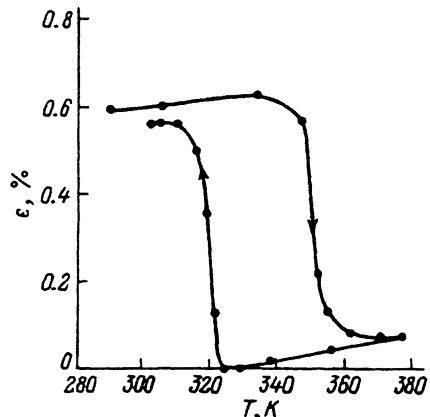


Рис. 6. Зависимости деформации от температуры при реализации эффекта обратимой памяти формы под постоянным давлением $P = 235$ МПа.

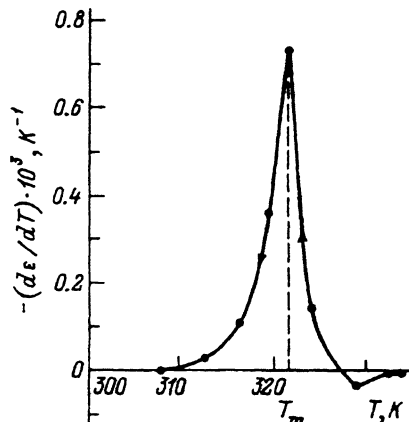


Рис. 7. Темп изменения деформации в зависимости от температуры при реализации эффекта обратимой памяти формы (этап охлаждения) под давлением $P = 203$ МПа.

На рис. 8 представлены зависимости температуры начала M_s и конца M_f изменения деформации при охлаждении от давления. Здесь же показано влияние давления на температуру T_m , соответствующую максимуму величины $d\varepsilon/dT$. Зависимости аппроксимированы прямыми линиями по методу наименьших квадратов. Их наклон приблизительно одинаков и составляет около -0.01 К/МПа. Это значение приближается к расчетному. Однако для аналогичных зависимостей этапа нагрева, т.е. для A_s , A_f и T_m , наклон прямых оказался равен приблизительно -0.03 К/МПа, т.е. таким же, как и при реализации однократного эффекта памяти формы. По-видимому, из экспериментов можно сделать заключение о том, что давление неодинаково влияет на температуры прямого и обратного превращений в сплаве TiNi. Это различие достигает примерно трехкратной величины по показателю dT/dP . В результате такого сложного влияния давления, как легко понять, температурный гистерезис превращения уменьшается по величине. Природа этого феномена пока неясна.

б) Эксперименты с изменяющимся давлением. Для того, чтобы понять цель следующей серии выполненных нами экспериментов, обратимся к рис. 9, на котором показаны зависимость объемной доли мартенситной фазы Φ от температуры. В соответствии с изложенными выше результатами кинетическая кривая обратного превращения при большем давлении будет смещена в направлении низких температур без искажения формы. Предположим, что при давлении P_1 из начального состояния A материал переходит при нагревании в состояние B , отвечающее температуре T_1 и доле мартенситной фазы Φ^1 . Если теперь зафиксировать температуру и увеличить давление до P_2 , то система должна перейти в состояние C , при котором равновесным оказывается другое значение Φ , а именно Φ^2 . Иными словами, изотермическое повышение давления вызовет изменение фазового состава от Φ^1 до Φ^2 . Поскольку в сплавах с мартенситными превращениями фазовое превращение является деформационным процессом,

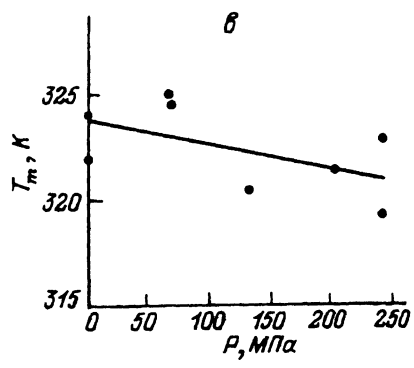
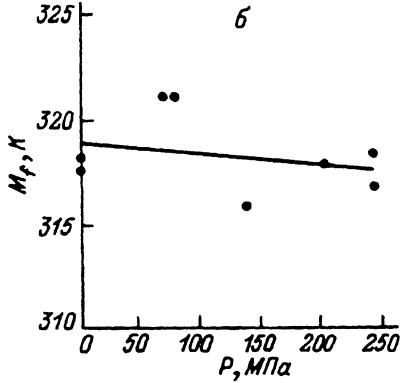
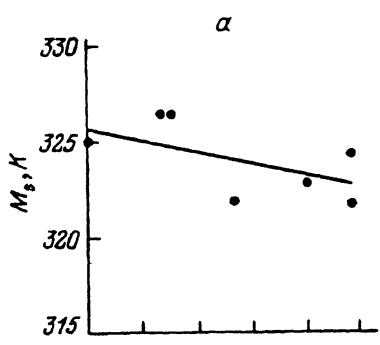


Рис. 8. Зависимость температур M_s (а), M_f (б) и T_m (в) от давления при реализации обратимой памяти формы.

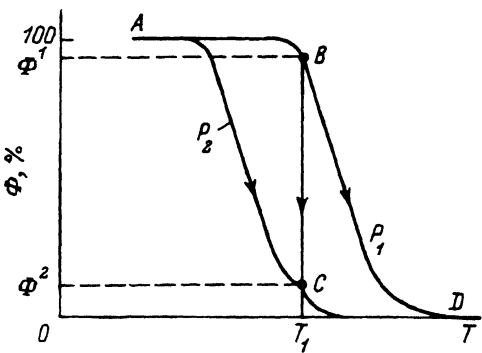


Рис. 9. Зависимости объемной доли мартенситной фазы от температуры при разных давлениях ($P_2 > P_1$).

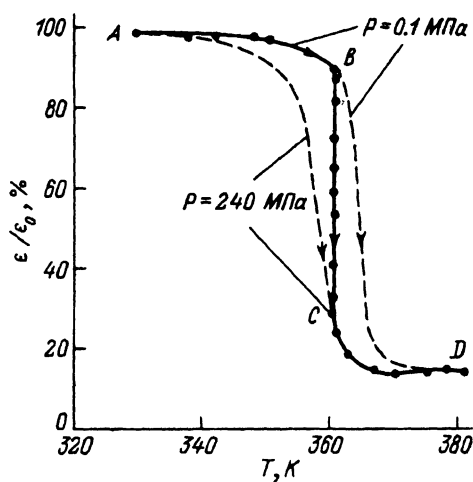


Рис. 10. Зависимости относительной деформации от температуры (штриховые кривые ABD и ACD) и при изотермическом повышении давления на участке BC (сплошная кривая $ABCD$).

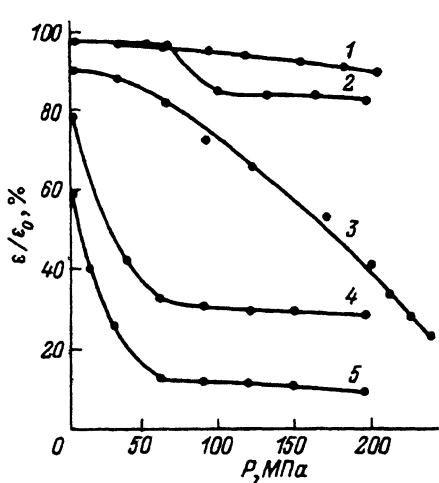


Рис. 11. Зависимости относительной деформации от величины постепенно нарастающего давления при различных температурах.
 T, K : 1 — 346.5, 2 — 348, 3 — 361, 4 — 363, 5 — 366.

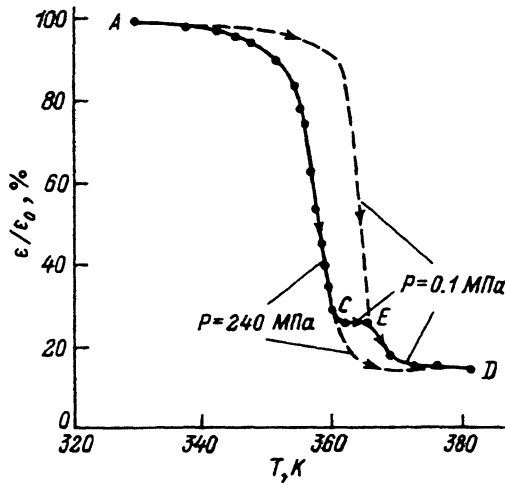


Рис. 12. Зависимости относительной деформации от температуры при атмосферном давлении (штриховая линия AED), при $P = 240$ МПа (штриховая линия ACD) и при нагревании, сопровождающемся изотермическим сбросом давления в точке C (сплошная линия $ACED$).

то в эксперименте при аналогичных воздействиях на материал должно наблюдаться изменение деформации. Таким образом, простой анализ провозглашает прийти к заключению о возможности инициирования деформационных эффектов за счет изменения давления при неизменной температуре. Из рис. 9 легко видеть, что наблюдение таких эффектов возможно только в области температур от $A_s(P_2)$ до $A_f(P_1)$.

Результаты одного из серии экспериментов представлены на рис. 10 в координатах относительная деформация—температура. Штриховые кривые соответствуют возврату предварительной деформации при первоначальном нагреве под давлением 0.1 и 240 МПа. Сплошная кривая с нанесенными на ней экспериментальными точками получена в эксперименте с изменяющимся давлением. Процедура испытаний была следующей. После установки в камеру высокого давления образец нагревали при атмосферном давлении. Деформация при этом возвращалась в соответствии с ходом кривой AB . Далее, поддерживая постоянной температуру, повышали давление до 240 МПа, наблюдая при этом интенсивный возврат деформации (линия BC). В ходе последующего нагрева имел место дополнительный возврат деформации вдоль кривой CD .

На рис. 11 показано, как происходит возврат деформации на этапе BC по мере нарастания давления. Точки на оси ординат соответствуют относительной деформации, которую имел образец в момент начала нагнетания давления. Из рис. 11 можно видеть, что кинетика возврата зависит от этого начального значения деформации или, что эквивалентно, от температуры, при которой прикладывается давление. Закономерности здесь довольно сложные, и их понимание затруднительно. Тем не менее в любом случае всесторонним давлением можно вызвать очень большие неупругие деформации, поскольку предельные

значения возвращаемых деформаций соответствуют предварительной заданной. Иными словами, восстановить деформацию в равной мере удается как посредством действия температурного фактора, что давно известно, так и посредством давления, что стало ясно теперь.

Кроме вышеописанных был также реализован эксперимент, в котором образец вначале нагревали в камере под давлением 240 МПа, а затем, не доведя возврат до конца, сбрасывали давление до атмосферного, после чего продолжали нагрев. Несмотря на продолжающийся после устранения давления нагрев, оставшаяся деформация не восстанавливалась, пока температура не достигала некоторого порогового значения. При более высоких температурах возврат имел место в соответствии с кинетикой, типичной для образцов, нагреваемых с самого начала без давления. Этот эффект иллюстрируется отрезками кривых AC , CE и ED на рис. 12. Этап AC относится к давлению 240 МПа, а CED — к атмосферному. Следует подчеркнуть, что задержка в возврате, демонстрируемая отрезком CE , возникала и тогда, когда температурно-барическое воздействие осуществляли по пути ABC на рис. 10 со сбросом давления в точке C . Таким образом, уменьшение давления на этапе возврата деформации порождает характерную задержку, выражающуюся на кривых деформация–температура в виде ступеньки. Естественно, что скачки давления в сторону его повышения или понижения влияли и на кинетику изменения деформации в явлениях обратимой памяти формы.

Когда деформацию вызывали нагревом, изотермическое повышение давления приводило к дополнительной деформации, а изотермическое уменьшение давления — к задержке деформации, т. е. качественно наблюдали те же явления, что и при реализации однократной памяти формы.

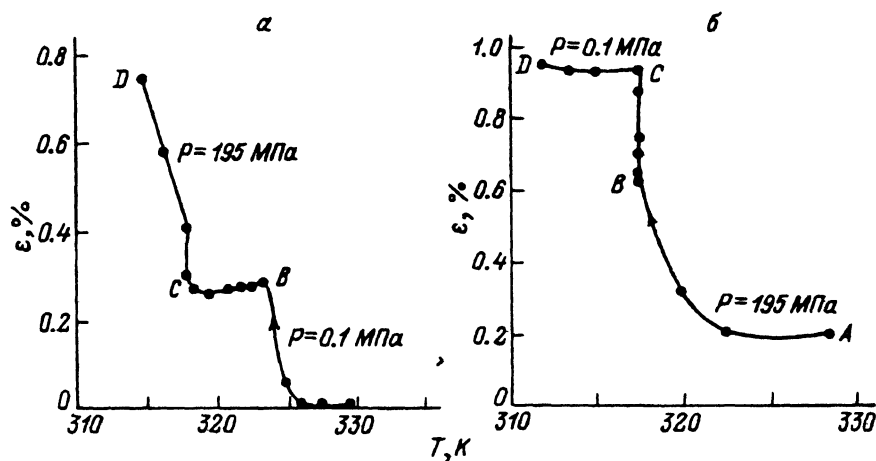


Рис. 13. Зависимости деформации от температуры в ходе реализации обратимой памяти формы (этап охлаждения) при различных путях температурно-барического воздействия.

a — охлаждение при атмосферном давлении (AB), изотермическое увеличение давления до 195 МПа (точка B), дальнейшее охлаждение при постоянном давлении 195 МПа (BCD); b — охлаждение под давлением 195 МПа (AB), сброс давления до атмосферного (BC), дальнейшее охлаждение при атмосферном давлении (CD).

Иное имело место на этапе охлаждения. Типичные примеры представлены на рис. 13. Здесь, как можно видеть из рисунка, действие переменного давления оказалось противоположным в том смысле, что рост давления приводил к задержке деформации при последующем охлаждении (участок BC на рис. 13, а), а сброс давления стимулировал деформирование (участок BC на рис. 13, б).

Заключение

На основании данных, полученных в настоящем экспериментальном исследовании, можно сделать следующие основные выводы.

1. Температура и всестороннее давление являются равноэквивалентными факторами по отношению к мартенситным превращениям в TiNi. Действие давления приводит к изменению деформации так же, как и температурное воздействие. Возрастание давления при прямом превращении и уменьшение давления при обратном переходе вызывают задержку деформации в ходе последующего изменения температуры.

2. Всестороннее давление смещает температуры мартенситного превращения в TiNi в направлении низких температур. Это смещение различно для прямого и обратного переходов: для реакции мартенсит \rightarrow аустенит $dT/dP \approx -0.03$ К/МПа, для реакции аустенит \rightarrow мартенсит $dT/dP \approx -0.01$ К/МПа.

Следовательно, под действием давления температурный гистерезис превращения в TiNi уменьшается.

Полученные результаты открывают очень большие возможности для практического использования обнаруженных явлений, поскольку любые из известных технических решений можно реализовать заменой температурного фактора на фактор давления. Подчеркнем в этой связи, что такую замену не следует рассматривать в чисто формальном плане. На самом деле она может открыть новые перспективы в связи с тем, что передачу давления к изделию легко осуществить практически сразу и равномерно по всему объему, в то время как процесс охлаждения требует обязательного отвода тепла через поверхность. Особенно важно указать, что, поскольку эффект памяти формы может быть реализован даже в микросекундном диапазоне времени [4-8], устройства, работающие за счет действия давления, способны функционировать даже от соударения или взрыва. В понятийном плане знание о влиянии давления на эффекты памяти формы важны, потому что в большинстве случаев механического нагружения тензор напряжений помимо дивергентной части, порождающей сдвиги, содержит ненулевую шаровую часть, продуцирующую положительные и отрицательные давления. Поскольку действие отрицательных давлений должно быть качественно противоположным действию положительного давления, а изменение направления давления сопровождается сменой эффекта задержки деформации на эффект скачка деформации (или наоборот), то следует ожидать неодинаковой реакции материала на механическое воздействие сжатием или растяжением. Оно, это воздействие, разумеется будет различным в зависимости от того, нагревается материал или охлаждается.

Список литературы

- [1] *Литачев В.А., Кузьмин С.Л., Каменцева З.П.* Эффект памяти формы. Л., 1987. 216 с.
 - [2] *Литачев В.А., Малинин В.Г.* Структурно-аналитическая теория прочности. СПб.: Наука, 1993. 471 с.
 - [3] *Литачев В.А., Малинин В.Г., Овчаренко С.Я.* // XXIV Всесоюз. семинар "Актуальные проблемы прочности". Рубежное, 1990. С. 183-188.
 - [4] *Литачев В.А., Пуцаенко О.В.* Там же. С. 138-141.
 - [5] *Литачев В.А., Патрикеев Ю.И.* Там же. С. 120-123.
 - [6] *Литачев В.А., Патрикеев Ю.И.* Там же. С. 124-126.
 - [7] *Литачев В.А., Патрикеев Ю.И.* Там же. С. 126-128.
 - [8] *Литачев В.А., Патрикеев Ю.И.* Там же. С. 128-129.
-