

05.02.08. – Львів, 1998. – 207 с. 7. Ящерицын П.И., Минаков А.П. Упрочняющая обработка нежестких деталей в машиностроении. – Минск.: Наука и техника, 1986. – 215 с. 8. Ляшенко Б.А., Клименко С.А. Тенденции развития упрочняющей поверхностной обработки и положение в Украине // Сучасне машинобудування. – 1999. – № 1. – С. 94–104.

УДК 539.373

І.М. Голиборода, І.В. Кузьо

Національний університет “Львівська політехніка”,
кафедра теоретичної механіки

ВЛАСТИВОСТІ МЕТАЛІВ З ПАМ'ЯТТЮ ФОРМИ НА ОСНОВІ ЗАЛІЗА ТА ПЕРСПЕКТИВИ ПРАКТИЧНОГО ЗАСТОСУВАННЯ ЦИХ МАТЕРІАЛІВ

© Голиборода І.М., Кузьо І.В., 2005

Досліджуються мікроструктурні процеси, які проходять у полікристалічних матеріалах з пам'яттю форми під час оборотних мартенситних перетворень; розглядаються фізико-механічні властивості цих матеріалів.

Microstructural processes in Shape Memory materials under reversible martensitic transformations are discussed, physical and mechanical features of named materials are investigated.

Основні види матеріалів з пам'яттю форми. Сучасні технології передбачають два основні типи приладів, що застосовують ефект пам'яті форми (ПФ). До першого типу належать маломасштабні прилади – порядку 1 мм та менше. У таких механізмах застосовуються тонкі плівки (до 1 мм), виготовлені із матеріалу з ПФ. Другий тип – це порівняно великі прилади (від 10 см і більше), здатні витримувати значні термомеханічні навантаження. У першому випадку, як правило, застосовуються сплави на основі міді та нікеліду титану. Вони характеризуються високим рівнем оборотної мартенситної деформації (МД), яка наводиться під час механомартенситного перетворення, та експлуатаційною витривалістю. Їх недоліком є низький рівень витримуваних навантажень та висока вартість. Для застосувань другого типу найбільш перспективними є матеріали з ПФ на основі заліза (МПФЗ). Їм притаманна порівняно низька вартість, технологічність отримання та простота і ефективність обробки (звичайними методами механічної обробки), висока міцність та здатність витримувати великі навантаження (до 100 кГ/мм^2) та генерувати за мартенситного перетворення (МП) реактивні напруження (до 1 ГПа), корозійна стійкість та стійкість до окиснення, ефективний (з точки зору реалізації ПФ) діапазон робочих температур (60–600 K) [1–3].

Фізико-механічні властивості матеріалів з ПФ. Ефект пам'яті форми спостерігається у таких сплавах заліза, як нержавіюча сталь (SOS 304), залізні високомарганцеві сплави, залізо-кобальто-нікелево-титанові сплави (Fe-Ni-Co-Ti), залізо-марганцево-кремнієві сплави (Fe-Mn-Si) тощо [2, 3]. Варто виділити два основних види матеріалів з ПФ на основі заліза (залізнікелевих сталей), які мають широке практичне застосування – із високим (50–200 K) та вузьким (15–50 K) гістерезисом МП [1]. Перші застосовуються як матеріал під час виготовлення термомеханічних з'єднань (фітінгів) для трубопроводів великого тиску, другі – як силовий елемент в теплових машинах, які утилізують енергію низькотемпературних джерел, термокомпенсаторів неперервного усунення теплових змін розмірів конструкцій.

МПФЗ з широким гістерезисом мають широкі температурні проміжки прямого та оберненого МП, відповідно – $M_s - M_f$ та $A_f - A_s$ (M_s, M_f – температури початку та завершення прямого

МП; A_s, A_f – температури початку та завершення оберненого МП). Діаграма на рис. 1, яка відображає кінетику МП у координатах “температура – відносна кількість мартенситу”, є порівняно широкою та має істотний нахил [2, 3].

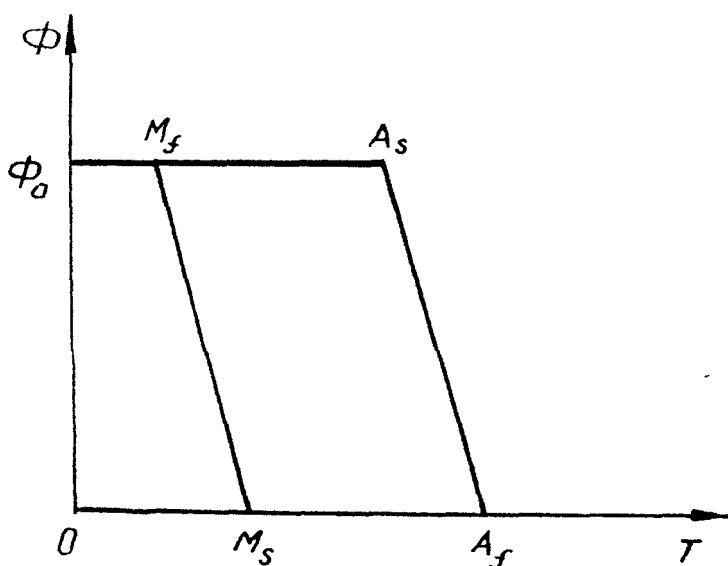


Рис. 1. Узагальнена діаграма утворення відносної кількості мартенситу Φ під час оборотного мартенситного перетворення залежно від температури T

Типові режими застосування матеріалів з ПФ включають циклічні термомеханічні випробування у послідовності: за сталої температури витримки $T = T_h$ відбуваються навантаження до певного максимального значення $\sigma_{\max}$ (внаслідок чого проходить пряме МП та проявляється мартенситна деформація) та розвантаження до вихідного рівня $\sigma = \sigma_h$; далі відбуваються нагрівання до температури $T = T_{\max}$ та охолодження до вихідного рівня T_h (наведена на стадії навантаження оборотна деформація знімається, на макрорівні проявляється ПФ) [5–8].

Під час таких випробувань у матеріалах на основі NiTi відбувається трансформація діаграми деформування (деформація – навантаження та деформація – температура) в циклі: навантаження початку та завершення прямого МП зменшуються, а приріст МД в циклі відповідно збільшується. Температура початку оберненого МП при нагріванні зростає, в той самий час після певної кількості циклів діаграма деформування в циклі досягає стабільної форми [6]. Натомість термомеханічна поведінка матеріалів з пам'яттю форми на основі міді (сплави Cu-Zn-Al та Cu-Al-Mn), а також заліза (сплави із вмістом Fe-Mn-Si та Fe-Mn-Si-Cr-Ni-Co), є зовсім іншою [9]. Приріст мартенситної деформації в циклі збільшується, але напруження початку МП загалом залишається незмінним. Повна стабілізація діаграми (деформація – навантаження – температура) не досягається навіть після 100 циклів, що необхідно вважати недоліком МПФЗ, оскільки стабільність механічної поведінки матеріалу є важливим чинником [7–8].

Одночасно, на відміну від нікеліду титану, де навантаження початку прямого МП та температура початку оберненого МП слабко залежать від попередніх термомеханічних випробувань, у МПФЗ термомеханічні випробування покращують пам'ять форми – під час циклювання відбувається збільшення приросту мартенситної деформації, яка потім знімається при нагріванні. Іншим результатом термомеханічного тренування деяких МПФЗ може бути так званий двосторонній ефект пам'яті форми (Two-way memory effect): у нетренованому зразку під час термозмін без зовнішнього навантаження мартенситна макродеформація при МП не проявляється. Однак після проведення термомеханічного тренування подальші термозміни призводять до відчутної макродеформації [6].

Такі циклічні макроефекти можна пояснити з точки зору мікроструктурних змін у МПФЗ: за згаданих випробувань фронт МП циклічно переміщається всередині зразка. Внаслідок неповного суміщення кристалографічних ґраток вихідної та результуючої фаз локальні дислокації накопичуються в околі точкових дефектів. Це неминуче призведе до прояву залишкових мікронапружень та необоротної деформації. Необоротна макродеформація дефектно-дислокаційного походження є характерною ознакою МПФЗ на відміну від титанових зтопів з ПФ, де необоротна деформація на макрорівні не проявляється або є незначною [7].

Хімічний склад та механічні властивості типового МПФЗ. Властивості, насамперед деформаційна поведінка матеріалів такого класу, значною мірою визначаються хімічним складом та режимами їх виготовлення і попередньої обробки, що уможливорює прогнозувати та корегувати фізико-механічні властивості цих матеріалів. Хімічний склад МПФЗ може бути досить складним: крім заліза (Fe) та нікелю (Ni), до їх складу можуть входити хром (Cr), кобальт (Co), кремній (Si), марганець (Mn) та інші елементи, які більшою або меншою мірою впливають на основні фізико-механічні властивості.

Розглянемо перспективний з точки зору практичного застосування сплав Fe – 9 % Cr – 5 % Ni – 14 % Mn – 6 % Si, який було розроблено як поліпшений сплав з ПФ із підвищеним вмістом Cr, що забезпечує стійкість матеріалу до окиснення та корозії. Одночасно сплав зберігає високу міцність, характерну для матеріалів такого класу загалом [2–9]. Він належить до МПФЗ із широким гістерезисом. В табл. 1 і 2 наведено точний хімічний склад та механічні властивості цього сплаву за кімнатної температури (RT) [9].

Таблиця 1

Хімічний склад сплаву Fe-9Cr-5Ni-14 Mn-6Si (маса у відсотках)

Cr	Ni	Mn	Si	C	N	Fe
9,0	5,2	14,4	6,0	0,02	0,005	65,375

Таблиця 2

Механічні властивості сплаву Fe-9Cr-5Ni-14Mn-6Si за кімнатної температури

Границя плинності, $\sigma_{0.2}$, МПа	Границя міцності, σ_f , МПа	Видовження до руйнування, %	Стиск до руйнування, %	Модуль Юнга, E, GPa	Модуль зсуву, G, GPa
258	788	70,5	61,6	178	69

Режим виготовлення типового сплаву. Сплав Fe-9Cr-5Ni-14Mn-6Si було виготовлено індукційним вакуумним плавленням. Зразки виготовлялись з листів, отриманих гарячим прокочуванням. Матеріал піддавався гомогенізації за температури 1323 К протягом 3600 с [2–5].

Під час дослідження термомеханічної поведінки використовувалися зразки двох видів:

- а) суцільні циліндричні зразки, які мали базову довжину 20 мм та діаметр 6 мм;
- в) тонкостінні трубки, які мали базову довжину 20 мм, внутрішній діаметр 4 мм та зовнішній – 6 мм.

Термомеханічні випробування за згаданою схемою проводили на сервогідравлічній машині для випробувань на термічну втому (EHF-ED5/TD05-10L), обладнану високочастотним індукційним нагрівачем. Температурні та силові навантаження прикладались незалежно. Деформацію вимірювали за допомогою диференціального перетворювача, а температуру – платиновій-платиново-родієвій термопари із точкою вимірювання посередині базової довжини. Інтенсивність навантаження та розвантаження становила 3 МПа/с, інтенсивність нагрівання – 3 град/с. Охолодження здійснювалось із тією самою інтенсивністю потоком стиснутого повітря [5–8].

Властивості МПФЗ, пов'язані із реалізацією ПФ. Як це характерно для МПФЗ загалом, якщо сплав не проходив попередньої обробки (тренування), то його деформаційна поведінка

істотно змінюється під час перших циклів випробувань. Тому матеріал було піддано стандартній термомеханічній обробці, аналогічній до регулярних випробувань за наведеною вище схемою: зразки механічно навантажували за жорсткою схемою за кімнатної температури до 4 % деформації та розвантажували. Далі йшло нагрівання до $T_{\max} = 873 \text{ K}$, за якого зразок витримували 600 с, та охолодження до вихідного рівня. Цю процедуру повторювали 4 рази, що забезпечило відносну стабільність деформаційної поведінки під час подальших регулярних випробувань [5–8].

Для матеріалів з ПФ на основі заліза може бути застосована попередня обробка, аналогічна до подальших стандартних термомеханічних випробувань, скерована на покращання механічних характеристик матеріалу (максимальний прояв ПФ) та отримання стабілізованої діаграми деформаційної поведінки (деформація – навантаження – температура).

Властивості цього сплаву, які пов'язані із реалізацією ПФ і є характерними для матеріалів такого класу загалом, показано на рис. 2 та 3. На рис. 2 показано залежність температур МП від навантаження. Характеристичні температури МП (коли навантаження відсутнє): $M_s = 270 \text{ K}$; $M_f = 118 \text{ K}$; $A_s = 305 \text{ K}$; $A_f = 457 \text{ K}$ (завершення механомартенситного перетворення в досліджуваному сплаві не спостерігалось). На рис. 3 показано границю плинності та границю міцності, які демонструють сильно виражену температурну залежність. При цьому в околі температури початку прямого МП ($M_s \leq T \leq M_s^\sigma = 340 \text{ K}$) спостерігається аномальна поведінка границі плинності – близьке до лінійного збільшення $\sigma_{0.2}$ з ростом температури. Згідно з властивостями границі плинності (рис. 3), коли навантаження початку прямого механомартенситного перетворення σ_p перевищує границю плинності і за навантаження необоротна деформація дефектно-дислокаційної природи починається швидше, ніж оборотна мартенситна деформація, в МПФЗ може спостерігатись явище надпластичності [9]. Цей макроефект є характерним насамперед для іншої групи спеціальних матеріалів на основі заліза, в яких застосовуються оборотні мартенситні перетворення – TRIP – сталей [6–9].

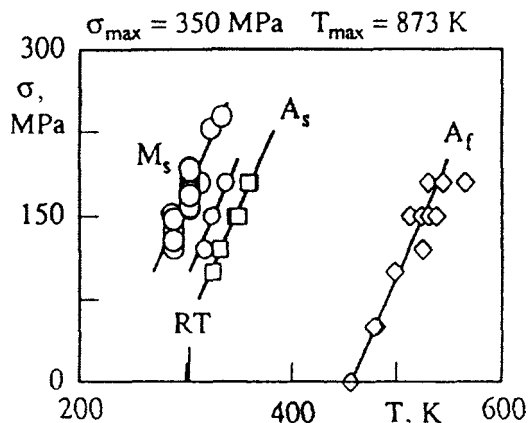


Рис. 2. Характеристичні температури оборотного мартенситного перетворення залежно від навантаження для сплаву Fe-9Cr-5Ni-14Mn-6Si

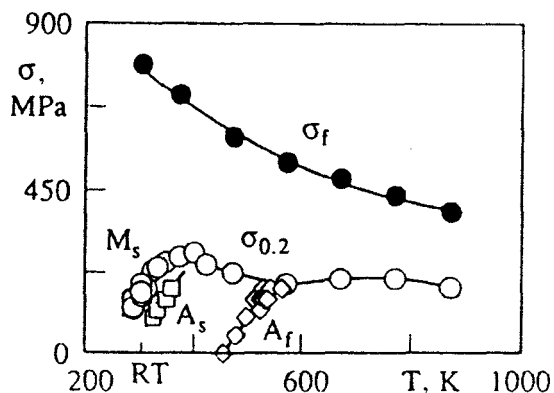


Рис. 3. Границя плинності $\sigma_{0.2}$ та границя міцності σ_f залежно від температури

Широкий температурний діапазон оберненого МП (в досліджуваному сплаві $A_f - A_s = 180 \text{ K}$) є ще однією характерною особливістю МПФЗ. Такий підбір характеристичних температур МП забезпечує відсутність надпружності (повернення мартенситної деформації на етапі розвантаження) і ефективну реалізацію ПФ.

Наведений режим термомеханічного тренування та регулярних випробувань (рис. 4) є єдином можливим режимом ефективної реалізації ПФ. Достатня стабілізація діаграми деформування у разі досліджуваного сплаву досягається після 30 циклів випробувань, але накопичення залишкової деформації триває [2, 5].

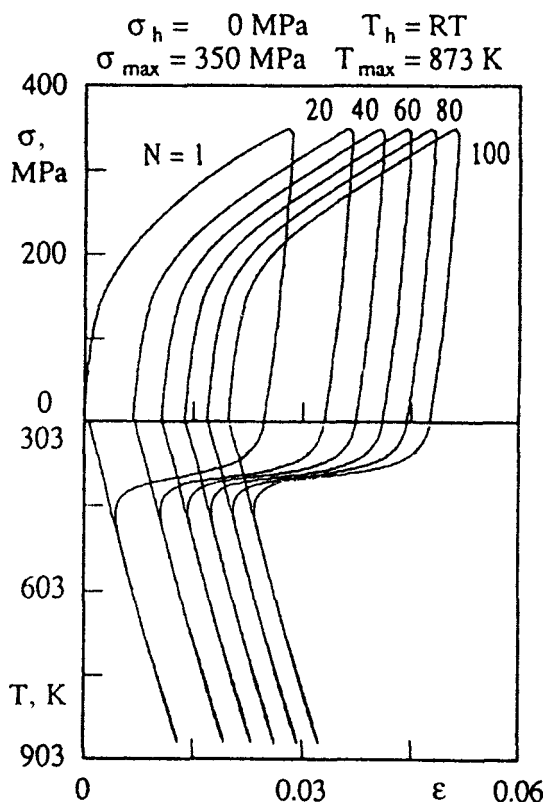


Рис. 4. Діаграма деформаційної поведінки сплаву Fe-9Cr-5Ni-14Mn-6Si під час циклічних термомеханічних навантажень (розтяг). Максимальне навантаження в циклі $\sigma_{\max} = 350 \text{ MPa}$; розвантаження в циклі – повне ($\sigma_h = 0$); $T_h = 303 \text{ K}$; $T_{\max} = 873 \text{ K}$

Деформаційна поведінка МПФЗ істотно залежить від рівня мінімального навантаження в циклі σ_h (у разі, якщо воно відмінне від нуля). Для мінімізації приростів залишкової (необоротної) деформації ε_R під час термомеханічних випробувань необхідно виконувати умову: $\sigma_h \leq \sigma_{0.2}$. Необоротна деформація пропорційна до σ_h , а “корисна” оборотна мартенситна деформація, із збільшенням рівня σ_h , навпаки, зменшується [5].

Математичний опис деформаційної поведінки МПФЗ. Термомеханічну поведінку досліджуваного сплаву було описано в межах дворівневої феноменологічної моделі нелінійної деформації полікристалічних матеріалів з ПФ [10–11]. В моделі враховано основні особливості деформаційної поведінки МПФЗ, в тому числі лінійна залежність σ_p від температури, аномальна поведінка границі плинності, одночасний прояв необоротної деформації та оборотної мартенситної деформації, можливість описання двостороннього ефекту пам’яті форми тощо. Підтверджено ефективність описання та прогнозування термомеханічної поведінки матеріалів цього класу, в тому числі тренуваного та нетренуваного МПФЗ, в умовах повного та неповного розвантаження, за неповного повернення форми (за низьких $T_{\max}$), за підвищених температур витримки T_h (коли МД є незначною).

Висновки. Серед основних тенденцій розвитку матеріалів з ПФ можна назвати два протилежні напрямки – мініатюризацію та збільшення масштабу приладів, які застосовують ПФ. Своєю чергою, прилади з ПФ більших розмірів можуть використовуватися як структурні елементи механізмів, які безпосередньо витримують значні термомеханічні навантаження.

Матеріали з пам'яттю форми на основі заліза необхідно вважати надзвичайно ефективною та перспективною групою сучасних матеріалів з ПФ, які надаються до створення великомасштабних приладів. Одним з практично важливих застосувань МПФЗ є нероз'ємні термомеханічні з'єднання для трубопроводів високого тиску. Для такої мети необхідно застосовувати матеріал на основі заліза із широким температурним гістерезисом та високим рівнем прояву ПФ, який пройшов попереднє циклічне термомеханічне тренування. Таким матеріалом, зокрема, є сплав Fe-9Cr-5Ni-14Mn-6Si. Незважаючи на складність деформаційної поведінки таких матеріалів, вона може бути ефективно спрогнозована на основі математичної моделі, що істотно полегшує широке практичне застосування матеріалів цього класу.

1. *Стали с памятью формы. Рекламное издание.* – К.: Наукова думка, 1988. – 2 с. 2. Tanaka K., Nishimura F., Tobushi H., Oberaigner E.R. and Fischer F.D. Thermomechanical behavior of an Fe-based shape memory alloy: transformation conditions and hysteresis // *Proc. ICOMAT 95, J. Phys. IV.* – 1995. – 5(8). – P. 463–468. 3. Nishimura F., Watanabe N., Tanaka K. Evolution of martensite start condition in general thermomechanical loads of Fe-based shape memory alloy // *Int. J. of Mech. Sciences.* – 2000. – 42. – P. 347 – 365. 4. Tanaka K. Transformation thermomechanics of SMAs // *Materials Science Forum Vols.* – 2000. – 327–328. – P. 323–330. 5. Tanaka K., Hayashi T., Nishimura F. and Tobushi H. Hysteretic behavior in an Fe-Cr-Ni-Mn-Si polycrystalline shape memory alloy during thermomechanical cyclic loading // *J. of Mater. Engineering and Perform.* – 1995. – 3, № 2. – P. 135–143. 6. Nishimura F., Tanaka K. Phenomenological analysis of thermomechanical training in an Fe-based shape memory alloy // *Comput. Mater. Sci.* – 1998. – № 12. – P.26–38. 7. Nishimura F., Watanabe N., Tanaka K. Hysteretic behaviour in an Fe-based shape memory alloy under tensile/compressive cyclic thermomechanical loading // *Mater. Sci. Res. Int.* – 1997. – 3, № 1. – P. 23–30. 8. Miyazaki S., Imai T., Igo Y., Otsuka K. Effect of cyclic deformation on the pseudoelasticity characteristics of TiNi alloys // *Met. Trans.* – 1986. – № 17a. – P. 115–120. 9. Tanaka K., Nishimura F. and Tobushi H. Transformation conditions and subloops in an Fe-based SMA alloy under thermomechanical loading // *J. de Physique IV, suppl. and J. de Phys. III.* – 1995. – 5 с. 10. Голиборода І.М. Опис необоротної деформації, пружної деформації та деформації теплового розширення полікристала в умовах оборотного мартенситного перетворення // *Математичні методи та фізико-механічні поля.* – 2001. – 44, № 1. – С. 114–123. 11. Голиборода І.М. Нелінійна деформація полікристалічних матеріалів з пам'яттю форми на основі заліза в термінах феноменологічної теорії // *Вісн. Нац. ун-ту "Львівська політехніка".* – 2004. – № 483. – С. 30–40.