

05

**ТЕРМОУПРУГОСТЬ И ГИСТЕРЕЗИС
МАРТЕНСИТНЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ В СПЛАВАХ
С ЭФФЕКТОМ ПАМЯТИ ФОРМЫ.
III. ОСОБЕННОСТИ ГИСТЕРЕЗИСНОГО ПОВЕДЕНИЯ**

© В. Приб,¹ Х. Штекманн,¹ С. Д. Прокошкин,² Г. Г. Зак,³
Г. З. Затульский,³ С. В. Шукин⁴

¹1st Memory Alloys GmbH, Berlin, Deutschland

²Московский технологический университет, Москва, Россия

³Национальный технический университет Украины, Киев, Украина

⁴Санкт-Петербургский государственный технический университет,
195251 Санкт-Петербург, Россия

(Поступило в Редакцию 8 февраля 1996 г.)

С помощью калориметрии и механических испытаний растяжением-сжатием исследованы особенности термического и ферроупругого гистерезисов, возникающих при неполном циклировании и после циклической ферроупругой деформации монокристаллов различных сплавов с эффектом памяти формы (ЭПФ). Обнаружена (как и при ферроупругом деформировании монокристаллов с памятью формы) память на точки разворота при неполных циклах свободного от внешних напряжений превращения (известно как SMART-эффект). Исследован эффект смещения температур обратного превращения при первом нагреве в свободном состоянии образцов, подвергнутых предварительно ферроупругому циклическому деформированию (известен как эффект расширения гистерезиса). Установлено вырождение ферроупругого гистерезиса в одну, соответствующую упругости мартенсита линию при циклировании со спиралеподобно уменьшающейся амплитудой деформации, и нарушение подобия внутренних петель гистерезиса. На основании экспериментальных исследований сформулирован общий характер эволюции "внутренних" траекторий, что необходимо для моделирования изменения гистерезиса эффекта памяти формы.

Введение

Специфическое поведение сплавов с ЭПФ связано с обратимым изменением формы, которое обусловлено кристаллографически обратимыми, термоупругими мартенситными превращениями. В то же время как сами превращения, так и механическое поведение материала являются в термодинамическом смысле необратимыми, поскольку они сопровождаются диссипацией энергии, обуславливающей гистерезис

между траекториями прямого и обратного процессов. Гистерезисное поведение дискутировалось в деталях в частях I и II данной работы.¹

Исследование сопровождающих циклы превращения или деформации необратимых процессов, играющих решающую роль в деградации свойств памяти в ходе эксплуатации материала, в фазовом наклепе (образование необратимых дефектов на межфазных границах даже при циклах свободного от внешних напряжений превращения), в тренировке материала для получения обратимого эффекта памяти формы (ОЭПФ) и т.д., имеет важное значение не только для практического применения сплавов с ЭПФ, но и для фундаментального понимания механизма обуславливающей гистерезис диссипации энергии. Исследования необратимых явлений и их роли носят, между тем, даже в экспериментальных работах эпизодический характер, не говоря уже о теоретических работах.

Эта часть работы имеет целью экспериментальное исследование особенностей ферроупругого гистерезиса и необратимых явлений как при ферроупругой деформации, так и при свободных от внешнего напряжения, термоиндуцированных превращениях.

Сплавы и экспериментальная процедура

Образцы исследованных сплавов были приготовлены по описанной в частях I и II методике (представлены в табл. 1 и 2). Методика эксперимента также описана в первых двух частях.

Таблица 1. Состав сплавов (at.%), ориентировки образцов и температуры превращения

Номер сплава	Cu	Al	Zn	Mn	Ni	$[hkl]_{B2}$	M_s	M_f	A_s	A_f
1	68.8	15.2	16.6	-	-	111	324.1	308.0	312.0	328.1
2	68.6	20.7	-	10.7	-	110	300.0	287.0	308.0	322.0
3	70.7	24.9	-	4.4	-	110	331.0	326.0	340.0	370.0
4	70.6	24.7	-	-	4.7	110	382.6	376.1	384.1	389.8

Таблица 2. Параметры ферроупругого гистерезиса (обозначения см. в частях I и II)

Номер сплава	ϵ_f	$\Delta\sigma$, МПа	k_{σ}^f , $\frac{\text{кДж}}{\text{кг}}$	w_D^f , $\frac{\text{Дж}}{\text{кг}}$
1	0.027	50.0	231.3	168.6
2	0.106	40.0	47.1	530.0
3	0.910	45.0	61.9	511.9
4	0.110	155.0(30)*	142.1	2131.3(412.5)*

Примечание. *Скрытый гистерезис.

¹ См. работы в настоящем выпуске "I. Гистерезис термического свободного от напряжений превращения" и "II. Ферроупругий гистерезис при деформации монокристаллов сплавов на медной основе в мартенситном состоянии."

1. Ферроупругое поведение. Полученный при деформации образцов из сплава 3 ферроупругий гистерезис (рис. 1) показывает все описанные в части II признаки, тогда как гистерезис, снятый на сплаве 4, характеризуется наличием внутреннего скрытого гистерезиса, заключенного между двумя линиями, проведенными через пределы текучести при растяжении и сжатии ($\sigma_F^Z = -\sigma_F^D = \sigma_0$) (рис. 2, а). Диссипированная энергия W_D^f , соответствующая скрытому внутреннему гистерезису, также описывается линейной функцией от ферроупругой деформации (часть II, уравнение (4)).

а) Память внутренних траекторий на точки разворота. Известный в литературе эффект памяти на точки разворота (Return point memory) наблюдается в различной форме, зависящей от типа испытания, на всех исследованных образцах с большим ферроупругим гистерезисом. Петли гистерезиса, записанные с возрастающей амплитудой деформации (рис. 1, а), показывают две параллельные линии текучести: одна — внешняя, проходящая через точки разворота в неполных циклах и образуемая начальными участками траекторий, другая — внутренняя, образуемая конечными траекториями. Это обусловлено тем, что граница текучести на начальных (после точек разворота) участках в каждом цикле больше, чем граница текучести, проявляющаяся во втором и последующих циклах. Первый проход ферроупругой деформации должен преодолевать, таким образом, большее сопротивление, чем все последующие. Разница энергии, вычисляемая по заключенной между этими линиями площади, может составлять до 10%.

Память на точки разворота состоит в описанном случае в том, что напряжение на линии текучести цикла-последователя быстро возрастает при приближении к точке разворота (точка схода с главной петли гистерезиса внутрь петли) в предшествующем цикле и точно в этой

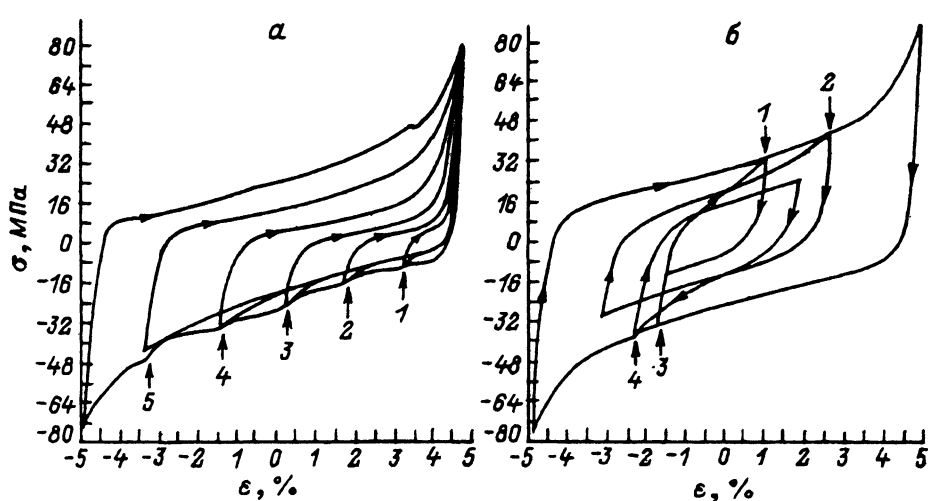


Рис. 1. Последовательные циклы ферроупругой деформации при увеличении деформации сжатия (а) и при деформировании по усложненной схеме (б).

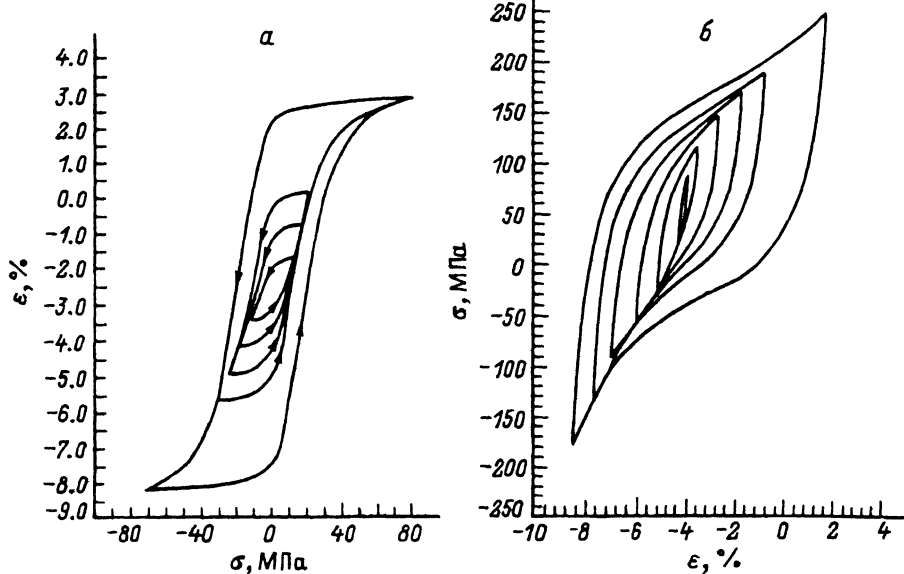


Рис. 2. Циклы со спиралеподобным уменьшением амплитуды деформации.
 а — образцы из сплава 4, б — образцы из сплава 2.

точке разворота выходит на внешнюю линию текучести. Точка разворота предшествующего цикла обозначается при этом как точка преломления траектории последующего цикла. Этот эффект подобен по своему проявлению нелинейным эффектам на краях петли гистерезиса.

Эффект можно еще отчетливее наблюдать в неполном цикле, когда обход главной петли гистерезиса прерывается в одной из точек (σ_0^i, ϵ_0^i) и записывается замкнутая внутренняя петля (рис. 1, б, точка 1). Внутренняя гистерезисная петля замыкается при этом всегда на этой точке разворота и никогда не пересекает свою собственную упругую ветвь. Если повторять внутренние циклы, исходя из этой точки разворота с одной и той же амплитудой, то воспроизводится одна и та же петля гистерезиса. Если другой неполный цикл начать, например, из некоторой другой точки (рис. 1, б, точка 2) и записать внутреннюю петлю с большей амплитудой деформации, то траектория петли не реагирует на предыдущую точку разворота и стремится асимптотически к своей исходной точке. После этого деформация продолжается снова по линии главной петли гистерезиса.

б) Нарушение подобия и вырождение внутренних петель гистерезиса. Подобие внутренних петель гистерезиса друг другу и главной петле было определено в части II как равенство коэффициентов ферроупругости (k_{σ}^f). Описанная выше память на точки разворота, которая проявляется как возрастание коэффициента ферроупругости вблизи точки разворота вплоть до значения модуля упругости, представляет собой, таким образом, нарушение подобия при малых амплитудах деформации цикла. Это видно особенно отчетливо в неполных циклах со спиралеподобно уменьшающейся амплитудой деформации (рис. 2, а, б). В конечном итоге внутренняя петля гистерезиса вырождается в прямую линию, параллельную обем

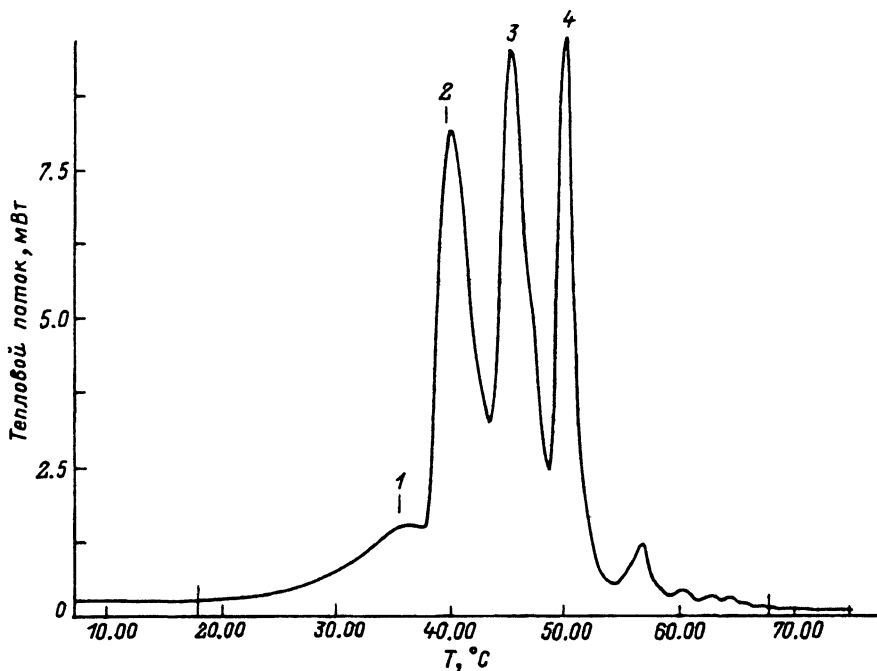


Рис. 3. Калориметрическая кривая обратного превращения после четырех предварительных неполных циклов с прерыванием превращения в точках 1-4.

упругим ветвям, а коэффициент ферроупругости становится равным модулю упругости мартенсита (также в энергетических единицах).

Все эти наблюдения противоречат полученным в [1] экспериментальным результатам и теоретическим представлениям, в которых внутренняя линия текучести будто бы может пересекать упругую ветвь в одном и том же частном цикле и внутренняя петля гистерезиса вырождается при спиралеподобном уменьшении амплитуды деформации в горизонтальную линию. С другой стороны, представленные здесь результаты согласуются с опубликованными в [2].

в) Память на точки разворота при свободном от внешних напряжений превращении. Память на точки разворота установлена также при свободном от внешних напряжений мартенситном превращении. Неполные циклы превращения образца из сплава 2 осуществляли по схеме: нагрев в интервале обратного превращения до уменьшающейся температуры $T_i = A_f - i \cdot 5K$, где $i = 1, 2, 3, 4$ — номер цикла, и последующие охлаждения до одной и той же температуры $T < M_f$. После четвертого цикла записывали стандартную калориметрическую кривую полного обратного превращения (рис. 3), на которой отчетливо видны четыре максимума, соответствующие точкам разворота в неполных циклах. Интегральная теплота превращения (площадь максимумов) равна при этом теплоте превращения, соответствующей исходному полному превращению, т.е. одному максимуму. Это означает, что имеет место то же самое мартенситное превращение, но с другой, “шаговой”, кинетикой. При последующих охлаждениях и нагревах калориметрические кривые со-

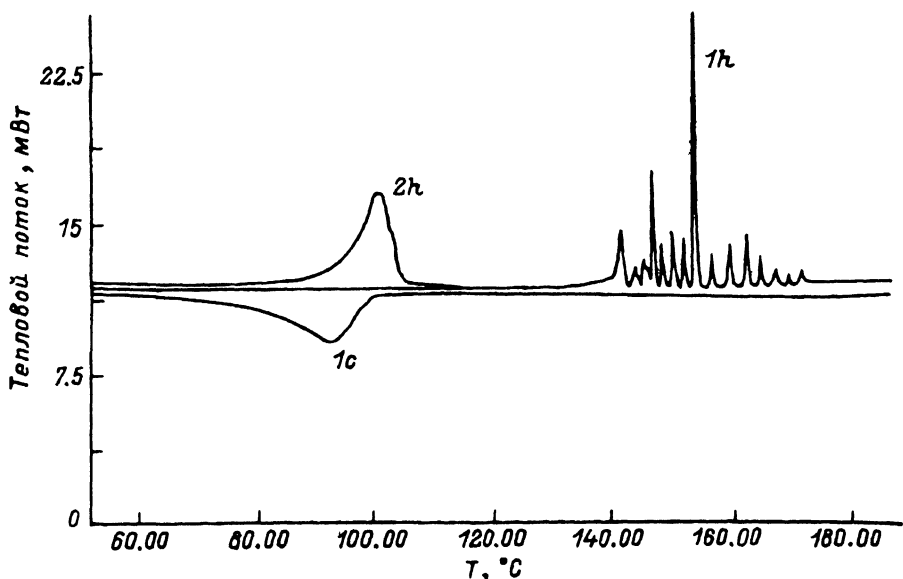


Рис. 4. Калориметрические кривые образца из сплава 4 после предварительной ферроупругой деформации.

1h, 2h — первый и второй нагрев; 1c — первое охлаждение.

держат только по одному максимуму и не имеют никаких изменений в точках разворота.

Аналогичный эффект имеет место в монокристалле из сплава 4 и отсутствует в образцах с малым ферроупругим гистерезисом. Такого типа эффект наблюдался также в поликристаллах NiTi и, по мнению авторов, был связан с межкристаллитными границами и дислокациями [3]. Данные этой работы показывают, что эффект не может быть связан с межкристаллитными границами, поскольку получен на монокристаллах и проявляется только один раз при первом нагреве после проведения неполных циклов, то есть обусловлен более подвижными с меньшей энергией активации дефектами, а не дислокациями. При проведении аналогичного неполного циклирования с прерыванием цикла в интервале прямого превращения память на точки разворота установлена не была.

г) Стабилизация мартенсита вследствие ферроупругой деформации. Эффект стабилизации мартенсита был обнаружен во время исследования влияния температуры испытаний на ферроупругий гистерезис. Испытания образцов из сплава 2 с температурой A_f меньше 325 K не показывают никакого значительного изменения формы или параметров петли ферроупругого гистерезиса при изменении температуры от $T \ll M_f$ до $T = A_f + 100$ K. Чтобы исключить влияние внешних напряжений и остаточной деформации, перед каждым изменением температуры образцы разгружали до нуля напряжения и деформации.

Как показывают калориметрические кривые превращения (рис. 4), вырезанные из ферроупруго деформированного образца монодомены мартенсита превращаются в аустенит при значительно более высоких температурах. Температуры последующих прямого и обратного

превращений соответствуют снова температурам превращения недеформированного, исходного образца. Таким образом, и этот эффект является одноразовым. Максимальный эффект проявляется на монокристаллах Cu-Al-Ni и Cu-Al-Mn, в которых в процессе термоиндуцированного превращения формируется грубая структура мартенситных кристаллов. В Cu-Al-Zn эффект наблюдается только при неблагоприятной ориентировке оси деформации (образец 1). Это указывает на решающую для этого эффекта роль взаимодействия между различными мартенситными вариантами в процессе ферроупругой деформации, что ведет, по-видимому, к созданию напряжений внутри остаточного аустенита. Уровень внутренних напряжений может быть оценен из экспериментально измеренных на монокристаллах Cu-Al-Zn значений, входящих в соотношение Клаузиуса-Клапейрона $d\sigma_F/dT = 2.3 \text{ МПа/К}$ (из температурной зависимости псевдоупругой границы текучести), Δs (энтропия превращения) и ϵ_M (псевдоупругая мартенситная деформация). Измеряемое экспериментально смещение температуры обратного превращения на 100 К может быть, таким образом, обусловлено внутренними напряжениями до приблизительно 50 МПа — величины, которая все еще не достигает пластического предела текучести как аустенита, так и мартенсита.

Эффект, названный здесь стабилизацией мартенсита, уже исследовали на поликристаллах NiTiNb [4] и других сплавах с ЭПФ. Он был назван эффектом расширения гистерезиса. Как видно из рис. 4, мы не можем ничего сказать о ширине гистерезиса переходов $M^+ \leftrightarrow A$ или $M^- \leftrightarrow A$, поскольку для этого недостает температурного интервала превращения аустенита в монодомен мартенсита. Гистерезис же между последующими обычными прямым и обратным мартенситными превращениями остается, как мы видели, неизменным.

Список литературы

- [1] Fu S., Huo Y., Müller I. // Acta Mechanica. 1993. Vol. 99. P. 1.
- [2] Cory J.S., McNicolson J.L., Jr. // J. Appl. Phys. 1985. Vol. 58. P. 3282.
- [3] Airoidi G., Riva G. // Proc. of ESOMAT 89 / Ed. by E. Hornbogen. Bochum, 1989. P. 305.
- [4] Cei Wei et al. // Proc. of the Intern. Symp. SMM-94 / Ed. by Chu Younai, Tu Hailing. Beijing (China), 1994. P. 230, 235.