

05;12

Исследование мартенситной структуры сплава Cu–Al–Ni после однократного циклического изменения температуры и действия реактивных напряжений

© В.М. Егоров, В.И. Николаев, Г.А. Малыгин, С.А. Пульнев

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

(Поступило в Редакцию 8 июля 2008 г.)

Методом дифференциальной сканирующей калориметрии исследованы мартенситные переходы в образцах сплава Cu–13.4 wt.% Al–4.0 wt.% Ni, подвергнутых однократному циклическому изменению температуры в интервале 293–680 К в условиях стесненной деформации памяти формы. Установлена тесная связь происходящих в сплаве мартенситных переходов с особенностями поведения температурных зависимостей реактивных напряжений, генерируемых в заземленных образцах этого сплава в процессе его однократного цикла нагрев–охлаждение. Существенное изменение характера поведения этих зависимостей при нагреве образцов выше 600 К вызвано сильным влиянием распада твердого раствора β -фазы на параметры мартенситных переходов в исследованном сплаве.

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

В работах [1,2] медно-алюминиевые сплавы с эффектом памяти формы (ЭПФ) с содержанием алюминия, близким к эвтектоидному составу, подвергались однократному циклу нагрев–охлаждение в интервале температур 293–800 К в условиях стесненной деформации ПФ и генерации реактивных напряжений. Полученные в этих работах температурные зависимости реактивных напряжений σ – T показали, что их вид, как в полуцикле нагрева, так и в полуцикле охлаждения, существенным образом зависит от максимальной температуры нагрева T_h .

Если она не превышает 600 К, то указанные зависимости имеют вид нормальной гистерезисной петли, если максимальная температура превышает это значение, то характер зависимостей σ – T существенно усложняется. В полуцикле нагрева реактивные напряжения при температурах выше 600 К начинают резко снижаться вплоть до нуля при 800 К [1], а в полуцикле охлаждения на кривой σ – T появляются интервалы температур не только релаксации реактивных напряжений, но и их генерации [1,2].

Согласно [1], резкое снижение реактивных напряжений при нагреве выше 600 К связано с распадом β -фазы с образованием обогащенных алюминием выделений интерметаллидов Ni₃Al₂ и Cu₉Al₄ [3,4]. Так как критические температуры прямых и обратных мартенситных переходов зависят от содержания Al в растворе, то образование преципитатов приводит к росту критических температур и смещению мартенситных переходов из интервала 350–400 К в область более высоких значений температур 500–600 К и росту гистерезиса превращения [4].

Оказалось, что найденные в [2] по зависимостям σ – T для сплава Cu–13.4 wt.% Al–4.0 wt.% Ni критические температуры качественно согласуются с ре-

зультатами калориметрического исследования [3,4], выполненного на образцах близкого по составу сплава Cu–13.15 wt.% Al–3.25 wt.% Ni. В отличие от [3,4] в наших работах [1,2] образцы сплавов Cu–13.4 wt.% Al–4.5 wt.% Ni и Cu–13.4 wt.% Al–4.0 wt.% Ni подвергались в процессе нагрева и охлаждения дополнительно действию реактивных напряжений.

Целью настоящей работы является изучение особенностей мартенситных переходов в сплаве Cu–13.4 wt.% Al–4.0 wt.% Ni [2] в условиях стесненной деформации памяти формы и генерации реактивных напряжений. Полученные результаты являются основой для анализа температурных зависимостей реактивных напряжений σ – T в этом сплаве, полученных в [2].

Методика и результаты эксперимента

Исследование выполнялось с помощью дифференциального сканирующего калориметра Perkin–Elmer DSC-2 на фрагментах монокристаллов сплава Cu–13.4 wt.% Al–4.0 wt.% Ni, вырезанных: 1) из сплава в его исходном состоянии после закалки и стабилизирующего отжига [2]; 2) из головок образцов, подвергавшихся только нагреву до заданной максимальной температуры; 3) из рабочей части этих образцов, подвергавшихся предварительной деформации 9% при 293 К для задания ЭПФ, а затем нагреву в заземленном состоянии до заданной максимальной температуры.

Скорость изменения температуры в процессе механических и калориметрических измерений составляла 10 K/min.

На рис. 1, а приведены данные калориметрического исследования фрагментов сплава в исходном состоянии. Температурное положение пиков вблизи 340 К и малая

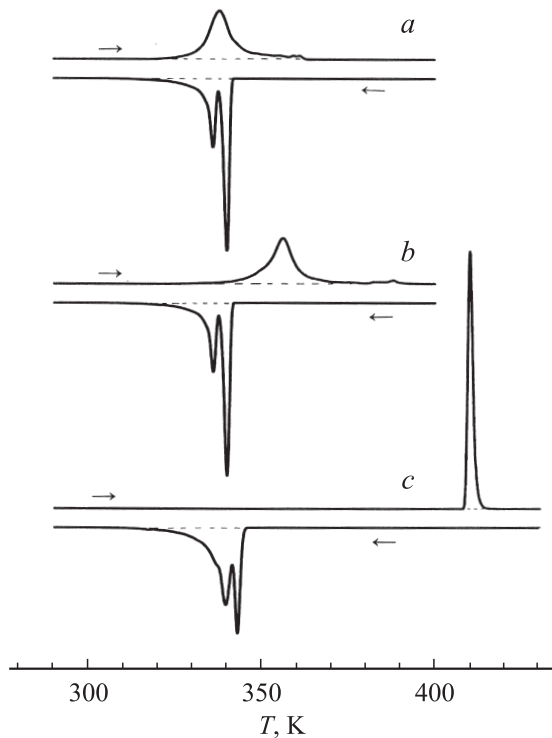


Рис. 1. Термограммы калориметрического исследования сплава Cu–13.4 wt.% Al–4.0 wt.% Ni в исходном после закалки состоянии (*a*) и фрагментов сплава, вырезанных соответственно из головок (*b*) и рабочей части (*c*) образцов, подвергавшихся нагреву до максимальной температуры 540 К в условиях стесненной деформации памяти формы. Стрелками указано направление изменения температуры.

величина гистерезиса $\Delta T_f = 4$ К согласуются с калориметрическими данными [5] для сплава такого же состава и соответствуют образованию β' -мартенсита в β -фазе. Оценки теплоты перехода $q = 7.5$ и 8.9 Дж/г соответственно при нагреве и охлаждении близки к найденным в [5] их значениям 8 – 8.3 Дж/г. Непонятным остается только двойной пик тепловыделения при охлаждении с соотношением энергий „два к одному“. Возможно, что более низкотемпературный пик связан с частичной переориентацией β' -мартенсита в γ' -мартенсит, поскольку послезакалочный отжиг сплава при 373 К был достаточно длительным (1 h).

Кривые на рис. 1, *b* показывают результаты исследования фрагментов сплава, вырезанных из головок образцов, подвергавшихся нагреву до температуры 540 К в отсутствие действия реактивных напряжений. Видно, что такая процедура привела к увеличению гистерезиса превращения ($\Delta T_f = 14$ К) за счет сдвига критической температуры обратного мартенситного превращения к более высоким температурам. Эти данные согласуются с результатами [4] и указывают на то, что нагрев до 540 К сопровождается небольшим изменением исходного состояния сплава.

Более существенное влияние на состояние сплава (в рабочей части образцов) оказывает его предваритель-

ная деформация на 9% при 293 К и нагрев до указанной максимальной температуры в условиях стесненного мартенситного перехода. Как видно из приведенных на рис. 1, *c* калориметрических данных, это приводит к росту величины гистерезиса и к сдвигу температуры обратного мартенситного перехода на 70 К в сторону высоких температур. Другой особенностью рассматриваемого перехода является указывающий на взрывной характер превращения узкий температурный интервал, в котором он развивается.

Такие остроконечные пики в узком температурном интервале наблюдались в [6,7] на термограммах сплава того же состава, что и исследованный в настоящей работе, после его предварительной деформации при 293 К. В [6] найдено, что с ростом величины деформации от 5 до 10–12% температура обратного мартенситного перехода увеличилась с 340 до 430 К, при этом критические температуры прямого мартенситного перехода оставались неизменными. При повторном нагреве температура обратного мартенситного перехода возвращалась к исходному состоянию сплава, т.е. превращению $\beta' \rightarrow \beta$. Наличие стабильного до температуры 410–430 К мартенсита авторы [7] связывают с формированием γ' -мартенсита в результате $\beta' \rightarrow \gamma'$ и $\beta \rightarrow \gamma'$ -превращений в ходе предварительной деформации сплава при 293 К.

Еще более существенные изменения претерпевают критические температуры превращений, если максимальная температура нагрева превышает 600 К. На рис. 2, *a* приведена термограмма фрагмента сплава, вырезанного из головки образца, подвергавшегося

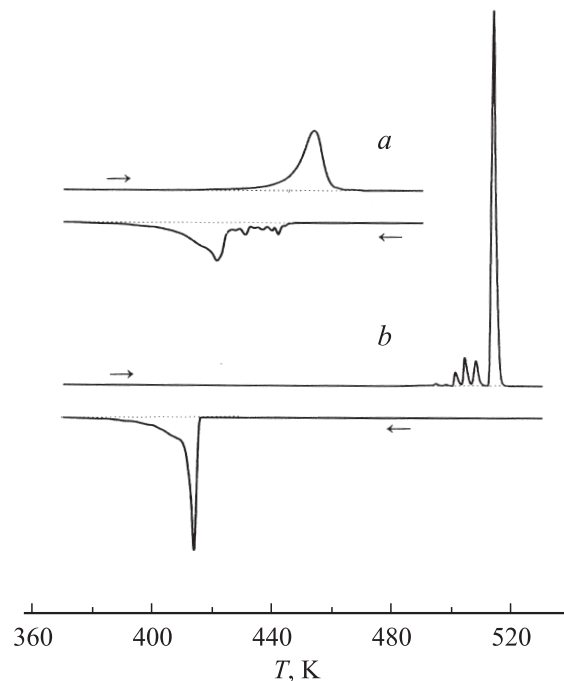


Рис. 2. Термограммы калориметрического исследования фрагментов сплава Cu–13.4 wt.% Al–4.0 wt.% Ni, вырезанных, соответственно, из головок (*a*) и рабочей части (*b*) образцов, подвергавшихся нагреву до максимальной температуры 678 К в условиях стесненной деформации памяти формы.

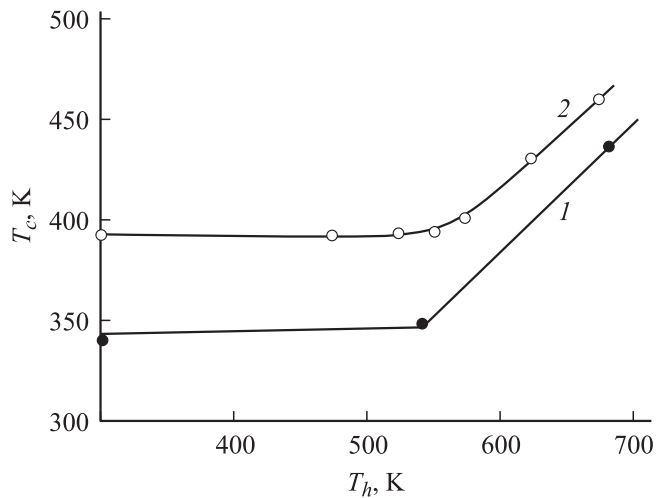


Рис. 3. Зависимость характеристической температуры мартенситного превращения T_c в сплавах Cu–13.4 wt.% Al–4.0 wt.% Ni (1) и Cu–13.15 wt.% Al–3.25 wt.% Ni (2) в зависимости от максимальной температуры нагрева сплавов T_h ; 1 — настоящая работа, 2 — [4].

нагреву до 678 К. Видно, что нагрев до этой температуры вызвал сдвиг критических температур как прямого, так и обратного мартенситных превращений в диапазон температур 400–450 К и росту гистерезиса превращения ($\Delta T_f = 35$ К). Оба эти обстоятельства связаны с частичным распадом β -фазы и уходом атомов алюминия из раствора при выделении интерметаллидов медь–алюминий и никель–алюминий, что увеличивает критические температуры мартенситных превращений и способствует возникновению препятствий для движения межфазных границ аустенит–мартенсит. Как видно из рис. 2, *b*, в рабочей части образца эти процессы еще более ярко выражены.

На рис. 3 темные кружки показывают, как влияет максимальная температура нагрева в отсутствие реактивных напряжений на характеристическую температуру мартенситного перехода T_c в исследованном в настоящей работе сплаве Cu–Al–Ni. Характеристическая температура определялась по формуле $T_c = (T_1 + T_2)/2$, где T_1 и T_2 — температуры пиков тепловыделения (поглощения) соответственно при прямом $\beta \rightarrow \beta'$ и обратном $\gamma' \rightarrow \beta$ мартенситных переходах. Для сравнения на рис. 3 светлые кружки иллюстрируют аналогичные данные [4] для сплава Cu–13.15 wt.% Al–3.25 wt.% Ni с несколько меньшим исходным содержанием алюминия и никеля, чем в исследованном в настоящей работе сплаве. Видно, что в обоих сплавах нагрев выше 600 К сопровождается резким увеличением характеристических температур мартенситных переходов.

Обсуждение результатов

Приведенные выше результаты калориметрического исследования мартенситных превращений в сплаве

Cu–Al–Ni используются для анализа температурных зависимостей реактивных напряжений, генерируемых в этом сплаве в ходе однократного циклического изменения температуры.

На рис. 4 продемонстрирована зависимость σ – T при максимальной температуре нагрева 540 К. Видно, что эта зависимость имеет вид гистерезисной петли, где участок генерации напряжений *OGA* соответствует нагреву заземленного образца сплава, а участок *ABC* — релаксации напряжений при снижении температуры. Заштрихованные области вблизи оси абсцисс обозначают соответственно температурные области $\gamma' \rightarrow \beta$ (410 К) и $\beta \rightarrow \beta'$ (330–340 К) мартенситных переходов в рабочей части образца (см. рис. 1, *c*). Величина гистерезиса в средней части петли σ – T соответствует величине гистерезиса мартенситных превращений 70 К, оцениваемой по калориметрическим данным.

Как показано в [1], генерация реактивных напряжений при нагреве заземленного образца происходит в условиях стесненного по деформации ЭПФ и вызвана переходом мартенсита в аустенит, в нашем случае — это переход γ' -мартенсита в β -аустенит. Вследствие зависимости критической температуры фазового превращения от величины напряжения $T_c = T_{c0}(1 + m\xi\sigma/q)$, этот переход сильно растянут по температуре [1]. В приведенном соотношении Клаузиуса–Клапейрона (К–К) T_{c0} — критическая (характеристическая) температура перехода в отсутствие напряжения, ξ — деформация решетки при ее структурной перестройке, q — теплота перехода, m — ориентационный фактор. Как видно из рис. 4, на большей части кривой генерации напряжений *GA* величина реактивного напряжения σ линейно зависит от температуры

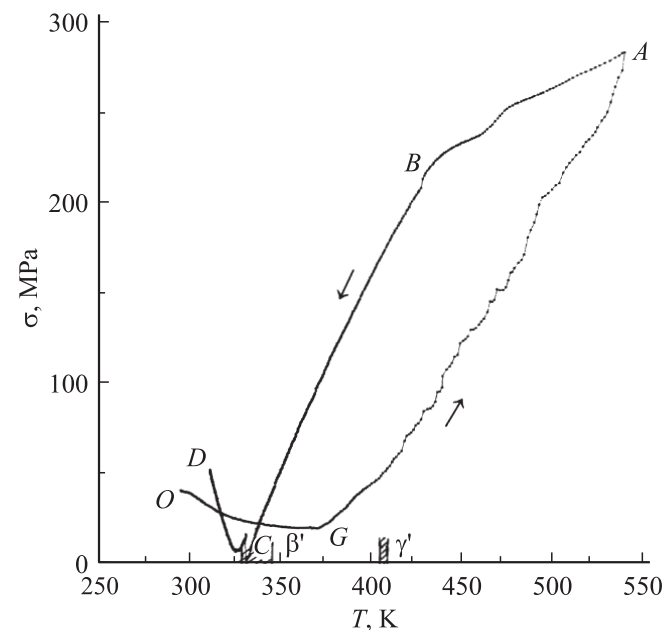


Рис. 4. Температурная зависимость реактивных напряжений в монокристалле сплава Cu–13.4 wt.% Al–4.0 wt.% Ni при однократном цикле нагрев–охлаждение до максимальной температуры 540 К.

с коэффициентом температурной вариации напряжений $d\sigma/dT = 1.7 \text{ МПа/К}$ такое же значение при $\gamma' \rightarrow \beta$ переходе найдено в [6]. Согласно соотношению К–К, этот коэффициент равен $d\sigma/dT_c = q/m\xi T_{c0}$. Принимая во внимание (см. предыдущий раздел), что при переходе $\gamma' \rightarrow \beta$ $q = 7.45 \text{ Дж/г}$, $T_{c0} = 410 \text{ К}$, получаем оценку деформации кристалла исследуемого сплава в кристаллографическом направлении $[100]$ $\varepsilon = m\xi = 8.6\%$, близкую к заданной при предварительной деформации (9%).

Максимальная величина реактивного напряжения $\sigma_m = (d\sigma/dT_c)T_{c0} = q/m\xi$, которая может быть получена в результате нагрева, равна $\approx 700 \text{ МПа}$. Чтобы ее достичь, потребовалось бы нагреть сплав до температуры, значительно превышающей температуру начала распада β -аустенита (600 К). Поэтому кривая $\sigma-T$ на рис. 4 описывает неполную гистерезисную петлю. Часть AB кривой релаксации реактивных напряжений имеет наклон $d\sigma/dT \approx -0.5 \text{ МПа/К}$, величина которого соответствует межмартенситному переходу $\gamma' \rightarrow \beta'$ [7]. Действительно, как установлено в [6] при анализе кривых псевдоупругой деформации сплава Cu–Al–Ni того же состава, что и в настоящей работе, при температуре 440 К γ' -мартенсит устойчив только выше напряжения 200 МПа, т.е. выше точки B на кривой релаксации напряжений ABC . Это означает, что ниже этой точки линейный участок BC описывает релаксацию реактивных напряжений со скоростью $d\sigma/dT \approx 2.1 \text{ МПа/К}$ вследствие перехода $\beta \rightarrow \beta'$. Видно также, что нулевое значение напряжения (точка C) совпадает в результатах калориметрического исследования этого перехода на рис. 1, с.

Когда максимальная температура цикла нагрев–охлаждение превышает 600 К, характер зависимости $\sigma-T$ существенно усложняется, особенно в полцикле снижения температуры. На рис. 5 демонстрируется температурная зависимость реактивных напряжений для случая, когда максимальная температура нагрева составляла 678 К. Кривая генерации напряжений OGA до 550 К не отличается от такой же кривой на рис. 4. Ее линейный участок (пунктир) имеет тот же наклон, что и на указанном рисунке. Видно также, что выше 550 К имеет место все более нарастающее отклонение от пунктира, означающее, что скорость превращения $\gamma' \rightarrow \beta$ замедляется вследствие начинающегося распада β -аустенита, вызывающего рост критической (характеристической) температуры и увеличение гистерезиса превращения. Причем имеют место инверсия гистерезиса по температуре. В отличие от нормального гистерезиса напряжений на рис. 4, кривые $\sigma-T$ при нагреве и охлаждении на рис. 5 сменили температурную последовательность на противоположную в значительном диапазоне температур.

Видно, что после достижения максимальной температуры (точка A) ее снижение вызывает резкое падение реактивного напряжения (AA'), за которым следует участок генерации напряжений ($A'B$). Наклон последующего участка релаксации напряжений (BC) 2.2 МПа/К имеет практически то же значение, что и на рис. 4, с той

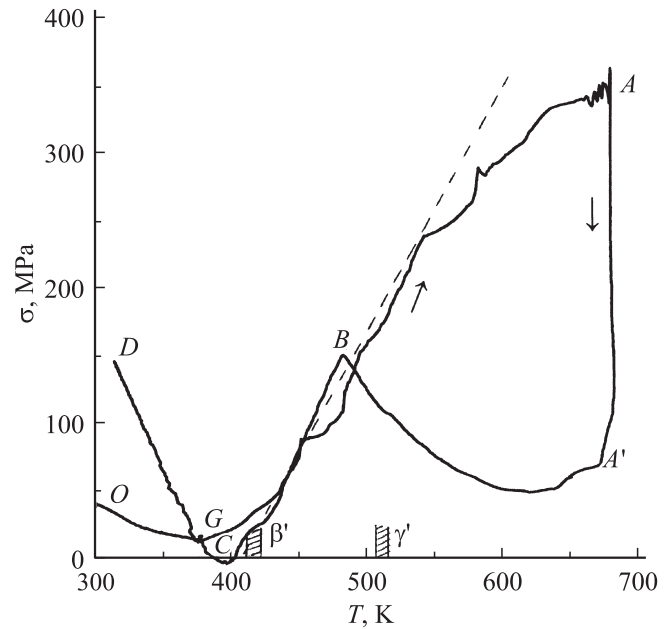


Рис. 5. Температурная зависимость реактивных напряжений в монокристалле сплав Cu–13.4 wt.% Al–4.0 wt.% Ni при однократном цикле нагрев–охлаждение до максимальной температуры 678 К.

лишь разницей, что переход $\beta \rightarrow \beta'$ оказывается сдвинутым на 75 К в сторону более высоких температур. Еще на большую величину ($\approx 100 \text{ К}$) оказывается сдвинутым в сторону высоких температур переход $\beta \rightarrow \gamma'$.

Следуя последовательности мартенситных превращений в этом сплаве, исследованной в условиях псевдоупругой деформации при разных температурах в [6], можно заключить, что резкое падение напряжений AA' вызвано неустойчивостью γ' -мартенсита при смене нагрева образца на его охлаждение. Взрывной характер $\beta \rightarrow \gamma'$ превращения при повышенной температуре приводит к лавинообразно нарастающей релаксации напряжений. Равновесие между β -аустенитом и γ' -мартенситом наступает в диапазоне 600–650 К, после чего дальнейшее снижение температуры вызывает частичное восстановление γ' -мартенсита и переход его в β' -модификацию. Этот процесс сопровождается генерацией напряжений с коэффициентом $d\sigma/dT \approx 1 \text{ МПа/К}$. Последующий участок релаксации напряжений BC , как и в случае кривых $\sigma-T$ на рис. 4, связан с переходом $\beta \rightarrow \beta'$. Он заканчивается при нулевом напряжении в интервале температур, совпадающем с калориметрическими данными. Что касается участков генерации напряжений CD на кривых $\sigma-T$ при охлаждении образцов (рис. 4 и 5), то механизм их появления требует отдельного исследования [2].

Таким образом, результаты калориметрического анализа мартенситных превращений в сплаве Cu–Al–Ni после однократного циклического изменения температуры в широком температурном диапазоне позволили выявить связь этих превращений со сложным характером поведения температурных зависимостей реактивных

напряжений, генерируемых в этом сплаве при однократном цикле нагрев–охлаждение.

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

Список литературы

- [1] Пульнев С.А., Николаев В.И., Малыгин Г.А., Кузьмин С.Л., Шнейзман В.В., Никаноров С.П. // ЖТФ. 2006. Т. 76. Вып. 8. С. 42–45.
- [2] Николаев В.И., Пульнев С.А., Малыгин Г.А., Шнейзман В.В., Никаноров С.П. // ФТТ. 2008. Т. 50. Вып. 11. С. 2079–2983.
- [3] Perez-Landazabal J.I., Recarte V., Campo J. et al. // Physica. 2004. Vol. B350. N 1–3. P. e1007–e1009.
- [4] Recarte V., Perez-Landazabal J.I., Ibarra A. et al. // Mater. Sci. Eng. 2004. Vol. A378. N 1–2. P. 238–242.
- [5] Recarte V., Perez-Landazabal J.I., Rodriguez P.P. et al. // Acta Mater. 2004. Vol. 52. N 17. P. 3941–3948.
- [6] Picornell C., Pons J., Cesari E. // Acta Mater. 2001. Vol. 49. N 20. P. 4221–4230.
- [7] Picornell C., Pons J., Cesari E. // Mater. Sci. Eng. 2004. Vol. A378. N 1–2. P. 222–226.