

## Влияние неполной деформации памяти формы на генерацию реактивных напряжений в монокристаллах сплава Cu–Al–Ni

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

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,  
Санкт-Петербург, Россия

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

(Поступила в Редакцию 8 июля 2013 г.)

Исследовано влияние предварительной неполной деформации памяти формы (ПФ) на генерацию реактивных напряжений в монокристаллах сплава Cu–13.6 wt.%Al–4.0 wt.%Ni в условиях стесненной деформации ПФ. Найдено, что с ростом деформации величина реактивных напряжений увеличивается линейно с ростом напряжения предварительной деформации сплава.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 13-08-01111.

### 1. Введение

Сплавы Cu–Al–Ni наряду с другими сплавами с эффектом памяти формы (ЭПФ) являются перспективными с точки зрения применения их в качестве силовых и сенсорных элементов в различных микро-, нанoeлектромеханических и робототехнических системах и устройствах. По сравнению с другими сплавами они сохраняют свои функциональные свойства в более широком температурном интервале, превышающем на 200°C комнатную температуру [1,2], и, как показывают результаты [3], функциональны также при температурах кипения жидкого азота (77 К) и гелия (4.2 К). Еще одним преимуществом этих сплавов является возможность выращивания их в монокристаллическом состоянии [4], что позволяет получать обратимые деформации памяти формы (ПФ) до 15% [3].

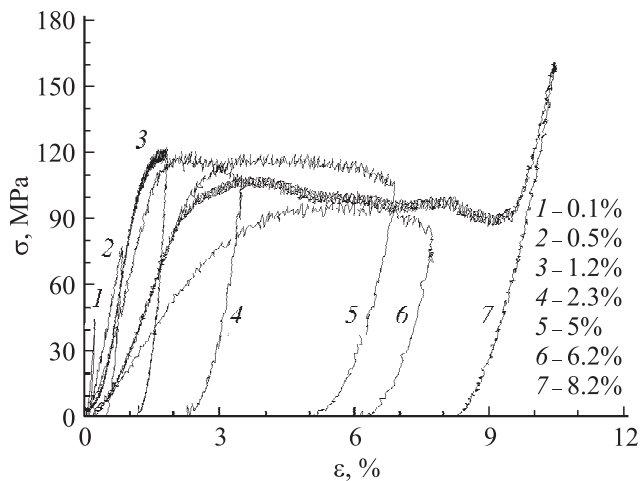
При работе сплавов с ЭПФ в качестве силовых элементов они испытывают нагрузки реактивного характера, связанные с частичным или полным стеснением деформации ПФ. Деформация ПФ в немагнитных сплавах реализуется путем повышения или понижения их температуры, поэтому представляло интерес исследовать зависимость величины возникающих при стесненной деформации ПФ реактивных напряжений от температуры, что было осуществлено в работах авторов [2,3,5,6] на сплавах Cu–Al–Ni с составами, близкими к эвтектичным. В ходе этих исследований было обнаружено, что нагрев в интервале 293–800 К предварительно деформированных для придания им деформации ПФ и зафиксированных в неподвижных захватах кристаллов этих сплавов сопровождается ростом в них реактивных напряжений. Этот рост наблюдается вплоть до температуры 600 К, после чего напряжения релаксируют и при ~ 800 К обращаются в нуль [2] из-за распада твердого раствора  $\beta$ -фазы и образования интерметаллидов (алюминидов)  $Ni_xAl_y$  и  $Cu_9Al_4$ . Образование интерметаллидов уменьшает концентрацию атомов Al в твердом растворе и приводит к росту характеристической температуры  $\beta$ – $\beta'$ -мартен-

ситного перехода [6–8]. Последующее снижение температуры от 800 К сопровождается появлением на кривой напряжение–температура небольшого участка генерации напряжений (предположительно вследствие теплового расширения кристалла) и участка их релаксации [5]. Следует отметить также, что возникающие в процессе нагрева–охлаждения реактивные напряжения сильно снижают синхронно определяемый калориметрический тепловой эффект мартенситного превращения (теплоту мартенситного перехода) в исследуемых сплавах [9,10]. Согласно [10], причина снижения теплоты состоит в том, что часть свободной энергии мартенситного превращения переходит в упругую (потенциальную) энергию реактивных напряжений.

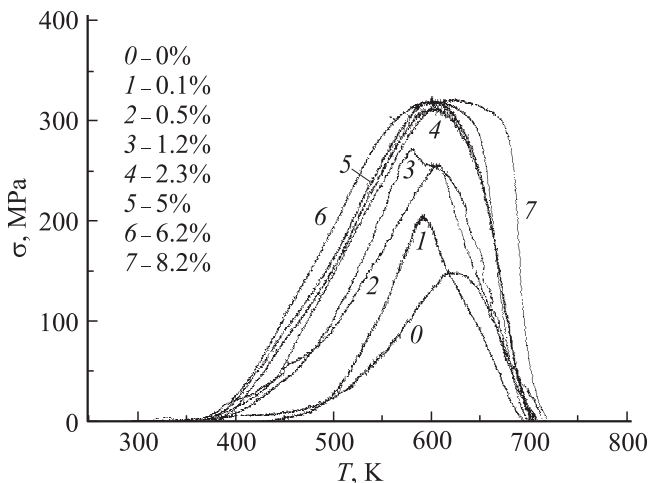
Целью настоящей работы является дальнейшее исследование силовых свойств сплавов Cu–Al–Ni в широком температурном диапазоне. В наших предыдущих публикациях деформация памяти формы задавалась кристаллам сплава в полном объеме 6–9%. В этой работе деформация ПФ сжатием варьируется от 0.1 до 8%.

### 2. Методика и результаты эксперимента

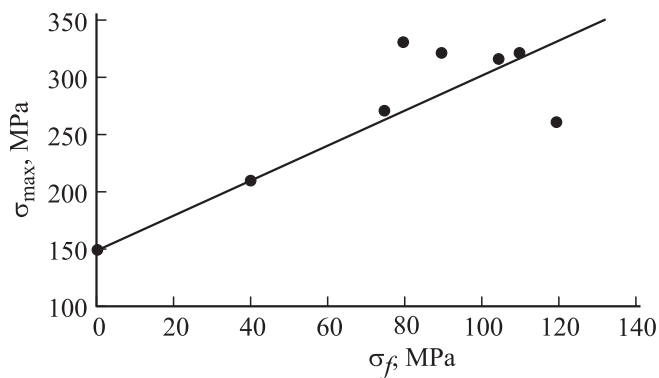
Прутки монокристаллов сплава Cu–13.6 wt.%Al–4.0 wt.%Ni диаметром 5 mm с ориентацией оси в направлении [100] кристалла были выращены методом Степанова [4], закалены от температуры 1220 К в воду и отожжены затем в течение 1 h при температуре 373 К. Из них нарезались цилиндрические образцы высотой 5 mm, которые подвергались деформации сжатия со скоростью  $10^{-4} \text{ s}^{-1}$  в испытательной машине Instron 1342 при 293 К. После задания необходимой деформации ПФ (рис. 1, кривые 1–7) и остановки машины кристаллы подвергались нагреву; скорость повышения температуры составляла 10 K/min. Генерируемые в процессе нагрева из-за стеснения деформации ПФ реактивные напряжения  $\sigma$  записывались как функция температуры  $T$  (рис. 2, кривые 1–7). Кривые на рис. 2 отражают



**Рис. 1.** Кривые псевдоупругой деформации монокристаллов сплава Cu–13.6 wt.%Al–4.0 wt.%Ni с различной заданной величиной деформации памяти формы  $\varepsilon_f$  (см. таблицу).



**Рис. 2.** Кривые генерации и релаксации реактивных напряжений в монокристаллах сплава Cu–13.6%Al–4.0%Ni с предварительно заданной величиной деформации памяти формы  $\varepsilon_f$  (см. таблицу).



**Рис. 3.** Зависимость максимального значения реактивного напряжения  $\sigma_{\max}$  (рис. 2) от величины напряжения  $\sigma_f$  при задании кристаллу сплава деформации памяти формы  $\varepsilon_f$ .

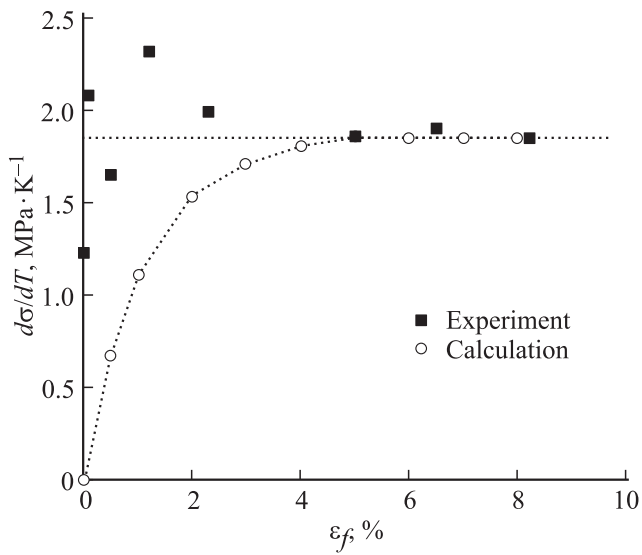
Значение деформаций  $\varepsilon_f$  и напряжений  $\sigma_f$  памяти формы (рис. 1) и соответствующие им параметры кривых генерации реактивных напряжений (рис. 2)

Номер кривой на рис. 1 и 2	$\varepsilon_f$ , %	$\sigma_f$ , МПа	$\sigma_{\max}$ , МПа	$T_{\max}$ , К
0	0	0	150	625
1	0.1	40	210	590
2	0.5	80	270	580
3	1.2	120	260	610
4	2.3	105	315	600
5	5	110	320	600
6	6.2	80	330	600
7	8.2	90	320	625

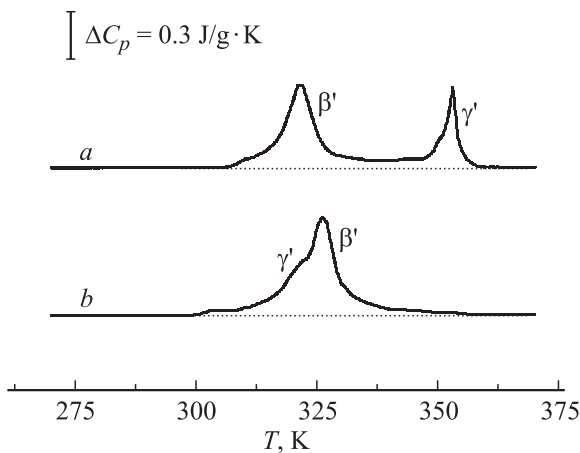
только мартенситную составляющую реактивных напряжений за вычетом термических упругих напряжений из-за теплового расширения образца и нагружающих тяг  $\sigma_t(T) = K\alpha(T - T_0)$ , где  $\alpha$  и  $K$  — соответственно эффективные значения коэффициента теплового расширения и модулей жесткости образца и нагружающих тяг,  $T_0$  — температура начала нагрева,  $K\alpha = 0.3 \text{ МПа} \cdot \text{К}^{-1}$ . Видно, что кривые на рис. 2 имеют характерный колоколообразный вид и состоят из участка генерации напряжений и участка их релаксации вследствие распада твердого раствора  $\beta$ -фазы. Отдельно был поставлен эксперимент в отсутствие заданной деформации ПФ. Для этого образец сплава помещался в неподвижные захваты машины с расстоянием между нагружающими тягами, равными высоте образца, и его температура повышалась с той же скоростью, что и в предыдущих опытах. Полученная в этом эксперименте температурная зависимость реактивных напряжений также показана на рис. 2 (кривая 0).

В таблице приведены значения задаваемых неполных деформаций ПФ  $\varepsilon_f$  и соответствующих им напряжений  $\sigma_f$  согласно диаграммам, представленным на рис. 1, а также значения напряжений  $\sigma_{\max}$  и температур  $T_{\max}$ , отвечающие максимумам на температурных зависимостях реактивных напряжений (рис. 2), включая случай отсутствия предварительной деформации ПФ. Обращает на себя внимание то, что для всех значений неполных деформаций температуры максимумов примерно одинаковы, в то время как напряжения  $\sigma_{\max}$  заметно отличаются друг от друга. На рис. 3 показаны значения  $\sigma_{\max}$  в зависимости от напряжений  $\sigma_f$  предварительной деформации. В пределах разброса экспериментальных точек эта зависимость может быть аппроксимирована линейным уравнением  $\sigma_{\max} = 150 + 1.5\sigma_f$ .

Кроме того, привлекает к себе внимание наклон  $(d\sigma/dT)$  кривых  $\sigma(T)$  на участке генерации реактивных напряжений (рис. 2). Из предыдущих работ [2,3] известно, что этот наклон определяется соотношением Клаузиуса-Клапейрона  $d\sigma/dT = q/\varepsilon_m T_c$ , где  $q$  — теплота перехода,  $\varepsilon_m$  — полная деформация мартенситного превращения,  $T_c = (M_s + A_f)/2 \approx 326 \text{ К}$  — его характеристическая температура. На рис. 4 приведены оценки



**Рис. 4.** Наклон кривых генерации реактивных напряжений  $d\sigma/dT$  на уровне напряжения  $\sigma_{\max}$  в эксперименте (рис. 2) и при расчете (рис. 6) согласно уравнениям (1) и (2).



**Рис. 5.** Кривые скорости выделения тепла в недеформированных образцах сплава Cu–13.6 wt.%Al–4.0 wt.%Ni при наличии (a) и в отсутствие (b) шлифовки их поверхности.

наклона кривых, показанных на рис. 2, соответствующие напряжения  $\sigma_{\max}/2$ . Видно, что в отсутствие предварительно заданной деформации ПФ величина наклона составляет  $1.3 \text{ MPa} \cdot \text{K}^{-1}$ , но увеличивается с ростом деформации и достигает при больших  $\varepsilon_f$  обычных для мартенситного превращения  $\beta' \Rightarrow \beta$  значений  $1.7\text{--}1.9 \text{ MPa} \cdot \text{K}^{-1}$  [1–3].

Калориметрическое исследование недеформированных кристаллов сплава Cu–13.6 wt.%Al–4.0 wt.%Ni показало, что при температуре 293 K они находятся в мартенситном состоянии. На рис. 5, a и b приведены результаты определения скорости выделения тепла при нагреве кристалла сплава в дифференциальном сканирующем калориметре Perkin-Elmer DSC-2. Скорость нагрева составляла  $10 \text{ K/min}$ . Наличие двух пиков на

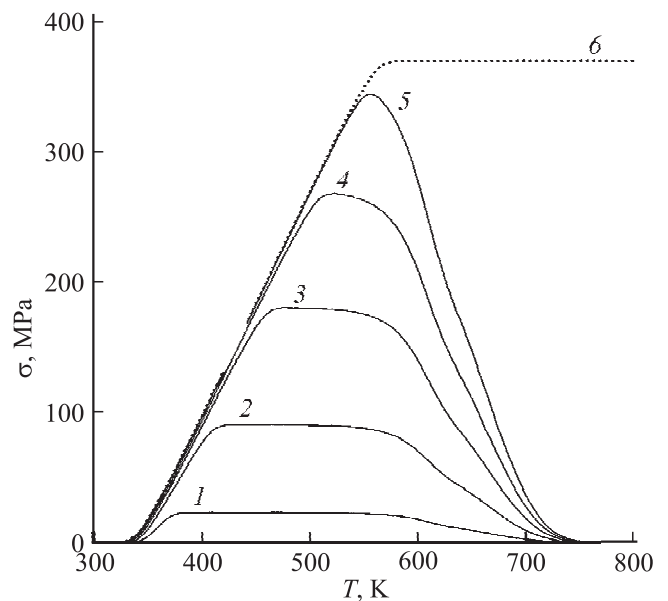
кривых (рис. 5, a) указывает на присутствие в кристалле двух вариантов мартенсита  $\gamma'$  и  $\beta'$ , что согласуется с данными [8]. Образец для калориметрического исследования после вырезки его из кристалла электроискровым методом и последующей шлифовки и полировки подвергался травлению для снятия поврежденных слоев. Если после вырезки кристалл не подвергать шлифовке, то, как показывает калориметрическая кривая на рис. 5, b, наблюдается сближение температур переходов  $\gamma' \Rightarrow \beta$  и  $\beta' \Rightarrow \beta$ , при этом  $\gamma'$ -переход предшествует  $\beta'$ -превращению. Согласно приведенным на рис. 5, a данным, теплота превращения  $\beta' \Rightarrow \beta$  составляет  $5.0 \text{ J/g}$ , а  $\gamma' \Rightarrow \beta$  —  $2.43 \text{ J/g}$ . Таким образом, суммарный тепловой эффект мартенситной реакции равен  $7.43 \text{ J/g}$  ( $\sim 61.5 \text{ MPa}$ ), что подтверждается данными рис. 5, b и согласуется с полученными ранее результатами [9].

### 3. Обсуждение результатов

Рис. 6 демонстрирует температурные зависимости реактивных напряжений, полученные в результате численного решения уравнения мартенситной генерации и релаксации реактивных напряжений  $\sigma$  [2]. В рассматриваемом случае при предварительно заданной величине деформации ПФ  $\varepsilon_f$  с учетом деформации теплового расширения  $\alpha(T - T_0)$  уравнение стесненной деформации ПФ имеет вид

$$\frac{\sigma}{K} = \alpha(T - T_0) + \varepsilon_f \varphi_a(\sigma, T), \quad (1)$$

где  $\varphi_a$  — объемная доля аустенита в кристалле, зависящая от температуры и величины реактивных напря-



**Рис. 6.** Кривые генерации и релаксации напряжений согласно уравнениям (1) и (2) при величине деформации памяти формы  $\varepsilon_f = 0.5$  (1), 2 (2), 4 (3), 6 (4) и 8% (5). 6 — в отсутствие распада твердого раствора  $\beta$ -фазы.

жений,

$$\varphi_a(T, \sigma) = \frac{C_\beta(T)}{1 + \exp\left(-\frac{\omega\Delta u}{kT}\right)},$$

$$\Delta u = q \frac{T - T_c + \Delta T_f}{T_c} - \varepsilon_m \sigma, \quad (2)$$

где  $\Delta u$  — изменение плотности свободной энергии кристалла при мартенситном превращении [11];  $\omega$  — элементарный объем превращения;  $T_c$ ,  $\Delta T_f$  и  $q$  — характеристическая температура, гистерезис и теплота превращения соответственно,  $k$  — постоянная Больцмана. При расчете предполагалось, что доминирующим превращением при нагреве является переход  $\beta' \Rightarrow \beta$  с  $q = 7.43 \text{ J/g}$  (61.5 МПа),  $T_c = 326 \text{ K}$ ,  $\Delta T_f = 15 \text{ K}$ ,  $\varepsilon_m = 0.082$ ,  $\omega q/kT_c = 100$  [11], так как наличие небольшого количества  $\gamma'$ -мартенсита (рис. 5, б) сопровождается его переходом в  $\beta'$ -мартенсит [12]. Использовались эффективные значения модуля жесткости  $K = 4.6 \text{ GPa}$  и коэффициента теплового расширения  $\alpha = 8 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$  (с учетом вклада в  $K$  и  $\alpha$  нагружающих тяг). Функция  $C_\beta(T) < 1$  в первом соотношении (2) описывает снижение концентрации атомов Al в твердом растворе  $\beta$ -фазы по сравнению с равновесным в результате образования интерметаллидов [2], вызывающих деградацию функциональных свойств сплава и релаксацию реактивных напряжений.

Сравнение экспериментальных (рис. 2) и теоретических (рис. 6) кривых генерации напряжений показывает хорошее их согласие при больших деформациях ПФ ( $\varepsilon_f > 2\%$ ) и плохое при меньших деформациях и  $\varepsilon_f = 0$ . Этот вывод относится также к приведенным на рис. 4 результатам расчета наклона  $d\sigma/dT$  кривых  $dT$ , соответствующих расчетному напряжению  $\sigma_{\max}/2$ . Видно, что при деформациях  $\sigma_f < 2\%$  расчетные значения наклона существенно меньше наблюдаемых в эксперименте. В чем причина этого несоответствия, остается пока неясным и требует дальнейшего исследования. Возможно, она обусловлена влиянием  $\gamma'$ -мартенсита, которое при расчете не учитывалось. На рис. 4 на это указывают высокие значения  $d\sigma/dT \approx 2.2\text{--}2.4 \text{ MPa} \cdot \text{K}^{-1}$  при малых деформациях ПФ, характерные для перехода  $\gamma' \Rightarrow \beta$  ( $2.3\text{--}2.6 \text{ MPa} \cdot \text{K}^{-1}$  [12]). Указанным обстоятельством можно объяснить также величину коэффициента  $a$  в эмпирическом соотношении  $\sigma_{\max} = \sigma_0 + a\sigma_f$  (где  $\sigma_0 = 150 \text{ MPa}$ ,  $a \approx 1.5$ ) между величиной напряжений  $\sigma_f(\varepsilon_f)$  при задании деформации ПФ и максимально достижимым при нагреве реактивным напряжением  $\sigma_{\max}$  (рис. 3). Действительно, принимая во внимание, что  $\sigma_{\max} \approx S_{\beta'} T_{\max}$ , а  $\sigma_f \approx S_{\gamma'} T_0$ , где  $S = d\sigma/dT$ , получаем для теоретической оценки коэффициента  $a$  соотношение

$$a = \frac{\sigma_{\max} - \sigma_0}{\sigma_f}. \quad (3)$$

Подставляя в него  $S_{\beta'} = 1.85 \text{ MPa} \cdot \text{K}^{-1}$ ,  $S_{\gamma'} = 2.2 \text{ MPa} \cdot \text{K}^{-1}$  и  $T_{\max} = 600 \text{ K}$ ,  $T_0 = 293 \text{ K}$ , получаем оценку коэффициента  $a \approx 1.49$ , близкую к значению коэффициента, наблюдаемого в эксперименте.

## 4. Заключение

Результаты исследования влияния неполной деформации ПФ на генерацию реактивных напряжений в монокристаллах сплава Cu–Al–Ni показывают, что с ростом этой деформации увеличивается и максимально достижимый уровень реактивных напряжений, определяемый температурой начала распада твердого раствора  $\beta$ -аустенита. Установлено эмпирическое (линейное) соотношение между величиной максимальных напряжений и напряжением предварительной деформации сплава при задании ему деформации памяти формы. Неясным остается пока влияние  $\gamma'$ -мартенсита при небольших значениях деформации ПФ на характер и параметры кривых генерации реактивных напряжений в исследуемом сплаве.

## Список литературы

- [1] Сплавы с эффектом памяти формы / Под ред. А.М. Глезера. Металлургия, М. (1990). 221 с.
- [2] С.А. Пульнев, В.И. Николаев, Г.А. Малыгин, С.Л. Кузьмин, В.В. Шпейзман, С.П. Никаноров. ЖТФ **76**, 8, 42 (2006).
- [3] В.И. Николаев, С.А. Пульнев, Г.А. Малыгин, В.В. Шпейзман, С.П. Никаноров. ФТТ **49**, 1791 (2007).
- [4] P.I. Antonov, V.N. Kurlov. Progr. Cryst. Growth Charact. Mater. **44**, 63 (2002).
- [5] В.И. Николаев, С.А. Пульнев, Г.А. Малыгин, В.В. Шпейзман, С.П. Никаноров. ФТТ **50**, 2079 (2008).
- [6] В.М. Егоров, В.И. Николаев, Г.А. Малыгин, С.А. Пульнев. ЖТФ **79**, 6, 87 (2009).
- [7] V. Recarte, J. Perez-Landazabal, A. Ibarra, M.L. N6, J. San Juan. Mater. Sci. Eng. A **378**, 238 (2004).
- [8] V. Recarte, J. Perez-Landazabal, P.P. Rodriguez, E.H. Vocanegra, M.L. N6, J. San Juan. Acta Mater. **52**, 3941 (2004).
- [9] В.И. Николаев, В.М. Егоров, Г.А. Малыгин, С.А. Пульнев. ФТТ **52**, 2263 (2010).
- [10] V.I. Nikolaev, G.A. Malygin, S.A. Pulnev, P.N. Yakushev, V.M. Egorov. Mater. Sci. Forum **738/739**, 51 (2013).
- [11] Г.А. Малыгин. УФН **171**, 179 (2001).
- [12] C. Picornell, J. Pons, E. Ceresari. Mater. Sci. Eng. A **378**, 222 (2004).