

Мартензитно превръщане при деформация на монокристал от Cu-Al-Ni сплав с памет на формата

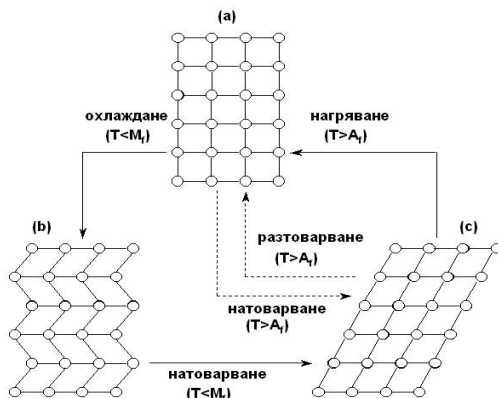
Славчо Топалски

Martensitic transformation by deformation in monocrystalline Cu-Al-Ni shape memory alloy: The applications of shape memory alloy (SMA)-based actuators to the present day is still quite small, since a deeper understanding of the thermomechanical behaviour of SMA and how it might be exploited in the design of working actuators is necessary. Specified single crystal of the Cu-Al-Ni alloy was grown due to a seed crystal using Bridgman method. SMA single crystal exhibits a super-elasticity that shows perfect recovery of plastic deformation. The super-elasticity used in this study results from a perfect reversible martensitic transformation. The micro and macromechanical transformation behaviour of single crystals SMA was investigated by means of optical microscopy XRD, SEM and WDX. Cyclic behaviour, temperature effects and strain rate effects were studied in detail.

Key words: : Cu-Al-Ni, shape memory, single crystal, martensitic transformation, super-elasticity.

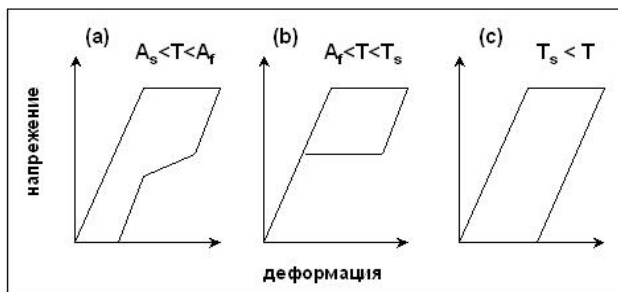
ВЪВЕДЕНИЕ

Обратимото мартензитно превръщане е специфично за сплавите с памет на формата (СПФ). Термоеластичното превръщане протича при нагряване и охлаждане. Възможен е и варианта на аустенит-мартензитен преход и обратно при прилагане и отнемане на натоварване над температурата на начало на мартензитното превръщане при охлаждане M_s . Причина за протичането на прехода са напреженията водещи до изкривяване на решетката и формирането на двойникувана кристална структура. На фиг. 1 са представени два варианта на възстановяване на формата след натоварване. Кристалната решетка на изходната форма на образците (фиг. 1а) при прилагане на напрежение малко над температурата на края на мартензит-аустенитния преход A_f се изкривява до състоянието от фиг. 1с и се възстановява напълно след премахване на натоварването. Този ефект на памет на формата (ЕПФ) е познат като свръхеластичност.



Фиг. 1. Схема проследяваща промяната на формата и кристалната структура на образец с ЕПФ при охлаждане, нагряване, натоварване и разтоварване

Поведението при деформация на сплавите притежаващи ЕПФ според фиг.1 е в строга зависимост от температурата. Промяната на тяхната форма не е резултат от протекла характерната за конвенционалните метали и сплави пластична деформация. Схема на диаграмите напрежение-деформация на сплави притежаващи ЕПФ представена на фиг.2.



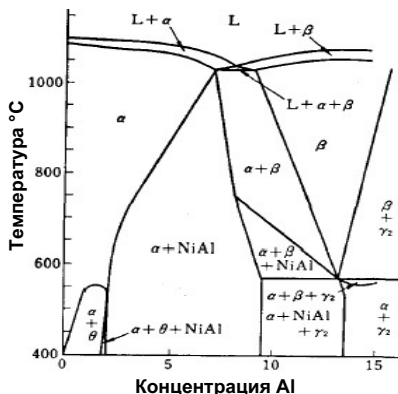
Фиг. 2. Схема на диаграмите напрежение-деформация на образец с ЕПФ в зависимост от температурата на деформация [1]

След натоварване в диапазона $A_s < T < A_f$, деформацията на образеца е резултат от протеклото мартензитно превръщане. При разтоварване (фиг.2а) деформацията частично се възстановява поради ефекта на свръхеластичност, пълно възвръщане на формата е възможно при нагряване на образеца (ефект на памет на формата). В температурния диапазон $A_f < T < T_s$ образеца проявява перфектна свръхеластичност (фиг.2b), където T_s е критичната температура над която мартензитното превръщане в следствие на деформация е невъзможно. Ако температурата на деформация е над T_s (фиг.2с) протича процес на пластична деформация.

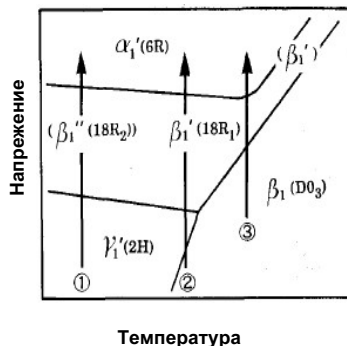
В настоящата статия са представени резултати от експериментите за получаване на монокристални образци със свръхеластични свойства от сплави на основата на Cu-Al-Ni.

ЕКСПЕРИМЕНТИ

С повишаване концентрацията на Al в сплавите Cu-Al дори след бързо охлаждане не може да се избегне формирането на γ_2 фазата, в резултат се възпрепятства термоеластичното мартензитно превръщане. Добавянето на Ni стабилизира високо температурната β_1 фаза (фиг.3) като затруднява дифузията между Cu и Al което улеснява превръщането при деформация $\beta_1 - \beta_1$ (фиг.4). Тъй като началото на мартензитния преход M_s на сплавите със съдържание на Al 14 мас.% и Ni в диапазона от 3 до 4 мас.% е малко под 0°C [2] те са намерили широко практическо приложение като материал за конструктивни елементи проявяващи свръхеластична памет на формата. Изходната сплав използвана за получаване то на монокристалите е със състав Cu-14,1 мас.%Al-3,95 мас.%Ni. Сплавянето е осъществено в аргоно-дъгова вакуумна пещ с меден водоохлаждаем тигел. След отливането заготовките са отгряти хомогенизационно при 950°C във среда от аргон в продължение на 8 часа. Температурите на началото и края на мартензитния и аустенитния преходи е установена чрез дилатометричен анализ на спининговани ленти от изходния материал. С цел да се фиксира високо температурната β_1 фаза ($M_s = -25^\circ\text{C}$, $A_f = 10^\circ\text{C}$), преди дилатометричния анализ лентите са хомогенизационно отгряти при 950°C и охладени във вода. Монокристали на метали с температура на топене под 1800°C , се отглеждат преимуществено по метод с насочена кристализация, какъвто е метода на Бриджмен, Стокбаргер. Съобразявайки се с оптималните условия за сплавите Cu-Al-Ni, монокристалите в настоящата статия са получени по методът на Бриджмент с вертикален градиент на температурата, съответно вертикално придвижване на носещия контейнер. Отглеждането е проведено във вакуум $5,10^{-5}$ mbar, като за целта е използвана лабораторна инсталация VEB –Hochvakuum Dresden, тип B55.3-1.



Фиг.3. Фазова диаграма на тройната система Cu-Al-Ni. Вертикален разрез при концентрация на Ni 3 мас.% [3]



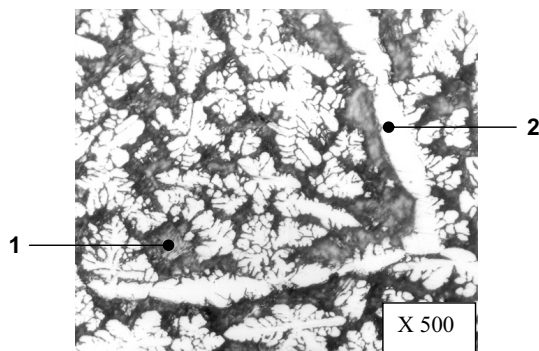
Фиг.4. Схема на фазовата диаграма на сплав Cu-Al-Ni в координати температура – напрежение [4]

Изходния материал е поместен в $\varnothing 8\text{mm}$ кварцова ампула с подходящо оформен конусовиден край, с цел спонтанно възникване на зародиш във върха и. Ампулата е свързана чрез вертикално разположена волфрамова нишка с задвижващ двигател – редуктор. Изследвани са скорости на израстване в диапазона от 24mm/h до 6mm/h. Необходимата температура за топене е осигурена от цилиндричен графитов нагревател с оптимална температура 1600°C. След преминаването през зоната за топене епруветката навлиза в меден водоохлаждаем охладител. Времетраенето на прицеса зависи от скоростта на подаване и големината на заложения слитък. При максимално запълнена ампула, разстоянието което трябва да се измени за целия процес е 160mm. При скорост на спускане 6mm/h, продължителността на процеса е около 26 часа.

- Химичният състав на сплавите е контролиран чрез WDX анализ в точка от рентгенов микроанализатор на сканиращ микроскоп JEOL SUPERPROBE 733.
- Големината на свръхеластичната деформация е определена чрез изпитания на опън.
- Морфологията и фазовият състав на сплавите са изследвани с оптичен микроскоп NEOPHOT 21.
- Информация за кристалната структура и параметрите на кристалната решетка е получена чрез XRD рентгено - структурен анализ с ДРОН 2.
- Температурите на фазовите преходи са измерени с лентов дилатометър.
- Микроструктурният анализ на сплавите получени в аргонно-дъговата пещ е проведен на металографски микроскоп „Еритip 2“

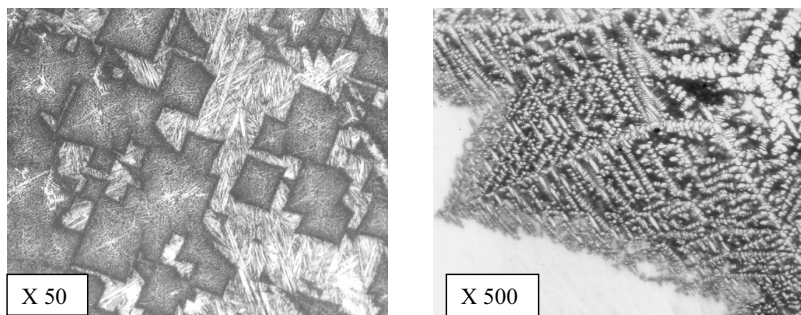
РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЯ

Микроструктурата на изходния материал след хомогенизационно отгряване и охлаждане с пещта е представена на фиг. 5. На фотографията ясно се разграничават, както характерната за алуминиевите бронзи дендритна структура, така и евтектоида $\alpha + \gamma_2$ (зона 1), и отделената преимуществено по границите на зърната γ_2 (зона 2). Микроструктурата дава основание да се твърди, че според равновесната диаграма на състояние представена на фиг. 3 сплавта е с надевтектоиден състав.



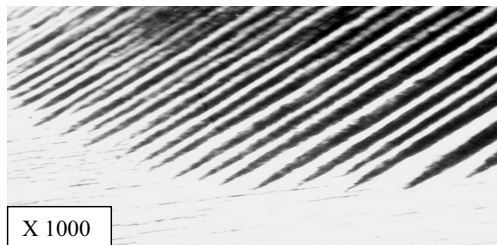
Фиг. 5. Микроструктура на изходната сплав Cu-14, 1Al-3,95Ni след хомогенизационно отгряване 8 часа при 950°C и охлаждане с пещта

След получаването монокристалите са срязани по дължина чрез нишкова ерозионна машина на ленти с дебелина 2mm. Микроструктурата на полираните и проявени със смес от амоняк и перхидрол образци е представена на фиг.6. различават се два типа участъци светъл и тъмен. На по-голямото увеличение ($X 500$) се вижда, че тъмния участък е с дендритна структура подобна на изходната (фиг. 5), но дендритите са по-силно изтеглени и с по-малък диаметър оси от първи и втори род. В светлите участъци ясно се разграничават мартензитна структура от фини игли на β_1' мартензит и γ_1 с правилни и успоредни игли.



Фиг. 6. Микроструктура на монокристали Cu-14, 1Al-3,95Ni директно след получаване

Влиянието на скоростта на охлаждане и термообработката върху микроструктурата на свръхеластични Cu-Al-Ni монокристали е изследвано от редица автори [5, 6 и др.]. При бавното охлаждане и след задържане около 300°C температурите на началото на мартензитното превръщане се покачват, което е причина за формирането на мартензитни фази при отглеждането на монокристалите. След хомогенизационно отгряване 2 часа при 950°C и охлаждане във вода според XRD анализа, монокристалите са изградени от β_1 фазата с DO_3 ($L2_1$) подредена аустенитна кристална структура при стайна температура. На фотографията на лентовия образец (фиг.6) подложен на механични изпитания чрез степенно натоварване съчетани с наблюдаване на структурните промени се виждат израсналите мартензитни игли в аустенитната β_1 фаза.



Фиг. 7 Израстване на мартензитни игли в аустенитната β_1 фаза при деформация на монокристали Cu-14,1Al-3,95Ni

Мартензитът от този тип притежава ориентация, в която деформацията се характеризира с максимално удължение на образеца в направление по оста на приложеното опъново напрежение. Паралелни мартензитни пластини се зараждат, удължават, коалесцират, водейки до появата на плато в диаграмата σ - ϵ . В процеса на разтоварване при определено напрежение мартензитните пластини изчезват тъй като протича обратното мартензит аустенитно превръщане. Колкото температурата на деформация е по близка до M_s толкова разликата в напрежението при удължава и това при свиване е по-малка.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

- Методът на Бриджмен е подходящ за получаване на монокристали Cu_{13,95}Al_{4,1}Ni при скорост на израстване 6mm/h.
- В микроструктурата след получаване са различават два типа участъци светъл и тъмен. Тъмният участък е с дендритна структура подобна на равновесната. В светлите участъци ясно се разграничават мартензитна структура от фини игли на β_1' мартензит и γ_1 с правилни и успоредни игли.
- След хомогенизационо отгряване 2 часа при 950°C и охлаждане във вода според XRD анализа, монокристалите са изградени от β_1 фазата с DO₃ (L₂₁) подредена аустенитна кристална структура при стайна температура.
- При натоварване на полираните и проявени със смес от амоняк и перхидрол образци се наблюдава появата на паралелни мартензитни пластини, които се зараждат, удължават, коалесцират, водейки до появата на плато в диаграмата σ - ϵ . В процеса на разтоварване при определено напрежение мартензитните пластини изчезват

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Miyazaki s., Otsuka K.; ISIJ International, Vol. 29 No 5, 1989 pp. 353-377
- [2] Сл. Топалски, П. Хаджийска; Научна сесия на РУ/СУ'04 Русе 2004г.
- [3] D. P. Dunne, N. F. Kennon; Met. Forum, 4 (1981), 176
- [4] K. Otsuka, H. Sakamoto, K. Shimizu; Acta metal., 27 (1979) 585
- [5] V. Novak, M. Landa, P. Šittner; SMST'99, Antwerp Zoo, Belgium 1999
- [6] H. Sakamoto, K. Shmizu; ISIJ International, Vol 29 No 5, 1989, pp. 395-404

За контакти:

Dr.-Ing.Slavcho Topalski PVD Technology Fraunhofer-Projekt Group at Dortmunder OberflächenCentrum DOC Dortmund, Germany; slavcho.topalski@iws.fraunhofer.de

Докладът е рецензиран.