

Мартенситное превращение в монокристалле сплава медь-алюминий-никель после кратковременного нейтронного облучения

© С.П. Беляев, А.Е. Волков, Р.Ф. Коноплева*, И.В. Назаркин*, С.А. Пульнев**, В.Л. Соловей*, В.А. Чеканов*

Научно-исследовательский институт математики и механики им. акад. В.И. Смирнова
Санкт-Петербургского государственного университета,
198504 Санкт-Петербург, Россия

* Петербургский институт ядерной физики Российской академии наук,
198300 Гатчина, Ленинградская обл., Россия

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

E-mail: spb@smel.math.spbu.ru

(Поступила в Редакцию 16 мая 2002 г.)

Изучалось влияние нейтронного облучения на температурную кинетику термоупругого мартенситного превращения в монокристалле сплава Cu–13.4%Al–5%Ni. Использовался метод измерения электросопротивления непосредственно в процессе облучения образца в канале атомного реактора. Установлено, что после облучения кристалла в мартенситном или двухфазном состоянии превращение в ходе нагревания происходит при температурах, на 25–30 К превышающих температуры перехода в необлученном состоянии. Такое смещение температур наблюдается однократно, и при последующих термоциклах кинетика мартенситного превращения восстанавливается. Величина сдвига температур превращения после облучения возрастает с увеличением флюенса. Экспериментальные результаты объясняются нарушением когерентности межфазных границ в облученных кристаллах.

Работа выполнена при содействии Миннауки по программе „Нейтронные исследования конденсированного состояния“ и Программы поддержки ведущих научных школ Российского фонда фундаментальных исследований (гранты № 00-15-96023 и 00-15-96027).

Изменения кристаллической структуры сплавов, возникающие при радиационном воздействии, оказывают существенное влияние на мартенситные превращения. Наиболее исследован в этом отношении эквивалентный сплав TiNi, демонстрирующий большой по величине эффект памяти формы и поэтому считающийся перспективным для практического использования [1–3]. В сплаве TiNi с ростом флюенса быстрых нейтронов температуры мартенситных переходов смещаются в область низких температур [4–7]. По нашим данным, такое уменьшение критических температур при низкотемпературном облучении происходит по экспоненциальному закону, в то время как электросопротивление нарастает линейно с флюенсом [8,9]. Как показывают эксперименты, характеристические температуры превращений в TiNi понижаются с различной скоростью так, что температурный гистерезис фазовых переходов при реакторном облучении расширяется. Примечательно, что, несмотря на резкие изменения температурной кинетики превращения, сплав в полной мере сохраняет способность к обратимому изменению формы после низкотемпературного облучения флюенсом $7 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-2}$ [8].

Решающую роль в наблюдаемых явлениях многие исследователи приписывают радиационному разупорядочению твердого раствора [10,11]. В то же время нельзя исключить возможность влияния на превращение со стороны упругих напряжений, возникающих в области каскадов атомных столкновений, или радиацион-

но стимулированного старения сплава, сопровождающегося возникновением неоднородностей химического состава [12]. Все перечисленные структурные изменения выявлены в сплаве TiNi. Другие же материалы с мартенситными переходами изучены крайне мало. Можно указать лишь на весьма ограниченные данные, полученные на сплавах Fe–Mn–Si, Mn–Cu [13], V₃Si [14], Fe–Ni [15], TiPd(Cr) [16] и чистом кобальте, претерпевающим ГЦК–ГПУ переход [17]. Это обстоятельство не позволяет определить общие закономерности поведения сплавов с различным типом мартенситных превращений в условиях действия радиации и в результате установить физическую природу влияния реакторного облучения на фазовые переходы мартенситного типа в кристаллах.

Необходимость детального изучения широкого спектра материалов диктуется также и тем обстоятельством, что среди металлов с мартенситными переходами существуют вполне конкурентоспособные со сплавами TiNi в отношении проявления механических эффектов обратимости больших деформаций. Таковыми, в первую очередь, являются сплавы на основе меди (Cu–Al–Ni, Cu–Al–Mn, Cu–Zn–Al), особенно монокристаллы, свободные от основного недостатка медных сплавов с памятью формы — зернограничной хрупкости [18]. Уникальное сочетание свойств монокристаллов сплавов системы Cu–Al–Ni делает возможным их применение в различных технических приложениях, в частности в атомно-энергетических установках [19,20].

В настоящей работе представлены результаты исследования действия нейтронного облучения на мартенситное превращение в сплаве Cu–Al–Ni, отличающемся от никелида титана как кристаллической структурой фаз, участвующих в превращении, так и температурной кинетикой фазового перехода.

1. Методика экспериментов

В качестве объекта исследования использован монокристалл сплава Cu–13.4%Al–5%Ni (массовые доли) цилиндрической формы диаметром 1 и длиной 30 мм. Образец облучали в низкотемпературной гелиевой петле реактора ВВР-М ПИЯФ РАН. Испытательное оборудование позволяло варьировать температуру образца в процессе облучения в интервале 100–400 К по произвольной программе. В экспериментах режим облучения устанавливали таким, что изотермическое облучение чередовалось с термоциклами через интервал температур мартенситного перехода. Последовательность изменения температуры была следующей: облучение при постоянной температуре → термоциклы (один или несколько) → облучение при другой или той же температуре → термоциклы и так далее. Точность поддержания постоянной температуры составляла ± 3 К, а время изотермического облучения — 10–40 часов. Изменение температуры при термоциклировании производили со скоростью 1–3 К/мин. Температуру в газонаполненном канале контролировали медь-константановой термопарой, расположенной в непосредственной близости от образца.

В ходе эксперимента непрерывно измеряли удельное электросопротивление исследуемого сплава четырехзондовым методом. Температурные зависимости удельного электросопротивления, получаемые при термоциклировании, позволяли судить о температурной кинетике мартенситного превращения после изотермического нейтронного облучения. Температуры облучения выбирали такими, чтобы они соответствовали различным структурным состояниям материала (аустенитному, мартенситному или двухфазному).

Плотность потока быстрых нейтронов с энергией ≥ 1 MeV в гелиевой петле на высоте облучаемого образца составляла $6 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-2} \text{ с}^{-1}$. За время каждого изотермического облучения флюенс быстрых нейтронов не превышал $9 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$, а полная интегральная доза за две недели эксперимента составила $5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-2}$ ($3 \cdot 10^{-3} \text{ дпа}$).

2. Результаты экспериментов и их обсуждение

В исследуемом сплаве вблизи комнатной температуры реализуется мартенситное превращение из высокотемпературной β_1 -фазы со структурой DO_3 в мартенситную фазу γ'_1 (2H). На рис. 1 показана температурная

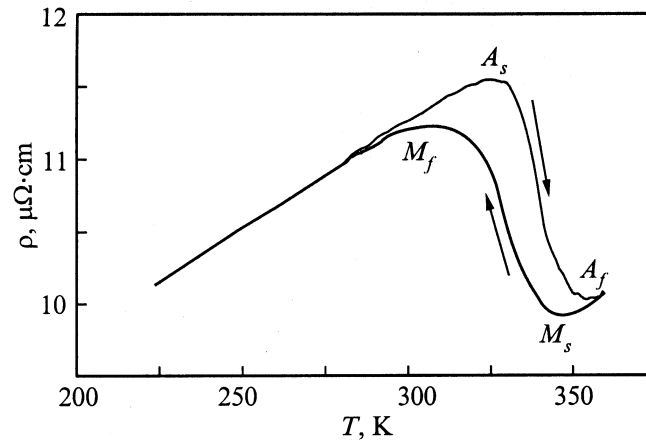


Рис. 1. Зависимость удельного электросопротивления от температуры в области мартенситного превращения в необлученном сплаве Cu–13.4%Al–5%Ni.

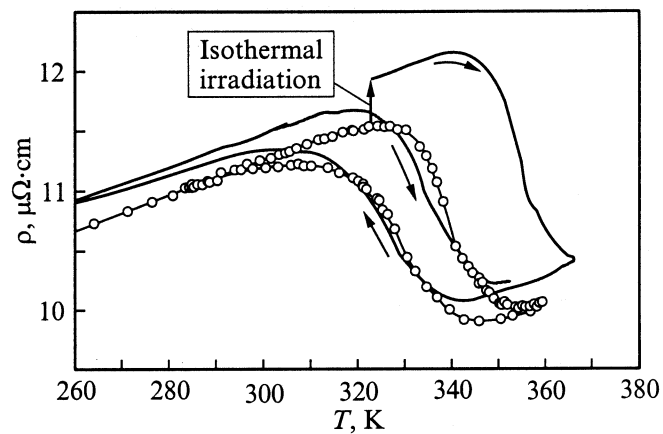


Рис. 2. Температурные зависимости удельного электросопротивления, полученные в процессе изотермического облучения сплава Cu–Al–Ni при 322 К в мартенситном состоянии (вертикальная стрелка), последующем нагревании и термоциклировании. Зависимость „сопротивление–температура“ для необлученного материала показана линией с точками.

зависимость удельного электросопротивления ρ сплава в необлученном состоянии. Вне интервала температур превращения имеет место линейная зависимость. Резкие подъем и спад сопротивления соответствуют прямому и обратному мартенситным переходам, происходящим с температурным гистерезисом 12–13 К. Характеристические температуры превращения были следующими: $M_s = 346$, $M_f = 297$, $A_s = 325$ и $A_f = 354$ К. С целью исключения влияния повторяющихся термоциклов на характеристики превращения образец перед опытами подвергали многократным охлаждением и нагреваниям. Поэтому зависимость, показанная на рис. 1, является установившейся, хорошо воспроизводимой при переменах температуры.

Типичные результаты измерений, выполненных при облучении образца в мартенситном состоянии, пред-

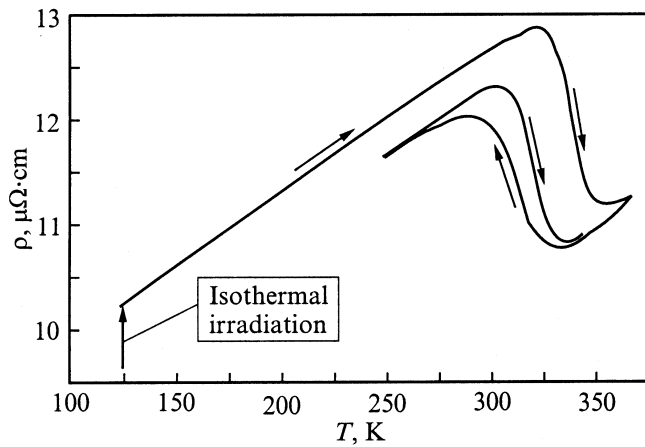


Рис. 3. Температурные зависимости удельного электросопротивления, полученные в процессе изотермического облучения сплава Cu–Al–Ni при 123 К (вертикальная стрелка), последующем нагревании и термоциклировании.

ставлены на рис. 2 и 3 для температур облучения T_{ir} , равных 322 и 123 К. Положение первой из них относительно температур мартенситного превращения таково, что при 322 К сплав имеет мартенситную структуру лишь в том случае, когда температура облучения достигается нагревом от более низких температур. На рис. 2 для сравнения показана зависимость $\rho = f(T)$ необлученного сплава, полученная в термическом цикле, непосредственно предшествующем облучению. Вертикальные стрелки на рис. 2, 3 и на всех последующих рисунках показывают прирост удельного электросопротивления в процессе изотермического облучения. После облучения производили нагревание через интервал обратного превращения и дополнительный термоцикл для определения кинетики фазового перехода в облученном материале.

Как видно из рис. 2, облучение при 322 К приводит к тому, что мартенситный переход при нагревании сразу после облучения происходит при температурах на 20–25 К больших, чем в необлученном материале. Возрастание температуры обратного мартенситного превращения в сплавах Cu–Al–Mn и Cu–Al–Ni более чем на 100 К после облучения при 330 К флюенсом быстрых нейтронов около $1.5 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-2}$ отмечали ранее в работе [20]. Однако из наших экспериментов следует, что такое повышение температур превращения наблюдается однократно. Уже в следующем термоцикле температурная кинетика превращения становится „нормальной“ и лишь немного отличается от той, которая имела место до облучения. Отличие заключается главным образом в небольшом смещении гистерезисной петли в направлении низких температур без заметного изменения ширины температурного гистерезиса (рис. 2). Аналогичное одократное повышение температур превращения мартенсит \rightarrow аустенит в ходе первого нагревания наблюдали и после облучения при $T_{ir} = 123 \text{ К}$ (рис. 3).

Поскольку обсуждаемое однократное увеличение температур обратного превращения стимулируется радиационным воздействием, естественно предположить, что величина смещения температур зависит от интегральной дозы нейтронов, поглощенной образцом за время изотермического облучения. Для выявления такой зависимости сплав облучали при температуре 123 К до достижения различных значений флюенса. После изотермического облучения измеряли температуру начала мартенситного перехода при нагревании, осуществляемом сразу после радиационного воздействия (A_s^{ir}). Результаты, представленные на рис. 4, свидетельствуют об увеличении смещения температур мартенситного перехода с ростом флюенса нейтронов.

Особенности температурной кинетики мартенситного перехода в исследуемом сплаве определяют возможность при одной и той же абсолютной температуре

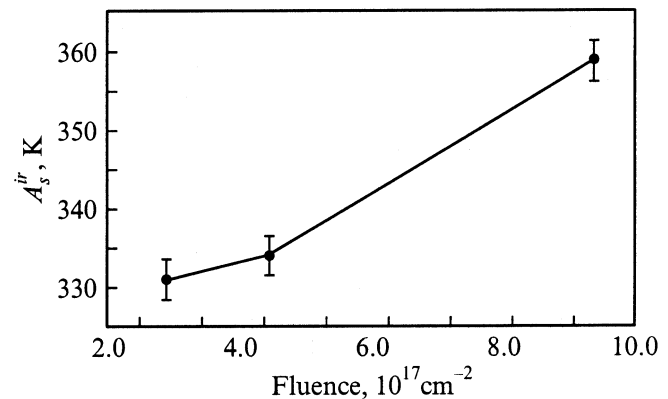


Рис. 4. Температура начала обратного мартенситного превращения при первом нагревании после облучения как функция флюенса нейтронов за время облучения при 123 К.

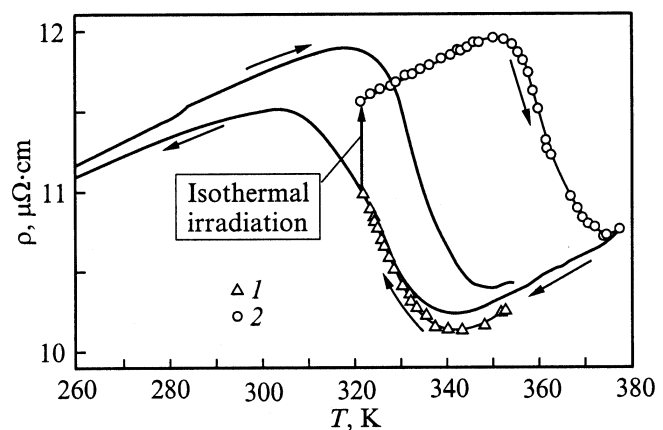


Рис. 5. Температурные зависимости удельного электросопротивления, полученные при охлаждении до температуры облучения (1), изотермическом облучении в двухфазном состоянии при 322 К (вертикальная стрелка), нагревании после облучения (2) и последующего термоциклирования (сплошная линия).

реализовать различные структурные состояния кристалла. Простой анализ рис. 1 показывает, что температура 322 К при приближении к ней со стороны низких температур соответствует, как уже указывалось, мартенситному состоянию кристалла, а со стороны высоких температур — двухфазному состоянию, когда структура является смесью мартенсита и аустенита в интервале температур прямого превращения (между M_s и M_f). Указанная температура и была выбрана для облучения сплава в двухфазной области. Из рис. 5 можно видеть, что и в этом случае радиационное воздействие приводит к тем же последствиям, что и облучение в однофазном мартенситном состоянии, т.е. к однократному повышению температур обратного превращения при первом нагревании.

После облучения сплава нейтронами в аустенитном состоянии при $T_{ir} = 340$ К низких аномальных изменений температурной кинетики превращения не было обнаружено. В результате изотермического радиационного воздействия гистерезисная зависимость $\rho = f(T)$ лишь несколько смещалась как целое к низким температурам. Неожиданным оказалось то, что удельное электросопротивление материала в процессе облучения при 340 К увеличивалось с очень малой скоростью в сравнении с облучением при других температурах. На рис. 6 представлены зависимости относительного изменения удельного электросопротивления $\Delta\rho/\rho_0$ от приращения флюенса нейтронов, полученные при различных температурах. Зависимости являются линейными, а их наклон $d\rho/(\rho_0 d\Phi)$, характеризующий скорость нарастания удельного электросопротивления, составляет

$2.1 \cdot 10^{-19} \text{ см}^2$ для $T_{ir} = 120$ К (мартенситное состояние, кривая 1 на рис. 6),

$1.4 \cdot 10^{-19} \text{ см}^2$ для $T_{ir} = 302$ К (мартенситное состояние, кривая 2),

$1.2 \cdot 10^{-19} \text{ см}^2$ для $T_{ir} = 322$ К (двухфазное состояние, кривая 3),

$2.3 \cdot 10^{-20} \text{ см}^2$ для $T_{ir} = 340$ К (аустенитное состояние, кривая 4).

Если различие первых трех величин можно объяснить изменением температур облучения (известно, что скорость накопления радиационных повреждений кристаллической решетки тем больше, чем ниже температура облучения), то относительно четвертого показателя столь простое соображение неприменимо. Действительно, тот факт, что повышение температуры на 18 К (от 322 до 340 К) приводит к более чем пятикратному уменьшению скорости возрастания удельного электросопротивления, заставляет связать очень резкое изменение показателя $d\rho/(\rho_0 d\Phi)$ именно с изменением структурного состояния кристалла. Становится понятным, что наблюдаемый ускоренный рост удельного электросопротивления в ходе облучения образца в мартенситном и двухфазном состояниях не обусловлен только введением таких радиационных дефектов, как вакансии, междоузлия и их скопления, что имеет место и при облучении

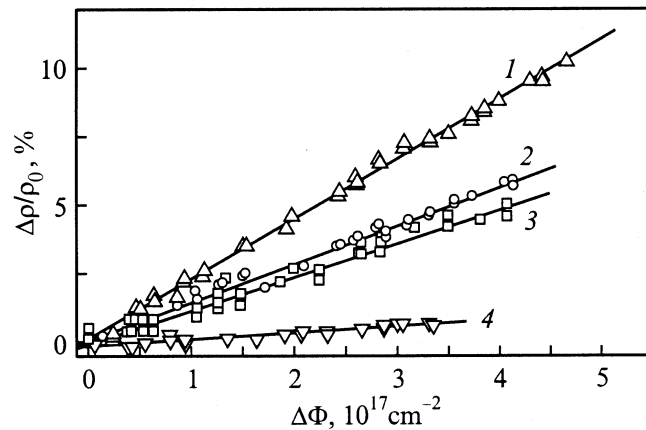


Рис. 6. Изменение удельного электросопротивления сплава Cu-Al-Ni с увеличением флюенса быстрых нейтронов в процессе изотермического облучения при 120 (1), 302 (2), 322 (3) и 340 К (4).

в аустенитном состоянии. Следовательно, объяснение обнаруженным явлениям и закономерностям следует искать в особенностях строения материала в различных структурных состояниях.

Двухфазное состояние сплава на этапе охлаждения представляет собой аустенитную матрицу, частично заполненную кристаллами мартенсита. Превращение происходит с небольшим объемным эффектом ($\sim 0.3\%$) и значительным изменением формы превращенной области, что приводит к образованию упругих напряжений в области межфазных границ. Сами границы являются когерентными, легко скользящими, и превращение при охлаждении развивается как за счет подрастания уже возникших кристаллов мартенсита, так и за счет образования и роста новых кристаллов. В результате в мартенситном состоянии кристалл является совокупностью структурных доменов мартенсита, имеющих различную кристаллографическую ориентацию. Таким образом, основным отличием мартенситного и двухфазного состояний от аустенитного является наличие большого количества границ раздела (межфазных и междоменных). Превращение при нагревании осуществляется путем движения границ в обратном направлении с полным восстановлением исходной структуры аустенита. Обратное движение границ стимулируется как химической движущей силой, представляющей собой разность свободных энергий аустенита и мартенсита ($G_{ch} = G_A - G_M$), так и механической силой G_m , обусловленной упругими напряжениями.

Представляется вполне обоснованным полагать, что облучение нейтронами вызывает нарушение когерентности границ раздела, существующих в мартенситном и двухфазном состояниях. Такое предположение полностью согласуется с экспериментальными результатами по следующим соображениям. Потеря когерентности приводит к уменьшению подвижности границ, и, следо-

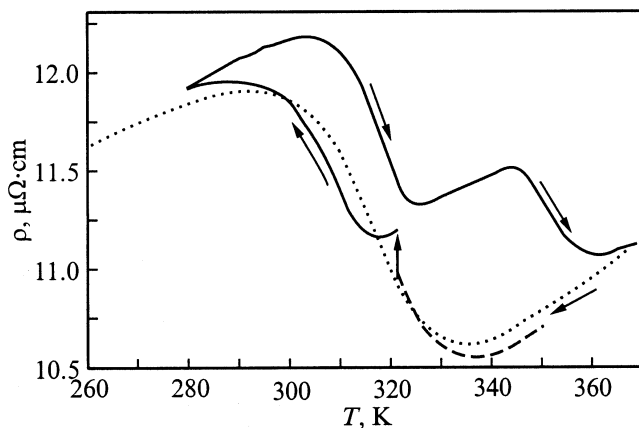


Рис. 7. Температурные зависимости удельного электросопротивления, полученные в процессе охлаждения до температуры облучения (штриховая линия), изотермического облучения в двухфазном состоянии при 322 К (вертикальная стрелка), последующем охлаждении и нагревании в интервале температур мартенситного перехода (штрихпунктирная линия) и повторного охлаждения (пунктирная линия).

вательно, для их движения при обратном превращении будет требоваться дополнительный термодинамический стимул ΔG^{ir} , т.е. значительный перегрев, что и наблюдалось в экспериментах. После перехода кристалла в аустенитное состояние границы исчезают, тем самым в структуре металла практически полностью „стирается память“ об облучении и температурная кинетика превращения восстанавливается. Заметим, что некогерентные или полуккогерентные планарные дефекты решетки эффективно рассеивают носители электрического заряда, вследствие чего электросопротивление материала, содержащего границы, при облучении нарастает значительно быстрее, чем в аустенитном состоянии.

Нарушение когерентности межфазных границ при облучении может происходить вследствие направленной миграции точечных дефектов радиационного происхождения в поле упругих напряжений, возникающих при превращении. Кроме того, потоки точечных дефектов инициируют движение решеточных дислокаций. Выход последних на внутренние границы раздела или пересечение границ дислокациями также приводит к нарушению строения границ. Некоторые из этих механизмов обсуждались в работах [21,22]. Подчеркнем, что движение дефектов кристаллической решетки сопровождается пластической деформацией, уменьшающей G_m , что в свою очередь также способствует увеличению температур обратного мартенситного превращения после облучения.

Представляет интерес ситуация, когда кристалл, облученный в двухфазном состоянии, не нагревается, а охлаждается до полного завершения прямого перехода аустенит \rightarrow мартенсит. Тогда, во-первых, должно наблюдаться изменение кинетики прямого превращения вследствие

потери когерентности на границах кристаллов мартенсита и, во-вторых, следует ожидать необычной кинетики обратного превращения, поскольку после охлаждения часть мартенситных кристаллов имеет обычное строение, а у другой части кристаллов границы „испорчены“ облучением. Соответствующий эксперимент был выполнен и его результаты представлены на рис. 7. Охлаждение после радиационного воздействия в двухфазном состоянии сопровождается небольшой температурной задержкой прямого превращения. По-видимому, облученные кристаллы мартенсита теряют способность к росту при охлаждении по указанным выше причинам, и превращение развивается только путем зарождения новых кристаллов, что требует дополнительного переохлаждения. По известному свойству термоупругих мартенситных переходов исчезновение кристаллов мартенсита при нагревании происходит в последовательности, обратной той, в которой они возникали, т.е. кристаллы, возникшие последними при охлаждении, исчезают первыми в ходе нагрева. В рассматриваемом эксперименте первыми при нагревании исчезают кристаллы, не подвергавшиеся облучению, и только потом — кристаллы с „испорченными“ некогерентными границами. Именно поэтому, как видно из рис. 7, первая половина обратного превращения реализуется с узким температурным гистерезисом, а вторая — с широким. В целом экспериментальные результаты, показанные на рис. 7, можно считать косвенным подтверждением изложенных в настоящей статье представлений о структурных механизмах влияния кратковременного нейтронного облучения на мартенситное превращение в сплаве Cu–Al–Ni.

Отметим, что реакция монокристалла сплава Cu–Al–Ni на нейтронное облучение оказалась отличной от той, которая наблюдалась нами на поликристаллических образцах сплава TiNi [8,9], хотя мартенситные превращения в этих материалах подчиняются общим термодинамическим и кинетическим закономерностям. Выяснение причин такого различия является предметом дальнейших исследований.

В заключение обратим внимание на возможную практическую реализацию результатов, полученных в настоящей работе. Обнаруженное резкое изменение кинетики обратного мартенситного превращения после облучения, очевидно, может служить основой для разработки индикаторов нейтронной радиации. Простейший индикатор, представляющий собой, например, стержень из сплава Cu–Al–Ni, чувствителен к малым дозам облучения и несет информацию как о самом факте нейтронного облучения, произошедшего за время экспозиции, так и о флюенсе нейтронов.

Авторы выражают благодарность сотруднику ПИЯФ РАН Г.В. Колобанову за участие в подготовке и выполнении экспериментов, а также группе обслуживания криогенной установки реактора ВВФ-М за техническое обеспечение работы.

Список литературы

- [1] Ф.М. Митенков, О.Б. Самойлов, И.М. Шукин. Тяжелое машиностроение 7, 16 (1991).
- [2] M. Nishikawa, S. Toda, E. Tachibana, T. Hoshija, M. Kawai, S. Goto, K. Watanabe. Fusion Eng. Desing **10**, 509 (1989).
- [3] M. Nishikawa, E. Tachibana, K. Watanabe, T. Narikawa, S. Toda. Fusion Eng. Desing **5**, 401 (1988).
- [4] A. Kimura, S. Myazaki, H. Horikawa, K. Yamauchi. Proc. Int. Conf. on Martensitic Transformation (ICOMAT'92). Montrey, CA (1992). P. 935.
- [5] T. Hoshiya, S. Shimakawa, Y. Ichihashi, M. Nishikawa, K. Watanabe. J. Nucl. Mater. **179–181**, 1119 (1991).
- [6] С.Ф. Дубинин, С.Т. Теплоухов, В.Д. Пархоменко. ФММ **78**, 2, 84 (1994).
- [7] T. Hoshiya, F. Takada, Y. Ichihashi. Mater. Sci. Eng. **A130**, 2, 185 (1990).
- [8] С.П. Беляев, А.Е. Волков, Р.Ф. Коноплева, И.В. Назаркин, А.И. Разов, В.Л. Соловей, В.А. Чеканов. ФТТ **40**, 9, 1705 (1998).
- [9] С.П. Беляев, А.Е. Волков, Р.Ф. Коноплева, И.В. Назаркин, А.И. Разов, В.Л. Соловей, В.А. Чеканов. ФТТ **43**, 11, 2070 (2001).
- [10] С.Ф. Дубинин, С.Т. Теплоухов, В.Д. Пархоменко. ФММ **82**, 3, 136 (1996).
- [11] С.Ф. Дубинин, В.Д. Пархоменко, С.Т. Теплоухов. ФММ **85**, 3, 119 (1998).
- [12] С.Ф. Дубинин, С.Т. Теплоухов, В.Д. Пархоменко. ФММ **87**, 1, 75 (1999).
- [13] Л.П. Синельников, Е.Н. Логунцев, А.В. Козлов, И.Н. Ковалев, В.Я. Абрамов, Д.Ф. Литвин, Р.Р. Ионайтис. Радиационное материаловедение 7, 19 (1990).
- [14] И.Г. Михайлов, В.М. Пан, А.В. Скрипов, А.П. Степанов, А.Д. Шевченко. Радиационные дефекты в металлах. Наука, Алма-Ата (1981). С. 224.
- [15] В.А. Бычков, П.Л. Грузин, Ю.В. Петрикин. Радиационные дефекты в металлах. Наука, Алма-Ата (1981). С. 214.
- [16] T. Hoshiya, I. Goto, M. Omi, H. Ando, K. Enami, K. Yamauchi. Trans. Mat. Res. Soc. Jpn. **18B** (Advanced Materials'93), 1025 (1993).
- [17] Ш.Ш. Ибрагимов, С.П. Пивоваров, О.В. Стахов, Д.А. Аксенов. Радиационные дефекты в металлах. Наука, Алма-Ата (1981). С. 253.
- [18] S. Myazaki, K. Otsuka, H. Sakamoto, K. Shimizu. Trans. Jap. Inst. Metals **4**, 224 (1981).
- [19] I.E. Viahhi, A.I. Priadko, S.A. Pulnev, V.I. Yudin. Proc. 2nd Int. Conf. Shape Memory and Superelastic Technologies. Pacific Grove, USA (1997). P. 263.
- [20] В.Я. Абрамов, В.П. Ушаков, Р.Р. Ионайтис, В.В. Котов, В.А. Лободюк, Г.З. Затульский, Г.Г. Зак. Материалы с эффектом памяти форм. Ч. III. СПб. (1995). С. 26.
- [21] G.C. Weatherly. Phil. Mag. **17**, 148, 761 (1968).
- [22] L.M. Brown, G.R. Woolhouse, U. Valdre. Phil. Mag. **17**, 148, 781 (1968).