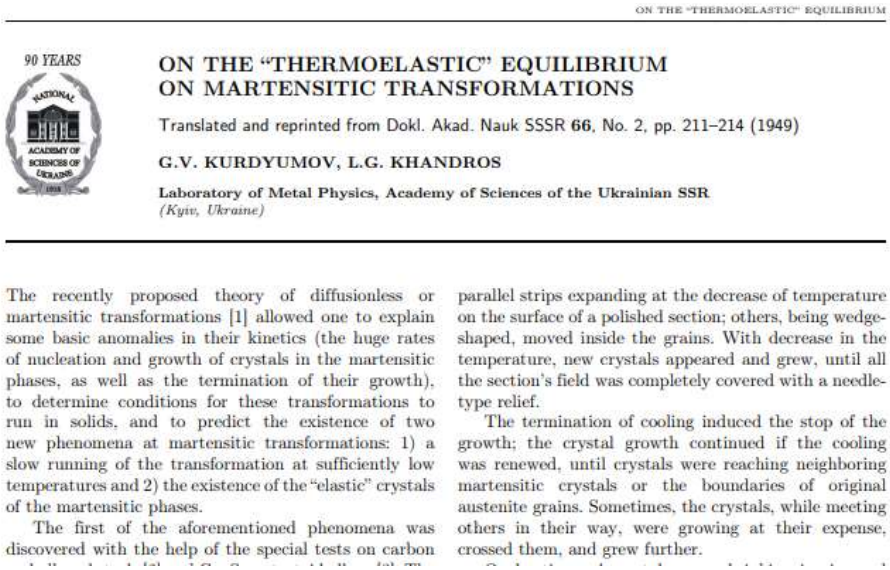
Матеріали з пам'яттю форми: від відкриття до сучасних перспектив застосування

Уявіть собі метал, який «пам’ятає» свою початкову форму і здатний повернутися до неї після деформації. Це не фантастика, а реальність завдяки матеріалам з пам’яттю форми (ПФ, Shape Memory Alloys, SMA). Вони знайшли застосування від медицини до аерокосмічної галузі.

Перші кроки до відкриття ефекту пам'яті форми були зроблені в 1930-х роках. У 1932 році Арне Оландер відкрив псевдопружну поведінку сплаву Au-Cd. Гренінгер та Мурадян у 1938 році спостерігали утворення та зникнення мартенситної фази при зниженні та підвищенні температури сплаву Cu-Zn. Основне явище ефекту пам'яті форми, що визначається термопружною поведінкою мартенситної фази, було широко описано десятиліттям пізніше вченими київського Інституту металофізики (нині Інститут металофізики ім. Г.В. Курдюмова НАН України, Київ) Г.В. Курдюмовим та Л.Г. Хандросом [1]. Саме там вони провели фундаментальні дослідження мартенситних перетворень і дослідили явище термопружної рівноваги, що і стало основою для розвитку матеріалів з пам’яттю форми. У 1949 році Курдюмов і Хандрос вперше описали явище термопружної рівноваги під час мартенситних перетворень у сплавах Cu–Al–Ni. Вони помітили, що при зміні температури границі мартенситних кристалів рухаються, дозволяючи матеріалу зберігати оборотність фазового переходу. Це відкриття стало фундаментом для створення сплавів з пам’яттю форми [2].



ON THE "THERMOELASTIC" EQUILIBRIUM

90 YEARS

ON THE "THERMOELASTIC" EQUILIBRIUM ON MARTENSITIC TRANSFORMATIONS

Translated and reprinted from Dokl. Akad. Nauk SSSR **66**, No. 2, pp. 211–214 (1949)

G.V. KURDYUMOV, L.G. KHANDROS

Laboratory of Metal Physics, Academy of Sciences of the Ukrainian SSR
(Kyiv, Ukraine)

The recently proposed theory of diffusionless or martensitic transformations [1] allowed one to explain some basic anomalies in their kinetics (the huge rates of nucleation and growth of crystals in the martensitic phases, as well as the termination of their growth), to determine conditions for these transformations to run in solids, and to predict the existence of two new phenomena at martensitic transformations: 1) a slow running of the transformation at sufficiently low temperatures and 2) the existence of the "elastic" crystals of the martensitic phases.

The first of the aforementioned phenomena was discovered with the help of the special tests on carbon

parallel strips expanding at the decrease of temperature on the surface of a polished section; others, being wedge-shaped, moved inside the grains. With decrease in the temperature, new crystals appeared and grew, until all the section's field was completely covered with a needle-type relief.

The termination of cooling induced the stop of the growth; the crystal growth continued if the cooling was renewed, until crystals were reaching neighboring martensitic crystals or the boundaries of original austenite grains. Sometimes, the crystals, while meeting others in their way, were growing at their expense, crossed them, and grew further.

Рис.1 Сторінка статті з Українського фізичного журналу [3]

Ефект пам’яті форми базується на оборотному мартенситному перетворенні між аустенітною фазою (високотемпературна, кубічна структура) та мартенситною фазою (низькотемпературна, моноклінна або орторомбічна). При нагріванні деформований мартенсит повертається в аустеніт, відновлюючи початкову форму. Наприклад сплави системи Cu-Al-Ni демонструють класичний ефект пам’яті форми. Їх структура змінюється від β-фази (B2) до мартенситних модифікацій β'_1 (моноклінна) та γ'_1 (орторомбічна). Ці сплави мають високу температуру перетворення, що робить їх придатними для роботи в жорстких умовах, наприклад для застосування в аерокосмічній техніці. Великі перспективи застосування мають також інші сплави, зокрема:

- Cu-Zn-Al – дешевші, але менш стабільні при циклічних навантаженнях.
- Fe-Ni-Co – магнітно-керовані сплави з пам’яттю форми, перспективні для сенсорів.
- Ni-Ti (Nitinol) – біосумісні, широко використовуються в медицині (стенти, ортодонтія).

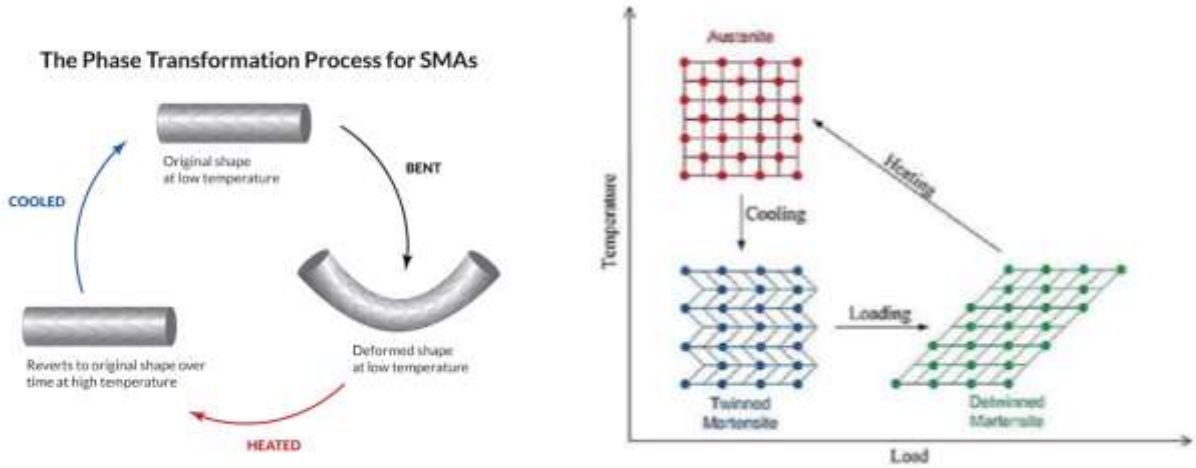


Рис. 2. Схема процесу фазового перетворення.

Сучасні дослідження спрямовані на підвищення довговічності, керованості та інтеграцію SMA у розумні системи, а також на удосконалення технології виготовлення сплавів з ПФ. Команда дослідників з Львівського університету для створення сплавів з пам’яттю форми застосувала адитивні технології, зокрема Powder Bed Fusion (PBF) — лазерне спікання порошків. Чим це цікаво? Лазер локально плавить порошок, формуючи деталі складної геометрії, що забезпечує високу точність та дозволяє створювати функціональні деталі без додаткової механічної обробки. Використовується лише необхідний матеріал, і як наслідок мінімізуються відходи. Легко змішувати порошки різних металів для отримання оптимального складу.

У нашому випадку зразки Cu-Al-Ni та Cu-Zn-Ni були синтезовані з суміші порошків методом PBF, а режими лазерного обладнання (потужність, швидкість сканування, товщина шару) були оптимізовані для отримання однорідних зразків. Після виготовлення зразки досліджували методом рентгено-структурного аналізу (XRD), який дає змогу визначити

фазовий склад, та точно встановити, які фази присутні (аустеніт, мартенсит), а також виміряти параметри ґратки, оцінити напруження та дефекти та провести контроль якості, перевірити, чи відповідає структура очікуваній.

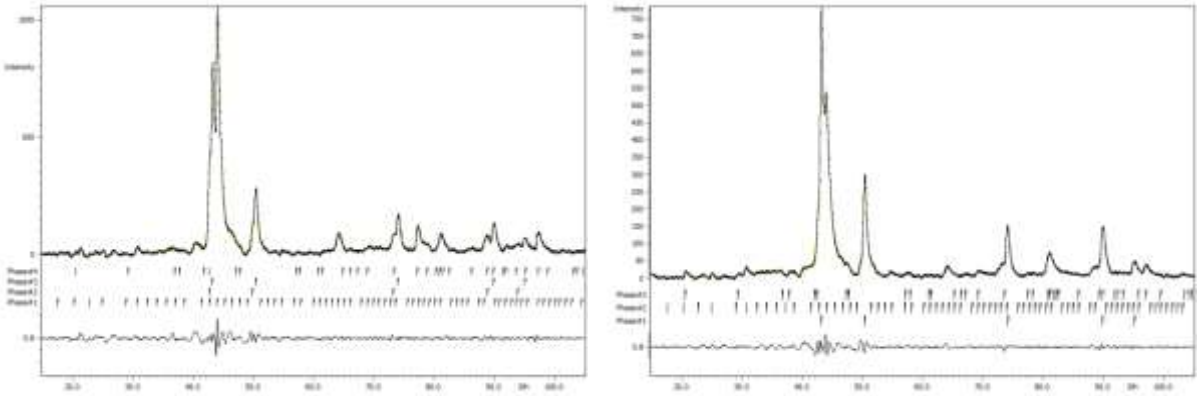


Рис. 3 Рентгеноструктурні дослідження зразків спечених за методикою PBF

Для детального дослідження поверхні застосували Field Emission Scanning Electron Microscope (FESEM), що характеризується високою роздільною здатністю та дозволяє проводити аналіз поверхні та пористості.

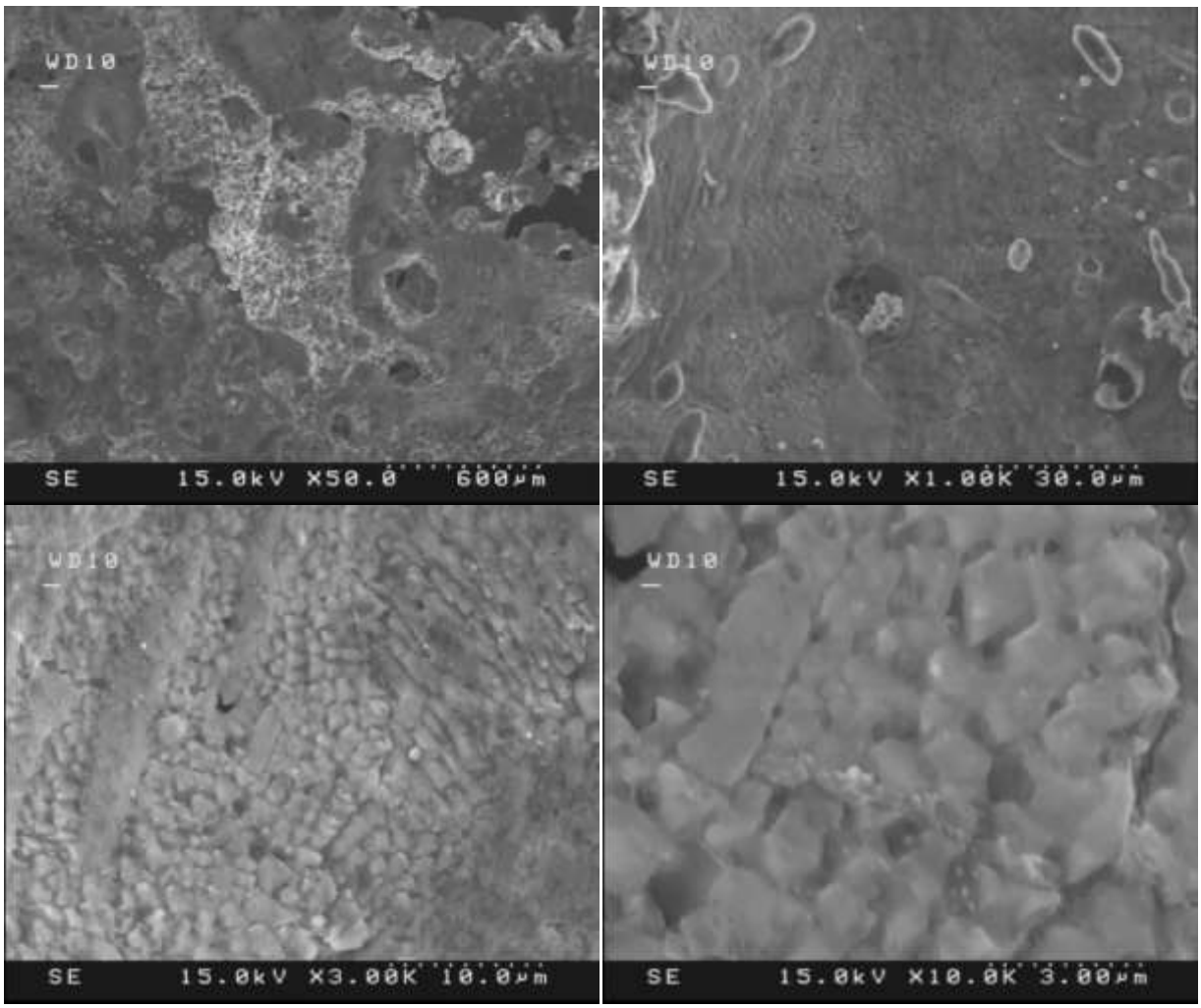


Рис. 4 FESEM зображення зразків спечених за методикою PBF

В результаті виконання проєкту було встановлено оптимальний вміст компонент в системах Al-Cu-Zn, Al-Cu-Ni та Al-Cu-Fe за яких після лазерного плавлення будуть

формуватися як інтерметалічні сполуки, так і фази з ефектом пам'яті форми, здатні зміцнювати композити з алюмінієвою матрицею. Дослідження процесу формування композитів на основі алюмінію методом PBF дали змогу запропонувати загальні рекомендації щодо режимів лазерної обробки для формування шарів субміліметрової товщини.

Посилання:

[1] K. Otsuka; C.M. Wayman, eds. (1999). *Shape Memory Materials (PDF)*. Cambridge University Press. ISBN 0-521-66384-9 97036119.pdf

[2] *Функціональні матеріали з пам'яттю форми:сучасний стані перспективи використання ISSN 1027-3239.* Visn. Nac. Acad. Nauk Ukr. *2018. (6)* doi: https://doi.org/10.15407/visn2018.06.019

[3] ISSN 2071-0194. Ukr. J. Phys. 2008. V. 53, Special Issue, KurdRed.dvi