

ВЛИЯНИЕ НЕУПРУГИХ ДЕФОРМАЦИЙ НА ТЕМПЕРАТУРУ НАЧАЛА ОБРАТНОГО ТЕРМОУПРУГОГО ПРЕВРАЩЕНИЯ В СПЛАВАХ С ПАМЯТЬЮ ФОРМЫ

Часть 1. Анализ экспериментальных данных*

Мовчан А.А., Казарина С.А., Сильченко А.Л.

ФГБУН Институт прикладной механики РАН, г. Москва, Россия

АННОТАЦИЯ

Процесс термоупругих фазовых превращений в сплавах с памятью формы (СПФ) может быть вызван не только изменением температуры, но и изотермическим нагружением (прямое превращение) или разгрузкой (обратное превращение). Обычно этот эффект описывается путем выражения параметра фазового состава – объемной доли мартенсита через характерные температуры начала и завершения фазовых переходов, которые, в свою очередь, зависят от действующих напряжений. Эти последние зависимости могут быть получены как достаточные условия выполнения диссипативного неравенства и неплохо соответствуют экспериментальным данным. Согласно экспериментальным данным, температура начала обратного термоупругого мартенситного превращения в СПФ зависит не только от действующих напряжений, но и от накопленных фазово-структурных деформаций, причем эта температура возрастает в случае, если свертка девиаторов напряжений и фазово-структурных деформаций положительна и уменьшается, если эта свертка отрицательна. Согласно экспериментальным данным и известным термодинамическим моделям поведения СПФ, опирающимся на гипотезу об аддитивности потенциала Гиббса этих материалов, зависящее от фазово-структурной деформации формоизменения приращение температуры начала обратного превращения пропорционально этой свертке.

Однако, следуя экспериментальным данным, температура начала обратного превращения в никелиде титана весьма существенно изменяется с ростом фазово-структурных деформаций даже при нулевых напряжениях. Данный эффект не может быть получен с использованием упомянутой выше зависимости температуры начала обратного превращения от свертки девиаторов напряжений и фазово-структурных деформаций, поскольку при нулевых напряжениях эта свертка равна нулю.

Первая часть работы посвящена анализу соответствующих экспериментальных данных для СПФ на основе железа и никелида титана. Исследовано влияние природы начальных деформаций и их величины, различных способов их задания и вида деформированного состояния на характер и величину изменения температуры начала обратного термоупругого фазового превращения в отсутствие напряжений.

Ключевые слова: сплавы с памятью формы; фазово-структурная деформация; обратное превращение; характерные температуры; деформированное состояние; экспериментальные данные

* Работа выполнена в рамках работы по Государственному заданию ИПРИМ РАН номер гос.регистрации АААА-А17-117032010136-3 при частичной финансовой поддержке РФФИ (грант № 17-01-00216_а).

THE INFLUENCE OF INELASTIC DEFORMATIONS ON THE REVERSE THERMOELASTIC TRANSFORMATION START TEMPERATURE IN SHAPE MEMORY ALLOYS

Part 1. Experimental data analysis

Movchan A.A., Kazarina S.A., Silchenko A.L.

Institute of Applied Mechanics Russian Academy of Science, Moscow, Russia

ABSTRACT

The process of thermoelastic phase transformations in shape memory alloys (SMA) can be caused not only by temperature changes, but also by isothermal loading (direct transformation) or by unloading (reverse transformation). Usually this effect is described by expressing the phase composition parameter - the martensite volume fraction through the characteristic temperatures of the beginning and the completion of phase transitions, which, in turn, depend on the acting stress. These latter dependences can be obtained as sufficient conditions for the fulfillment of the dissipative inequality and are in good agreement with the experimental data. According to the experimental data, the temperature of the onset of the inverse thermoelastic martensitic transformation in the SMA depends not only on the acting stresses, but also on the accumulated phase-structural deformations, and this temperature increases if the convolution of stress deviators and phase-structural deformations is positive and decreases if this convolution is negative. According to experimental data and known thermodynamic models of SMA behavior, based on the hypothesis of the additivity of the Gibbs potential of these materials, the increment in the temperature of the onset of the inverse transformation, which depends on the phase-structural deformation of the shape change, is proportional to this convolution.

However, following experimental data the temperature of the onset of the reverse transformation in titanium nickelide increases very substantially with the growth of phase-structural deformations even at zero stresses. This effect can not be obtained using the above-mentioned temperature dependence of the onset of the reverse transformation through the convolution of stress deviators and phase-structural deformations, since at zero stresses this convolution is equal to zero.

The first part of the work is devoted to the analysis of relevant experimental data for SMA based on iron and titanium nickelide. The influence of the nature of the initial deformations and their values, different ways of their setting and type of the strain state on the character of the temperature change of the beginning of the reverse thermoelastic phase transformation in the absence of stresses is studied.

Keywords: shape memory alloys; phase-structural strains; reverse transformation; characteristic temperatures; strain state; experimental data

ВВЕДЕНИЕ

Известно, что процесс бездиффузионных мартенситных [1] термоупругих [2] фазовых переходов в сплавах с памятью формы (СПФ) зависит не только от изменений температуры, но и от действующих механических напряжений. В известных моделях термомеханического поведения СПФ [3-7] это влияние задается, как правило, путем введения зависимости характерных температур прямых термоупругих фазовых превращений от величины напряжений. Согласно экспериментальным данным [8] характерные температуры обратного термоупругого фазового превращения зависят еще и от накопленных фазово-

структурных деформаций, причем справедлива линейная зависимость характерных температур обратного превращения от совместного инварианта девиатора напряжений и тензора фазово-структурной деформации. В частности, в [9-11] получены следующие выражения для характерных температур начала прямого и обратного термоупругого мартенситного фазового превращения в СПФ

$$M_s^\sigma = M_s^0 + (\omega_{ij}^+ \sigma_{ij}' + Z(\sigma_{ij}) + \sigma_{kk} \rho_V) / \Delta S \quad (1.1)$$

$$A_s^\sigma = A_s^0 + (\omega_{ij}^- \sigma_{ij}' + Z(\sigma_{ij}) + \sigma_{kk} \rho_V) / \Delta S \quad (1.2)$$

$$\omega_{ij}^+ = \frac{3}{2} \rho_D \frac{\sigma_{ij}'}{\sigma_i} (1 - qf(q)) \varphi(\sigma_i) + f(q) \varepsilon_{ij}^{phst}, \quad \omega_{ij}^- = \frac{\varepsilon_{ij}^{phst}}{q}$$

$$Z(\sigma_{ij}) = \frac{\sigma_{kk}^2 \Delta K}{6K_1 K_2} + \frac{\sigma_i^2 \Delta G}{6G_1 G_2}, \quad \Delta K = K_1 - K_2, \quad \Delta G = G_1 - G_2$$

Здесь $\sigma_{ij}, \sigma_{ij}', \sigma_{kk}, \sigma_i$ – тензор напряжений, его девиатор, первый инвариант и интенсивность напряжений; M_s^0, A_s^0 – температуры начала прямого и обратного термоупругого мартенситного фазового превращения в свободном от напряжений состоянии; M_s^σ, A_s^σ – те же величины в случае действия напряжений, ε_{ij}^{phst} – девиатор фазово-структурной деформации в СПФ; ρ_D, ρ_V – интенсивность кристаллографической деформации фазового превращения и линейная деформация объемного эффекта фазового перехода; ΔS – объемная плотность энтропии термоупругого мартенситного фазового превращения, K_1, G_1 – утроенный объемный и сдвиговой модули СПФ в аустенитном фазовом состоянии, K_2, G_2 – то же для мартенситного фазового состояния; $\varphi(\sigma_i)$ – материальная функция, трактуемая как интегральная функция распределения интенсивности микронапряжений в представительном объеме СПФ (аустенитное фазовое состояние); $f(q)$ – материальная функция, задающая соотношение между процессами зарождения и развития мартенситных мезоэлементов при прямом термоупругом мартенситном превращении.

Соотношения (1.1), (1.2) получены в [9-11] как достаточные условия выполнения диссипативного неравенства для СПФ в рамках гипотезы о том, что потенциал Гиббса СПФ (точнее тот его вариант, который получается из свободной энергии преобразованием Лежандра с использованием тензора термоупругих деформаций), является аддитивной функцией упругих выражений для потенциалов Гиббса аустенита и мартенсита с весами, равными объемным долям этих фаз.

Согласно (1.2), температура начала обратного термоупругого мартенситного превращения зависит не только от действующих напряжений, но и от накопленных фазово-структурных деформаций через величину ω_{ij}^- . Однако, форма зависимости (1.2) такова, что при $\sigma_{ij} = 0$ зависимость A_s^σ от фазово-структурной деформации пропадает. Таким образом, в рамках изложенной выше модели, а также большинства известных термодинамических теорий поведения СПФ, при отсутствии напряжений характерные температуры термоупругих фазовых переходов не зависят от накопленных фазово-структурных деформаций.

Однако на основании экспериментальных данных [12-15] можно сделать вывод о том, что температура начала обратного термоупругого фазового превращения в СПФ в отсутствие напряжений является функцией начальных неупругих деформаций. Далее, для краткости, эта температура обозначается как A_s^e , а изменение температуры начала обратного превращения, связанное с наличием начальной деформации в отсутствие напряжений как ΔA_s . Очевидно, что этот эффект не может быть описан в рамках определяющих соотношений типа (1.2). В первой части работы проведен анализ соответствующих экспериментальных данных. Установлено, что за рассматриваемый эффект отвечают фазово-структурные, а не пластические начальные деформации СПФ. Показано, что рассматриваемый эффект имеет место не только для мартенситных, но и для ромбоэдрических ($R \Rightarrow B2$) превращений. Оказалось, что эффект имеет разнонаправленный характер для сплава на основе железа и никелида титана. Проанализирована зависимость величины эффекта от вида деформированного состояния.

Во второй части работы будет предложен метод теоретического моделирования этого эффекта, основанный на введении неаддитивной добавки к потенциалу Гиббса СПФ.

1. ВЛИЯНИЕ ДЕФОРМАЦИЙ РАСТЯЖЕНИЯ И СЖАТИЯ НА ТЕМПЕРАТУРЫ НАЧАЛА ОБРАТНОГО ПРЕВРАЩЕНИЯ В СПФ НА ОСНОВЕ ЖЕЛЕЗА

В работах [8,12] образцы из СПФ Fe-Cr-Ni-Mg-Si предварительно подвергались изотермическому нагружению при растяжении до различных значений напряжения $\sigma_{\max}^+ = 150, 175, 200$ и 300 МПа или при сжатии до различных значений напряжения $\sigma_{\max}^- = -200, -225, -250$, и -300 МПа, приобретая при этом некоторые фазово-структурные деформации, значения которых в тексте работы, к сожалению, не указаны. Очевидно, однако, что большим значениям модуля напряжений соответствовало большее значение модуля достигнутой неупругой деформации. После разгрузки образцы повторно нагружались до различных значений напряжения (как растягивающего, так и сжимающего) и под действием этого напряжения нагревался через интервал температур обратного мартенситного превращения. Определялись температуры начала и окончания обратного превращения. В частности, приведены данные о температурах начала обратного превращения для образцов, которые испытывали обратные превращения в ненагруженном состоянии. Следуя приведенным в [12] данным, можно утверждать, что температура начала обратного превращения для таких образцов уменьшается с ростом модуля напряжения σ_{\max} , до которого предварительно нагружался данный образец, как для случая предварительного растяжения, так и для случая предварительного сжатия. На основании этих данных можно сделать вывод о том, что для испытанного СПФ на основе железа температура начала обратного термоупругого превращения в отсутствие напряжений является убывающей функцией интенсивности накопленной деформации.

Графики, приведенные на рис.1, построены путем обработки экспериментальных данных из [12]. Кривая 1 относится к опытам на растяжение, кривая 2 – к опытам на сжатие. Начальные деформации вычислялись по точкам

разгрузки на графиках первоначального нагружения в режиме мартенситной неупругости, приведенных в [8,12]. Согласно рис.1 падение температуры A_s^ε с ростом модуля предварительной деформации составляет величину порядка 60К–70К. Скорость падения A_s^ε велика для малых деформаций и с ростом деформации замедляется, процесс выходит на насыщение. Существенного влияния вида напряженно-деформированного состояния (растяжение-сжатие) на рассматриваемый эффект, согласно рис.1, не наблюдается. Разница находится в пределах разброса экспериментальных данных.

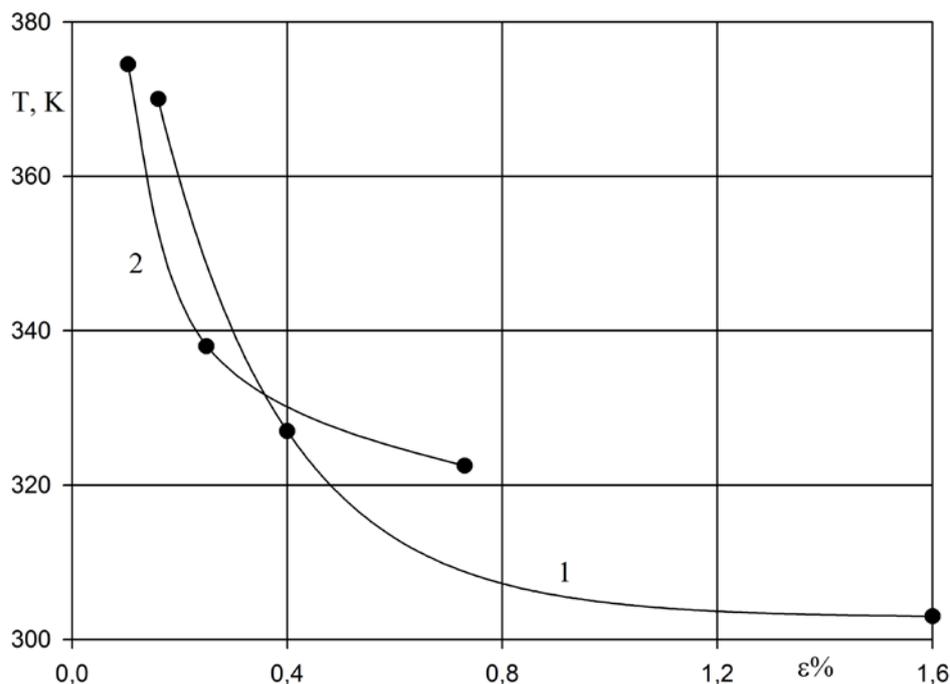


Рис.1.

2. ВЛИЯНИЕ ДЕФОРМАЦИЙ СДВИГА НА ТЕМПЕРАТУРЫ НАЧАЛА ОБРАТНОГО ПРЕВРАЩЕНИЯ В НИКЕЛИДЕ ТИТАНА

В [13] приведены изображения диаграмм дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) процесса обратного термоупругого мартенситного превращения образцов из никелида титана, отожженного при 978 К, каждому из которых в мартенситном состоянии была сообщена деформация чистого сдвига от 0 до 20%. Измерения проходили в свободном от напряжений состоянии. Значения температур A_s^ε в работе [13] не приведены, однако они легко могут быть оценены по форме диаграмм ДСК. На рис.2 изображены полученные таким образом экспериментальные данные (точки) в форме зависимости приращения ΔA_s , связанного с предварительной деформацией от величины этой деформации.

Согласно рис.2 величина A_s^ε в отсутствие напряжений растет с ростом предварительной деформации достаточно интенсивно вплоть до деформации порядка 8%. Дальнейший рост деформаций не приводит к существенному увеличению A_s^ε . Необходимо отметить, что для никелида титана деформация $\varepsilon = 8\%$ близка к предельному значению фазово-структурной деформации, которая

коррелирует с интенсивностью кристаллографической деформации мартенситного $B2 \Rightarrow B19'$ фазового перехода ρ_D . Деформации для последних трех точек рис.2 отличаются от деформации четвертой с конца точки на пластическую составляющую, которая, согласно приведенным данным, не вызывает существенного роста величины A_s^ε . Таким образом, можно заключить, что предварительная сдвиговая фазово-структурная деформация термоупругого мартенситного превращения в никелиде титана вызывает рост температуры начала обратного термоупругого мартенситного превращения.

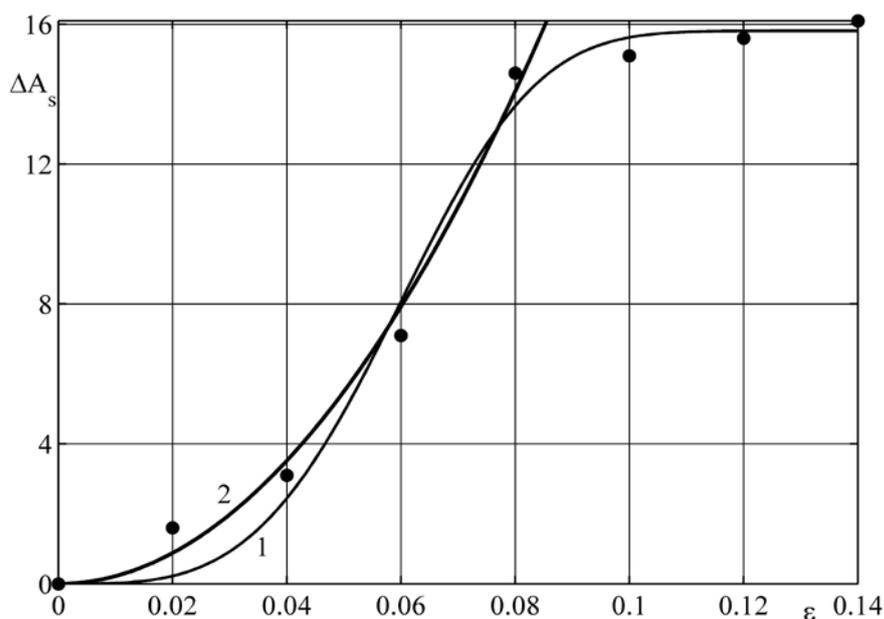


Рис.2.

В той же работе [13] приведены кривые DSC для процесса охлаждения этих же образцов после их первого нагрева. Существенных влияний ранее (до первого нагрева) полученных деформаций на температуру начала термоупругого прямого фазового превращения здесь уже не заметно. Следует отметить, что процесс охлаждения, произошел после нагрева и полного обратного превращения, которое должно было привести к снятию ранее полученной фазово-структурной деформации (пластическая часть деформации при нагреве не снимается). Тот факт, что в этих образцах сохранилась пластическая деформация, подтверждается видом приведенных в [13] кривых DSC, соответствующих значениям деформаций, большим 6%. Пики на этих кривых с ростом величины предварительной деформации выполаживаются, площади этих пиков, соответствующие значениям латентного тепла фазового перехода, уменьшаются, что как раз и соответствует присутствию пластических деформаций. Таким образом, исчезновение фазово-структурной деформации привело к исчезновению наблюдаемого эффекта. Следовательно, наблюдаемый эффект роста характерных температур фазового превращения обусловлен именно фазово-структурными, а не пластическими деформациями. Необходимо отметить, что прямое превращение, о котором идет речь, происходило в отсутствии напряжений, поэтому деформации формоизменения в данном процессе не накапливались. Следовательно, в конце процесса охлаждения фазово-структурные деформации формоизменения по-прежнему равны нулю, имеют место лишь пластические

деформации. Там же [13] приведены кривые DSC второго нагрева тех же образцов после их первого охлаждения. Согласно сказанному выше, эти образцы не обладают фазово-структурной деформацией формоизменения, однако в них должна сохраниться пластическая деформация. Согласно данным [13], каких-либо заметных изменений характерных температур обратного фазового перехода при повторном нагреве с ростом пластических деформаций не наблюдается. Таким образом, можно утверждать, что на изменение характерных температур не только прямого, но и обратного перехода влияют именно фазово-структурные, а не пластические деформации.

Кривая 1 на рис.2 представляет собой квадратичную аппроксимацию

$$\Delta A_y = c\varepsilon^2 \quad (2.1)$$

построенную по первым 4 экспериментальным точкам методом наименьших квадратов. Найдено значение $c = 2200 \text{ К}$.

Согласно аппроксимации (2.1) скорость нарастания величины ΔA_y с ростом ε монотонно увеличивается для любых значений ε . Однако, согласно экспериментальным данным, этот ускоренный рост наблюдается лишь до значений деформации порядка $\varepsilon = 8\%$, после чего изменение A_y^ε резко замедляется. Чтобы избежать не физических точек перелома на соответствующих кривых, можно использовать более сложную трехпараметрическую аппроксимацию экспериментальных данных

$$\Delta A_y = d \left\{ 1 - \exp \left[- (\varepsilon / \varepsilon_*)^\alpha \right] \right\} \quad (2.2)$$

Далее приведены значения параметров аппроксимации (2.2), найденные методом наименьших квадратов и 95% доверительные интервалы для значений этих параметров

$$d = 15.8 (14.3 \div 17.3), \quad \alpha = 3.57 (1.88 \div 5.26), \quad \varepsilon_* = 0.066 (0.058 \div 0.073).$$

Суммарное квадратичное уклонение составляет 4.55, соответствующий коэффициент корреляции $R = 0.9865$, относительное значение квадратичного уклонения равно 0.9542. Кривая 2 на рис.2 соответствует зависимости (2.2) с приведенными выше значениями постоянных. Как видно, аппроксимация (2.2) лучше описывает экспериментальные данные, чем аппроксимация (2.1). Обращает на себя внимание, однако, весьма широкий доверительный интервал для величины α , отношение ширины которого к найденному значению составляет 0.94.

3. ВЛИЯНИЕ ДЕФОРМАЦИИ ПРЕДВАРИТЕЛЬНОГО РАСТЯЖЕНИЯ НА ТЕМПЕРАТУРЫ НАЧАЛА ОБРАТНОГО ПРЕВРАЩЕНИЯ В НИКЕЛИДЕ ТИТАНА

Аналогичные выводы можно сделать, исходя из экспериментальных данных [14], где приведены кривые дифференциальной сканирующей калориметрии образцов из равноатомного никелида титана при нагреве через интервал температур обратного термоупругого мартенситного превращения. Образцы были изготовлены из проволоки холоднотянутой до 40% деформации с отжигом при $T = 560^\circ \text{C}$ в течение 20 мин. с последующей закалкой в воду. После этого образцы растягивались до различных степеней деформации от 0 до 20%.

Согласно приведенным в [14] кривым ДСК с ростом начальной деформации в отсутствие напряжений температуры начала обратного превращения

существенно возрастают. Если в отсутствии предварительной деформации $A_s \approx 92^\circ C$, то при деформации в 15% величина A_s^ε доходит до $140^\circ C$.

На рис.3 приведены полученные путем обработки данных ДСК [14] экспериментальные данные по зависимости величины ΔA_s от предварительной деформации для значений этой деформации, меньших или равных 9%, т.е. находящихся в пределах возможных значений фазово-структурных деформаций никелида титана.

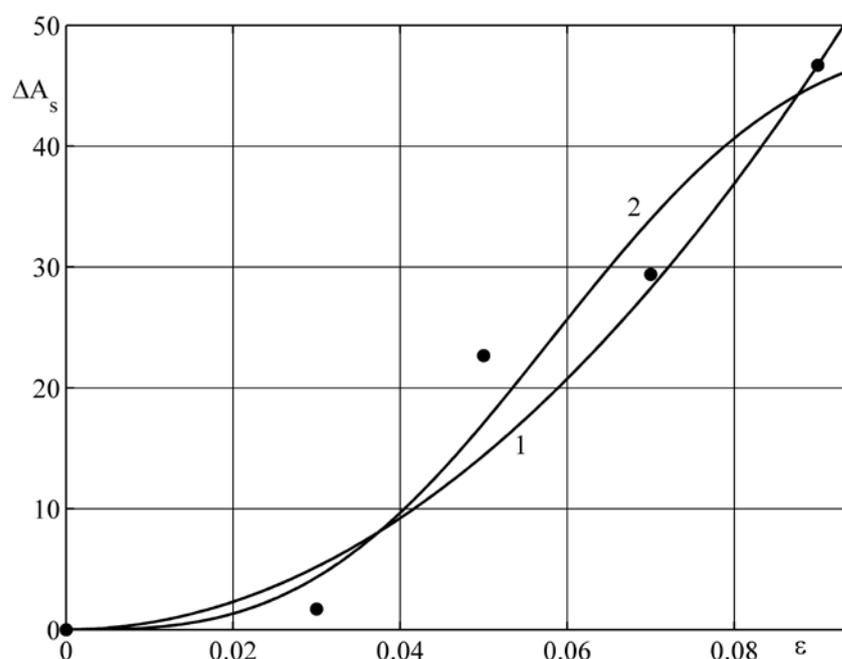


Рис.3.

Там же построена квадратичная аппроксимация этой зависимости (2.1) – кривая 1. Методом наименьших квадратов получено значение параметра $c=5765$ (5263-6268). Здесь в скобках указаны границы 95% доверительного интервала для этой величины. Квадратичное уклонение равно 12.69, коэффициент корреляции $R=0.9918$, относительное значение квадратичного уклонения равно 1.781.

Те же экспериментальные данные были аппроксимированы зависимостью (2.2) – кривая 2. Из-за небольшого количества экспериментальных точек на рис.3 получить корректную трехпараметрическую аппроксимацию (2.2) не удалось (доверительные интервалы для искомых параметров оказались слишком широкими). Поэтому значение показателя α подбиралось вручную, и оказалось равным $\alpha=3$. Параметры аппроксимации и доверительные интервалы для них имеют следующие значения: $\varepsilon_* = 0.0664$ (0.03866, 0.09414), $d = 49.21$ (23.1, 75.31). Показатели качества аппроксимации: квадратичное уклонение равно 61.23, коэффициент корреляции $R=0.9603$, относительное квадратичное уклонение равно 4.518.

Сравнение показателей качества аппроксимации для однопараметрической и двухпараметрической зависимостей свидетельствуют о том, что в данном случае однопараметрическая зависимость (2.1) существенно лучше аппроксимирует экспериментальные данные, чем двухпараметрическая. Кроме того, ширина доверительных интервалов для параметров двухпараметрической аппроксимации чрезвычайно велика (сравнима по величине со средними

значениями самих определяемых параметров). Связано это, по-видимому, с недостаточным количеством экспериментальных точек при наблюдаемом разбросе экспериментальных данных.

4. ВЛИЯНИЕ ДЕФОРМАЦИИ ПРЕДВАРИТЕЛЬНОГО РАСТЯЖЕНИЯ НА ТЕМПЕРАТУРУ НАЧАЛА ПРЕВРАЩЕНИЯ $R \Rightarrow B2$ В НИКЕЛИДЕ ТИТАНА

В [14] приведены также кривые ДСК для обратного превращения в ненагруженном состоянии при наличии начальной деформации для того же материала, однако при другой температуре отжига 340°C с последующей закалкой. В данном случае, для образца без предварительной деформации, согласно кривой ДСК наблюдается двухэтапное термоупругое превращение из мартенситной фазы в ромбоэдрическую и далее, из ромбоэдрической в аустенитную $B19' \Rightarrow R \Rightarrow B2$ [15]. Задание предварительной деформации происходит не в мартенситном, а в ромбоэдрическом фазовом состоянии. Поэтому фазовые переходы во всех предварительно деформированных образцах имеют одноэтапный характер и происходят по схеме $R \Rightarrow B2$. Согласно данным [14], температура обратного ромбоэдрического превращения (из ромбоэдрической фазы в аустенитную) R_s^- (см. обозначения, введенные в [15]) так же как и температура обратного мартенситного превращения A_s , растут весьма существенно с ростом предварительной фазово-структурной деформации даже в отсутствие напряжений. Температура R_s^- с ростом деформации до 11% увеличивается на величину около 30°C .

На рис.4 приведены полученные путем обработки упомянутых выше кривых ДСК данные по зависимости изменения с ростом предварительной деформации температуры R_s^- начала обратного превращения $R \Rightarrow B2$, от величины предварительной деформации в отсутствие напряжений. Согласно данным рисунка, температуры обратного ромбоэдрического превращения, так же, как и температуры обратного мартенситного превращения растут весьма существенно с ростом предварительной фазово-структурной деформации даже в отсутствие напряжений. Температура R_s^- с ростом деформации до 11% увеличивается на величину более 40°C .

На том же рис.4 приведены (кривая 1) результаты однопараметрической аппроксимации этих экспериментальных данных зависимостью (2.1). Значение единственного параметра и границы 95% доверительного интервала для этого значения приведены ниже вместе со значениями параметров, характеризующих качество аппроксимации $s = 7453$ (7016, 7890), квадратичное уклонение равно 26.84, коэффициент корреляции $R = 0.985$, относительное значение квадратичного уклонения равно 1.958.

Согласно приведенным данным, ширина доверительного интервала для параметра s составляет менее 12% от самой этой величины, что является достаточно хорошим показателем. Наибольшее отклонение от аппроксимирующей кривой на рис.4 соответствует точке с начальной деформацией 9%, что естественно, поскольку деформация, соответствующая этой точке, находится в районе максимального значения фазово-структурной деформации никелида титана.

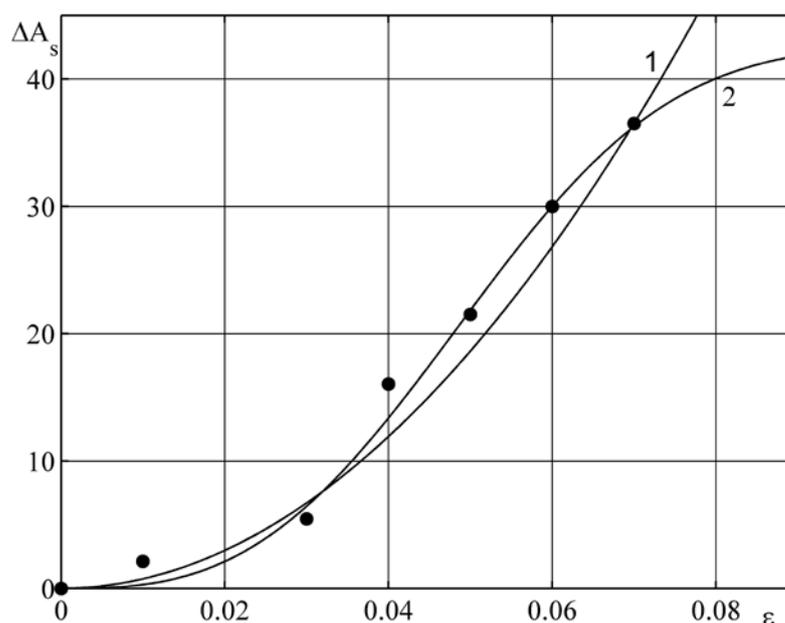


Рис.4.

Тем самым подтверждается гипотеза о том, что при приближении значения начальной деформации к этой границе скорость роста характерной температуры обратного превращения с увеличением начальной деформации должна уменьшаться до нуля. Следовательно, эта гипотеза справедлива не только для температуры A_s фазового перехода $B19' \Rightarrow B2$, но и для температуры R_s фазового перехода $R \Rightarrow B2$. Чтобы описать этот эффект, была получена аппроксимация тех же экспериментальных данных с помощью функции (3.2), описывающей такое затухание. Результат изображен на рис.4, кривая 2. Методом наименьших квадратов получены следующие значения параметров: $\alpha = 2.89$, $d = 42.7$ ($40.6 \div 44.7$), $\varepsilon_* = 0.056$ ($0.054 \div 0.058$) и характеристик качества аппроксимации: квадратичное уклонение равно 3.63, коэффициент корреляции $R = 0.998$, относительное значение квадратичного уклонения равно 0.778. В данном случае получилась очень неплохая аппроксимация, существенно превышающая по качеству однопараметрическую аппроксимацию (3.1). Относительное квадратичное уклонение для аппроксимации (3.2) в 2.5 раза меньше, чем для аппроксимации (3.1), а значение относительной ширины доверительных интервалов для переменных d (3.2) и c (3.1) соответственно равны 0.09 и 0.12.

Результаты обработки описанных выше экспериментальных данных сведены в табл.1. Согласно этим данным, значения показателя α для никелида титана группируются около значения $\alpha = 3$, величины характерной деформации ε_* близки к значению 0.06. В то же время значения параметров c или d , характеризующие величину эффекта изменения температуры A_s^ε для случая предварительного растяжения существенно выше, чем для предварительного сдвига. В то же время различия в этих величинах, связанные с переходом от обратного мартенситного превращения $B19' \rightarrow B2$ к превращению $R \rightarrow B2$ менее существенны.

Таблица 1.

№ рис.	Вид деформирования	Фазовый переход	c	d	ε_0	α
2	сдвиг	$B19' \rightarrow B2$	2200	15.8	0.066	3.57
3	растяжение	$B19' \rightarrow B2$	5765	49.2	0.0664	3
4	растяжение	$R \rightarrow B2$	7453	42.7	0.056	2.89

5. СРАВНЕНИЕ ПЛОТНОСТИ ВНУТРЕННЕЙ ЭНЕРГИИ ХАОТИЧЕСКОГО И ОРИЕНТИРОВАННОГО МАРТЕНСИТА

Кривые ДСК, приведенные в [14] позволяют сделать один весьма важный для дальнейшего вывод. Дело в том, что площадь над «провалом» кривой DSC численно определяет латентное тепло соответствующего фазового перехода. Проведенный анализ позволяет сопоставить между собой значения плотности внутренней энергии в состоянии с низкосимметричной кристаллической решеткой в отсутствии деформации $U(0)$ (аналог хаотического полностью сдвойникового мартенсита) и при наличии предварительной деформации $U(\varepsilon)$ (аналог частично ориентированного мартенсита). В результате таких сопоставлений получается

$$U(1\%) - U(0) = -4 \text{ Дж/г}, U(3\%) - U(0) = -6.1 \text{ Дж/г}, U(4\%) - U(0) = -3.1 \text{ Дж/г}, \\ U(5\%) - U(0) = -3.0 \text{ Дж/г}, U(6\%) - U(0) = -3.05 \text{ Дж/г}, U(7\%) - U(0) = -5.35 \text{ Дж/г}, \\ U(9\%) - U(0) = -5.7 \text{ Дж/г}, U(11\%) - U(0) = -5.3 \text{ Дж/г}$$

Согласно данным приведенных вычислений, плотность внутренней энергии ориентированной низкосимметричной фазы при всех степенях предварительной деформации, всегда меньше, чем плотность внутренней энергии полностью хаотической низкосимметричной фазы. Этот вывод позволит принять в дальнейшем важную гипотезу о знаке неаддитивной части термодинамического потенциала СПФ.

6. ВЛИЯНИЕ НА ВЕЛИЧИНУ ТЕМПЕРАТУРЫ НАЧАЛА ОБРАТНОГО ПРЕВРАЩЕНИЯ ДЕФОРМАЦИИ, ЗАДАННОЙ В РЕЖИМЕ СВЕРХУПРУГОСТИ

В работе [16] приведены результаты экспериментов, проведенных с образцами из никелида титана Ti-50.5Ni (проценты атомные) отожженного при $T = 1073 \text{ К}$ и деформируемого при температуре $T = 307 \text{ К}$, при которой материал находится при отсутствии напряжений в аустенитном фазовом состоянии и переходит в мартенситное состояние в процессе изотермического нагружения (явление сверхупругости). Температура испытаний соответствует температуре A_s^0 . При такой температуре рост напряжений приводит к явлению накопления деформаций прямого мартенситного превращения, а вот разгрузка не приводит к обратному мартенситному превращению, т.е. после разгрузки фазово-структурная деформация сохраняется.

После такого предварительного нагружения образцы с различными уровнями начальной фазово-структурной деформации подвергались нагреву и соответствующему обратному превращению в ненагруженном состоянии. В [16] приведены графики зависимости деформации в этом процессе от температуры для образцов с различными степенями начальной деформации. По этим графикам

можно установить, что с ростом начальной деформации, полученной при нагружении в режиме сверхупругости температура начала обратного превращения в ненагруженном состоянии возрастает. Так, для начальной деформации в 10% определяемое по графику обратного превращения ориентировочное значение A_s составляет 343К, а для предварительной деформации в 4% $A_s^e \approx 328$ К.

Принципиальное отличие этого результата от ранее обсужденных состоит в том, что деформации мартенситной или ромбоэдрической неупругости получаются путем структурных превращений (увеличения степени ориентированности низкосимметричной кристаллической структуры), а деформации сверхупругости связаны, в основном, с прямым фазовым превращением. Следовательно, наличие, не только структурных, но и фазовых деформаций приводит к росту характерных температур обратного перехода в отсутствие напряжений.

После полного обратного превращения, в процессе которого фазово-структурная часть деформации была снята за счет явления памяти формы, с каждым образцом был проведен цикл охлаждения и нагрева в режиме испытания на обратимую память формы. Оказалось, что для всех значений начальной деформации температура начала обратного превращения при нагреве оказалась одной и той же, примерно равной 320 К, несмотря на то, что у образца с начальной деформацией в 10% при первом нагреве была снята деформация 6% и, следовательно сохранялась остаточная деформация 4%; у образца, предварительно деформированного на 8%, при нагреве снята деформация 5%, следовательно, термоциклирование происходит при пластической деформации 3%; у образца с начальной деформацией в 4% вся эта деформация была снята при нагреве. Тем самым, еще раз подтверждается тезис о том, что причиной изменения температуры A_s^e является именно фазово-структурная, а не пластическая деформация.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Температура обратных термоупругих превращений типа $B19' \Rightarrow B2$ или $R \Rightarrow B2$ в СПФ типа никелида титана в свободном от напряжений состоянии возрастает с ростом начальных деформаций даже при нулевых напряжениях. Для сплава на основе железа наблюдается обратная тенденция: убывание этой температуры с ростом предварительной деформации.

2. Данный эффект в сплавах типа никелида титана наблюдается, не зависимо, от того, каким образом созданы эти начальные деформации – путем нагружения в режиме мартенситной неупругости, или сверхупругости, т.е. соответствуют они структурному или преимущественно фазовому переходу.

3. Рассматриваемый эффект наблюдается при различных видах предварительного деформированного состояния (растяжение, сжатие, сдвиг). Для СПФ на основе железа существенной разницы в величинах эффекта для предварительного растяжения и сжатия не обнаружено. Для никелида титана эффект в случае предварительного растяжения существенно выше, чем после предварительной деформации сдвига.

4. Данный эффект определяется фазово-структурными, а не пластическими деформациями. Скорость роста A_s^e затухает с приближением величины фазово-

структурных деформаций к предельному значению, коррелирующему с интенсивностью кристаллографической деформации фазового перехода.

5. Этот эффект в первом приближении неплохо описывается однопараметрической параболической зависимостью, которая, однако, не отражает упомянутое выше затухание эффекта.

6. Для описания эффекта с учетом его затухания можно использовать аппроксимации функциями типа функции распределения Вейбулла.

7. Калориметрические измерения показывают, что внутренняя энергия хаотического мартенсита может быть выше внутренней энергии частично ориентированного мартенсита.

ЛИТЕРАТУРА

1. Курдюмов Г.В. *Бездиффузионные мартенситные превращения в сплавах* // Журнал экспериментальной и теоретической физики. – 1948. – Т.18. – №8. – С.999-1025.
2. Курдюмов Г.В., Хандрос Л.Г. *О термоупругом равновесии при мартенситном превращении* // ДАН СССР. – 1949. – Т.66. – Вып.2. – С.211-215.
3. Arghavani J., Auricchio F., Naghdabadi R., Reali A., Sohrabpour S. *A 3-D finite strain phenomenological constitutive model for shape memory alloys considering martensite reorientation* // Continuum Mechanics and Thermodynamics. – 2010. – Vol.25. – Pp.345-362.
4. Hartl D.J., Lagoudas D.C., Calcins F.T. *Advanced methods for the analysis, design and optimization of SMA-based aerostructures* // Smart Materials and Structure. – 2011. – Vol.20. – 094006 (20pp).
5. Auricchio F., Reali A., Stefanelli U. *A macroscopic 1d model for shape memory alloys including asymmetric behavior and transformation – dependent elastic properties* // Computer Methods in Applied Mechanics and Engineering. – 2009. – Vol.198. – No.17-20. – Pp.1631-1637.
6. Lexcelent Ch., Boubakar M. L., Bouvet Ch., Calloch S. *About modeling the shape memory alloy behavior based on the phase transformation surface identification under proportional loading and anisothermal conditions* // Int. J. Solids and Struct. – 2006. – Vol.43. – No.3-4. – Pp.613-626.
7. Liang C., Rogers C.A. *A multi-dimensional constitutive model for shape memory alloys* // J. Eng. Math. – 1992. – Vol.26. – Pp.429-443.
8. Tanaka K., Watanabe T. *Transformation conditions in an Fe-based shape memory alloy: an experimental study* // Arch. Mech. – 1999. – Vol.51. – No.6. – Pp.805-832.
9. Мовчан А.А., Ньюнт Со. *Термодинамическое описание поведения сплавов с памятью формы с помощью аддитивного потенциала Гиббса* // Прикладная механика и техническая физика. – 2006. – Т.47. – №4. – С.98-103.
10. Мовчан А.А., Казарина С.А., Мишустин И.В., Мовчан И.А. *Термодинамическое обоснование модели нелинейного деформирования сплавов с памятью формы при фазовых и структурных превращениях* // Деформации и разрушение материалов. – 2009. – №8. – С.2-9.
11. Мовчан А.А., Казарина С.А. *Материалы с памятью формы как объект механики деформируемого твердого тела: экспериментальные исследования, определяющие соотношения, решение краевых задач* // Физическая мезомеханика. – 2012. – Т.15. – №1. – С.105-116.

12. Nishimura F., Watanabe N., Tanaka K. *Uniaxial stress-strains-temperature hysteresis in an Fe-based shape memory alloy under thermomechanical loading* // Computational Material Science. – 1997. – Vol.8. – Pp.349-362.
13. Liu Y., Xie Z, Van Humbeeck, Delaey L. *Effect of texture orientation on the martensite deformation of NiTi shape memory alloy sheet* // Acta Mater. – 1999. – Vol.47. – Pp.615-650.
14. Uchil J. Mahesh K.K., Kumura K.G. *Calorimetric study of the effect of linear strain on the shape memory properties of Nitinol* // Physica B. – 2001. – No.303. – Pp.1-9.
15. Мовчан А.А., Шелымагин П.В., Казарина С.А. *Определяющие уравнения для двухэтапных термоупругих фазовых превращений* // Прикладная механика и техническая физика. – 2001. – Т.42. – №5. – С.152-160.
16. Tan G., Liu Y., Sittner P., Saunders M. *Luders – like deformation associated with stress – induced martensitic transformation in TiNi* // Scripta Materialia. – 2004. – Vol.50. – Pp.193-198.

REFERENCES

1. Kurdyumov G.V. *Bezdiffuzionnye martensitnye prevrascheniya v splavah [No diffusion martensitic transformation in alloys]*. Zhurnal eksperimentalnoy i teoreticheskoy fiziki, 1948, Vol.18, No.8, Pp.999-1025.
2. Kurdyumov G.V., Handros L.G. *O termouprugom ravnovesii pri martensitnom prevraschenii [Thermoelastic equilibrium in martensitic transformation]*. DAN SSSR, 1949, Vol.66, Vyp.2, Pp.211-215.
3. Arghavani J., Auricchio F., Naghdabadi R., Reali A., Sohrabpour S. *A 3-D finite strain phenomenological constitutive model for shape memory alloys considering martensite reorientation*. Continuum Mechanics and Thermodynamics, 2010, Vol.25, Pp.345-362.
4. Hartl D.J., Lagoudas D.C., Calcins F.T. *Advanced methods for the analysis, design and optimization of SMA-based aerostructures*. Smart Materials and Structure, 2011, Vol.20, 094006 (20pp).
5. Auricchio F., Reali A., Stefanelli U. *A macroscopic 1d model for shape memory alloys including asymmetric behavior and transformation – dependent elastic properties*. Computer Methods in Applied Mechanics and Engineering, 2009, Vol.198, No.17-20, Pp.1631-1637.
6. Lexcellent Ch., Boubakar M. L., Bouvet Ch., Calloch S. *About modeling the shape memory alloy behavior based on the phase transformation surface identification under proportional loading and anisothermal conditions*. Int. J. Solids and Struct., 2006, Vol.43, No.3-4, Pp.613-626.
7. Liang, C., Rogers, C.A., 1992. *A multi-dimensional constitutive model for shape memory alloys*. J. Eng. Math, 1992, Vol.26, Pp.429-443.
8. Tanaka K., Watanabe T. *Transformation conditions in an Fe-based shape memory alloy: an experimental study*. Arch. Mech, 1999, Vol.51, No.6, Pp.805-832.
9. Movchan A. A., Nyunt Soe *Thermodynamic description of the behavior of shape memory alloys by an additive Gibbs potential*. J. of Applied Mechanics and Technical Physics, 2006, Vol.47, No.4, Pp.542-546.
10. Movchan A.A., Kazarina S.A., Mishustin I.V., Movchan I.A. *Termodinamicheskoe obosnovanie modeli nelineynogo deformirovaniya splavov s pamyatyu formy pri fazovyh i strukturnyh prevrascheniyah [Thermodynamic substantiation of nonlinear deformation model of shape memory alloy under phase and structural transformations]*. Deformacii i razrushenie materialov, 2009, No.8, Pp.2-9.

11. Movchan A.A., Kazarina S.A. *Shape memory materials as an object of solid state mechanics: experimental study, constitutive relations, solution of boundary value problems*. Physical Mesomechanics, 2012, Vol.15, No.3-4, Pp.214-223.
12. Nishimura F., Watanabe N., Tanaka K. *Uniaxial stress-strains-temperature hysteresis in an Fe-based shape memory alloy under thermomechanical loading*. Computational Material Science, 1997, Vol.8, Pp.349-362.
13. Liu Y., Xie Z, Van Humbeeck, Delaey L. *Effect of texture orientation on the martensite deformation of NiTi shape memory alloy sheet*. Acta Mater, 1999, Vol.47, Pp.615-650.
14. Uchil J. Mahesh K.K., Kumura K.G. *Calorimetric study of the effect of linear strain on the shape memory properties of Nitinol*. Physica B, 2001, No.303, Pp.1-9
15. Movchan A. A., Shelymagin P. V., Kazarina S. A. *Constitutive equations for two-step thermoelastic phase transformations*. J. of Applied Mechanics and Technical Physics, 2001, Vol.42, No.5, Pp.864-871.
16. Tan G., Liu Y., Sittner P., Saunders M. *Luders – like deformation associated with stress – induced martensitic transformation in TiNi*. Scripta Materialia, 2004, Vol.50, Pp.193-198.

Поступила в редакцию 2 июля 2018 года.

Сведения об авторах:

Мовчан Андрей Александрович – д.ф.-м.н., проф., гл.н.с., ФГБУН Институт прикладной механики РАН, г. Москва, Россия; e-mail: movchan47@mail.ru

Казарина Светлана Александровна – к.т.н., с.н.с., ФГБУН Институт прикладной механики Российской академии наук, г. Москва, Россия; e-mail: svetlans@mail.ru

Сильченко Алексей Леонидович – н.с., ФГБУН Институт прикладной механики Российской академии наук, г. Москва, Россия; e-mail: alexxx649@mail.ru