

САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

На правах рукописи

СЛЕСАРЕНКО Вячеслав Юрьевич

**ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА АМОРФНО-
КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ TiNi**

01.02.04–Механика деформируемого твердого тела

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени кандидата
физико-математических наук

Санкт-Петербург 2013

Работа выполнена на кафедре теории упругости математико-механического факультета Санкт-Петербургского государственного университета.

Научный руководитель: доктор физико-математических наук,
ведущий научный сотрудник
Беляев Сергей Павлович

Официальные оппоненты: доктор физико-математических наук,
доцент
Пронина Юлия Григорьевна (Санкт-Петербургский Государственный Университет, профессор кафедры вычислительных методов механики деформируемого тела)

доктор физико-математических наук,
старший научный сотрудник
Кадомцев Андрей Георгиевич
(Физико-технический институт имени А.Ф. Иоффе, зав. лабораторией физики прочности)

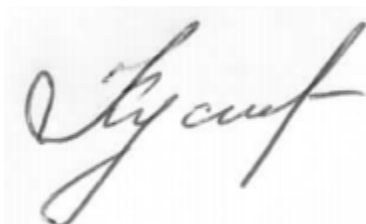
Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Физико-технический институт Уральского отделения Российской Академии наук

Защита состоится 26 сентября 2013 г. в 16:00 на заседании диссертационного совета Д 212.232.30 при Санкт-Петербургском государственном университете по адресу: 198504, Санкт-Петербург, Старый Петергоф, Университетский пр., 28, математико-механический факультет, ауд. 405.

С диссертацией можно ознакомиться в Научной библиотеке им. М. Горького Санкт-Петербургского государственного университета по адресу: 199034, Санкт-Петербург, Университетская наб., 7/9.

Автореферат разослан “ ____ ” _____ 2013 г.

Ученый секретарь диссертационного совета
доктор физ.-мат. наук



Кустова Е.В.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы

Никелид титана и сплавы на его основе относятся к классу функциональных материалов с эффектом памяти формы и обладают уникальным сочетанием хороших механических свойств, коррозионной стойкости и высоких показателей обратимости больших неупругих деформаций [1]. Как показывают исследования последних лет, свойства сплавов на основе TiNi могут быть существенно улучшены путем формирования в материале нанокристаллической и ультрамелкокристаллической структуры [2]. Это, например, позволяет повысить пределы прочности и текучести материала до значений, превышающих 2000 МПа [3]. Таким образом, в результате измельчения структуры материал приобретает новые улучшенные свойства. Описание и прогнозирование функционально-механических свойств материалов с учетом их нано- и микрокристаллического строения является важнейшей задачей механики деформируемых твердых тел.

Для получения ультрамелкозернистой и нанокристаллической структуры сплавы сначала аморфизируют методом быстрой закалки из расплава или интенсивной пластической деформации, а затем переводят в кристаллическое состояние, нагревая до определенных температур. Процесс кристаллизации может быть остановлен на различных этапах до его полного завершения, и в этом случае структура сплава представляет собой смесь аморфной и кристаллической компонент. Кристаллы в таком аморфно-кристаллическом композите имеют глобулярную форму и размеры от десятка до нескольких сотен нанометров. Важной особенностью сплавов на основе TiNi со смешанной аморфно-кристаллической структурой является то, что температурная кинетика мартенситных превращений, происходящих в кристаллической фазе при изменении температуры, существенно зависит от соотношения объемного содержания аморфной и кристаллической составляющих [4]. Поскольку эффекты памяти формы определяются типом, последовательностью и температурами мартенситных превращений, очевидно существует возможность направленного изменения функциональных свойства сплавов за счет изменения объемной доли кристаллической фазы в аморфно-кристаллическом композите. Использование объемной доли кристаллической фазы в качестве параметра, управляющего мартенситными превращениями, эффектами памяти формы и механическими свойствами аморфно-кристаллических материалов, открывает новые перспективы для создания сплавов на основе TiNi с заранее заданными физико-механическими характеристиками. Очевидно, успех в этом направлении может быть достигнут при условии разработки новых подходов в механике для адекватного описания особенностей механического поведения аморфно-кристаллических композитов с памятью формы. В связи со сказанным комплексное экспериментальное исследование функционально-механических

свойств аморфно-кристаллических сплавов на основе TiNi, а также изучение возможности моделирования их свойств является очень актуальным.

Цель работы заключается в изучении функционально-механического поведения аморфно-кристаллических сплавов с памятью формы на основе соединения TiNi и анализе возможностей моделирования их свойств.

Для достижения указанной цели необходимо было решить следующие задачи:

1. Получить аморфно-кристаллические сплавы с заданным содержанием компонентов.
2. Исследовать мартенситные превращения в аморфно-кристаллических образцах сплавов на основе TiNi
3. Разработать методику испытаний в режиме изгиба тонкомерных образцов при различных температурах и исследовать механическое поведение аморфно-кристаллических сплавов на основе TiNi при изгибе и растяжении
4. Исследовать особенности проявления эффектов памяти формы в аморфно-кристаллических сплавах на основе TiNi
5. Проанализировать возможность расчета механического поведения аморфно-кристаллических сплавов с использованием существующих теоретических моделей, описывающих термомеханическое поведение сплавов с памятью формы, путем сравнения полученных экспериментальных и расчетных данных.

Научная новизна

1. Установлены особенности механического поведения аморфно-кристаллических композитов сплавов с памятью формы.
2. Установлено, что при деформировании аморфно-кристаллических сплавов $Ti_{40.7}Hf_{9.5}Ni_{44.8}Cu_5$ и $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$ последовательно реализуются несколько механизмов неупругой деформации, и начало деформирования осуществляется за счет обратимого механизма переориентации мартенситных доменов.
3. Экспериментально установлены закономерности изменения величины эффекта памяти формы в зависимости от содержания кристаллической компоненты в аморфно-кристаллических сплавах и предложена функция, описывающая полученные результаты.
4. Установлено, что величина эффекта обратимой памяти формы в сплаве $Ti_{40.7}Hf_{9.5}Ni_{44.8}Cu_5$ нелинейно зависит от объемной доли кристаллической фазы в композите и достигает максимального значения при $\Phi = 50\%$. Этот факт объясняется формированием внутренних напряжений вследствие несовместности деформации аморфной и кристаллической компонент.
5. Показано, что в аморфно-кристаллических образцах сплава $Ti_{49.8}Ni_{50.2}$, полученных с помощью интенсивной пластической деформации и

последующей кристаллизации, тип мартенситных превращений и их последовательность зависят от содержания кристаллической фазы.

6. Структурно-аналитическая модель Лихачева-Малинина дополнена условием пластического деформирования с изотропным упрочнением, а также уравнениями, определяющими закон переориентации мартенситных вариантов, и в одномерном случае выполнено компьютерное моделирование механического поведения и расчет функциональных свойств аморфно-кристаллических сплавов с памятью формы с различным содержанием кристаллической фазы.
7. С использованием метода конечных элементов в пакете MSC Marc/Mentat произведено моделирование диаграмм растяжения двухмерного объекта, состоящего из матрицы и сферических включений со свойствами аморфного и кристаллического сплава $Ti_{40.7}Hf_{9.5}Ni_{44.8}Cu_5$ и $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$. Установлено удовлетворительное соответствие экспериментальных и расчётных результатов.

Практическая значимость

Результаты работы могут быть использованы при создании материалов с заданными характеристиками мартенситных фазовых превращений и эффектов памяти формы и для расчета их термомеханических свойств. Аморфно-кристаллические сплавы с эффектом памяти формы могут найти применение в микро-электромеханических системах и других устройствах в качестве температурных сенсоров и рабочих элементов исполняющих механизмов.

Достоверность полученных результатов обеспечена тщательной проработкой экспериментальных методов исследования, воспроизводимостью результатов, согласием экспериментальных и расчетных данных, соответствием обнаруженных закономерностей и их теоретической интерпретации имеющимся физическим представлениям о механизмах реализации термоупругих мартенситных превращений и эффектов памяти формы.

Основные положения, выносимые на защиту

1. Методика определения изгибной деформации плоских образцов малых размеров при различных температурах в различных средах, включающая в себя деформирование образцов при постоянной температуре, разгрузку, нагревание и охлаждение образцов с фотографированием профиля и последующей цифровой обработкой изображения на разных этапах
2. В аморфно-кристаллических сплавах $Ti_{40.7}Hf_{9.5}Ni_{44.8}Cu_5$ и $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$ на ранних стадиях деформирования неупругая деформация реализуется за счет механизма переориентации мартенситных доменов и является обратимой при нагревании через интервал обратного превращения. При

последующем увеличении деформации инициируются необратимые механизмы деформирования.

3. Зависимость величины эффекта памяти формы от содержания кристаллической фазы в сплаве $Ti_{40.7}Hf_{9.5}Ni_{44.8}Cu_5$ является существенно нелинейной и удовлетворительно описывается сигмоидальной функцией вида $\varepsilon_{пф} = a e^{-e^{(-k(\Phi-\Phi_c))}}$, параметры которой связаны прямой пропорциональностью с величиной предварительной деформации.
4. В сплаве $Ti_{40.7}Hf_{9.5}Ni_{44.8}Cu_5$ величина эффекта обратимой памяти формы достигает максимума при объемной доле кристаллической фазы, близкой к 50 %, что обусловлено высокой плотностью границ, разделяющих аморфную и кристаллическую фазы, вблизи которых формируются высокие внутренние напряжения.
5. Методика расчета механического поведения и функциональных свойств аморфно-кристаллических сплавов с памятью формы с различным содержанием кристаллической компоненты в рамках структурно-аналитической модели Лихачева-Малинина.

Апробация диссертации

Результаты работы были представлены автором на всероссийских и международных конференциях: International Conference on Shape Memory and Superelastic Technologies (SMST-2013) (Прага, май 2013), European Symposium on Martensitic Transformation ESOMAT-2012 (Санкт-Петербург, сентябрь 2012), VI-ая Евразийская научно-практическая конференция “Прочность неоднородных структур” (Москва, апрель 2012), XX-ые Петербургские чтения по проблемам прочности (Санкт-Петербург, апрель 2012), Бернштейновские чтения по термомеханической обработке металлических материалов (Москва, октябрь 2011) (доклад отмечен дипломом), VI-ая Всероссийская молодежная научная конференция “Микромеханизмы пластичности, разрушения и сопутствующих явлений” (Тольятти, сентябрь 2011) (доклад отмечен дипломом), 51-ая Международная конференция «Актуальные проблемы прочности» (Харьков, май 2011), Первая Всероссийская школа-конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Функциональные наноматериалы для космической техники» (Москва, декабрь 2010), 50-ый международный симпозиум «Актуальные проблемы прочности» (Витебск, сентябрь 2010)

Достижения соискателя:

1. Стипендиат правительства РФ в 2012-13 г.
2. Победитель конкурса грантов студентов вузов, расположенных на территории Санкт-Петербурга, аспирантов вузов, отраслевых и академических институтов, расположенных на территории Санкт-Петербурга в 2012 году.

3. Руководитель проекта “Особенности механического поведения аморфно-кристаллических композитов с памятью формы” в рамках ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 г.

Публикации

По материалам работы имеется 15 публикаций, из них 3 в изданиях из перечня ВАК.

Личный вклад автора

Автор выполнил анализ имеющихся данных по теме исследования, выполнил основную часть экспериментов, осуществил обработку и анализ полученных экспериментальных данных, разработал методику расчета механического поведения и функциональных свойств аморфно-кристаллических сплавов с памятью формы и составил программу для расчета, участвовал в обсуждении полученных данных и подготовке публикаций. Беляеву С.П. и Ресниной Н.Н. принадлежит постановка задачи исследования. Шеляковым А.В. были предоставлены аморфные сплавы $Ti_{40.7}Hf_{9.5}Ni_{44.8}Cu_5$ и $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$. Пилюгин В.П. участвовал в обработке сплава $Ti_{49.8}Ni_{50.2}$ сдвигом под давлением.

Структура и объем работы

Диссертационная работа состоит из введения, 4 глав, выводов и списка используемой литературы, состоящего из 86 наименований. Работа изложена на 123 страницах, иллюстрирована 50 рисунками и содержит 9 таблиц.

СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО ИССЛЕДОВАНИЯ

Во введении раскрыта актуальность работы, кратко изложено ее содержание; сформулированы цель и задачи исследования, научная новизна, практическая значимость и основные положения, выносимые на защиту.

В главе 1 представлен обзор литературы, в котором описаны основные способы получения аморфной структуры, и способ получения аморфно-кристаллических композитов путем контролируемой кристаллизации аморфных сплавов. Проанализированы данные об особенностях мартенситных превращений, механических и функциональных свойств аморфно-кристаллических сплавов на основе $TiNi$. Сделан вывод о том, что эффекты памяти формы в аморфно-кристаллических композитах изучены поверхностно, а зависимости функционально-механических свойств от объемной доли кристаллической фазы отсутствуют. Рассмотрены модели, описывающие термомеханическое поведение сплавов с памятью формы.

В главе 2 на основе анализа известных результатов сформулированы основная цель и задачи исследования. Описаны использованные материалы и экспериментальные методики. В качестве объектов исследования выбраны аморфные сплавы $Ti_{40.7}Hf_{9.5}Ni_{44.8}Cu_5$ и $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$, полученные быстрой закалкой из расплава. В кристаллическом состоянии сплав $Ti_{40.7}Hf_{9.5}Ni_{44.8}Cu_5$ испытывает $B2 \leftrightarrow B19'$ переход, а сплав $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$ - $B2 \leftrightarrow B19$ превращение.

Кроме этого был исследован сплав $Ti_{49.8}Ni_{50.2}$, в котором аморфное состояние было получено с помощью сдвига на 3,5 оборота при температуре 25 °С под давлением 8 ГПа.

Методом контролируемой кристаллизации, описанным в [4], были получены образцы с различной объемной долей кристаллической фазы от 0 до 100 %. Структуру аморфно-кристаллических образцов исследовали с помощью просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) на приборах JEM 200СХ и Zeiss Libra 200FE. Методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) в аппарате Mettler Toledo 822^e были исследованы мартенситные превращения. По калориметрическим кривым определяли температуры мартенситных превращений, которые представлены в табл. 1.

Табл. 1. Температуры мартенситных превращений в аморфно-кристаллическом сплаве с различной объемной долей кристаллической компоненты Φ .

сплав	$Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$			$Ti_{40.7}Hf_{9.5}Ni_{44.8}Cu_5$						
	Φ , %	50	70	100	30	40	50	70	85	100
M_H , °С	62	63	67	-57	-45	-32	-28	-15	-3	
M_K , °С	58	60	64	-73	-53	-40	-32	-19	-8	
A_H , °С	61	65	67	-3	0	3	4	20	34	
A_K , °С	70	71	72	36	38	45	44	46	53	

Механические и функциональные свойства аморфно-кристаллических сплавов исследовали по специально разработанной методике изгиба тонкомерных образцов. Образец изгибали между плоскопараллельными пластинами при постоянной температуре, при которой кристаллическая фаза находилась в мартенситном состоянии. Образцы сплавов $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$ и $Ti_{49.8}Ni_{50.2}$ деформировали при $T_d = 25$ °С, сплава $Ti_{40.7}Hf_{9.5}Ni_{44.8}Cu_5$ при $T_d = -196$ °С. После этого образец разгружали, нагревали через интервал обратного мартенситного превращения и

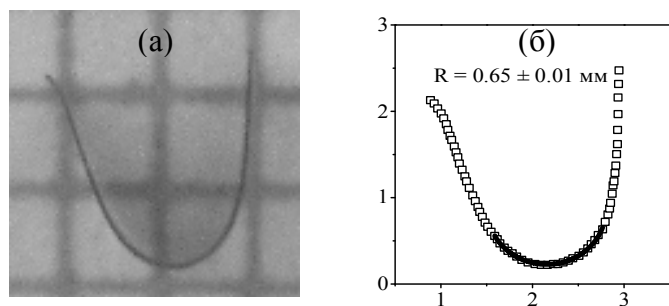


Рис. 1. Фотография (а) и оцифрованное изображение профиля деформированного образца (б)

находилась в мартенситном состоянии. Образцы сплавов $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$ и $Ti_{49.8}Ni_{50.2}$ деформировали при $T_d = 25$ °С, сплава $Ti_{40.7}Hf_{9.5}Ni_{44.8}Cu_5$ при $T_d = -196$ °С. После этого образец разгружали, нагревали через интервал обратного мартенситного превращения и

вновь охлаждали через интервал прямого мартенситного превращения. Далее образец деформировали до большего значения деформации и повторяли всю описанную процедуру. На каждом этапе профиль образца фотографировали на фоне масштабной подложки, оцифровывали (рис. 1), определяли радиус изгиба и деформацию по формуле $\epsilon = h/2R$, где h – толщина образца, R – радиус изгиба. Вводили следующие обозначения: $\epsilon_{зад}$ – деформация, заданная образцу при T_d ; $\epsilon_{ост}$ – деформация после разгрузки при T_d ; $\epsilon_{пф}$ – деформация,

восстановленная при нагреве (величина эффекта памяти формы); $\epsilon_{\text{опф}}$ – величина самопроизвольной обратимой деформации, наблюдаемой в образце при охлаждении (величина эффекта обратимой памяти формы).

Испытания в режиме растяжения производили в машине Lloid 30 K Plus с термокамерой.

В главе 3, состоящей из двух разделов, представлены результаты экспериментальных исследований. **В разделе 3.1** изложены результаты изучения структуры аморфно-кристаллических сплавов $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{25}\text{Cu}_{25}$ и $\text{Ti}_{40.7}\text{Hf}_{9.5}\text{Ni}_{44.8}\text{Cu}_5$ с помощью ПЭМ и показано, что в аморфно-кристаллических образцах кристаллические зерна округлой формы размером от десятков до сотен нанометров внедрены в аморфную матрицу (рис. 2).

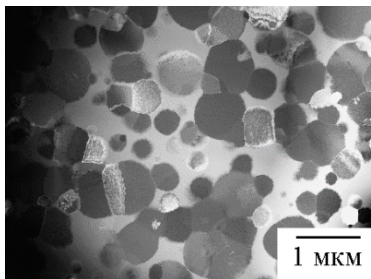


Рис. 2. Структура аморфно-кристаллического сплава $\text{Ti}_{40.7}\text{Hf}_{9.5}\text{Ni}_{44.8}\text{Cu}_5$

В полностью кристаллическом состоянии средний размер зерен составляет 350 нм. Установлено, что особенности мартенситных превращений в этих материалах подчиняются таким же закономерностям, что и в [4]. По зависимостям $\epsilon_{\text{ост}}(\epsilon_{\text{зад}})$ (рис. 3) установлено, что аморфные образцы деформируются квазиупруго до деформации 2,2 % и 6,5 % в сплавах $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{25}\text{Cu}_{25}$ и $\text{Ti}_{40.7}\text{Hf}_{9.5}\text{Ni}_{44.8}\text{Cu}_5$ соответственно. Наличие кристаллической фазы приводит к тому, что остаточная деформация наблюдается в образцах даже

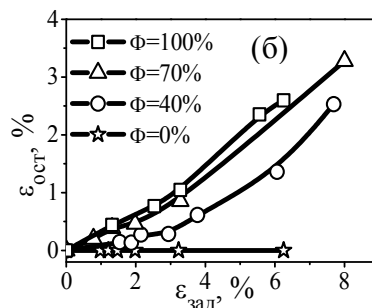
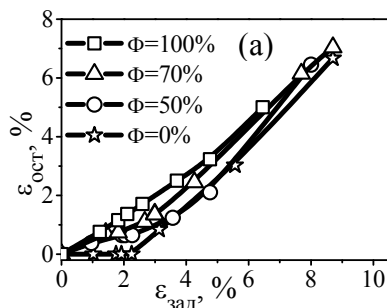


Рис. 3. Зависимости $\epsilon_{\text{ост}}(\epsilon_{\text{зад}})$, полученные в аморфно-кристаллических образцах сплавов $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{25}\text{Cu}_{25}$ (а) и $\text{Ti}_{40.7}\text{Hf}_{9.5}\text{Ni}_{44.8}\text{Cu}_5$ (б) с разной объемной долей кристаллической фазы (Φ).

при малой заданной деформации. Увеличение объемной доли кристаллической фазы приводит к росту остаточной деформации. Нагрев через интервал температур обратного мартенситного превращения приводит к тому, что часть остаточной деформации исчезает, т.е.

проявляется эффект памяти формы (ЭПФ). На рис. 4 представлены зависимости $\epsilon_{\text{пф}}(\epsilon_{\text{ост}})$, на которых можно выделить два участка. На первом участке $\epsilon_{\text{пф}} = \epsilon_{\text{ост}}$, следовательно, вся остаточная деформация восстанавливается при нагревании за счет ЭПФ. Это указывает на то, что она накоплена за счет обратимого механизма деформации – переориентации доменов мартенсита в кристаллической фазе. На втором участке увеличение остаточной деформации незначительно влияет

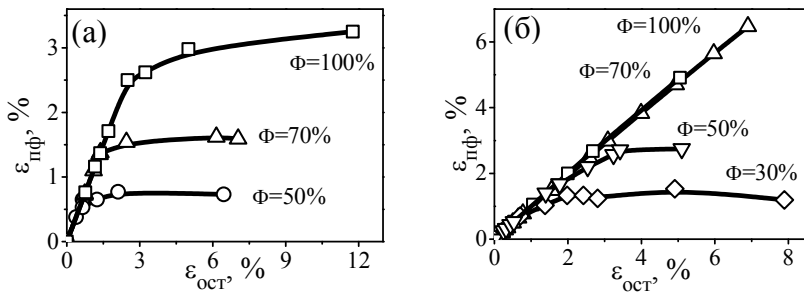


Рис. 4. Зависимости $\epsilon_{пф}(\epsilon_{ост})$, для аморфно-кристаллических образцов сплавов $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$ (а) и $Ti_{40.7}Hf_{9.5}Ni_{44.8}Cu_5$ (б) с разной объемной долей кристаллической фазы (Φ).

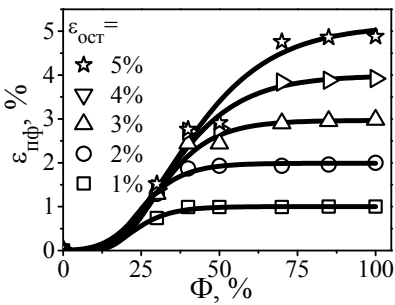


Рис. 5. Зависимости $\epsilon_{пф}(\Phi)$ при различных $\epsilon_{ост}$ для сплава $Ti_{40.7}Hf_{9.5}Ni_{44.8}Cu_5$. (точки – эксперимент, линия – сигмоидальная функция).

объемной доли кристаллической фазы хорошо описываются сигмоидальной функцией $\epsilon_{пф} = ae^{-e^{-k(\Phi-\Phi_c)}}$ (рис. 5), параметры которой линейно зависят от остаточной деформации.

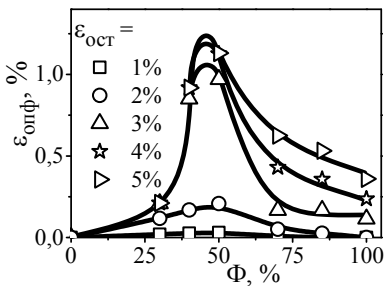


Рис. 6. Зависимости $\epsilon_{опф}(\Phi)$ для сплава $Ti_{40.7}Hf_{9.5}Ni_{44.8}Cu_5$ при различных значениях $\epsilon_{ост}$.

Исследован эффект обратимой памяти формы (ЭОПФ). Показано, что это явление наблюдается в образцах сплава $Ti_{40.7}Hf_{9.5}Ni_{44.8}Cu_5$ и не обнаруживается в сплаве $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$. На рис. 6 представлены зависимости $\epsilon_{опф}(\Phi)$ для сплава $Ti_{40.7}Hf_{9.5}Ni_{44.8}Cu_5$. Видно, что $\epsilon_{опф}$ немонотонно зависит от объемной доли кристаллической фазы, и максимум наблюдается при $\Phi=50\%$ (рис. 6). Этот факт обусловлен тем, что в аморфно-кристаллических композитах поля внутренних ориентированных напряжений, ответственных за реализацию ЭОПФ, формируются как дефектами внутри кристаллической фазы, так и на границах между аморфной и кристаллической фазами из-за несовместности деформаций. Вклад напряжений, возникающих в кристаллической фазе, незначителен, особенно при малых значениях $\Phi < 70\%$. Поэтому величина ЭОПФ в аморфно-

на $\epsilon_{пф}$, и возврат является неполным. Это обусловлено тем, что при больших деформациях, накопление остаточной деформации происходит за счет необратимых механизмов деформирования: пластической деформации

кристаллической и/или аморфной фазы, а, следовательно, деформация не может быть восстановлена при нагревании. Установлено, что величина ЭПФ оказывается больше в аморфно-кристаллических образцах сплава $Ti_{40.7}Hf_{9.5}Ni_{44.8}Cu_5$, чем в сплаве $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$. Это связано с тем, что эти сплавы претерпевают разные фазовые переходы $B2 \leftrightarrow B19'$ и $B2 \leftrightarrow B19$, которые сопровождаются различной сдвиговой деформацией. Увеличение объемной доли кристаллической фазы приводит к увеличению максимальной величины ЭПФ (рис. 4). Установлено, что зависимости величины ЭПФ от

на $\epsilon_{пф}$, и возврат является неполным. Это обусловлено тем, что при больших деформациях, накопление остаточной деформации происходит за счет необратимых механизмов деформирования: пластической деформации

кристаллических образцах сплава $Ti_{40.7}Hf_{9.5}Ni_{44.8}Cu_5$ при $\Phi < 70\%$ определяется в основном напряжениями, возникающими из-за несовместности деформации на границах между аморфной и кристаллической фазами. Поскольку плотность таких границ максимальна при $\Phi = 50\%$, то и максимальный ЭОПФ наблюдается

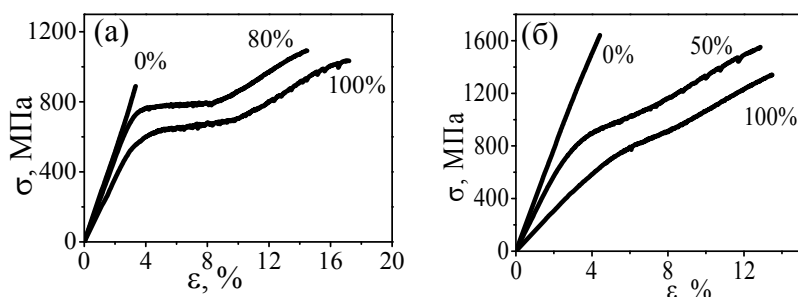


Рис. 7. Диаграммы растяжения аморфно-кристаллических образцов сплавов $Ti_{40.7}Hf_{9.5}Ni_{44.8}Cu_5$ (а) и $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$ (б) при температуре $T_d = 130\text{ }^\circ\text{C}$.

при этих же условиях. В работе исследованы диаграммы растяжения аморфно-кристаллических образцов сплавов $Ti_{40.7}Hf_{9.5}Ni_{44.8}Cu_5$ и $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$ при температуре $130\text{ }^\circ\text{C}$, соответствующей аустенитному состоянию кристаллической фазы. Установлено, что модуль упругости сплавов растет с уменьшением объемной доли кристаллической фазы.

Таким образом, в работе исследовано механическое поведение аморфно-кристаллических сплавов $Ti_{40.7}Hf_{9.5}Ni_{44.8}Cu_5$ и $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$ и установлены новые зависимости проявления эффектов памяти формы в связи с содержанием кристаллической фазы.

В разделе 3.2 представлены результаты экспериментальных исследований структуры и свойств аморфно-кристаллических образцов сплава $Ti_{49.8}Ni_{50.2}$, в котором аморфная структура была получена сдвигом под давлением.

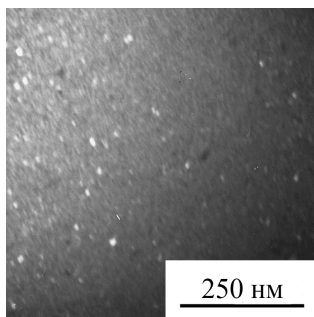


Рис. 8. Структура сплава $Ti_{49.8}Ni_{50.2}$ после сдвига под давлением 8 ГПа на 3,5 оборота.

Установлено, что структура сплава после сдвига на 3,5 оборота под давлением является преимущественно аморфной, в которой присутствуют кристаллические кластеры, размером 3-5 нм (рис. 8). Показано, что при нагревании в аморфном сплаве $Ti_{49.8}Ni_{50.2}$

присутствуют кристаллические кластеры, размером 3-5 нм (рис. 8). Показано, что при нагревании в аморфном сплаве $Ti_{49.8}Ni_{50.2}$

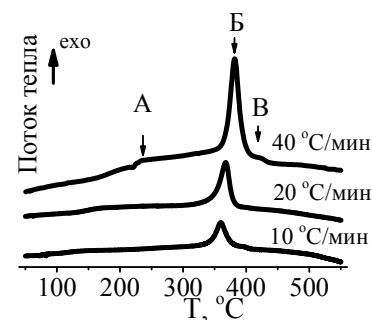


Рис. 9. Калориметрические кривые, полученные при нагревании аморфного сплава $Ti_{49.8}Ni_{50.2}$ с различными скоростями.

происходит структурная релаксация в широком интервале температур (пик А на рис. 9) и кристаллизация в узком интервале температур (пик Б). Нагрев аморфных образцов до температур, не превосходящих температуру окончания кристаллизации, ($T = 359, 365, 380\text{ }^\circ\text{C}$) позволил получить аморфно-кристаллические образцы с различной объемной долей кристаллической фазы. Дополнительно один из аморфных образцов нагрели до температуры $T = 415\text{ }^\circ\text{C}$,

соответствующей концу пика В, для того чтобы исследовать влияние процессов, связанных с пиком В, на мартенситные превращения и эффекты памяти формы.

Исследования мартенситных превращений в аморфно-кристаллических

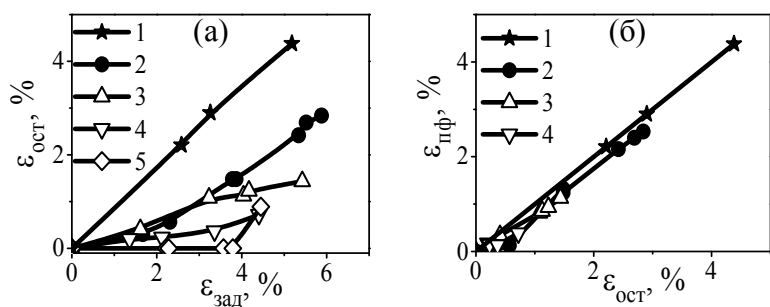


Рис. 10. Зависимости $\epsilon_{ост}(\epsilon_{зад})$ (а) и $\epsilon_{пф}(\epsilon_{ост})$ (б), полученные в аморфно-кристаллических образцах сплава $\text{Ti}_{49.8}\text{Ni}_{50.2}$ с различной долей кристаллической фазы Φ (1 - $\Phi=100\%$ $T=415^\circ\text{C}$, 2 - $\Phi=100\%$ $T=380^\circ\text{C}$, 3 - $\Phi=75\%$ $T=365^\circ\text{C}$, 4 - $\Phi=50\%$ $T=350^\circ\text{C}$, 5 - $\Phi=0\%$)

перехода $\text{B2} \rightarrow \text{R} \rightarrow \text{V19}'$ и $\text{B2} \rightarrow \text{V19}'$. Это может быть связано с изменением размеров зерен, происходящем при кристаллизации. Таким образом, полученные результаты показали, что в образцах сплава $\text{Ti}_{49.8}\text{Ni}_{50.2}$ изменение Φ приводит к изменению последовательности переходов. На рис. 10 представлены зависимости $\epsilon_{ост}(\epsilon_{зад})$ и $\epsilon_{пф}(\epsilon_{ост})$, полученные в аморфно-кристаллических образцах сплава $\text{Ti}_{49.8}\text{Ni}_{50.2}$. Установлено, что аморфный образец деформируется квазиупруго до $\epsilon_{зад}=4\%$. При деформировании аморфно-кристаллических

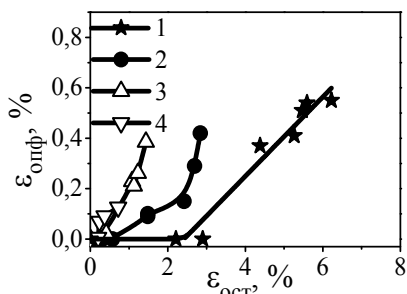


Рис. 11. Зависимости $\epsilon_{опф}(\epsilon_{ост})$, полученные для аморфно-кристаллических образцов сплава $\text{Ti}_{49.8}\text{Ni}_{50.2}$ с различной долей кристаллической фазы Φ . (1 - $\Phi=100\%$ $T=415^\circ\text{C}$, 2 - $\Phi=100\%$ $T=380^\circ\text{C}$, 3 - $\Phi=75\%$ $T=365^\circ\text{C}$, 4 - $\Phi=50\%$ $T=350^\circ\text{C}$)

образцах сплава $\text{Ti}_{49.8}\text{Ni}_{50.2}$ показали, что кинетика фазовых превращений существенно зависит от доли кристаллической фазы. Так если в образце с 50 % кристаллической фазы реализуется одно превращение $\text{B2} \rightarrow \text{R}$, то в полностью кристаллических образцах наблюдается два перехода $\text{B2} \rightarrow \text{R} \rightarrow \text{V19}'$ и $\text{B2} \rightarrow \text{V19}'$. Это может быть связано с изменением размеров зерен, происходящем при кристаллизации. Таким образом, полученные результаты показали, что в образцах сплава $\text{Ti}_{49.8}\text{Ni}_{50.2}$ изменение Φ приводит к изменению последовательности переходов. На рис. 10 представлены зависимости $\epsilon_{ост}(\epsilon_{зад})$ и $\epsilon_{пф}(\epsilon_{ост})$, полученные в аморфно-кристаллических образцах сплава $\text{Ti}_{49.8}\text{Ni}_{50.2}$. Установлено, что аморфный образец деформируется квазиупруго до $\epsilon_{зад}=4\%$. При деформировании аморфно-кристаллических образцов накопление остаточной деформации осуществляется за счет переориентации мартенситных доменов, путем дислокационного скольжения в кристаллической фазе и пластического деформирования аморфной фазы (рис. 10а). При нагревании вся деформация, накопленная по механизму переориентации, восстанавливается, т.е. проявляется ЭПФ (рис. 10б). Увеличение остаточной деформации приводит к монотонному росту величины ЭПФ, а увеличение объемной доли кристаллической фазы увеличивает максимальную обратимую деформацию.

Установлено, что аморфно-кристаллические образцы сплава $\text{Ti}_{49.8}\text{Ni}_{50.2}$ способны проявлять эффект обратной памяти формы (рис. 11). Показано, что при равных значениях остаточной деформации максимальная величина ЭОПФ наблюдается в образце с содержанием кристаллической фазы 50 %. Как и в сплаве $\text{Ti}_{40.7}\text{Hf}_{9.5}\text{Ni}_{44.8}\text{Cu}_5$ это связано с тем, что в аморфно-кристаллических образцах поля внутренних ориентированных

напряжений формируются за счет несовместной деформации аморфной и кристаллической фаз. Таким образом, в работе изучены структура, мартенситные превращения, механическое поведение и функциональные свойства аморфно-кристаллического сплава $Ti_{49.8}Ni_{50.2}$, в котором аморфная фаза была получена с помощью сдвига под давлением. Показано, что основные закономерности влияния объемной доли кристаллической фазы на механические и функциональные свойства подобны тем, которые наблюдаются и в сплавах $Ti_{40.7}Hf_{9.5}Ni_{44.8}Cu_5$ и $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$.

В главе 4 представлены результаты моделирования функционально-механического поведения аморфно-кристаллических сплавов на основе TiNi. Использовали модель Лихачева-Малинина в виде, описанном в работе [5]. Определяющие уравнения дополнили условием начала пластического деформирования кристаллической фазы с изотропным упрочнением и условием силовой переориентации мартенсита. Предполагалось, что любой вариант мартенсита может перейти в другой вариант, если разность сил, действующих на них, превышает предел переориентации (σ_{reor}), т.е. когда $\sigma \cos(\theta_j) - \sigma \cos(\theta_i) \geq \sigma_{reor}$, где σ – внешнее напряжение, θ_i, θ_j – углы, соответствующие ориентации i и j вариантов мартенсита.

Анализировали поведение стержня, один из концов которого жестко закреплен, а ко второму концу приложена осевая растягивающая сила. Предполагали, что стержень разбит на три части, из которых центральной придавали свойства кристаллического никелида титана, а краевым частям – свойства аморфного сплава. На границах между фазами были заданы условия неразрывности деформации. С помощью такого подхода моделировали термомеханическое поведение аморфно-кристаллических композиций с различным соотношением кристаллической и аморфной фаз.

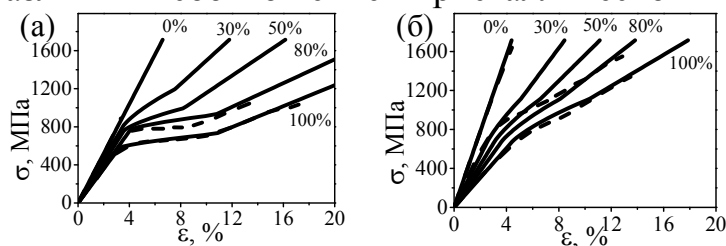


Рис. 12. Расчетные (сплошные линии) и экспериментальные (штриховые линии) диаграммы растяжения сплавов $Ti_{40.7}Hf_{9.5}Ni_{44.8}Cu_5$ (а) и $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$ (б).

Материальные константы соответствовали экспериментальным данным, представленным на рис. 7 и в табл.1. На рис. 12 представлены расчетные диаграммы деформирования, полученные при температуре $T_d=130$ °С, при которой кристаллическая

фаза находилась в аустенитном состоянии, и экспериментальные кривые, полученные при той же температуре. Видно, что расчетные диаграммы деформирования сплава $Ti_{40.7}Hf_{9.5}Ni_{44.8}Cu_5$, претерпевающего B2→B19' переход, хорошо согласуются с экспериментальными кривыми. В сплаве $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$

хорошее совпадение достигнуто только для полностью аморфного и кристаллического образцов.

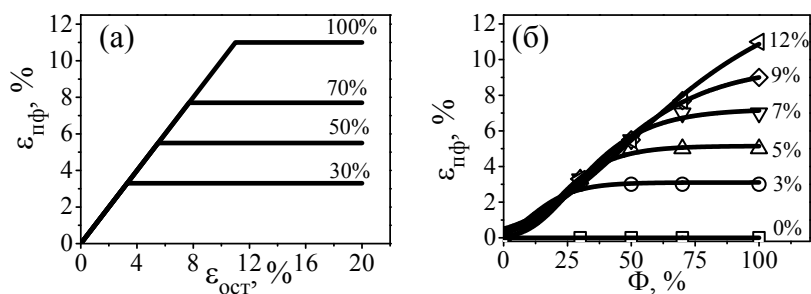


Рис. 13. Расчетные зависимости $\epsilon_{пф}(\epsilon_{ост})$ (а) и $\epsilon_{пф}(\Phi)$ (б), для аморфно-кристаллического сплава $Ti_{40.7}Hf_{9.5}Ni_{44.8}Cu_5$.

На рис. 13 представлены расчетные зависимости $\epsilon_{пф}(\epsilon_{ост})$ и $\epsilon_{пф}(\Phi)$, которые были получены при нагревании модельного материала, предварительно деформированного при

температуре, соответствующей мартенситному состоянию кристаллической фазы. Видно, что качественно расчетные данные соответствуют экспериментальным, представленным на рис. 4 и 5. Зависимости $\epsilon_{пф}(\Phi)$, как и на рис. 5, хорошо аппроксимируются сигмоидальной функцией (рис. 13б). Таким образом, использованная модель, основанная на структурно-аналитической теории Лихачева-Малинина, может быть использована для описания механического и функционального поведения аморфно-кристаллических сплавов с памятью формы.

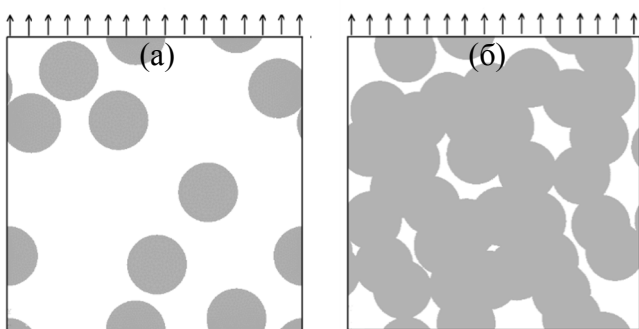


Рис. 14. Модельные аморфно-кристаллические образцы с 25 (а) и 70 % (б) кристаллической фазы.

На рис. 14 в двухмерном представлении изображен модельный композит, в котором круглые кристаллические зерна включены в аморфную матрицу. Механическое поведение такого композита моделировали с использованием модели, описанной в [6] и интегрированной в пакет конечно элементного моделирования MSC Marc/Mentat.

На границах объекта задавали циклические граничные условия. На границах между аморфной и кристаллической фазами выполнялось условие неразрывности деформаций. Для расчета использовали константы материала, определенные из рис.7 и табл.1. Представленный двумерный композит подвергали одноосному растяжению при температуре 130 °С, соответствующей аустенитному состоянию кристаллической фазы. На рис. 15 видно, что при расчете диаграмм деформирования двумерного композита хорошее соответствие с экспериментальными данными наблюдается в аморфно-кристаллических образцах сплава $Ti_{40.7}Hf_{9.5}Ni_{44.8}Cu_5$.

С использованием конечно-элементного пакета оценивали внутренние напряжения, возникающие на границах между аморфной и кристаллической фаз и ответственные за проявление эффекта обратимой памяти формы. Для этого модельный композит с единичным круглым включением, обладающим свойствами кристаллического сплава TiNi, подвергали одноосному растяжению до различных степеней деформации и последующей разгрузке. Затем образец нагревали для того, чтобы реализовался ЭПФ и анализировали распределение напряжений. Полученные результаты показали, что максимальные напряжения возникают вблизи границы аморфной и кристаллической фаз. Установлено, что напряжения отсутствуют в том случае, если остаточная деформация не превосходит некоторой величины, а затем нарастают с увеличением остаточной деформации (рис. 16). Это хорошо согласуется с данными, представленными на рис. 11.

Таким образом, результаты расчетов показали, что с использованием известных моделей можно вполне удовлетворительно описывать функционально-механические свойства аморфно-кристаллических сплавов на основе никелида титана, а также анализировать напряженное состояние композиционных объектов.

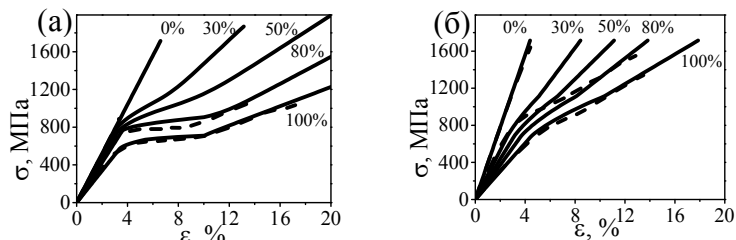


Рис. 15. Расчетные (сплошные линии) и экспериментальные (штриховые линии) диаграммы растяжения модельных сплавов $Ti_{40.7}Hf_{9.5}Ni_{44.8}Cu_5$ (а) и $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$ (б) с различным содержанием кристаллической компоненты.

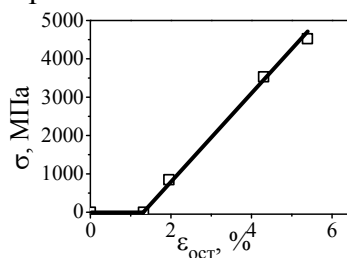


Рис. 16. Зависимость интенсивности касательных напряжений на границе между кристаллическим включением и аморфной фазой от $\epsilon_{ост}$.

ВЫВОДЫ

1. Механическое поведение аморфно-кристаллических сплавов с памятью формы, также как и их функциональные свойства во многом определяются таким параметром как объемная доля кристаллической фазы. Варьируя соотношение объемных долей аморфной и кристаллической фаз можно контролировать механические и функциональные свойства аморфно-кристаллических композитов
2. При деформировании аморфно-кристаллических сплавов $Ti_{40.7}Hf_{9.5}Ni_{44.8}Cu_5$ и $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$ с нарастанием деформации последовательно реализуются несколько механизмов неупругого деформирования, но начало деформирования всегда осуществляется за счет обратимого механизма

переориентации мартенситных доменов. Деформация, осуществленная по такому механизму, восстанавливается при нагревании через интервал обратного мартенситного превращения.

3. Зависимость величины эффекта памяти формы от объемной доли кристаллической фазы удовлетворительно описывается сигмоидальной функцией $\varepsilon_{пф} = ae^{-e^{(-k(\Phi-\Phi_c))}}$, параметры которой линейно зависят от величины остаточной деформации.

4. Величина эффекта обратимой памяти формы в сплаве $Ti_{40.7}Hf_{9.5}Ni_{44.8}Cu_5$ существенно зависит от объемной доли кристаллической фазы в композите и достигает максимального значения при $\Phi = 50\%$. Этот факт объясняется формированием внутренних напряжений вследствие несовместности деформации аморфной и кристаллической компонент. Плотность границ, разделяющих эти компоненты, максимальна при $\Phi = 50\%$, что и приводит к большему по величине эффекту обратимой памяти формы.

5. В аморфно-кристаллических образцах сплава $Ti_{49.8}Ni_{50.2}$, полученных с помощью интенсивной пластической деформации и последующей кристаллизации, тип мартенситных превращений и их последовательность зависят от содержания кристаллической фазы.

6. Моделирование механического поведения и эффекта памяти формы при одноосном растяжении аморфно-кристаллического стержня с использованием микроструктурной модели Лихачева-Малинина показывает удовлетворительное совпадение с экспериментальными результатами.

7. Расчет с помощью метода конечных элементов показывает, что максимальное значение внутренних напряжений достигается на границах между аморфной и кристаллической фазами. Эти напряжения и играют решающую роль при инициировании эффекта обратимой памяти формы.

СПИСОК РАБОТ, ОПУБЛИКОВАННЫХ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Статьи в журналах, рекомендованных ВАК:

1. Беляев С.П., Реснина Н.Н., Слесаренко В.Ю., Шеляков А.В. Механические и функциональные свойства аморфно-кристаллических лент сплава $Ti_{40.7}Hf_{9.5}Ni_{44.8}Cu_5$ // Перспективные материалы. 2011. № 3. с. 78-83
2. S. Belyaev, N. Resnina, V. Slesarenko Mechanical and functional properties of amorphous-crystalline thin ribbons of $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$ and $Ti_{40.7}Hf_{9.5}Ni_{44.8}Cu_5$ shape memory alloys // Smart Materials and Structures. 2011. vol. 20. № 8. 082003
3. Belyaev S., Drozdova M., Frolova N., Pilyugin V., Resnina N., Slesarenko V., Zeldovich V. Structure and properties of TiNi alloy subjected to severe plastic deformation and subsequent annealing // Material Science Forum. 2013. vol. 738 – 739. pp. 518-524

Статьи в других изданиях:

4. Реснина Н.Н., Беляев С.П., Шеляков А.В., Слесаренко В.Ю. Мартенситные превращения и эффекты памяти формы в аморфно-кристаллических тонких лентах сплавов $TiHfNiCu$ и $TiNiCu$ // Сборник тезисов докладов Пятой Российской научно-практической конференции “Физические свойства металлов и сплавов”, 16-18.11.2009, Екатеринбург. с. 169
5. Реснина Н.Н., Беляев С.П., Слесаренко В.Ю. Эффект обратимой памяти формы в аморфно-кристаллическом сплаве $Ti_{40.7}Hf_{9.5}Ni_{44.8}Cu_5$ // Сборник конкурсных докладов 6-ой Всероссийской молодежной научной конференции “Микромеханизмы пластичности, разрушения и сопутствующих явлений”, 26.09-1.10.2011, Тольятти, с.155-159
6. Реснина Н.Н., Беляев С.П., Шеляков А.В., Шайбер Ф., Слесаренко В.Ю. Мартенситные превращения и эффекты памяти формы в аморфно-кристаллическом сплаве $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$ // Сборник тезисов международного симпозиума “Перспективные материалы и технологии”, 25-29.05.2009, Витебск, Белоруссия. с. 91
7. Беляев С.П., Реснина Н.Н., Слесаренко В.Ю., Шеляков А.В. Эффекты памяти формы и механические свойства аморфно-кристаллических тонких лент сплавов $TiNiCu$, $TiHfNiCu$ // Сборник материалов 50-го международного симпозиума «Актуальные проблемы прочности», 27.09-1.10.2010, Витебск, Белоруссия. Часть 1, сс.133-135
8. Беляев С.П., Реснина Н.Н., Слесаренко В.Ю., Шеляков А.В. Механические и функциональные свойства аморфно-кристаллических лент сплавов $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$, $Ti_{40.7}Hf_{9.5}Ni_{44.8}Cu_5$ // Труды Первой Всероссийской школы-конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Функциональные наноматериалы для космической техники», 1-3.12.2010, Москва. сс.124-127
9. Resnina N., Belyaev S., Slesarenko V., Shelyakov A. Peculiarity of phase transformation and functional properties of amorphous-crystalline TiNi-based shape memory alloys// Book of abstract of Russia-Ukraine-Japan Joint Symposium, 27-29.11.2010, Osaka, Japan. p.12
10. Беляев С.П., Реснина Н.Н., Слесаренко В.Ю., Шеляков А.В. Особенности проявления эффекта обратимой памяти формы в аморфно-кристаллических лентах сплава $Ti_{40.7}Hf_{9.5}Ni_{44.8}Cu_5$ // Сборник материалов 51-й международной конференции “Актуальные проблемы прочности”, 16-20.05.2011, Харьков, Украина. с.259
11. Беляев С.П., Реснина Н.Н., Слесаренко В.Ю. Эффект обратимой памяти формы в аморфно-кристаллическом сплаве $Ti_{40.7}Hf_{9.5}Ni_{44.8}Cu_5$ // Тезисы научно-технического семинара “Бернштейновские чтения по термомеханической обработке металлических материалов”, 26-28.10.2011, Москва. с. 80
12. Беляев С.П., Реснина Н.Н., Слесаренко В.Ю. Эффекты памяти формы в аморфно-кристаллических сплавах с памятью формы // Тезисы VI-й Евразийской научно-практической конференции “Прочность неоднородных структур”, 17-19.04.2012, Москва. с.147
13. Беляев С.П., Реснина Н.Н., Слесаренко В.Ю., Пилюгин В.П., Дроздова М.Ю. Процессы выделения тепла при нагревании сплава Ti-50.2 ат. %Ni, подвергнутого интенсивной пластической деформации // Сборник материалов XX Петербургских чтений по проблемам прочности 10-12.04.2012, Санкт-Петербург. с. 200-202
14. Belyaev S., Pilyugin V., Resnina N., Slesarenko V., Drozdova M. Release of energy on heating Ti-50.2 at. % Ni alloy subjected to severe plastic deformation // Book of abstracts of The 9th European Symposium on Martensitic Transformations (ESOMAT), 9-16.09.2012, Saint-Petersburg, 2012. p. 101

15. Belyaev S., Frolova N., Pilyugin V., Resnina N., Slesarenko V., Zeldovich V. Structure and properties of TiNi alloy subjected to severe plastic deformation and subsequent annealing // Book of abstracts of The 9th European Symposium on Martensitic Transformations (ESOMAT), 9-16.09.2012, Saint-Petersburg. p. 100

СПИСОК ЦИТИРУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Хачин В.Н., Пушин В.Г., Кондратьев В.В. Никелид титана: Структура и свойства. М.:Наука, 1992, с. 159.
2. Sergueeva A., Song C., Valiev R., Mukherjee A. Structure and properties of amorphous and nanocrystalline NiTi prepared by severe plastic deformation and annealing // Materials Science and Engineering: A. 2003. Т. 339. № 1-2. С. 159–165.
3. Valiev R., Gunderov D., Prokofiev E., Pushin V., Zhu Y. Nanostructuring of TiNi Alloy by SPD Processing for Advanced Properties // Materials Transactions. 2008. Т. 49. № 1. С. 97–101.
4. Resnina N., Belyaev S., Shelyakov A. // The European Physical Journal Special Topics. 2008. Т. 158. № 1. С. 21–26.
5. Terriault P., Brailovski V. Modeling of Shape Memory Alloy Actuators Using Likhachev's Formulation // Journal of Intelligent Material Systems and Structures. 2011. Т. 22. № 4. С. 353–368.
6. Choudhry S., Yoon J.W. A General Thermo-Mechanical Shape Memory Alloy Model: Formulation and Applications //Materials Processing and Design: Modeling, Simulation and Applications. 2004. № 1. С. 1589–1594.