Московский Государственный Университет

им. М.В. Ломоносова

# ***Факультет наук о материалах***

Реферат

***Тема: «Материалы с памятью формы».***

Студента V курса ФНМ

Кареева И.Е.

Москва 2000г.

***Содержание***

***Введение………………………………………………………2***

***Механизм реализации эффекта памяти формы………...3***

***Области применения………………………………………..7***

***Получение сплавов с памятью формы…………………….9***

***Деградация …………………………………………………..10***

***Заключение…………………………………………………..11***

***Список литературы………………………………………..12***

***Введение.***

Материалы с памятью формы (МПФ) были открыты в конце 60-х годов этого века. Уже через 10 лет (конец 70-х - начало 80-х) появляется множество сообщений в научных журналах, описывающих различные возможности их применения. В настоящее время для МПФ определенны функциональные свойства: одно - и двухсторонний эффект памяти, псевдо- или суперэластичность, высокая заглушающая способность [1].

МПФ уже нашли широкое применение в медицине, в качестве имплантируемых в организм длительно функционирующих материалов. Они проявляют высокие эластичные свойства, способны изменять свою форму при изменении температуры и не разрушаться в условиях знакопеременной нагрузки. Сложный характер фазовых превращений мартенситного типа, происходящий в сплавах на основе никелида титана, ярко проявляется в пористых структурах. Фазовые переходы в таких сплавах характеризуются широким гистерезисом и продолжительным температурным интервалом, в котором материал проявляет эффекты памяти формы и сверхэластичности [12]. Кроме сплавов на основе Ni-Ti, мартенситные превращения существуют например в таких системах, как Pt-Ti, Pt-Ga, Pt-Al.

В зависимости от температуры мартенситного превращения и механических свойств, сплавы обладающие памятью формы имеют широкий диапазон применения.

***Механизм реализации эффекта памяти формы.***

***Мартенсит.***

Мартенсит - структура кристаллических твердых тел, возникающая в результате сдвигового бездиффузионного полиморфного превращения при охлаждении. Назван по имени немецкого металловеда Мартенса (1850 – 1914гг). В результате деформации решетки при этом превращении на поверхности металла появляется рельеф; в объеме же возникают внутренние напряжения, и происходит пластическая деформация, которая и ограничивает рост кристалла. Скорость роста достигает 103 м/с и не зависит от температуры, поэтому скорость образования мартенсита обычно лимитирует зарождение кристаллов. Противодействие внутренних напряжений смещает зарождение кристаллов много ниже точки термодинамического равновесия фаз и может остановить превращения при постоянной температуре; в связи с этим количество возникшего мартенсита обычно растет с увеличением переохлаждения. Поскольку упругая энергия должна быть минимальной, кристаллы мартенсита принимают форму пластин. Внутренние напряжения снимаются также пластической деформацией, поэтому кристалл содержит много дислокаций (до 1012см-2), либо разбит на двойники толщиной 100 – 1000 Å. Внутризеренные границы и дислокации упрочняют мартенсит. Мартенсит – типичный продукт низкотемпературных полиморфных превращений в чистых металлах (Fe, Co, Ti, Zr, Li и другие), в твердых растворах на их основе, в интерметаллидах (CuZn, Cu3Al, NiTi, V3Si, AuCd).

***Мартенситные превращения.***

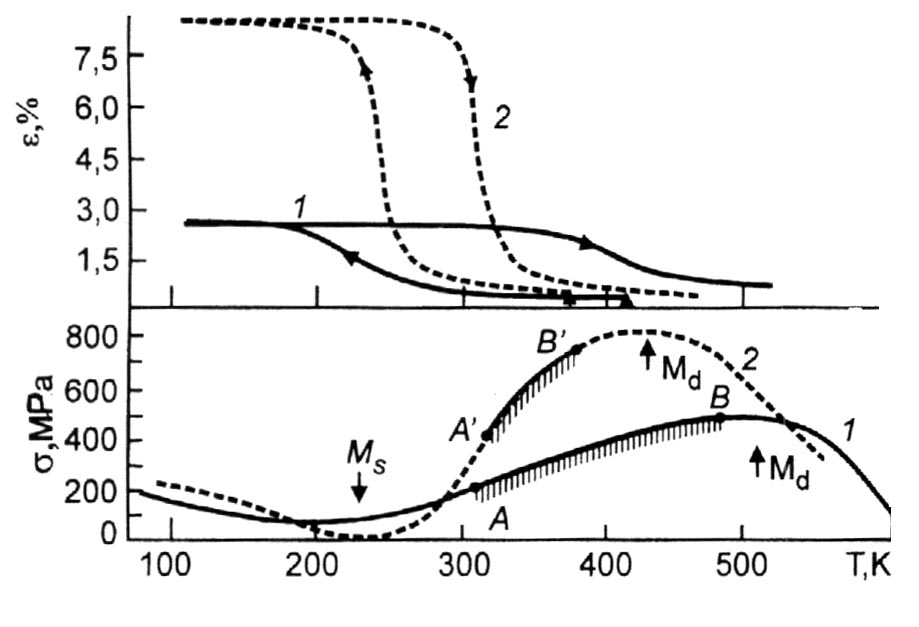
Для интерметаллидов Ni-Ti с составом, близким к эвтектическому, характерен переход от кубической (аустенитной фазы) к моноклинной (мартенситной) фазе при комнатной температуре. Такие превращения обычно происходят в сплавах при высоких напряжениях, но в результате наличия эффекта памяти или суперэластичности превращения могут происходить и при низких напряжениях. Аустенитные Ni-Ti сплавы проявляют суперэластичное поведение при механических нагрузках и растяжении (8%), вызванное мартенситным превращением. При разгрузке, мартенсит становится не стабильным и переходит в аустенит, с компенсацией всех макроскопических напряжений.[6].

Мартенситное превращение – полиморфное превращение, при котором изменение взаимного расположения составляющих кристалл атомов происходит путем их упорядоченного перемещения, причем относительные смещения соседних атомов малы по сравнению с междуатомным расстоянием. Перестройка кристаллической решетки в микрообластях обычно сводится к деформации ее ячейки, и конечная фаза мартенситного превращения – однородно деформированная исходная фаза. Величина деформации мала (~1-10%) и соответственно мал, по сравнению с энергией связи в кристалле, энергетический барьер, препятствующий однородному переходу исходной фазы в конечную. Необходимое условие мартенситного превращения, которое развивается путем образования и роста областей более стабильной фазы в метастабильной, сохранение упорядоченного контакта между фазами. Упорядоченное строение межфазных границ при малости барьера для однородного фазового перехода обеспечивает их малую энергию и высокую подвижность. Как следствие, избыточная энергия, необходимая для зарождения кристаллов новой фазы (мартенситных кристаллов), мала и при некотором отклонении от равновесия фаз становится сопоставимой с энергией дефектов, присутствующих в исходной фазе. Поэтому зарождение мартенситных кристаллов происходит с большей скоростью и может не требовать тепловых флуктуаций. Существенную роль при мартенситном превращении играют внутренние напряжения, возникающие из-за упругого приспособления кристаллических решеток, сопрягающихся по границам фаз. Поля упругих напряжений приводят к смещению точки равновесия взаимодействующих фаз относительно положения истинного термодинамического равновесия для изолированных, неискаженных фаз; соответственно, температура начала мартенситного превращения может значительно отличаться от температуры истинного равновесия. Стремление к минимуму упругой энергии напряжений определяет морфологию, внутреннюю структуру и взаимное расположение мартенситных кристаллов. Новая фаза образуется в форме тонких пластинок, определенным образом ориентированных относительно кристаллографических осей. Пластинки, как правило, не являются монокристаллами, а представляют собой пакеты плоскопараллельных доменов – областей новой фазы, различающихся ориентировкой кристаллической решетки (двойники). Интерференция полей напряжения от различных доменов приводит к их частичному уничтожению. Дальнейшее уменьшение упругих полей достигается образованием ансамблей из закономерно расположенных пластин. То есть в результате мартенситного превращения образуется поликристаллическая фаза со своеобразным иерархическим порядком (ансамбли – пластины – домены) в расположении структурных составляющих. Рост внутренних напряжений в процессе мартенситного превращения в определенных условиях приводит к установлению двухфазного термоупругого равновесия, Которое обратимо смещается при изменении внешних условий: под действием механических нагрузок или при изменении температуры размеры отдельных кристаллов и их число изменяются. Мартенситные превращения обнаружены во многих кристаллических материалах: чистых металлах, многочисленных сплавах, ионных, ковалентных и молекулярных кристаллах.

Большие перспективы обратимого формоизменения при мартенситном превращении (создание сверхупругих сплавов, восстанавливающий первоначальную форму при нагреве после пластической деформации – эффект памяти), а так же связь мартенситного превращения с появлением сверхпроводящих свойств в некоторых металлах. Мартенситные превращения составляют основу многочисленных структурных превращений, благодаря которым с помощью термической и механической обработке осуществляется направленное изменение свойств кристаллических материалов.

***Особенности пористых сплавов никелида титана.***

Наличие широкой температурной области мартенситного превращения в пористом никелиде титана по сравнению с литым находит отражение на температурных кривых электросопротивления. Показано, что мартенситный переход является неполным в пористых сплавах и проходит в более широком температурном интервале, чем в литых сплавах. Таким образом, важной особенностью пористого никелида титана по сравнению с беспористым (литым) сплавом того же состава является широкий температурный интервал фазовых превращений. Он составляет примерно 250 0 C, т. е. значительно превышает интервал (30-400С) превращений литого сплава. Увеличение температурного интервала фазовых превращений обусловлено структурой пористого никелида титана. Существенным является также размерный фактор, поскольку мартенситное превращение в тонких перемычках и массивных областях проявляются по разному. Действие этих факторов приводит к тому, что фазовые превращения в пористых материалах на основе никелида титана начинаются в различных областях при разных температурах, вытягивая гистерезис вдоль оси температур, соответственно расширяя температурные интервалы превращений и интервалы проявления эффектов памяти формы и сверхэластичности в пористых сплавах на основе никелида титана.



**Рис.1 Температурные зависимости эффекта обратимой памяти и предела текучести в пористом (1) и литом (2) сплавах на основе никелида титана.**

На рис.1 представлен эффект памяти формы в пористом и литом сплавах. В пористом сплаве эффект памяти формы проявляется в более широком температурном интервале, чем в литом, и остаточная пластическая деформация в пористом материале имеет более значительную величину (на рис.1), чем в литом. В литом никелиде титана происходит практически полное (до 100%) восстановление формы после деформирования на 6 - 8% и последующего нагрева выше температурного интервала МП (рис.1). При увеличении степени деформации литого никелида титана образуются дислокационные дефекты, которые в отличие от мартенситных превращений необратимы. Стадия обратимой деформации по мартенситному механизму сменяется стадией необратимой пластической деформации. Даже при малых нагрузках возникают участки, в которых величина упругой деформации превышает предельную. В противоположность в пористых сплавах даже при минимальных деформациях степень восстановления формы не превышает 85%. Степень восстановления формы зависит от пористости, распределения пор по размерам, уровня напряжений мартенситного сдвига, т.е. связана с особенностями деформирования пористых тел. Анализ деформационных зависимостей никелида титана с различной пористостью показывает, что предел текучести сплава уменьшается с увеличением пористости.

***Области применения.***

***Немедицинское применение.***

Впервые сплав с памятью формы был применен в самолете F-14 в 1971 году, это был Ni-Ti-Fe. Использование Ni-Ti-Nb сплава стало большим достижением, но также и Fe-Mn-Si сплавы получили много внимания, несмотря на их более низкое восстанавливаемое напряжение.

Имеются потенциальные возможности применения нитинола при производстве товаров широкого потребления. Например, интересное изобретение: устройство - держатель пепельницы, который опускает горящую сигарету в пепельницу, предотвращая ее попадание, предположим, на скатерть стола.

Надежность устройств с памятью формы зависит от их срока службы. Важные внешние параметры управления рабочими циклами системы, являются - время, температура. Важные внутренние параметры, которые определяют физические и механические свойства: система сплава, состав сплава, тип преобразования и дефекты решетки. Эти параметры управляют термомеханической историей сплава. Как следствие, максимальный эффект памяти будет ограничен в зависимости от требуемого количества циклов.

Полезные космические грузы типа солнечных батарей или антенн спутников сейчас используют в основном пиротехнические способы раскрытия, которые создают множество проблем. Использование материалов с памятью формы позволит устранить все эти проблемы, также предоставит возможность неоднократно проверить работоспособность системы еще на земле.

Недавнее исследование относительно Ni-Ti сплавов показало, что супер эластичное поведение приводит к повышению износостойкости. Псевдоэластичное поведение уменьшает область упругого контакта во время скольжения. Уменьшение области упругого контакта между двумя скользящими частями увеличивает износостойкость материала. Специальный тип износа - кавитационная эрозия, которая создает специфические проблемы в гидравлических машинах, винтах судов, водяных турбинах. Сравнительные изучения различных материалов показали, что Ni-Ti сплавы имеют более высокое сопротивление кавитационной эрозии, чем обычные сплавы. В мартенситном состояние у Ni-Ti сплава очень хорошая стойкость к кавитационной эрозии. Но изготовление рабочих частей подвергающихся коррозии полностью из Ni-Ti сплава слишком дорогое удовольствие, поэтому оптимальный путь - использование Ni-Ti сплава соединенного со сталью.

***Медицинское применение.***

В медицине используется новый класс композиционных материалов ”биокерамика–никелид титана”. В таких композитах одна составляющая (никелид титана) обладает сверхэластичностью и памятью формы, а другая — сохраняет свойства биокерамики.

В качестве керамической составляющей может выступать фарфор, который широко используется в ортопедической стоматологии и является хрупким материалом. Высокая хрупкость фарфора обусловлена тем, что на границах различных фаз и зерен возникают контактные напряжения, значительно превосходящие уровень средних приложенных напряжений. Релаксация контактных напряжений в керамическом материале возможна, если в зоне этих напряжений происходит диссипация энергии за счет фазового превращения в никелиде титана. Изменение температуры или приложение нагрузки вызывает в никелиде титана мартенситное превращение, что приводит к эффективной релаксации напряжений в матрице при нагружении композиционного материала, позволяя твердой составляющей нести приложенную нагрузку. Известно, что упругое восстановление объема пористых прессовок из порошка сверхупругого никелида титана связано с разрывом межчастичных контактов и определяется прочностью брикета, которая зависит от пористости и величины сил контактного сцепления. Ослабление этих сил путем добавления к порошку никелида титана других компонентов, например мелкодисперсных вольфрама или карбида кремния, значительно повышает упругий эффект, так как прочные одноименные контакты титан–никель заменяются разноименными. Поскольку величина упругого эффекта снижается при уменьшении содержания никелида титана в прессовке, концентрационная зависимость упругого восстановления объема обычно является экстремальной. В композиционном материале ”фарфор–никелид титана” компоненты слабо взаимодействуют и после спекания контакты между керамической и металлической составляющей ослаблены. При нагружении они разрываются в первую очередь и упругое восстановление объема растет. В результате деформация является обратимой и композит проявляет свойства, подобные сверхэластичности. Биосовместимость композиционного материала ”стоматологический фарфор–никелид титана” изучалась гистологическим методом, оценивая реакцию тканей у крыс на имплантацию под кожу передней брюшной стенки образцов из композиционного материала и из фарфора. Характер тканевых реакций, их распространенность и особенности клеточных изменений в обоих случаях оказались однозначными. Таким образом, композиционные материалы ”биокерамика–никелид титана” являются биосовместимыми[11].

***Получение сплавов с памятью формы.***

Сплавы с памятью формы получаются путем сплавления индивидуальных компонентов. Расплав быстро охлаждают и проводят высокотемпературную обработку[3].

Предложен целый класс композиционных материалов «биокерамика - никелид титана» для медицины. В таких материалах одна составляющая (никелид титана) обладает памятью формы и сверхэластичностью, а другая – сохраняет свойства биокерамики. В качестве керамической составляющей наиболее часто используется фарфор, который широко используется в ортопедической стоматологии и является хрупким материалом. Для изготовления таких образцов используют порошки никелида титана и фарфоровой массы, которые после смешивания и просушивания спекают в вакууме [11].

## Деградация

Мартенситное превращение в сплавах на основе NiTi является атермическим процессом, скорость которого целиком определяется скоростью изменения температуры вблизи термодинамического равновесия фаз. Поэтому все специфические механические эффекты в NiTi, сопровождающие мартенситное превращение, такие как память формы, пластичность превращения, могут быть реализованы за очень малые времена при соответствующих режимах нагрева и охлаждения. В быстродействующих устройствах для ускорения обменом теплом с теплоагентом (жидким или газообразным) используют тонкомерную ленту, проволоку и трубы с микронными линейными размерами в сечении. В этом случае большое значение приобретает состояние свободной поверхности сплава. Поскольку даже небольшие вариации состава приводят к изменению температурной кинетики и полноты превращения, то сегрегация элементов и окисление поверхности существенно изменяют и специальные свойства материала. Особую важность указанное обстоятельство приобретает вследствие необходимости предварительной термической или термомеханической обработки материала.

Исследования показали склонность никелида титана на свободной поверхности при термических воздействиях. В атмосфере, содержащей кислород, сплав окисляется с образованием оксидного слоя, содержащего в основном оксид TiO2. Можно полагать, что поскольку титан химически весьма активен то в бескислородной среде атомы титана будут образовывать соединения с любым неинертным газом, например в атмосфере азота – нитриды. Избежать образования оксидов по границам зерен и на поверхности можно лишь при термообработках образцов в вакууме либо в инертной среде [14].

## Заключение

Удивительный материал с памятью формы постепенно занимает все большее место в нашей жизни. Уже достаточно трудно представить современную стоматологию без композитных материалов на основе NiTi (те же скобы, которые вставляют детям для выпрямления зубов). Доставленные на орбиту в «свернутом» виде солнечные батареи разворачиваются сами на несколько десятков квадратных метров и т.д. и т.д.. Диапазон применения этих материалов увеличивается день ото дня и сулит еще много интересного. Можно с уверенностью сказать, что это материал будущего.

***Список литературы***

1. J Van Humbeeck / Materials Science and Engineering A273-275 (1999) 143-148.
2. T.Dueriy et al. / Materials Science & En. A 273-275 (1999) 149-160.
3. T. Biggs et al./ Materials Science and Engineering A273-275 (1999) 204-207.
4. J.Zhang et al. / Scripta Materialia, vol 41, №10, 1109-1113, 1999.
5. J. Uchil et al. / Physica B, 270 (1999), 289-297.
6. R. Vaichyanathan et al. / Acta mater. Vol47, №12, pp.3353-3366, 1999.
7. J. Uchil et al. / Physica B 253 (1998) 83-89.
8. S.F. Hsieh et al / Materials Charac terization 41: 151-162 (1999).
9. J. Uchil et al / Mat. Science and Eng., A251 (1998), 58-63.
10. A.A. Al-Aql, Z.H. Dughaish / Physica B, 229 (1996), 91-95.
11. В.И. Итин и др./ Письма в ЖТФ том 23 №8 (1997) 1-6.
12. В.Э. Гюнтер и др./ Письма в ЖТФ том 26 №1 (2000) 71-76.
13. В.А. Плотников./ Письма в ЖТФ том 24 №1 (1998) 31-38.
14. С.П.Беляев и др./ Письма в ЖТФ том 25 №13 (1999) 89-94.