

05;12

## Генерация и релаксация реактивных напряжений в сплаве Cu–Al–Ni с эффектом памяти формы

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

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,  
194021 Санкт-Петербург, Россия  
e-mail: malygin.ga@mail.ioffe.ru

(Поступило в Редакцию 12 января 2006 г.)

Определена экспериментально величина реактивных напряжений в монокристаллах сплава Cu–Al–Ni с эффектом памяти формы при нагреве заземленных образцов с постоянной скоростью в интервале температур 293–800 К. Найдено, что до 600 К величина напряжений увеличивается с ростом температуры. При более высоких температурах в результате распада  $\beta$  фазы напряжения начинают снижаться и обращаются в нуль при 800 К. С помощью теории размытых мартенситных переходов сделан расчет величины реактивных напряжений, в том числе и в условиях снижающейся объемной доли  $\beta$  фазы в образцах при температурах выше 600 К.

PACS: 81.30.Kf

Сплавы Cu–Al–Ni обладают эффектом памяти формы и являются перспективными материалами для применения их в качестве силовых приводов и исполнительных элементов в микроэлектромеханических системах и робототехнических устройствах. По сравнению с другими известными сплавами с эффектом памяти формы, такими как TiNi и Cu–Zn–Al, максимальная температура эффективного применения которых не превышает 100°C, сплавы Cu–Al–Ni проявляют свои функциональные свойства в более широком температурном диапазоне, до 200°C включительно [1,2], что является их несомненным преимуществом.

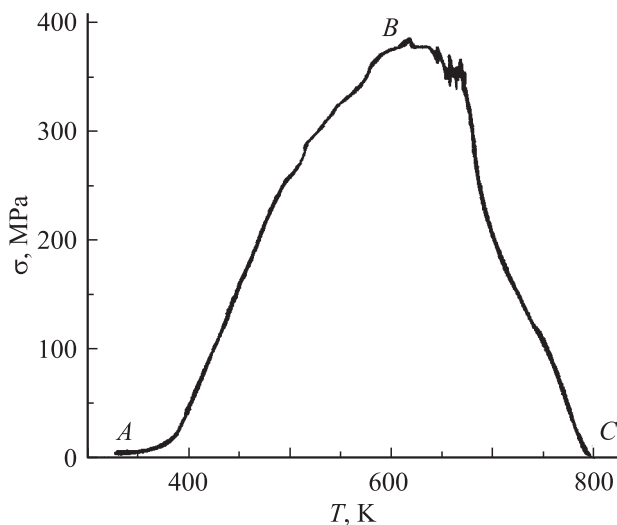
При использовании сплава с эффектом памяти формы в качестве рабочего элемента привода или силового устройства представляет интерес изучение усилий и реактивных напряжений, возникающих в условиях стесненного по деформации эффекта памяти формы. В настоящей работе приведены результаты опытов по генерации реактивных напряжений в монокристаллических образцах сплава Cu–13.4 wt.% Al–4.5 wt.% Ni при изменении температуры в диапазоне от комнатной до 500°C. Проведен теоретический расчет этих напряжений с учетом распада аустенита при температурах выше 300°C.

### Методика и результаты эксперимента

Монокристаллы сплава Cu–Al–Ni были выращены способом Степанова в виде прутков диаметром 3 мм с ориентацией оси вдоль направления [100] кристалла. Образцы с длиной рабочей части 100 мм и резьбовой нарезкой на концах отжигались при температуре 1120 К и закачивались в воде, при комнатной температуре они находились в мартенситном состоянии. Закаленный образец помещался в захваты испытательной машины Instron 1342 и подвергался растяжению при температуре 293 К с целью получения максимально возможной остаточной деформации  $\approx 9\%$ , задающей ему эффект

памяти формы. После этого образец закреплялся в неподвижных захватах машины и нагревался со скоростью 5 K/min. Вследствие эффекта памяти формы образец в процессе нагрева стремился восстановить свою первоначальную длину, в результате чего в нем возникали растягивающие реактивные напряжения  $\sigma$ , величина которых фиксировалась как функция повышающейся температуры  $T$ .

На рис. 1 показана температурная зависимость реактивного напряжения, полученная при нагреве исследуемого монокристалла сплава Cu–Al–Ni. Видно, что начиная с температуры примерно 350–360 К (точка A) и до 600 К (точка B) реактивное напряжение в образце непрерывно возрастает, а после 600 К начинает снижаться и при 800 К (точка C) становится равным нулю. Тем-



**Рис. 1.** Температурная зависимость реактивных напряжений, генерируемых монокристаллом сплава Cu–13.5 wt.% Al–4.5 wt.% Ni при его нагревании с постоянной скоростью в заземленном состоянии.

пература 350–370 К характерна для начала обратного мартенситного превращения в сплавах Cu–Al–Ni эвтектоидного состава [3], к которому принадлежит и исследуемый сплав. В отсутствие напряжения обратный переход и восстановление  $\beta$ -фазы с объемно-центрированной кубической решеткой занимает интервал 20–40 К [3]. При стесненной деформации и генерации реактивных напряжений переход растягивается до 600 К, как видно из рис. 1. О наличии некоторого количества мартенсита при температуре, соответствующей максимуму кривой  $\sigma(T)$  на рис. 1, свидетельствует то, что разгрузка образца при указанной температуре приводит к полному восстановлению первоначальной, до предварительной деформации, длины образца.

Столь широкой по температуре диапазон превращения мартенсита в виде  $\beta'$ - или  $\gamma'$ -фаз, имеющих соответственно моноклинную или орторомбическую решетку, в аустенит  $\beta$ -фазы связан с влиянием реактивного напряжения на критическую (характеристическую) температуру перехода  $T_c$ , которая, согласно соотношению Клаузиуса–Клапейрона, линейно увеличивается с ростом напряжения. Другая особенность температурной зависимости реактивных напряжений на рис. 1 — это их снижение при температуре выше 600 и полное исчезновение при 800 К. Как установлено в работах [4,5], методом дифракции нейтронов, в сплавах Cu–Al–Ni, близких по составу к эвтектоидным, при 600 К начинается распад твердого раствора с образованием выделений  $\gamma_1$ -фазы (интерметаллида  $Ni_xAl_y$ ), а при температуре выше 710 К — выделений  $\alpha$ -фазы (интерметаллида  $Cu_9Al_4$ ), в результате чего при 800 К  $\beta$ -фаза почти полностью исчезает. Скачки реактивного напряжения на кривой  $\sigma(T)$  (рис. 1) чуть ниже точки В вызваны, по-видимому, сложным процессом динамического взаимодействия продуктов мартенситно-аустенитного перехода с формирующимися частицами  $\gamma_1$ -фазы.

### Расчет реактивных напряжений

Эффект памяти формы и генерация реактивных напряжений при нагреве исследуемого сплава связаны с распадом  $\beta'$ - или  $\gamma'$ -мартенсита и образованием аустенита  $\beta$ -фазы, протекающих как фазовый переход первого рода. Расчет реактивных напряжений в сплаве может быть произведен с помощью феноменологической термодинамической теории такого рода фазовых превращений — теории размытых мартенситных переходов [6,7].

Согласно теории при структурном переходе фазовое равновесие и относительные объемные доли мартенсита  $\varphi_M$  и аустенита  $\varphi_A$  в сплаве при температуре  $T$  и напряжении  $\sigma$  определяются соотношениями [7]:

$$\varphi_M = \left[ 1 + \exp\left(\frac{\Delta U}{kT}\right) \right]^{-1}, \quad \varphi_A = \left[ 1 + \exp\left(-\frac{\Delta U}{kT}\right) \right]^{-1}, \quad (1,a)$$

где  $\varphi_M + \varphi_A = 1$ ,  $\Delta U = \omega \Delta u$ ,  $\omega$  — элементарный объем превращения (объем зародышей новой фазы),  $\Delta u$  — изменение объемной плотности свободной энергии сплава

при переходе,

$$\Delta u = q \frac{T - T_{c0}}{T_{c0}} - \xi(m\sigma - \sigma_f), \quad (1,b)$$

где  $q$  — теплота превращения,  $T_{c0}$  — критическая температура превращения в отсутствие напряжений  $\sigma$  и  $\sigma_f$ ,  $\xi$  — деформация решетки при ее структурной перестройке,  $\sigma_f$  — напряжение трения при движении межфазных границ, определяющего величину температурного (силового) гистерезиса превращения  $\Delta T_f = \pm(\xi\sigma_f/q)T_{c0}$ ,  $m$  — ориентационный фактор габитусной плоскости относительно растягивающего напряжения,  $k$  — постоянная Больцмана. При  $\Delta u = 0$ , т. е. при  $\varphi_M = \varphi_A = 1/2$ , из уравнения (1,b) следует соотношение Клаузиуса–Клапейрона для зависимости критической температуры перехода от напряжения

$$T_c = T_{c0} \left( 1 + \frac{m\xi}{q} \sigma \right). \quad (2)$$

Кривые 1 на рис. 2, а и b отражают температурные зависимости объемных долей мартенсита и аустенита, согласно выражениям (1), при повышении температуры в отсутствие напряжения ( $\sigma = 0$ ) и  $q = 500 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$  [5]

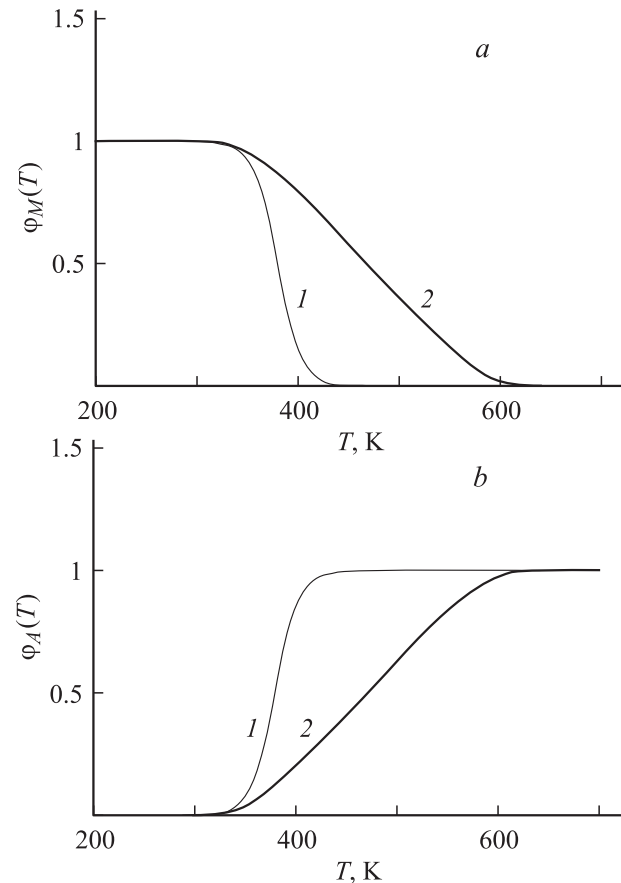


Рис. 2. Зависимость от температуры согласно соотношениям (1)–(3) относительных объемных долей мартенсита (a) и аустенита (b) в условиях свободного (1) и стесненного по деформации (2) эффекта памяти формы.

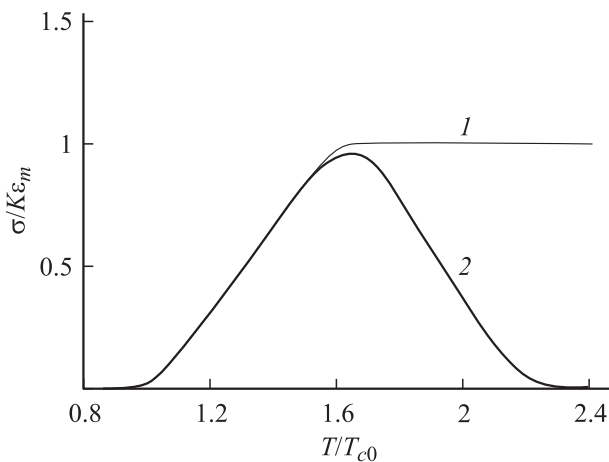
( $q = 65 \text{ МПа}$ ),  $T_{c0} = 360 \text{ К}$ ,  $\omega q/kT_{c0} = 30$ ,  $\Delta T_f = 18 \text{ К}$ . Видно, что при указанных значениях параметров характерные температуры начала  $A_s$  и конца  $A_f$  мартенситно-аустенитного перехода равны соответственно 323 и 433 К.

Уравнение баланса упругой  $\varepsilon_e = \sigma/K$ , тепловой  $\varepsilon_T = \alpha(T - T_0)$  и мартенситно-аустенитной  $\varepsilon_A = \varepsilon_m \varphi_A(T, \sigma)$  деформаций образца в условиях постоянства его длины имеет вид

$$\frac{\sigma}{K} = -\alpha(T - T_0) + \varepsilon_m \left\{ 1 + \exp \left[ -B \left( \frac{T - T_{c0} - \Delta T_f}{T_{c0}} - \frac{m\xi}{q} \sigma \right) \right] \right\}^{-1}. \quad (3)$$

Здесь  $K = E/(1 + EA/lK')$  — эффективный модуль упругости образец–машина,  $E$  — модуль упругости образца,  $l$  и  $A$  — его длина и поперечное сечение,  $K' = 134 \text{ МПа} \cdot \text{м}$  — жесткость машины,  $\alpha$  — коэффициент теплового расширения образца,  $T_0 = 293 \text{ К}$ ,  $B = \omega q/kT_{c0}$ ,  $\varepsilon_m$  — предельная деформация аустенитно-мартенситной релаксации напряжений. Оценки показывают, что эффективный модуль  $K \approx E$ , а тепловым расширением образца в первом приближении можно пренебречь.

Напряжение  $\sigma$  входит в левую и правую части уравнения (3). Ввиду своей трансцендентности указанное уравнение решалось численно для каждого значения температуры. Кривая 1 на рис. 3 демонстрирует результат решения в безразмерных координатах  $\sigma/K\varepsilon_m - T/T_{c0}$  при  $m\xi = 0.085$  и приведенных выше значениях остальных параметров. Видно, что в соответствии с уравнением (2) напряжение линейно растет с температурой и достигает максимального значения  $\sigma_m = K\varepsilon_m$  при  $T > 1.67T_{c0} \approx 600 \text{ К}$ . Согласно (3), образец при этом переходит почти полностью в аустенитное состояние. Кривые (2) на рис. 2, а и б показывают соответствующие температурные зависимости объемных долей мартенсита и аустенита в образце в условиях генерации в



**Рис. 3.** Зависимость реактивных напряжений от температуры в координатах  $\sigma/K\varepsilon_m - T/T_{c0}$  согласно уравнениям (3) и (6) в отсутствие (1) и при наличии (2) распада  $\beta$ -фазы.

нем реактивных напряжений. Видно, что по сравнению с зависимостями  $I$  переход мартенсит–аустенит в условиях стесненной деформации растягивается до температуры 600 К.

При стабильном состоянии  $\beta$ -фазы реактивные напряжения оставались бы постоянными при температуре выше 600 К. Но, как показано в [4], при высокой температуре  $\beta$ -фаза распадается на  $\gamma_1$  и  $\alpha$ -фазы, не обладающих свойством памяти формы. Чтобы установить, как с ростом температуры убывает относительная объемная доля  $\beta$ -фазы  $C_\beta$ , необходимо знать, как с ростом температуры увеличиваются соответственно объемные доли  $C_\gamma$  и  $C_\alpha$   $\gamma_1$ - и  $\alpha$ -фаз. При эвтектоидном распаде твердого раствора, контролируемом диффузионной кинетикой, объемные доли подчиняются кинетике типа Аврами [8].

$$C_{\gamma_1}(t) = 1 - \exp \left[ - \left( \frac{t}{\tau_{\gamma_1}} \right)^{N_{\gamma_1}} \right], \quad \tau_{\gamma_1} = \tau_{\gamma_1}^0 \exp \left( \frac{W_{\gamma_1}}{kT} \right), \quad (4, a)$$

$$C_\alpha(t) = 1 - \exp \left[ - \left( \frac{t}{\tau_\alpha} \right)^{N_\alpha} \right], \quad \tau_\alpha = \tau_\alpha^0 \exp \left( \frac{W_\alpha}{kT} \right), \quad (4, b)$$

где  $t$  — время;  $\tau_{\gamma_1}$  и  $\tau_\alpha$  — эффективное время диффузионных перескоков примесных атомов при образовании выделений;  $W_{\gamma_1}$ ,  $W_\alpha$  и  $\tau_{\gamma_1}^0$ ,  $\tau_\alpha^0$  — соответствующие им энергии активации и предэкспоненциальные множители;  $N$  — показатели степени. Согласно [4], при полном распаде  $\beta$ -раствора максимальные объемные доли  $\gamma_1$ - и  $\alpha$ -фаз составляют соответственно 75 и 25%. Таким образом, кинетика изотермического распада  $\beta$ -фазы определяется выражением

$$C_\beta(t) = 1 - 0.75C_{\gamma_1}(t) - 0.25C_\alpha(t). \quad (5)$$

В [5] найдено, что образование  $\gamma_1$ -выделений контролируется диффузией атомов Al с энергией активации  $W_{\gamma_1} = 0.9 \text{ эВ}$ . Можно предположить, что и образование precipитатов  $\alpha$ -фазы контролируется той же энергией активации. Показатель степени  $N$  в выражениях (4) зависит от многих причин и может варьироваться в пределах 1/2–4 [8]. Лучшее соответствие кинетики (5) экспериментальным данным [4] получено при показателях степени  $N_{\gamma_1} = 1$  и  $N_\alpha = 2$ , и предэкспоненциальных множителях  $\tau_{\gamma_1}^0 = 3 \cdot 10^{-3}$  и  $\tau_\alpha^0 = 10^{-3} \text{ с}$ . При изменении температуры с постоянной скоростью  $\dot{T}$  время  $t = (T - T_0)/\dot{T}$ . Подставив его в (5), получим температурную зависимость  $C_\beta(T)$  в условиях неизотермического распада  $\beta$ -фазы. Очевидно, что ее определяют в основном температурные зависимости диффузионных перемещений атомов Al.

Вследствие распада аустенита его объемная доля при температуре выше 600 К снижается в соответствии с кинетикой (5),  $\bar{\varphi}_A(T, \sigma) = \varphi_A(T, \sigma)C_\beta(T)$ . Подставив  $\bar{\varphi}_A$  вместо  $\varphi_A$  в уравнение (3), получим уравнение для определения реактивных напряжений с учетом распада аустенита  $\beta$ -фазы

$$\frac{\sigma}{K\varepsilon_m} = \frac{C_\beta(T)}{1 + \exp \left[ -B \left( \frac{T - T_{c0} - \Delta T_f}{T_{c0}} - \frac{m\xi}{q} \sigma \right) \right]}. \quad (6)$$

Кривая 2 на рис. 3 демонстрирует снижение реактивного напряжения согласно уравнению (6) по мере распада  $\beta$ -фазы в образце.

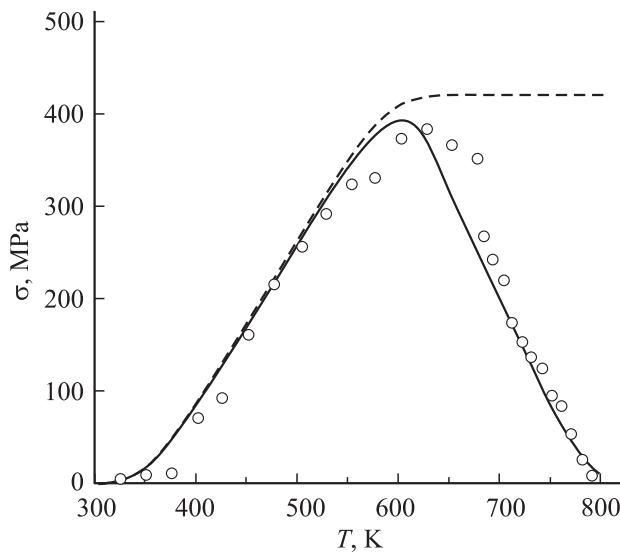
### Обсуждение результатов

Сравнение экспериментальных (рис. 1) и теоретических, согласно уравнениям (3) и (6), зависимостей реактивных напряжений от температуры приведено на рис. 4. Пунктир при температуре выше 600 К соответствует величине напряжений  $\sigma_m = K\varepsilon_m = 420$  МПа. Это означает, что деформация образца вследствие мартенситно-аустенитной релаксации реактивного напряжения не превышает  $\varepsilon_m = \sigma_m/K \approx 0.85\%$  при  $K \approx E_{[100]} = 50$  ГПа [9].

Обращает на себя внимание, что на основном участке роста реактивного напряжения оно линейно увеличивается с температурой (рис. 1 и 4). Это обстоятельство становится понятным, если уравнение (3) записать в виде

$$\sigma = \frac{q}{m\xi} \left[ \frac{T - T_{c0} - \Delta T_f}{T_{c0}} + \frac{1}{B} \ln \left( \frac{1 - \sigma/K\varepsilon_m}{\sigma/K\varepsilon_m} \right) \right]. \quad (7)$$

Из этой записи видно, что в соответствии с соотношением Клаузиуса–Клапейрона (2) напряжение линейно растет с температурой с коэффициентом пропорциональности  $d\sigma/dT = q/m\xi T_{c0} \approx 1.9$  МПа · К<sup>-1</sup>. В [10] для сплава Cu–Al–Ni, близкого по составу исследованному в настоящей работе, найдено, что при  $\gamma' \rightarrow \beta$  превращении  $d\sigma/dT = 2.3$  МПа · К<sup>-1</sup>. Отклонение от линейности, как на начальном участке нагрева, так и при приближении к максимуму кривых на рис. 1 и 4, связано с логарифмическим членом в квадратной скобке в (7).



**Рис. 4.** Зависимость величины реактивных напряжений от температуры, согласно уравнениям (3) и (6), в отсутствие (пунктир) и при наличии распада  $\beta$ -фазы. Экспериментальные точки — согласно приведенным на рис. 1 данным.

Таким образом, результаты экспериментального и теоретического исследования показывают, что достигаемые реактивные напряжения в монокристаллах Cu–Al–Ni с памятью формы высоки, вплоть до 600 К, и лишь затем в силу появляющейся структурной нестабильности начинают снижаться. Однако даже при 750 К они еще около 100 МПа, что достаточно для практического применения.

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

### Список литературы

- [1] Delay L. Phase Transformations / Ed. by P. Haasen. Weinheim, VCH, 1991. P. 123.
- [2] Picornell C., Pons J., Cesari E. // Scripta Mater. 2005. Vol. 54. N 10. P. 821–825.
- [3] Recarte V., Perez-Landazabal J., Rodrigez P.P. et al. // Acta Mater. 2004. Vol. 52. N 13. P. 3941–3948.
- [4] Perez-Landazabal J., Recarte V., Campo J. et al. // Physica. 2004. Vol. B350. N 1–3. P. e1007–e1009.
- [5] Recarte V., Perez-Landazabal J., Ibarra A. et al. // Mater. Sci. Eng. 2004. Vol. A378. N 1–2. P. 238–242.
- [6] Малыгин Г.А. // ЖТФ. 1996. Т. 66. Вып. 11. С. 112–123.
- [7] Малыгин Г.А. // УФН. 2001. Т. 171. № 2. С. 187–212.
- [8] Кристиан Дж. Физическое металловедение. Т. 2. М.: Мир, 1968. С. 227.
- [9] Sedlak P., Seiner H., Landa M. et al. // Acta Mater. 2005. Vol. 53. N 13. P. 3643–3661.
- [10] Picornell C., Pons J., Cesari E. // Mater. Sci. Eng. 2004. Vol. A378. N 1–2. P. 222–226.