

НЕКОТОРЫЕ ФИЗИЧЕСКИЕ ПРИНЦИПЫ СОЗДАНИЯ

ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ СПЛАВОВ С ЭФФЕКТОМ ПАМЯТИ ФОРМЫ

Фирстов Г.С., Коваль Ю.Н., Косорукова Т.А., Тимошевский А.Н., Верховлюк П.А.

Институт металлофизики им. Г.В. Курдюмова НАН Украины, Киев, Украина

gfirst@imp.kiev.ua

Начиная с пионерских работ Г.В. Курдюмова с учениками [1], посвященных исследованию механизма, термодинамики, кинетики и особенностей мартенситного превращения (МП), постоянно растет количество исследований по кристаллографическим особенностям таких превращений. Среди специалистов в области физики твердого тела и физического материаловедения, которые внесли существенный вклад в формировании современных представлений о МП и сопутствующих ему явлений, следует отметить Э. Бейна, Л. Хандроза [2], (открытие явления термоупругого равновесия фаз), С. Нишияму, М. Коэна и Г. Олсона Л. Утевского, Л. Лысака, Л. Дилая, К. Шимизу, К. Оцуку, К. Веймана, Дж. Кристиана, В. Лихачева, А. Ройтбурда. Важным этапом стало открытие в 1962 году В. Бюлером с соавторами [3] эффекта памяти формы (ЭПФ) при исследовании никелида титана, которое предопределило создание отдельного направления практически важных разработок [4]. Однако большинство этих разработок было ограничено относительно низкими температурами применения (до 400 К). В то же время, за последние 15 лет растет количество публикаций, посвященных выявлению МП, которые имеют место при повышенных температурах и сопровождаются памятью формы [5,6]. Значительная часть материалов, перспективных с точки зрения реализации высокотемпературного ЭПФ, к сожалению, содержит драгоценные металлы в качестве легирующих. Кроме того, закономерности МП в таких системах до начала данных исследований были практически не выяснены. Обзорные работы [5,6] позволяют условно разделить материалы с памятью формы на две группы: низкотемпературные и высокотемпературные. Было предложено, что к высокотемпературным сплавам с эффектом памяти формы (ВСЭПФ) должны быть отнесены те, что испытывают МП при температурах выше 400 К. Несмотря на обширный накопленный фактический материал, относящийся к ВСЭПФ, не хватало системного исследования, которое бы выявило общие физические закономерности МП и ЭПФ при повышенных температурах. Данное сообщение охватывает значительную часть результатов такого рода исследований, предпринятых в Институте металлофизики им. Г.В. Курдюмова НАН Украины.

В результате проведенных исследований, сформулированы некоторые принципы выбора перспективных материалов с ЭПФ для высокотемпературного применения и физические причины ограничения проявления ЭПФ и термоупругости в этих материалах. Материалы, отличающиеся высокими температурами плавления ($T_{пл}$) и относительно высокими температурами мартенситного превращения ($\geq 0.3 T_{пл}$), являются перспективным для получения в них высокотемпературного эффекта памяти формы. Это интерметаллические соединения, общими чертами которых является превращение высокотемпературной, преимущественно кубической аустенитной B2 фазы в низкосимметричную мартенситную фазу и существенное затруднение релаксации напряжений, возникающих путем дислокационных процессов. Особенно перспективны интерметаллиды, в которых симметрия высокотемпературной фазы ниже кубической, как в случае интерметаллида Ni_3Ta с высокотемпературной аустенитной фазой, структура которой относится к тетрагональной сингонии. В этом случае базисные плоскости мартенсита не совпадают с плоскостями легкого скольжения дислокаций в аустените, что предотвращает пластическую деформацию. Среди группы материалов с высокотемпературной памятью формы, которые имеют показатель $A_H/T_{пл}$, находящийся в пределах (0.4-0.7), особое внимание привлекают системы с недефицитными компонентами, а именно, комплексные соединения (Cu, Ni, Co) - (Ti, Zr), а также интерметаллид Ni_3Ta в области его гомогенности у которых интервал температур мартенситного превращения находится в области 400-1200К и интерметаллическое соединение $HfIr$, для которого $A_H/T_{пл} = 0.36$ при $T_{пл} = 2700$ К. Максимальное восстановление формы наблюдается только в соединениях, где этот показатель не превышает 0.5, поскольку при высоких температурах активизируются диффузионные процессы релаксации внутренних напряжений, которые существенно ухудшают характеристики высокотемпературного эффекта памяти формы.

Установлено, что структурообразование, имеющее место в ВСЭПФ при МП, как, например, в B2 квазибинарных интерметаллических соединениях Zr, определяется понижением симметрии B2 аустенитной фазы, которое диктуется снижением полной энергии кристалла, а причиной структурной нестабильности и образования различных мартенситных фаз является возникновение в них двух типов локального ближнего порядка, которые определяются конкурирующими взаимодействиями Zr-Me и Me-Me, где Me-(Co, Ni, Cu). Рост температур МП в таких соединениях обеспечивается преобладанием взаимодействия Me-Me на фоне ослабления 3d-4d гибридизации электронных состояний мало- и многоэлектронных атомов и подкрепляется меньшей по сравнению с аустенитом плотностью мартенситных структур, которая при нагреве

дополнительно стабилизирует мартенситные фазы, благодаря вибрационной составляющей энтропии.

Показано, что нетермоупругое МП может сопровождаться полным восстановлением формы при ЭПФ, причем такое поведение определяется механизмом МП, который включает упругое взаимодействие аустенита и мартенситных фаз, которые образуются и исчезают специфическим нетермоупругим образом. В исследованных ВСЭПФ установлено идеальное совпадение плоскостей типа (100) В2 аустенита и В19' мартенсита. Таким образом, В19' мартенсит образуется первым и выступает в роли своеобразного промежуточного слоя для зарождения энергетически более выгодных мартенситных структур.

Показано, что все исследованные ВСЭПФ демонстрируют полный возврат формы при ЭПФ в условиях мягкого нагружения (до 400 МПа) и при температурах не выше $0.7 \div 0.75T_{пл}$; при активной нагрузке до 2000 МПа, несмотря на наличие пластической (необратимой) деформации, удается достичь гарантированных 3% возврат формы. Показано, что уменьшение модуля упругости способствует высокотемпературному восстановлению формы. Рост абсолютных величин восстанавливаемой мартенситной деформации может достигаться за счет наноструктуризации высокотемпературной фазы. Найденный размерный эффект возникает при условии, когда размер субструктуры становится соизмеримым с толщиной двойниковых прослоек в мартенсите, благодаря чему мартенсит становится монодоменным и увеличивается доля кристаллов, ориентированных для максимального вклада в мартенситную деформацию.

Накопления пластической деформации при высокотемпературном ЭПФ, которое облегчается в ВСЭПФ за счет совпадения плоскостей легкого скольжения аустенита и базисных плоскостей мартенсита, можно избежать благодаря усложнению кристаллографии МП, твердо-растворному упрочнению, старению, а также за счет подавления диффузионных процессов релаксации внутренних напряжений при повышении температур плавления ВСЭПФ.

1. Г.В. Курдюмов, Избранные труды, Киев: Академперіодика. – 2002. – 775 С.
2. Г.В. Курдюмов, Л.Г. Хандрос, Докл. АН СССР. – 1949. – т. 66. - №2. – С. 211 – 214.
3. W.J. Buehler, J.W. Gilfrich, R.C. Wiley, J Appl. Phys. – 1963. –vol. 34. - №5. – P. 1475-1477.
4. K. Otsuka, C.M. Wayman, Shape memory materials, Cambridge: University Press.– 1998. – P. 284.
5. G.S. Firstov, J. Van Humbeeck, Yu.N. Koval, Mat. Sci. Eng. A. – 2004. - vol. 378. – P. 2-10.
6. J. Ma, I. Karaman, R. D. Noebe, International Materials Reviews. – 2010. – vol. 55. – P. 257-315.