

Генерация и релаксация реактивных напряжений в сплаве с эффектом памяти формы Cu–Al–Ni при циклическом изменении температуры в интервале 293–800 К

© В.И. Николаев, С.А. Пульнев, Г.А. Малыгин, В.В. Шпейзман, С.П. Никаноров

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,
194021 Санкт-Петербург, Россия

E-mail: malygin.ga@mail.ioffe.ru

(Поступила в Редакцию 10 января 2008 г.
В окончательной редакции 14 марта 2008 г.)

При исследовании реактивных напряжений в монокристаллах сплава Cu–Al–Ni с эффектом памяти формы в условиях однократного циклического изменения температуры в интервале 293–800 К и распада β -фазы (выше 600 К) найдено, что на стадии снижения температуры генерация и релаксация реактивных напряжений зависят от степени распада β -аустенита. При этом чем больше эта степень, тем меньше величина релаксируемых и генерируемых при снижении температуры напряжений и выше критические температуры обратных мартенситных переходов. Кроме того, вследствие нагружения сплава реактивными напряжениями в полцикле его нагрева при снижении температуры наряду с обратимой деформацией мартенситной памяти формы возникает дополнительно деформация аустенитной памяти формы.

Работа выполнена в рамках проекта РФФИ № 05-08-50315-а.

PACS: 62.20.-x, 62.20.Fe, 81.30.Kf

1. Введение

Работа сплавов с эффектом памяти формы (ЭПФ) в качестве силовых элементов приводов (актуаторов) предполагает стабильность их свойств и рабочих параметров в заданном диапазоне температур. В процессе эксплуатации приводов нельзя, однако, исключать ситуацию, в том числе и катастрофическую, при которой по каким-либо причинам происходит сильное отклонение рабочей температуры в ту или иную сторону от номинальной. Безопасная работа сплавов с ЭПФ в качестве силовых элементов требует проведения соответствующих исследований.

В [1] исследование такого типа было выполнено на сплаве Cu–13.4 wt.% Al–4.5 wt.% Ni. Изучались реактивные напряжения, возникающие в монокристаллическом образце сплава при его нагреве с постоянной скоростью в интервале температур 293–800 К в условиях стесненного по деформации ЭПФ. В ходе эксперимента было обнаружено, что начиная с температуры $A_s = 360$ К (начало перехода β' -мартенсита в β -аустенит) и до 600 К реактивные напряжения непрерывно нарастают, а затем релаксируют из-за распада β -фазы с образованием выделений интерметаллидов Ni_xAl_y и Cu_9Al_4 [2]. В результате реактивные напряжения при 800 К практически обращаются в нуль. В предыдущей нашей работе [3] исследовалась генерация реактивных напряжений в сплаве Cu–14.2 wt.% Al–4.5 wt.% Ni при температурах ниже комнатной вплоть до температуры 4.2 К. Показано, что мартенситное превращение и генерация реактивных напряжений имеют место при самых низких исследованных температурах, но признаков релаксации напряжений при этих температурах не обнаружено.

Целью настоящей работы является изучение поведения реактивных напряжений при однократном циклическом изменении температуры с постоянной скоростью в интервале 293–800 К. Ранее в [1] в процессе охлаждения монокристаллических образцов сплава Cu–13.4 wt.% Al–4.5 wt.% Ni в условиях стесненной деформации мы наблюдали (после полной релаксации реактивных напряжений при 800 К) три эффекта: 1) генерацию растягивающих напряжений (предположительно вследствие теплового укорочения образца); 2) релаксацию этих напряжений в интервале температур 520–470 К; 3) новый их подъем со скоростью, превышающей скорость генерации тепловых напряжений, заканчивающийся хрупким разрушением образца при 380 К и напряжении 70 МПа.

В настоящей работе эти эффекты подробно исследованы (раздел 2) и количественно проанализированы на основе теории размытых мартенситных переходов [1,3] (раздел 3) с целью выяснения механизма возникновения отмеченных выше особенностей поведения реактивных напряжений в монокристаллических образцах сплава Cu–13.4 wt.% Al–4.0 wt.% Ni при циклическом изменении температуры в интервале 293–800 К.

2. Методика и результаты экспериментов

Монокристаллы сплава Cu–13.4 wt.% Al–4.0 wt.% Ni были выращены способом Степанова в виде прутков диаметром 5 мм с ориентацией оси прутков вдоль кристаллографического направления [100]. Образцы с длиной рабочей части 30 мм, диаметром 3 мм и резьбой на утолщенных концах нагревались до 1223 К, выдер-

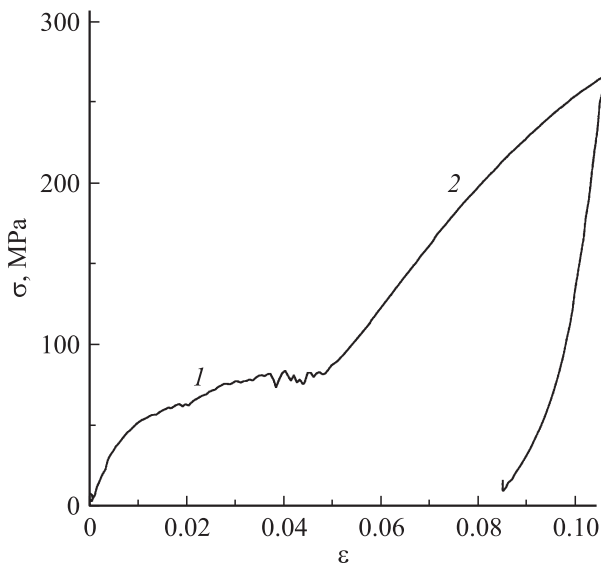


Рис. 1. Кривая псевдоупругой деформации монокристалла сплава Cu–13.4 wt.% Al–4.0 wt.% Ni при 293 К. 1 — мартенситный переход $\beta'_1 \rightarrow \gamma'_1$, 2 — $\beta \rightarrow \gamma'_1$.

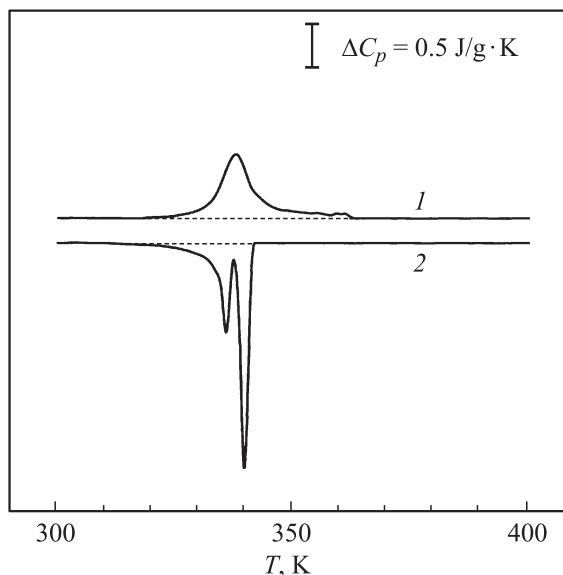


Рис. 2. Калориметрические кривые исходного состояния сплава Cu–13.4 wt.% Al–4.0 wt.% Ni. 1 — при нагреве, 2 — при охлаждении.

живались при этой температуре в течение 20 min и закачивались в воду, после чего дополнительно подвергались стабилизирующей структуре выдержке при 373 К в течение 1 h. При комнатной температуре структура сплава соответствовала мартенситному состоянию.

Приготовленные таким способом образцы с целью задания им эффекта памяти формы растягивались при 293 К в испытательной машине Instron 1342 до величины остаточной деформации $\approx 9\%$ (рис. 1). После разгрузки образец, закрепленный в неподвижных захватах машины, подвергался однократному циклу

нагрев–охлаждение в интервалах температур от комнатной до различных максимальных ее значений вплоть до 800 К. При нагреве в образце возникали растягивающие реактивные напряжения σ , величина которых записывалась как функция температуры T . В полуцикле снижения температуры реактивные напряжения снижались, но их релаксация имела неоднозначный характер и сопровождалась в некоторых температурных интервалах генерацией напряжений. Дополнительно проводилось калориметрическое исследование исходного состояния образцов (рис. 2). Для этой цели применялся сканирующий калориметр фирмы Perkin Elmer DSC 2.

Как видно из приведенных на рис. 1 результатов, двухступенчатый характер кривой псевдоупругой деформации сплава указывает на характерный для исследуемого состава сплава двухступенчатый мартенситный переход $\beta'_1 \rightarrow \gamma'_1$, $\beta \rightarrow \gamma'_1$ [4]. Наличие двух пиков на калориметрической кривой 2 при снижении температуры (рис. 2) свидетельствует о наличии в исходном состоянии образцов двух модификаций мартенсита β'_1 и γ'_1 . Судя по высоте пиков, доминирующим является более высокотемпературный β'_1 -мартенсит. Отсутствие различных пиков на кривой 1 при нагреве сплава вызвано, по-видимому, их слиянием вследствие разной величины гистерезиса у мартенситных превращений $\beta \rightarrow \gamma'_1$ и $\beta \rightarrow \beta'_1$.

На рис. 3 экспериментальные точки I показывают, как изменяются при нагреве реактивные напряжения в исследованном в [1] сплаве Cu–Al–Ni с более высоким (на 0.5 wt.%) содержанием Ni. Видно, что вплоть до 600 К напряжения возрастают, а затем вследствие распада β -аустенита релаксируют практически до нуля при 800 К. На этом рисунке точки II демонстрируют поведение реактивного напряжения в последующем после

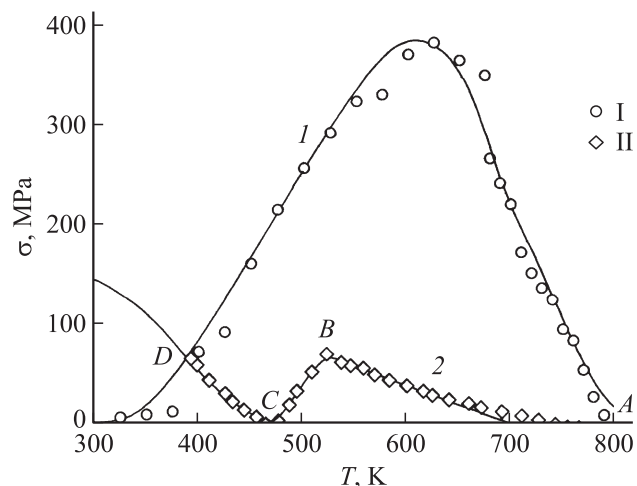


Рис. 3. Температурная зависимость реактивных напряжений в монокристалле сплава Cu–13.4 wt.% Al–4.5 wt.% Ni [1] в условиях однократного циклического изменения температуры со скоростью ± 5 K/min в интервале 293–800 К. I — нагрев, II — охлаждение. 1 — расчет согласно уравнению (1), 2 — расчет по уравнению (2).

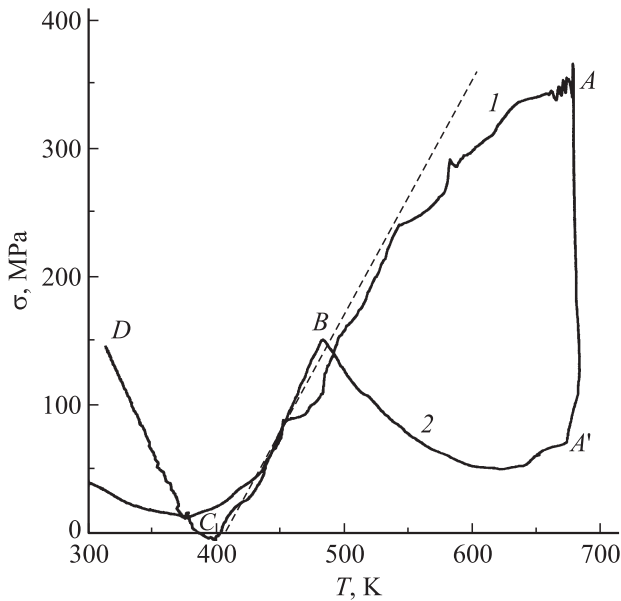


Рис. 4. Температурная зависимость реактивных напряжений в монокристалле сплава Cu–13.4 wt.% Al–4.0 wt.% Ni в условиях однократного циклического изменения температуры в интервале 293–700 К. 1 — нагрев, 2 — охлаждение.

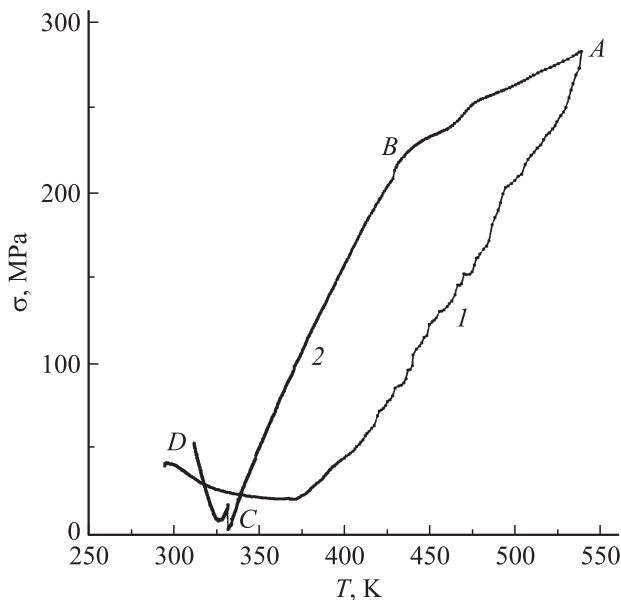


Рис. 5. Температурная зависимость реактивных напряжений в монокристалле сплава Cu–13.4 wt.% Al–4.0 wt.% Ni в условиях однократного циклического изменения температуры в интервале 293–500 К в отсутствие распада β -аустенита. 1 — нагрев, 2 — охлаждение.

нагрева полцикле снижения температуры с скоростью 5 K/min. Обращают на себя внимание два обстоятельства: генерация реактивных напряжений σ на участке AB кривой $\sigma-T$ со скоростью $d\sigma/dT = 0.32 \text{ MPa} \cdot \text{K}^{-1}$ и последующая их релаксация в интервале 520–470 К (участок BC) со скоростью $1.55 \text{ MPa} \cdot \text{K}^{-1}$, близкой к

скорости генерации реактивных напряжений при нагреве этого сплава $1.95 \text{ MPa} \cdot \text{K}^{-1}$ (восходящий участок кривой 1). Видно также, что после релаксации напряжений последующая их генерация (участок CD) происходит с большей скоростью ($\approx 0.95 \text{ MPa} \cdot \text{K}^{-1}$), чем на участке AB . При температуре, соответствующей точке D , образец хрупко разрушился вблизи захвата при растягивающем напряжении 70 МПа. Это связано, очевидно, с хрупкостью образца после распада β -фазы с выделением интерметаллидов.

На рис. 4 приведены результаты эксперимента по однократному циклическому изменению температуры в интервале 293–700 К на защемленном образце сплава Cu–13.4 wt.% Al–4.0 wt.% Ni. Снижение температуры в этом случае начинали при высоком уровне реактивных напряжений на стадии отклонения кривой 1 от линейного участка (штриховая кривая). Кратковременная остановка нагрева и переход к началу снижения температуры сопровождается сильным падением реактивных напряжений (рис. 4, скачок напряжения AA'). Последующее снижение температуры вызывает генерацию напряжений (участок $A'B$), их релаксацию в температурном интервале 480–400 К (участок кривой BC) и новый подъем в интервале 400–300 К (участок CD).

Из сравнения данных на рис. 3 и 4 видно, что характер температурных зависимостей реактивных напряжений на стадии снижения температуры в обоих случаях остается качественно одним и тем же. Количественное различие состоит в том, что на стадии снижения температуры уровень напряжений во втором опыте существенно выше, чем в первом, а температурные интервалы генерации и релаксации напряжений оказываются сдвинутыми в диапазон более низких температур. Кроме того, снижение температуры до 300 К не сопровождалось во втором опыте разрушением образца при растягивающем напряжении, превышающем вдвое напряжение, при котором разрушился образец в первом опыте. Последнее обстоятельство свидетельствует о достаточно высокой пластичности сплава при частичном распаде β -аустенита.

Характер кривых $\sigma-T$ при циклическом изменении температуры в интервале 300–500 К в отсутствие распада аустенита показан на рис. 5. Видно, что в этом случае при снижении температуры кривая релаксации напряжений (кривая 2) вследствие гистерезиса превращения сдвигается в диапазон более низких температур относительно кривой 1 генерации напряжений при возрастании температуры. Полная релаксация напряжений (точка C) наступает при 325–330 К, т.е. существенно ниже по температуре, чем в случае частичного распада аустенита (рис. 3 и 4). При дальнейшем снижении температуры, как и в предыдущих опытах, на кривой $\sigma-T$ возникает участок генерации напряжений CD . Видно также, что в отличие от кривых на рис. 3 и 4 на кривой 2 на рис. 5 отсутствует температурный интервал генерации напряжений AB . Вместо него появляется участок релаксации напряжений AB .

3. Обсуждение результатов

Из приведенных выше результатов для обсуждения представляют интерес два обстоятельства. Первое — влияние распада аустенита на температурную зависимость реактивных напряжений при снижении температуры и второе — появление на ней участков $A'B$ и CD генерации напряжений наряду с участком BC их релаксации.

В отсутствие распада аустенита на кривой $\sigma-T$ при снижении температуры нет участка генерации напряжений $A'B$, но имеется участок генерации напряжений CD (рис. 5). Его появление можно объяснить эффектом двойной обратимой памяти формы [5,6]. Этот эффект, согласно [5], возникает, когда сплав подвергается деформации дважды: один раз — при низкой температуре в мартенситном состоянии, а затем после нагрева — в аустенитном состоянии. В результате такой операции при последующем снижении температуры на кривой деформация–температура наряду с эффектом обратной мартенситной памяти формы возникает при низкой температуре дополнительный эффект обратимой аустенитной памяти формы. В наших опытах сплав после задания ему предварительной деформации в мартенситном состоянии подвергался в процессе нагрева нагружению реактивными напряжениями в аустенитном состоянии. В результате этого он приобретал дополнительную аустенитную память формы, которая проявляла себя в виде участков генерации напряжений CD на кривых $\sigma-T$ в процессе охлаждения сплава. Что касается участков генерации напряжений AB и $A'B$ на рис. 3 и 4, то можно предполагать, что генерация напряжений вызвана в этом случае тепловым укорочением образца при снижении температуры (см. далее).

Другое обстоятельство, которое требует обсуждения, — это сильное влияние распада аустенита на величину реактивных напряжений в полуцикле охлаждения образца, а также влияние распада на характерные интервалы температур релаксации и генерации напряжений. Как уже отмечалось в разделе 2, чем выше температура максимального нагрева, тем при более высокой температуре располагаются указанные интервалы в полуцикле снижения температуры. Очевидно, что сам распад и его продукты могут влиять на критические (характеристические) температуры обратного мартенситного превращения. Образующиеся при распаде интерметаллиды Ni_xAl_y и Cu_9Al_4 содержат атомы алюминия, что обедняет ими β -фазу и, согласно [5], приводит к росту критической температуры начала обратного мартенситного превращения. Это обстоятельство качественно согласуется с приведенными на рис.3 и 4 данными. Есть основания предполагать, что продукты распада при достаточной их концентрации и дисперсности могут служить также препятствиями для движения межфазных границ, что, наоборот, будет способствовать смещению критической температуры обратного мартенситного перехода в диапазон более низких температур.

До сих пор обсуждение результатов имело качественный характер. Далее они будут проанализированы с

количественной стороны на основе теории размытых мартенситных переходов [1]. В условиях стесненного по деформации ЭПФ уравнение баланса упругих σ/K , тепловых и мартенситных деформаций имеет вид [1]

$$\frac{\sigma}{K} = -\alpha \frac{E_{[100]}}{K} (T - T_0) + \frac{\varepsilon_m C_\beta(T)}{1 + \exp\left[-B \left(\frac{T - T_{c0} \pm \Delta T_f}{T_{c0}} - \frac{m\xi}{q} \sigma\right)\right]}. \quad (1)$$

Здесь $E_{[100]} = 20$ GPa — модуль Юнга монокристалла сплава в направлении оси $[100]$, $K \approx E_{[100]}$ — эффективный модуль системы образец–машина, α — коэффициент теплового расширения, $T_0 = 293$ K — начальная температура нагрева, ε_m — предельная деформация образца при мартенситно-аустенитном переходе, T_{c0} — характеристическая температура превращения, $2\Delta T_f$ — температурный гистерезис перехода, ξ — деформация решетки при ее структурной перестройке, m — ориентационный фактор габитусной плоскости кристалла, q — теплота превращения, $B = \omega q / k T_{c0}$, ω — критический объем зародыша новой фазы, k — постоянная Больцмана, $C_\beta(T)$ — концентрация β -фазы в кристалле. На рис. 3 кривая 1 демонстрирует результаты расчета [1] реактивных напряжений в образце сплава Cu–Al–Ni при его нагреве согласно уравнению (1) с учетом снижения концентрации β -фазы вследствие ее распада при температурах выше 600 K. Уравнение (1) ввиду его трансцендентного характера решалось численно для каждого значения температуры.

При снижении температуры в правой стороне уравнения (1) появляется дополнительная деформация [5,6], учитывающая приобретение сплавом в процессе нагрева и действия реактивных напряжений аустенитной памяти формы. В результате вместо (1) имеем уравнение (2)

$$\frac{\sigma}{K} = -\alpha \frac{E_{[100]}}{K} (T - T_0) + \frac{\varepsilon_m C_\beta(T)}{1 + \exp\left[-B_m \left(\frac{T - T_{c0} \pm \Delta T_f}{T_{c0}} - \frac{m\xi}{q} \sigma\right)\right]} + \frac{\varepsilon_a C_\beta(T)}{1 + \exp\left[-B_a \left(\frac{T - T_{c0} \pm \Delta T_f}{T_{c0}} - \frac{m\xi}{q} \sigma\right)\right]}. \quad (2)$$

Чтобы различать в (2) деформации мартенситной и аустенитной памяти формы, параметры ε и B снабжены индексами m и a . В качестве примера на рис. 6, a приведены результаты расчета реактивных напряжений согласно уравнению (2) в отсутствие распада β -аустенита ($C_\beta = 1$, $\alpha = 5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [7], $\xi = 0.1$, $q = 65 \text{ MJ} \cdot \text{m}^{-3}$, $m = 0.5$). Кривые 1 и 2 показывают генерацию и релаксацию напряжений при наличии у образца сплава только мартенситной памяти формы. Кривая 3 на рисунке иллюстрирует появление при снижении температуры стадии генерации напряжений CD вследствие аустенитной памяти формы. На рис. 6, b кривые 1–3 демонстрируют соответствующие деформации памяти формы при нуле-

вом уровне реактивных напряжений согласно (2). В таблице приведены значения параметров уравнения (2), использованные при расчете. Экспериментальные точки показывают степень соответствия результатов расчета экспериментальным данным, приведенным на рис. 5. При записи уравнений (1) и (2) предполагалось, что в сплаве доминирует одна модификация мартенсита, хотя, как видно из приведенных на рис. 2 данных, сплав содержит две его модификации.

В разделе 1 было отмечено, что в случае частичного распада β -фазы уровень реактивных напряжений в полцикле снижения температуры сильно падает, а критические температуры обратных мартенситных переходов сдвигаются в диапазон более высоких температур и тем больше, чем меньше концентрация C_β β -фазы. На рис. 3 кривая 2 демонстрирует результат расчета

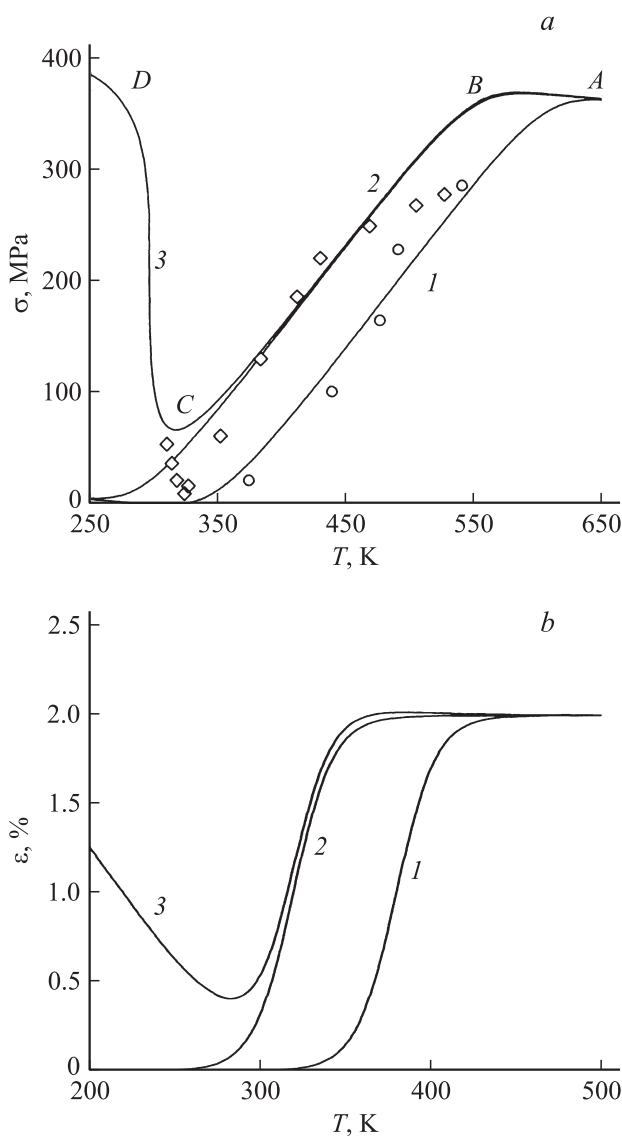


Рис. 6. Температурные зависимости реактивных напряжений (а) и деформации памяти формы (б) согласно уравнению (2) в отсутствие (1, 2) и при наличии (3) аустенитной памяти формы. Экспериментальные точки — данные рис. 5.

Значения параметров в уравнениях (1) и (2) при расчете кривых на рис. 1 и 6

| Параметр | Рис. 1, кривая 2 | | Рис. 6, кривые 1–3 | |
|----------------------|------------------|----------|--------------------|----------|
| | МПФ | АПФ | МПФ | АПФ |
| $B_{m,a}$ | 35 | 15 | 30 | 6.5 |
| T_{c0}, K | 500 | 500 | 350 | 250 |
| $\Delta T_f, K$ | ± 10 | ± 75 | ± 30 | ± 30 |
| $\epsilon_{m,a}, \%$ | 2.2 | 2.2 | 2.0 | 2.0 |

Примечание. МПФ — мартенситная память формы, АПФ — аустенитная память формы.

согласно уравнению (2) уровня реактивных напряжений с учетом отмеченных обстоятельств, а именно при концентрации β -фазы $C_\beta = 0.3$ и значениях критических температур $T_{c0} = 500 K$ (см. таблицу), существенно превышающих их значения (350 и 250 K) в отсутствие распада этой фазы. Что касается влияния продуктов распада на температурный гистерезис превращения ΔT_f , то это влияние, как видно из таблицы, имеет неоднозначный характер. Необходимо отметить также, что для согласования теоретических и экспериментальных данных на стадии АВ кривой 2 на рис. 3 потребовалось увеличить коэффициент теплового расширения сплава втрое (до $\alpha = 15 \cdot 10^{-6} K^{-1}$) по сравнению с его значением для исходного сплава. Такое увеличение коэффициента может быть связано с образованием в сплаве интерметаллидов.

Таким образом, исследование реактивных напряжений в сплавах Cu–Al–Ni в широких температурно-силовых условиях однократного циклического изменения температуры, включающего частичный распад β -фазы, выявило сложный характер механического поведения сплава, в особенности на стадии снижения температуры. В результате исследования удалось установить основные закономерности этого поведения и промоделировать его с помощью количественных соотношений, вытекающих из теории размытых мартенситных переходов.

Авторы признательны В.М. Егорову за калориметрическое исследование монокристаллов сплава Cu–Al–Ni.

Список литературы

- [1] С.А. Пульнев, В.И. Николаев, Г.А. Малыгин, В.В. Шпейзман, С.П. Никаноров. ЖТФ **76**, 8, 42 (2006).
- [2] V. Recarte, J. Perez-Landazabal, A. Ibarra, M.L. N6, J. San Juan. Mater. Sci. Eng. A **378**, 238 (2004).
- [3] В.И. Николаев, С.А. Пульнев, Г.А. Малыгин, В.В. Шпейзман, С.П. Никаноров. ФТТ **49**, 1791 (2007).
- [4] Сплавы с памятью формы / Под ред. А.М. Глезера. Металлургия, М. (1990). 221 с.
- [5] В.А. Лихачев, С.Л. Кузмин, З.П. Каменцева. Эффект памяти формы. Изд-во ЛГУ, Л. (1987). 216 с.
- [6] Г.А. Малыгин. ФТТ **35**, 127 (1993).
- [7] Материалы с эффектом памяти формы. Справочник / Под ред. В.А. Лихачева. Наука, СПб. (1997). 424 с.