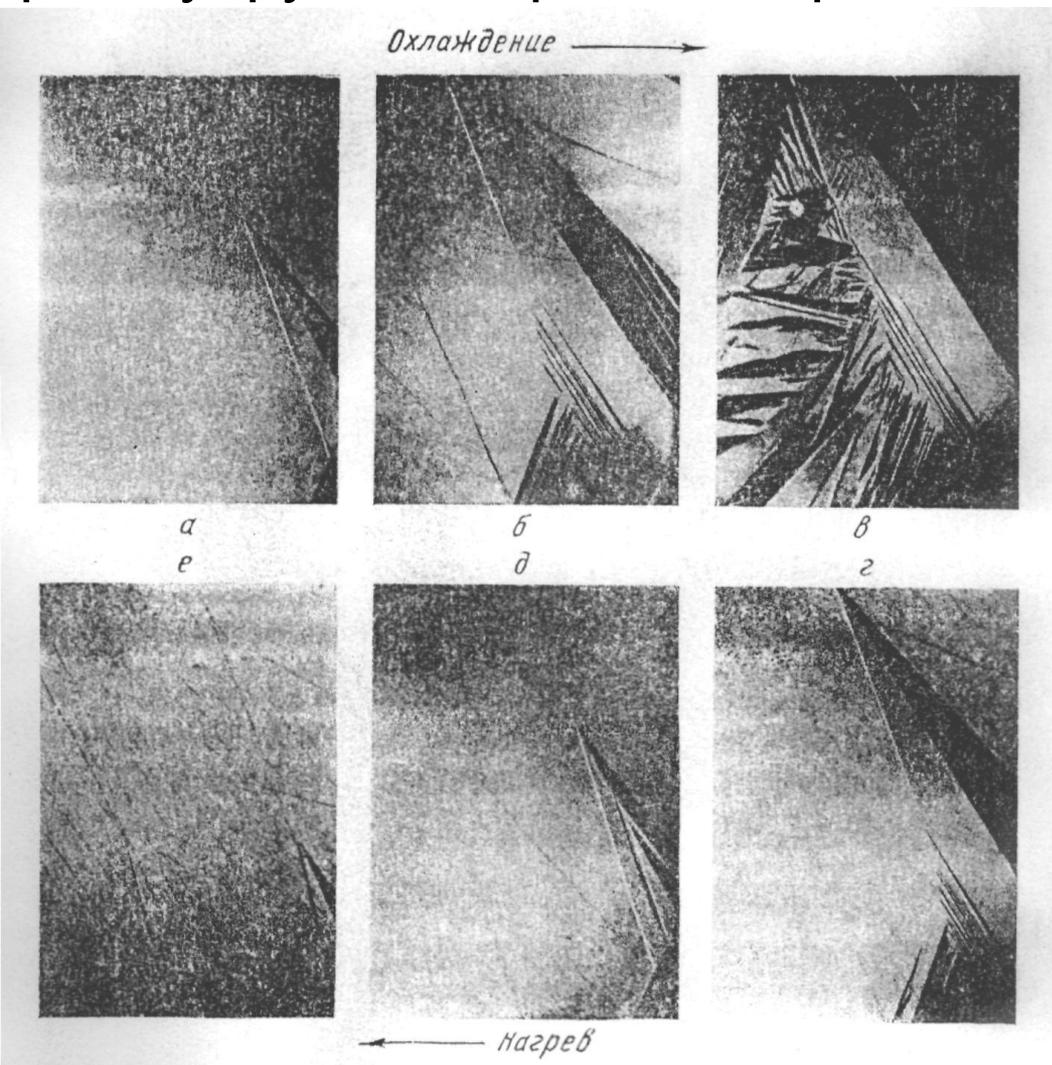


Функциональные материалы:  
эффект памяти формы

История: термоупругое равновесие между матричной и мартенситной фазой.

1949 г., Г.В. Курдюмов, Л.Г. Хандрос:  
роль упругой энергии в мартенситном превращении.



Сплав Cu-14.5Al-1.5Ni.

Термоупругое равновесие при мартенситном превращении:  
а,б,в – охлаждение,  
г,д,е – нагрев.

Кристаллы мартенсита растут при понижении температуры и исчезают при последующем нагреве.

# Память формы и мартенситное превращение

## История:

Ölander, 1938, AuCd  
резиноподобное поведение

Курдюмов, 1948,  
доктрина мартенситного  
превращения

Курдюмов и Хандрос, 1949,  
Термоупругое равновесие фаз

1. Бездиффузионная природа МП.
2. Когерентность А и М фаз
3. Вклад упругости в движущую силу МП

Обратимое движение  
мартенситных кристаллов  
при изменении  $T$  в Cu-Al-Ni

Buehler, 1962, NiTi.  
Деформация и возврат  
формы при  
последующем нагреве.  
**NITI Naval Ordnance  
Laboratory**

Деформация и возврат  
формы при последующем  
нагреве в Cu-Al-Ni etc. →

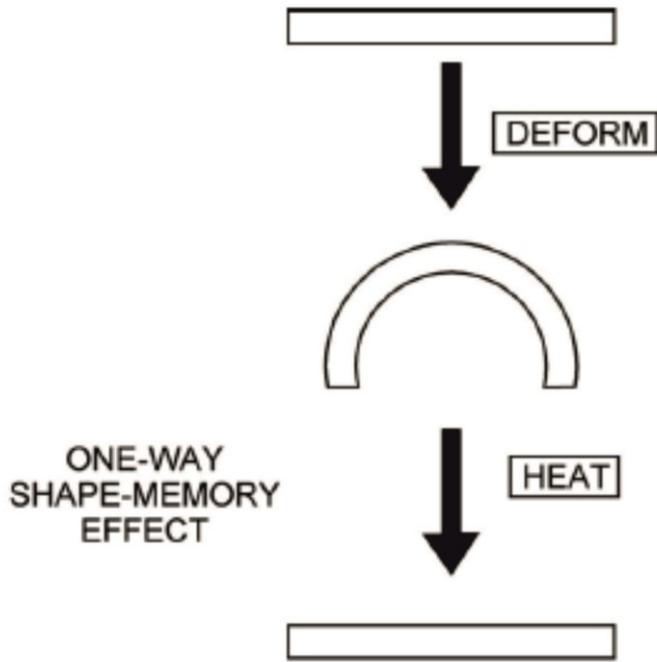
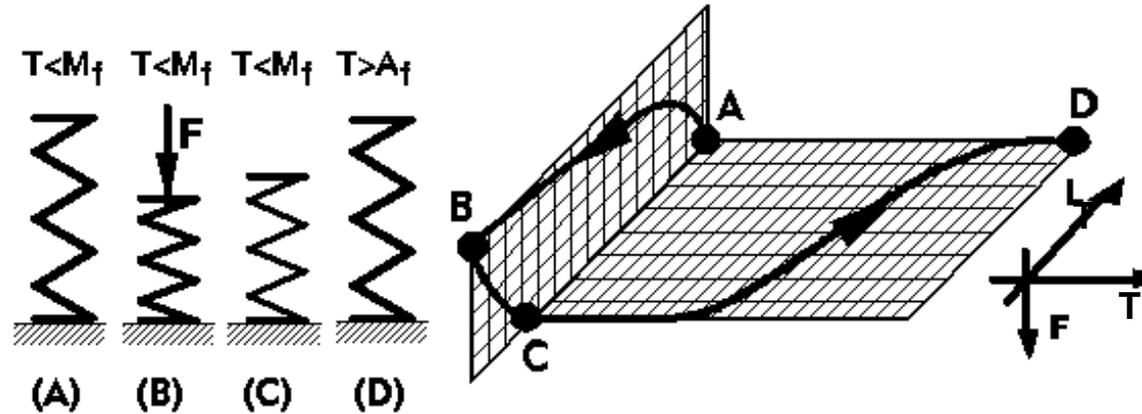
Полный возврат  
формы  $\equiv$   
**термоупругое МП**

# One way shape memory

$M_f$  – финиш прямого  
МП.

$A_f$  – финиш обратного  
МП.

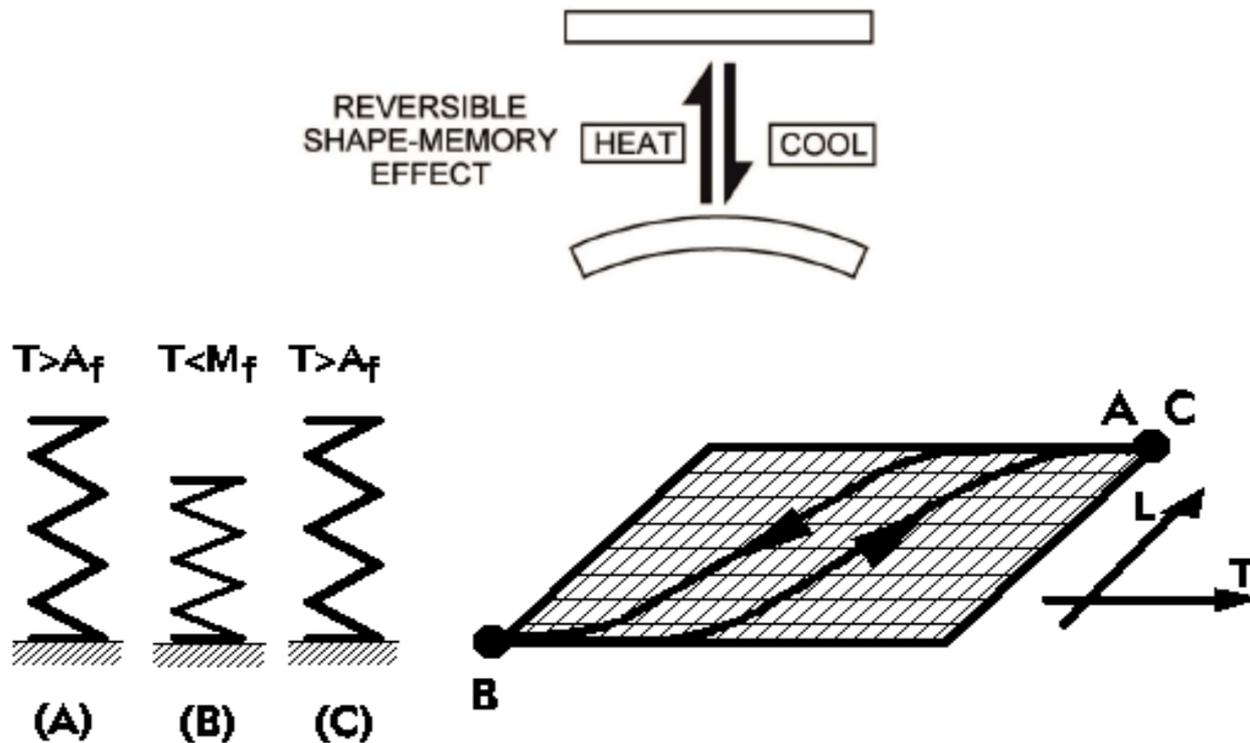
Условие:  $T < A_f$



**One way SM**: материал деформируется (от **A** до **B**) и разгружается (эффект Баушингера от **B** до **C**) при температуре ниже  $M_f$ .

Накопленная деформация восстанавливается при нагреве выше температуры  $A_f$  (от **C** до **D**).

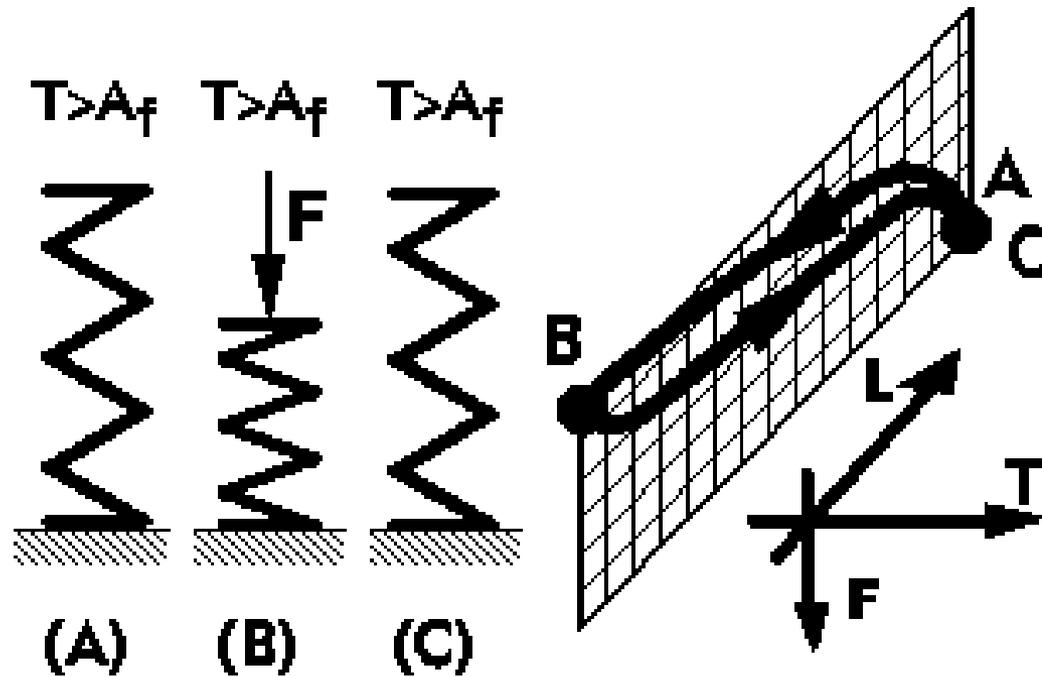
# Two way shape memory



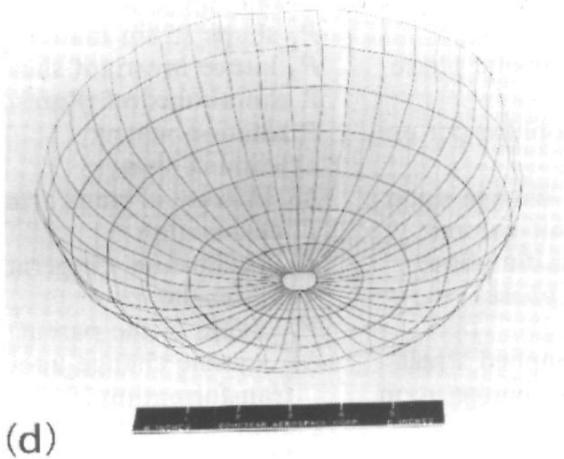
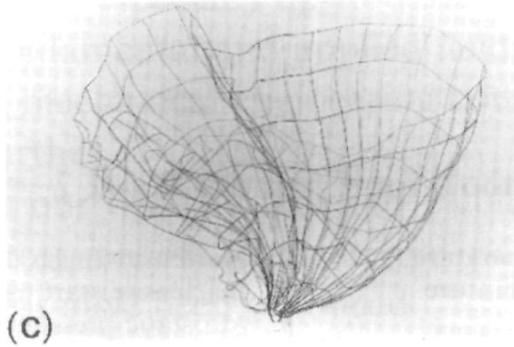
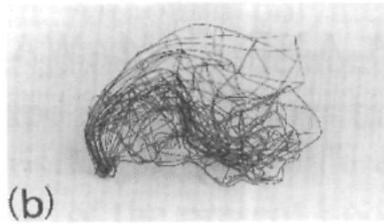
**Two way SM**: Изменение формы при охлаждении до температуры ниже  $M_f$  (от **A** до **B**).

Полное восстановление формы при последующем нагреве до температуры выше  $A_f$  (от **B** до **C**).

# Superelasticity and damping



Материал сильно деформируется при малых напряжениях (от А до В) при температуре выше  $A_f$ . В течение последующего разгрузки форма полностью возвращается (от В до С). Площадь между кривыми нагружения и разгрузки – рассеянная энергия. Результатом является способность к демпфированию.

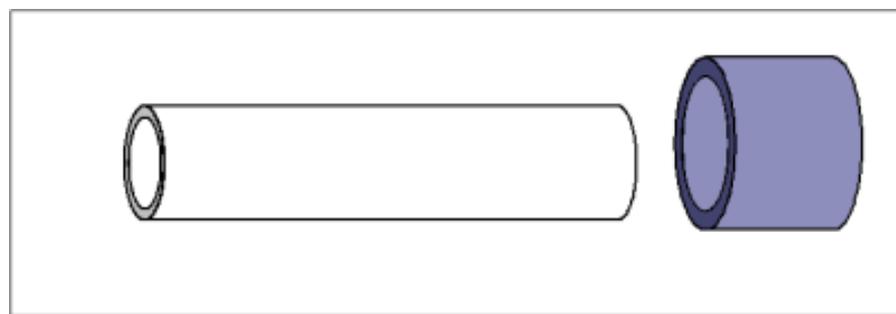


# Практическое применение

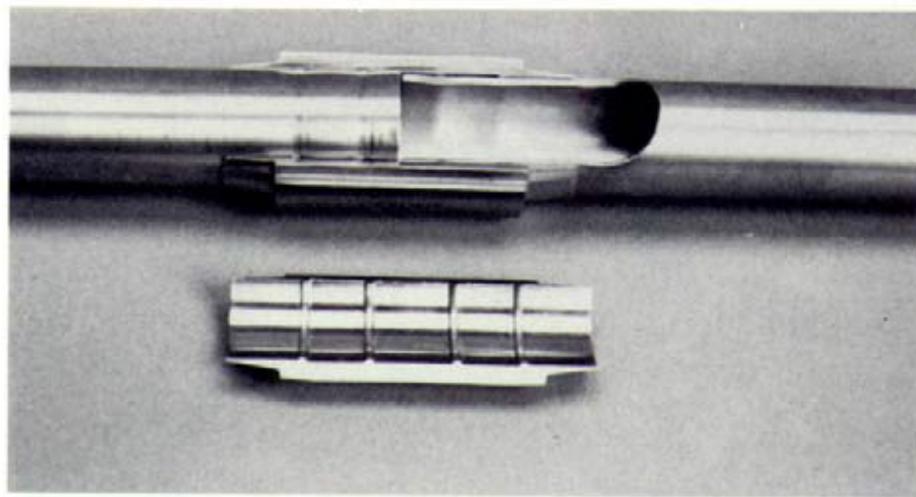
Солнечная антенна  
для космоса

# Соединение трубопроводов

## Технология ИМФ



гидравлические  
трубопроводы на F-14



Сверхупругие  
оправы для очков



Memoflex® Inc



Датчик для  
электрочайника

*Rowenta*

Раскалыватель  
каменной  
породы



Клапан душа  
против ожогов



MemrySafe®

Рыбачья сеть



*Furukawa corp.*



# Применение в медицине

## Стоматология



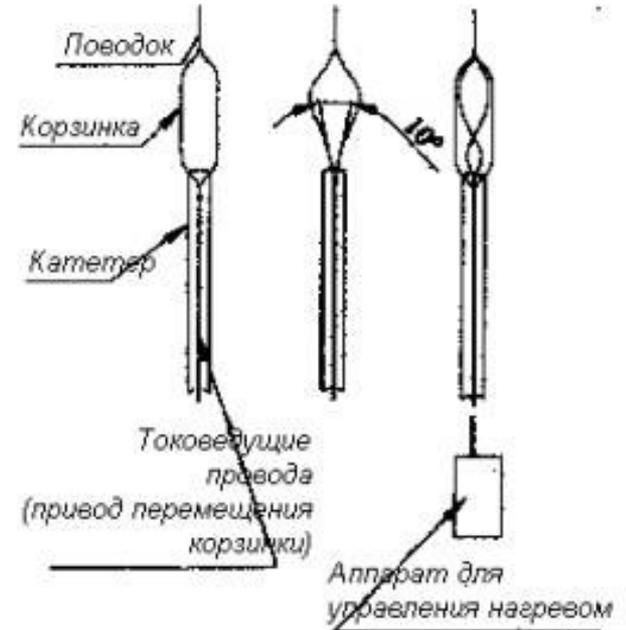
## Стэнт для коронарной артерии



## Стэнт для лечения аневризмы



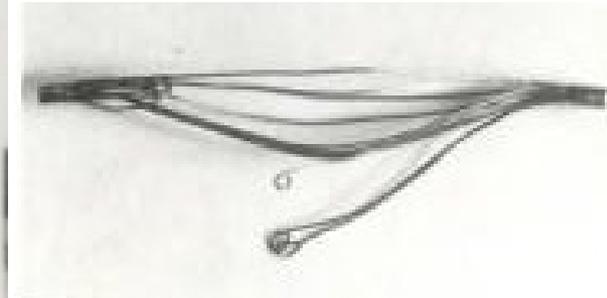
## Экстрактор для удаления камней



## Соединение osteo-обломков



## Стэнты для желчных протоков



# Изменение свободной энергии при МП

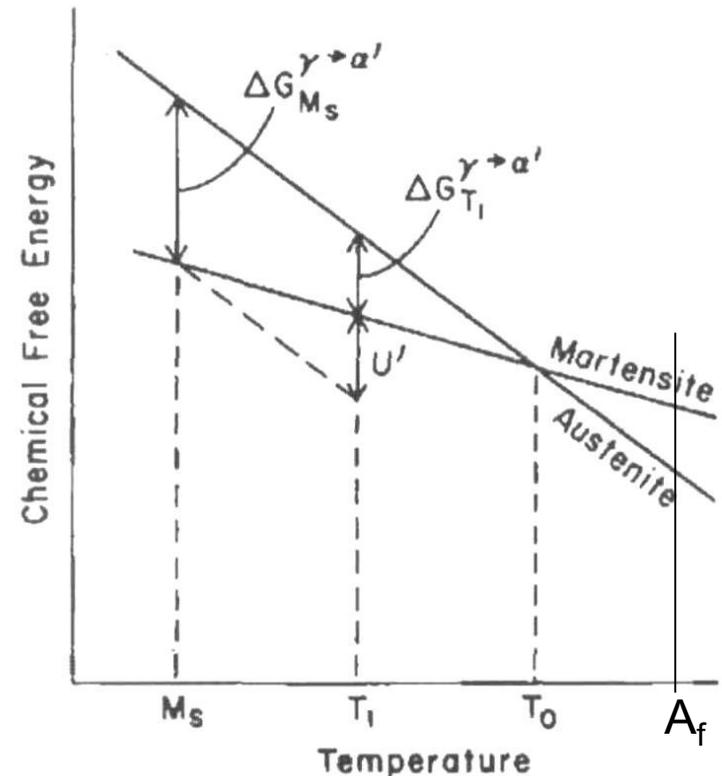
Точка  $T_0$  - температура термодинамического равновесия матричной и мартенситной фаз.

$M_s$  – температура, при которой мартенситное превращение стартует при охлаждении.

Различие свободных энергий между аустенитом ( $\gamma$ ) и мартенситом ( $\alpha'$ ),  $\Delta G_{M_s} \gamma \rightarrow \alpha'$ , при температуре  $M_s$  является движущей силой для начала мартенситного превращения.

$$\Delta G = -\Delta G^{\gamma \rightarrow \alpha'} + \Delta G^s + \Delta G^e$$

Схема изменения свободной энергии



# Термодинамика мартенситных превращений

1. Гистерезис превращения.

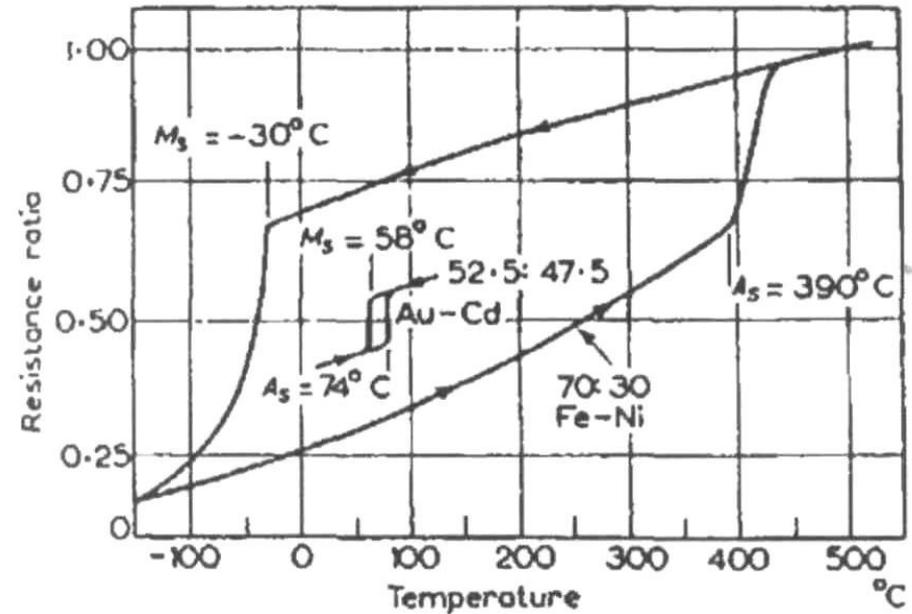
2 типа МП: нетермоупругое и термоупругое: сплавы Fe-30%Ni и Au-47.5%Cd.

Различная степень аккомодации упругой деформации в матричной фазе.

$\Delta G = -\Delta G^{\gamma \rightarrow \alpha'} + \Delta G^s + \Delta G^e$   
Увеличение упругой энергии обеспечивает обратимость превращения.

В Fe-Ni сплаве мартенситное превращение сопровождается накоплением дефектов кристаллического строения. В процессе нагрева интерфейс блокируется дефектами и не может двигаться в обратном направлении, что обуславливает большой температурный гистерезис.

Изменение электросопротивления в Fe-Ni и Au-Cd сплавах



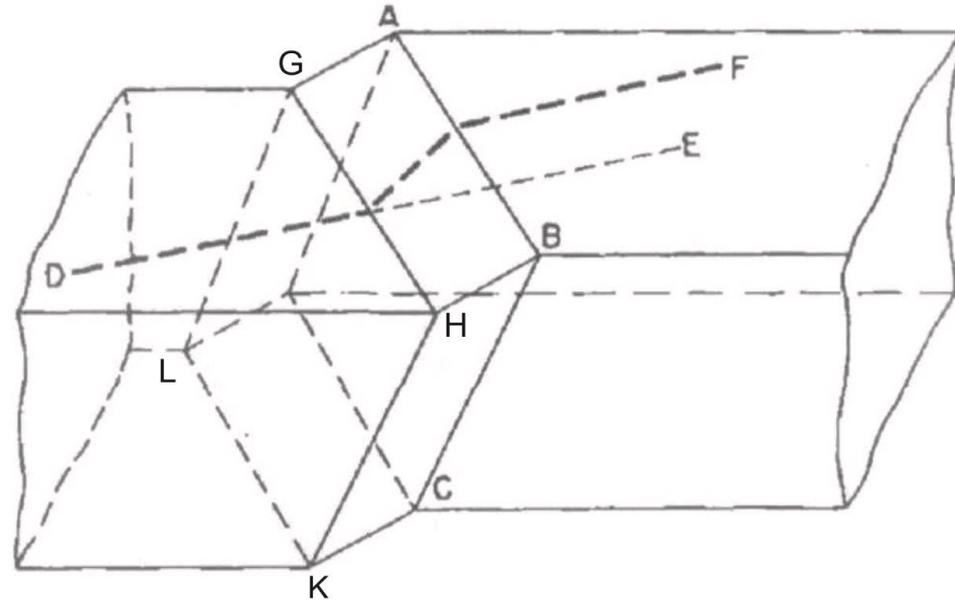
# Механизм мартенситного превращения

(Билби и Кристиан, 1961)

**Габитусная плоскость**  
**GHKL инвариантна!**

Линия на поверхности матричного монокристалла меняет форму, но остаётся непрерывной, что означает однородную деформацию сдвигом вдоль габитусной

плоскости **GHKL** мартенситной пластины + вращение мартенситного кристалла вокруг линий **GH** и **KL**.



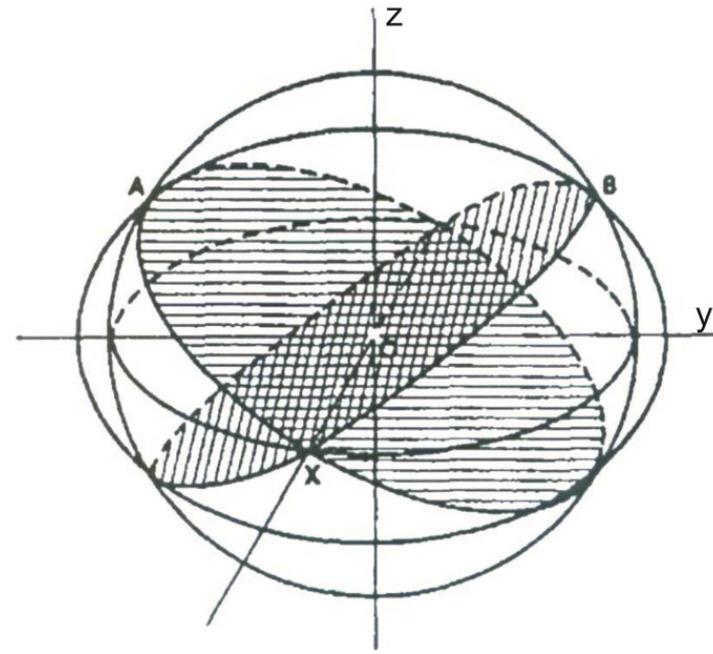
Т.о., деформация при МП состоит из сдвига, вращения и дилатации.

# Геометрический аналог инвариантной деформации

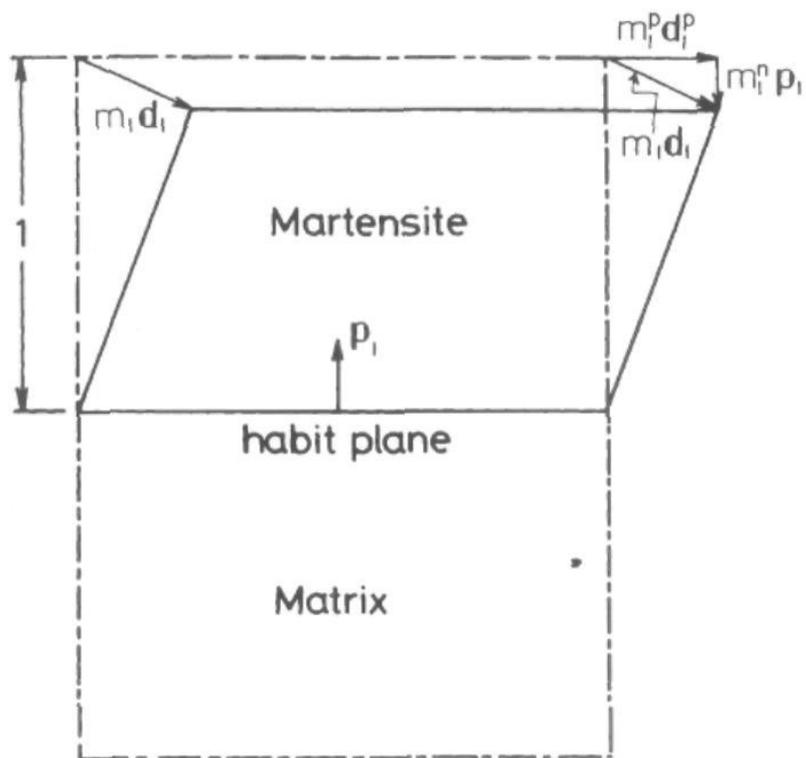
Сфера – исходный кристалл.  
Изобразим деформацию при превращении как сокращение вдоль оси  $z$  и удлинения вдоль  $x$  и  $y$ .

Далее представим, что удлинение имеет место лишь в направлении  $x$ , а координата  $y$  остаётся неизменной.

Тогда наряду с дилатацией получаем сдвиг с неизменяющимся направлением  $Ox$  и общими инвариантными плоскостями на сечениях  **$A0x$**  и  **$B0x$**  (плоскостью габитуса)



Исключив удлинение вдоль оси  $X$ , мы приблизили модель к реальности, в которой мартенситные пластины имеют малую толщину. Поэтому реализуется плоско деформированное состояние и вращением решётки можно пренебречь.



Т.о., инвариантная плоская деформация состоит из сдвига  $m_1^p d_1^p$  и дилатации  $m_1^n p_1$

$m_i d_i$  – суммарная деформация

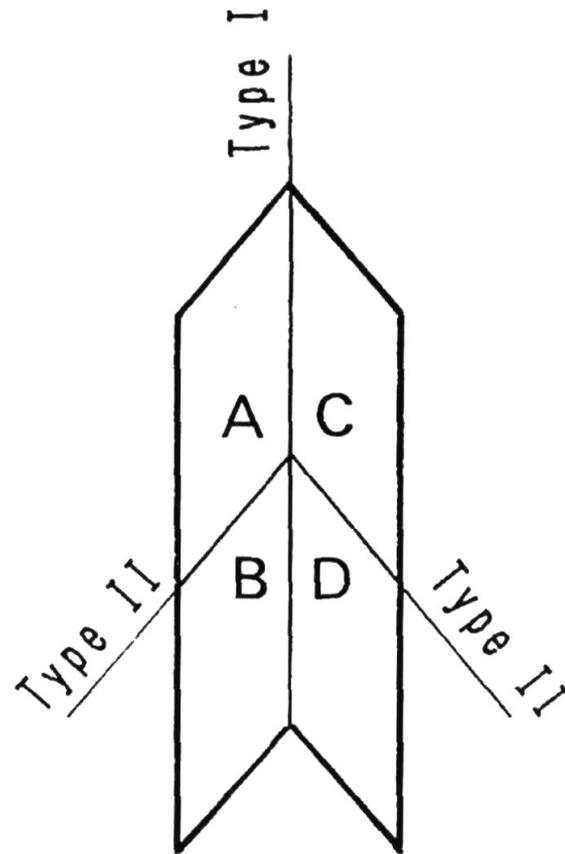
$m_1^p$  – сдвиг,  $m_1^n$  – дилатация.

$d_1$  и  $p_1$  – единичные векторы

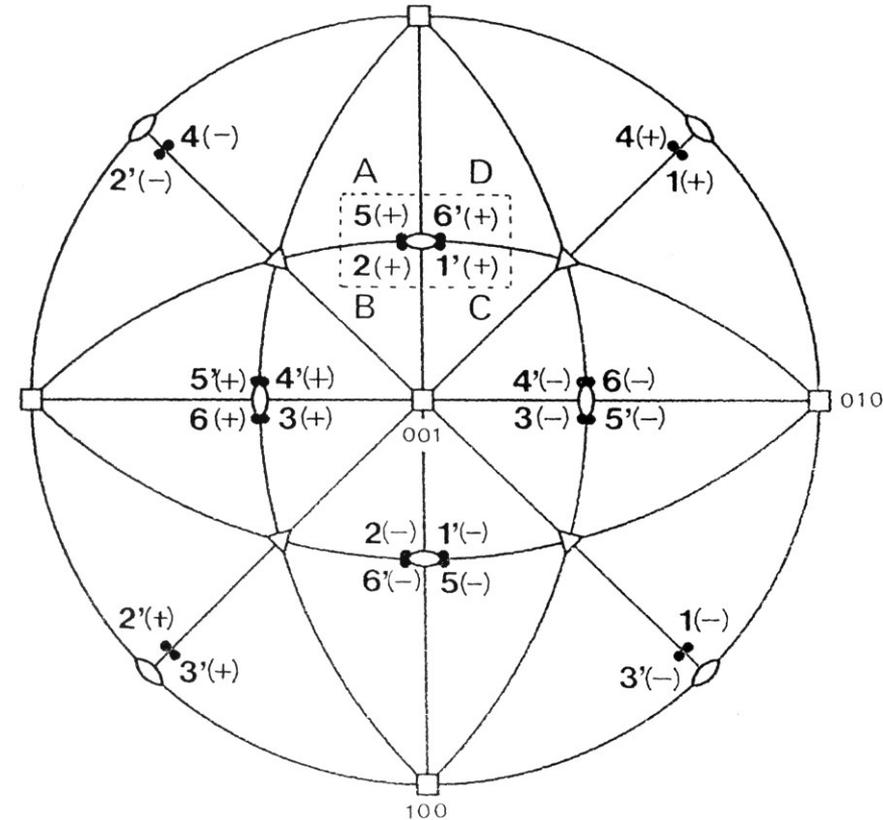
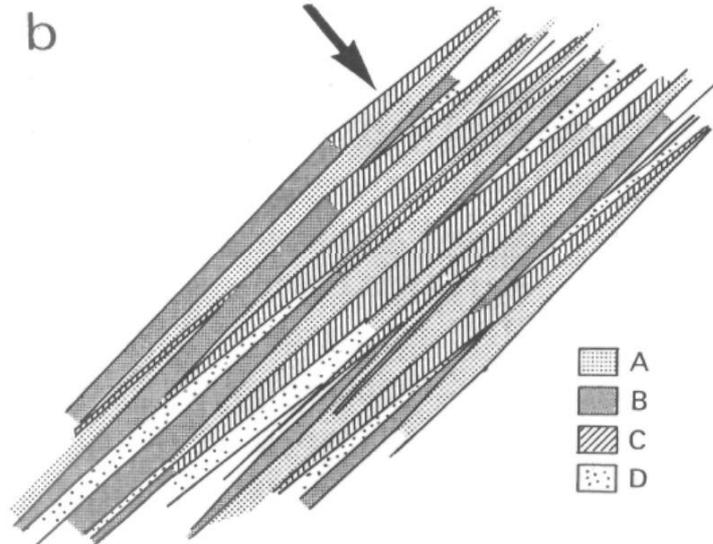
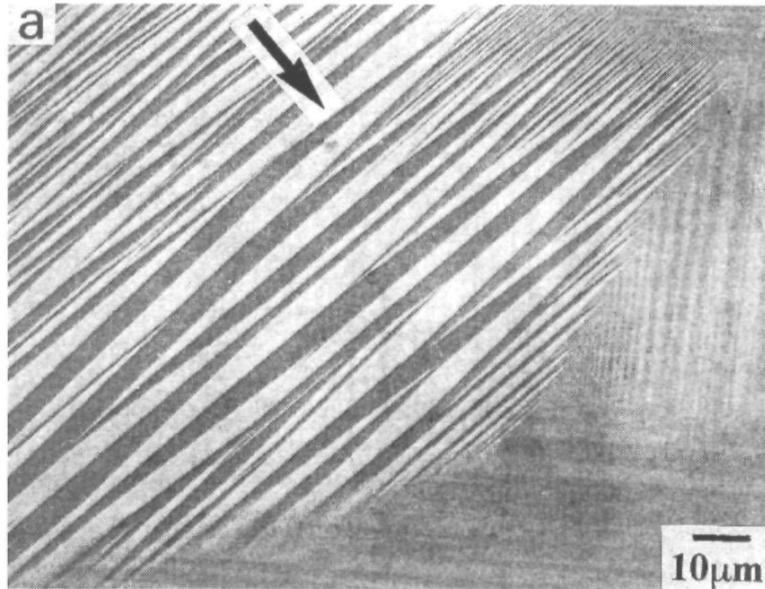
## Самоаккомодация при мартенситном превращении

Энергия упругой деформации уменьшается благодаря плоско деформированному состоянию из-за малой толщины пластин. Однако остаётся деформация сдвига и её уменьшение достигается самоаккомодацией.

Сокращение числа вариантов получается благодаря комбинации благоприятных 2-х или 4-х вариантов габитусных плоскостей, взаимно двойниково ориентированных.



Всего в кубической решётке существуют 24 возможные габитусные плоскости



4 двойниково ориентированных варианта габитусной плоскости

# Кристаллография ЭПФ

Сплавы с упорядоченной ОЦК  $\beta$ -фазой типа B2:

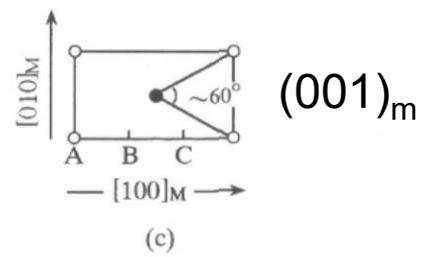
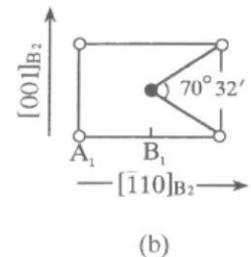
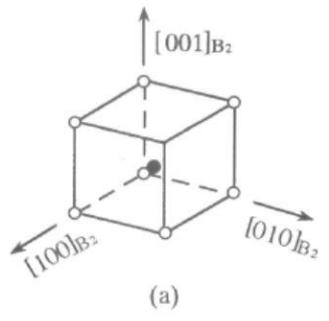
Au-Cd, Ag-Cd, Cu-Al-(Ni), Cu-Zn-(Al) etc.

Электронная концентрация  $e/a \sim 1.5$ .

Поверхность Ферми соприкасается с границей зоны Бриллюэна, что обуславливает термодинамическую нестабильность матричной фазы.

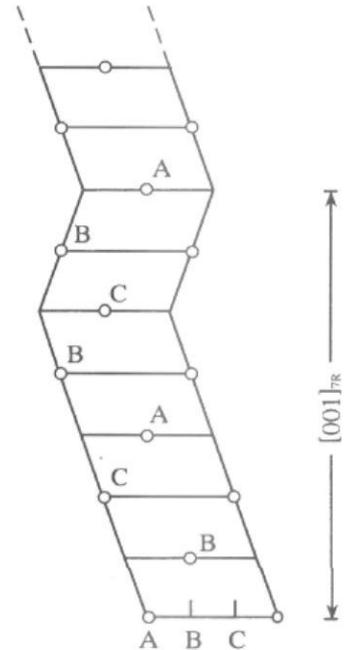
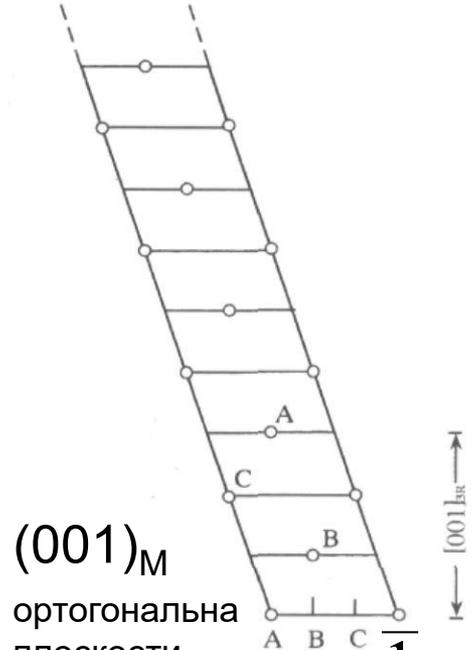
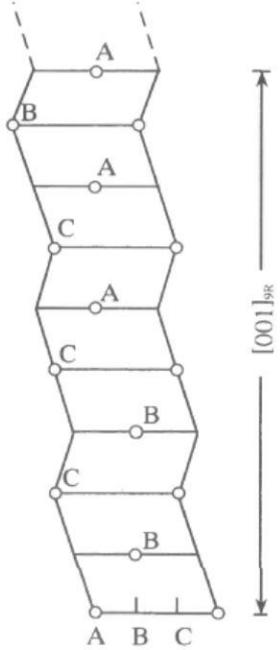
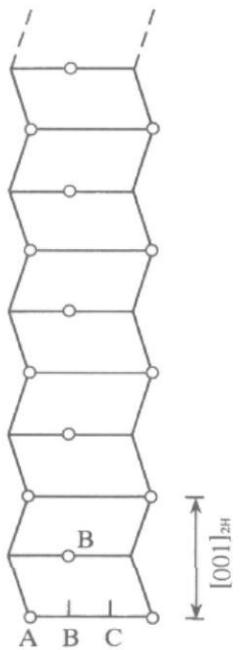
# Кристаллическая решётка мартенсита в сплавах В2

Плоскость  $(110)_{B_2}$  превращается в  $(001)_M$  сжатием вдоль оси  $[001]_{B_2}$  и удлинением вдоль  $[\bar{1}10]_{B_2}$ .



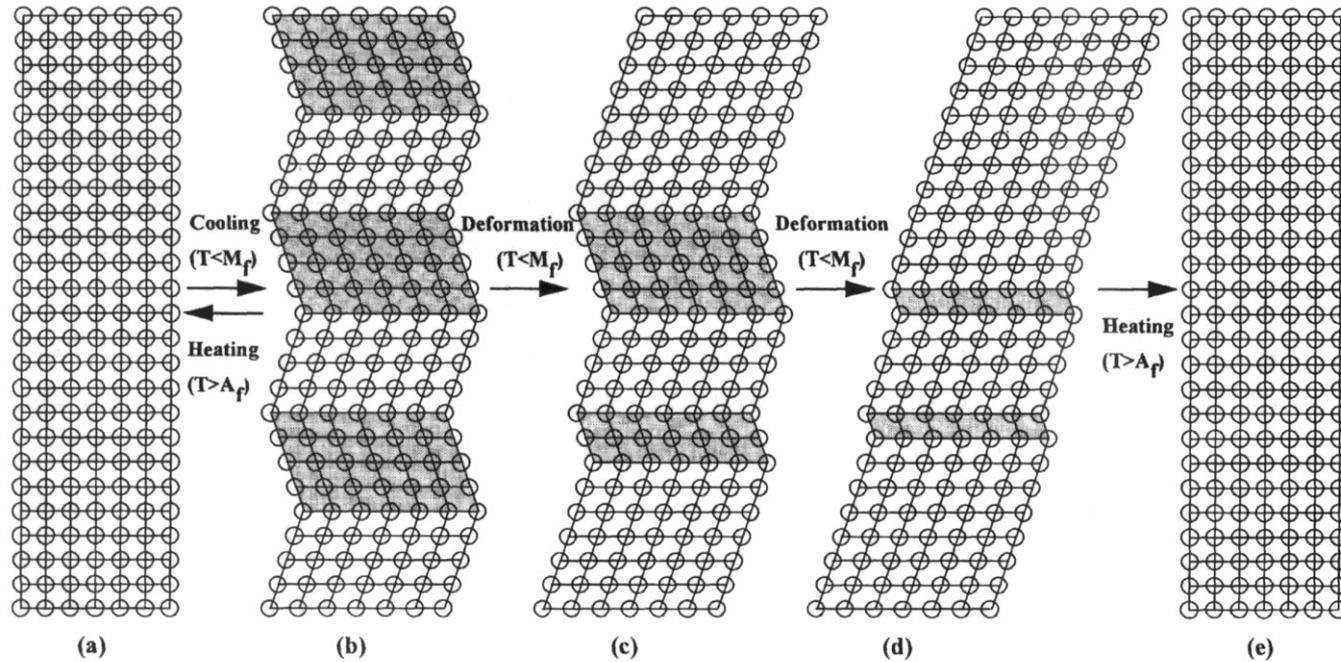
Длиннопериодные структуры

Ramsdel symbols:  
2H, 9R, 3R, 7R.



Zhdanov symbols:  
 $(1\bar{1})$ ,  $(2\bar{1})$ ,  
 $(1)$ ,  $(5\bar{2})$ ,  
соответственно.

# Роль мартенситного превращения в ЭПФ



(a) 293 K, исходный монокристалл; (b) охлаждение до  $T < M_f$ : мартенситное превращение; в связи с самоаккомодацией мартенситных доменов форма не изменяется; (b→a) нагрев до  $T > A_f$ : обратное мартенситное превращение.

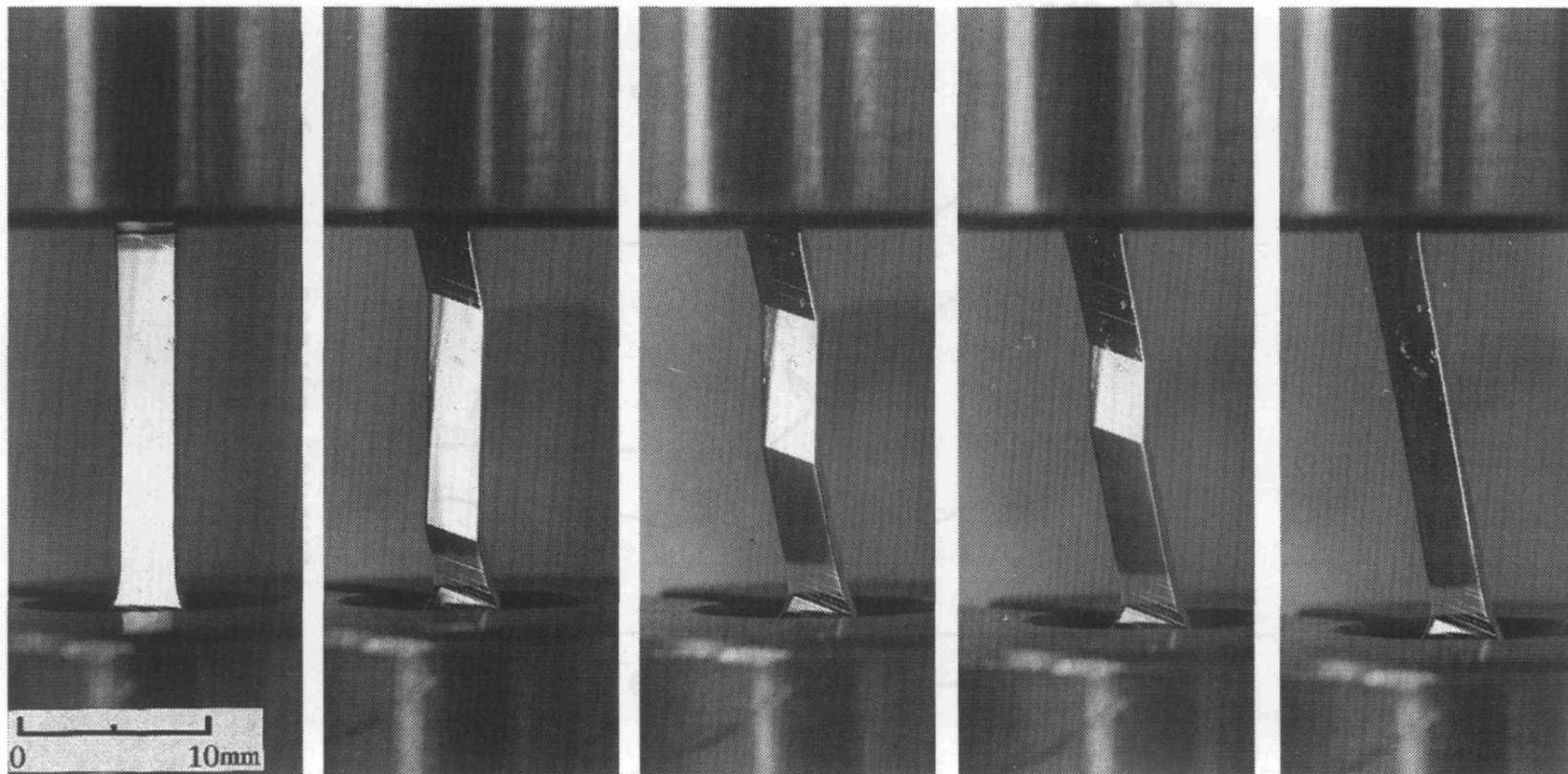
(b→c→d) деформация при  $T < M_f$ : одни мартенситные домены растут за счёт других, и изменение формы происходит путём сдвиговой деформации двойникованием;

(d→e) нагрев выше  $A_f$ : обратное мартенситное превращение с восстановлением формы (one way SME).

# Деформация двойникованием монокристалла

Cu-Al-Ni

(экспериментальное подтверждение предыдущей  
схемы)



(a)

(b)

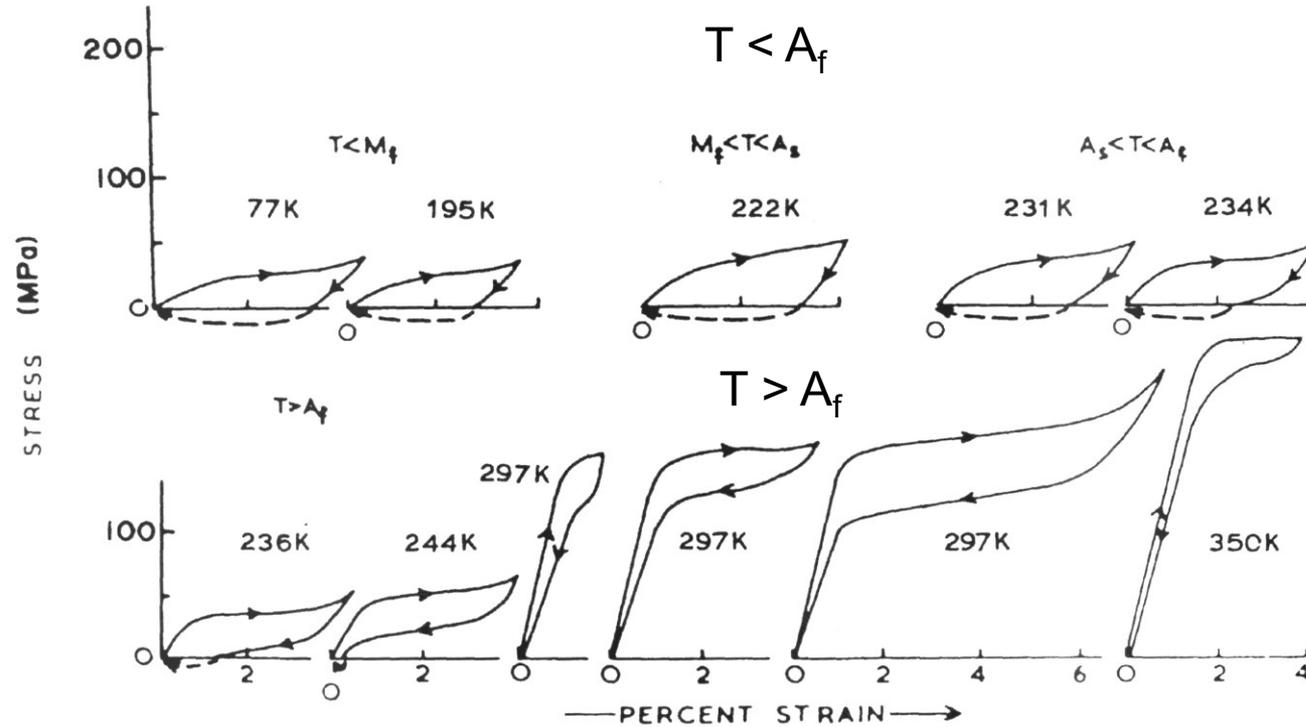
(c)

(d)

(e)

# One Way ЭПФ и Сверхупругость

Монокристалл Cu-34.7Zn-3.0 Sn.



$T < M_f, M_s < T < A_s, T < A_f.$

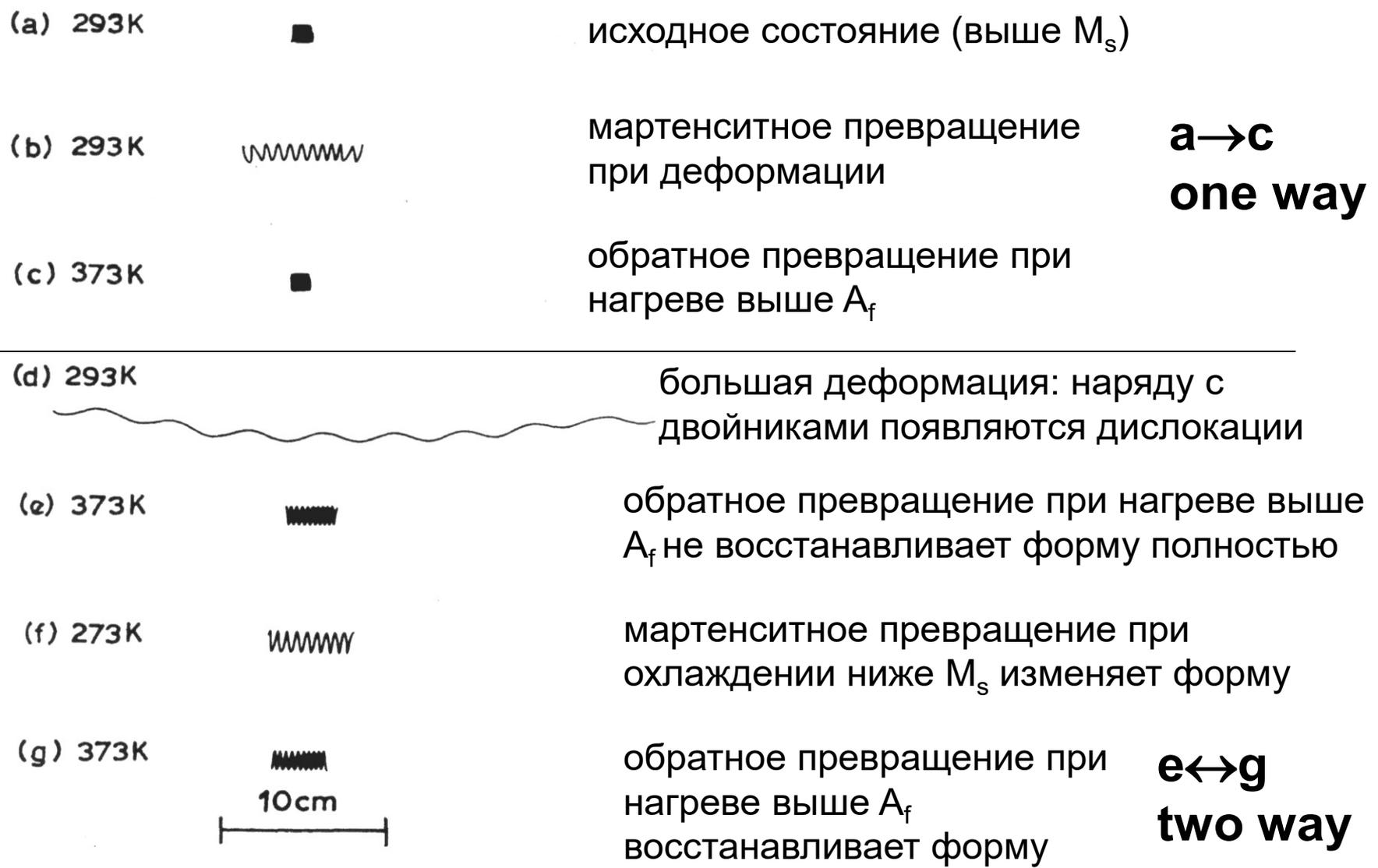
$T > A_f.$

$T < A_f$ . Деформация индуцирует мартенситное превращение. Обратное мартенситное превращение имеет место при нагреве выше  $A_f$ . После снятия напряжения пластическая деформация остаётся, но форма восстанавливается нагревом выше  $A_f$  (пунктирные линии): память формы.

$T > A_f$ . Деформация индуцирует мартенситное превращение. Обратное превращение происходит в процессе снятия напряжения, что восстанавливает форму: сверхупругость.

# Различие между one way и two way (демонстрация)

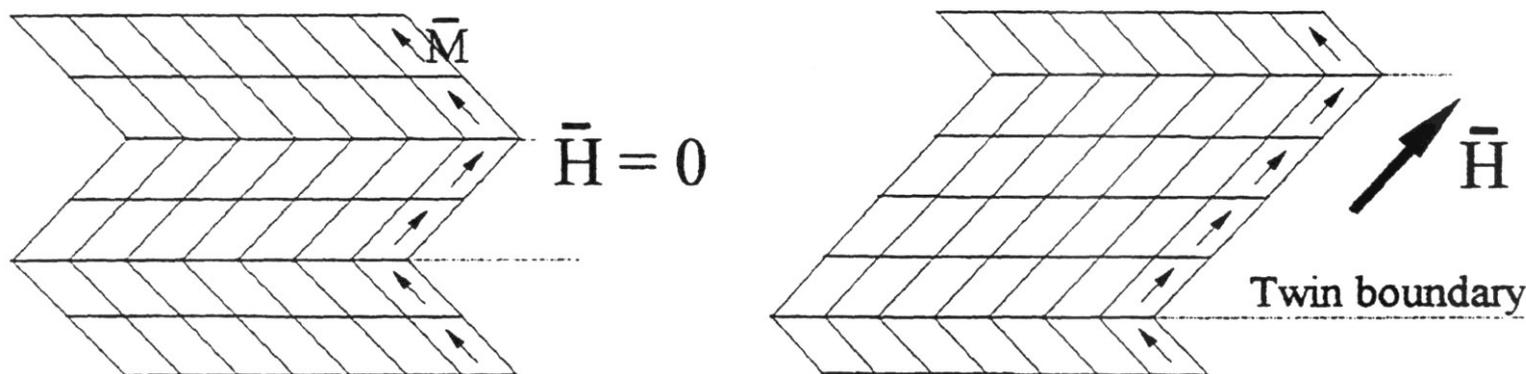
Ti-50%Ni



# Деформация под действием магнитного поля

Условия существования:

1. Наличие магнитной мартенситной фазы с некубической кристаллической решёткой ( $c/a$  меньше или больше 1).
2. Сильная магнитная анизотропия.
3. Низкое напряжение двойникования.

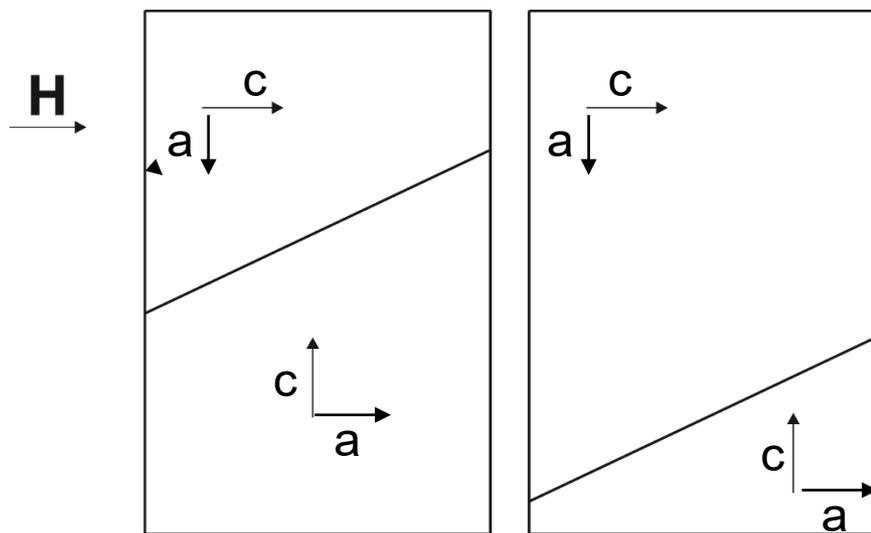


90°-ные стенки Блоха, являются также двойниковыми границами мартенситных доменов.

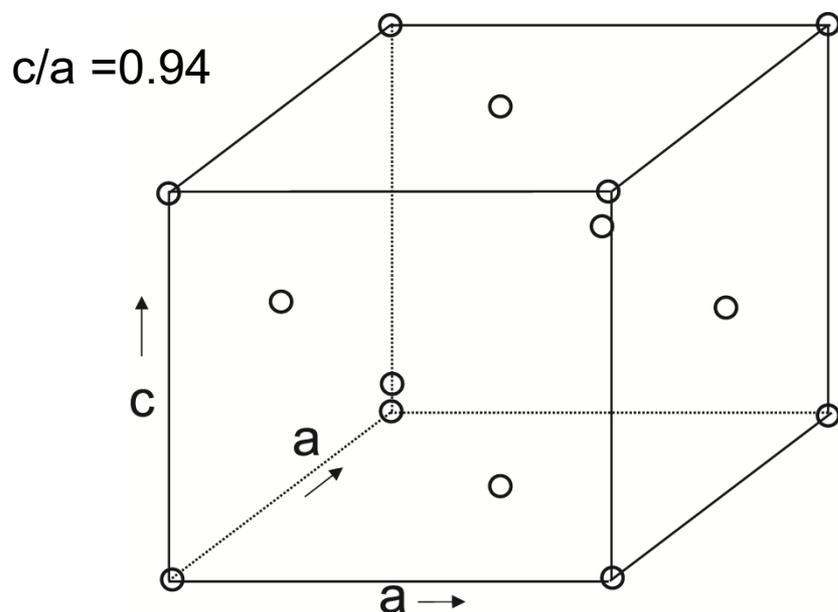
Магнитное поле вызывает рост выделенного полем магнитного (и одновременно мартенситного) домена.

Предельная величина деформации равна  $(1-c/a)$ .

# Сплав $\text{Ni}_2\text{MnGa}$ с магнитной памятью формы



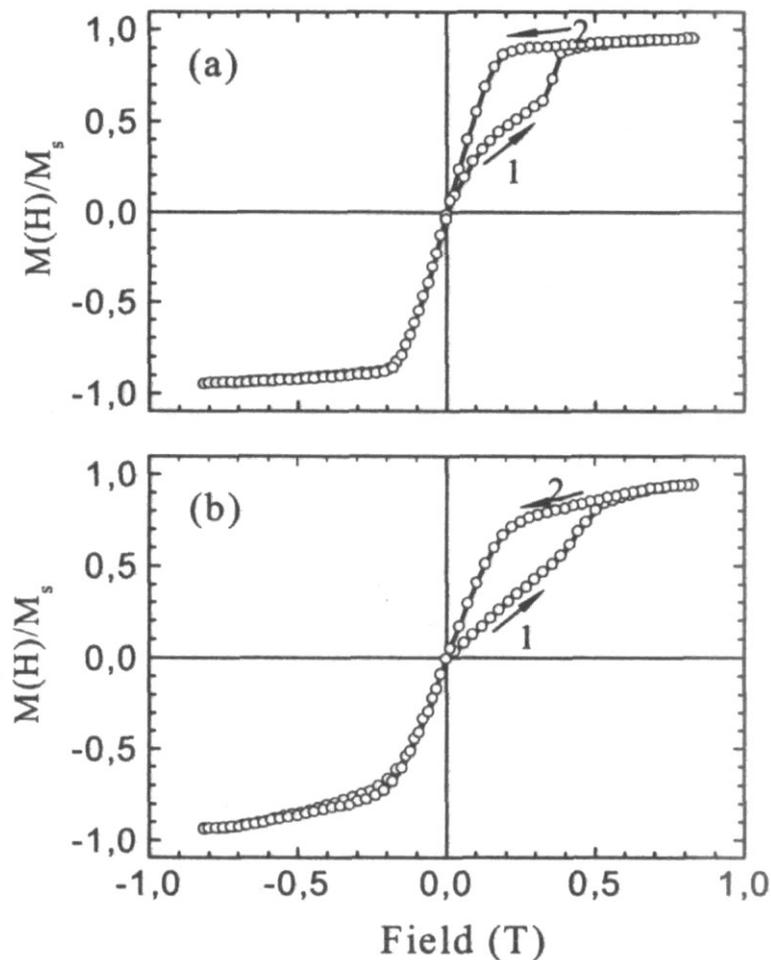
гцт решётка,  $c$  – ось лёгкого намагничивания



Из-за низкого напряжения двойникования приложенное поле менее 1 Т достаточно для движения двойниковой границы между магнитными (и одновременно мартенситными) доменами. Предельная деформация равна 6%.

# Монокристалл $\text{Ni}_2\text{MnGa}$ . Кривые намагничивания.

(a) Из-за сильной магнитной анизотропии намагничивание стартует медленно. При  $\sim 0.5$  Т начинается движение двойниковой границы, обеспечивающее рост доменов с осью лёгкого намагничивания, совпадающей с направлением поля (или близкой к нему). При последующем изменении направления поля на  $180^\circ$  перемагничивание стартует при  $H = \sim 0.2$  Т вдоль оси лёгкого намагничивания путём «опрокидывания» атомных магнитных моментов, не вызывая деформации.



(b) Поле приложено вдоль направления, ортогонального первому случаю.

# Деформация, индуцированная магнитным полем

**(a)** монокристалл

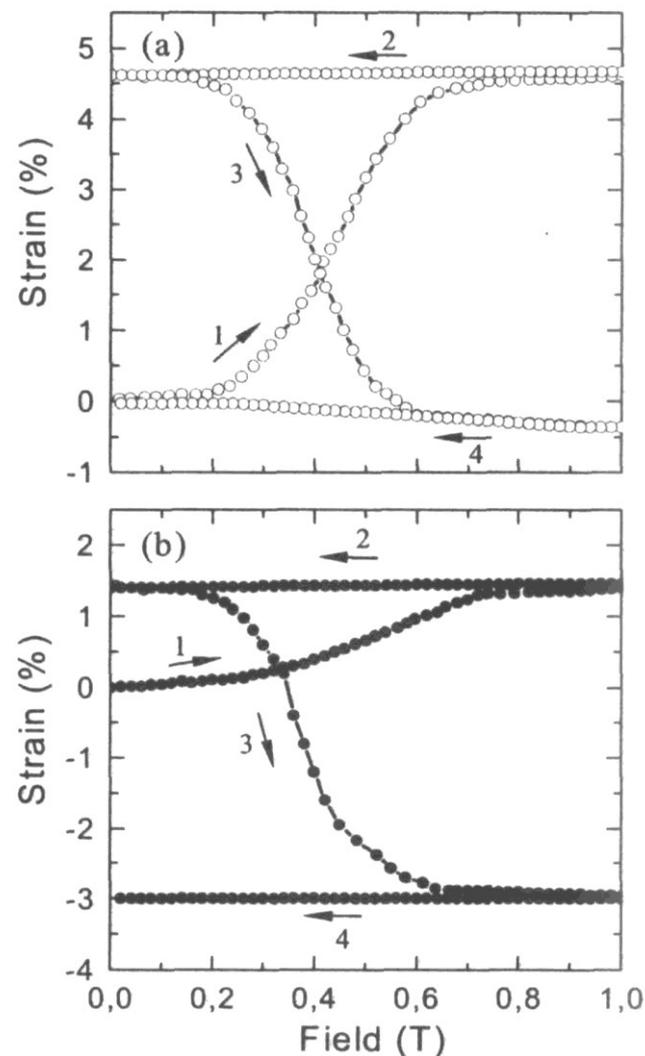
1 – деформация под действием поля;

2 – поле снимается, деформация отсутствует.

3 – поле приложено ортогонально предыдущему направлению, и двойникование идёт в противоположном направлении.

4 - поле снимается.

**b** – поликристалл после термо-механической тренировки, создающей кристаллическую и, соответственно, магнитную текстуру .



# Магнитный крип

При постоянной величине приложенного магнитного поля перераспределяется интенсивность двойниковых вариантов, благодаря росту двойниковых доменов с благоприятной ориентацией.

