

## **Эффект памяти формы в квазибинарных интерметаллических соединениях на основе ZrCu**

Г. С. Фирстов

Институт металлофизики им. Г. В. Курдюмова НАН Украины

*Рассмотрен эффект памяти формы (ЭПФ) в связи с переходом от нетермоупругого к термоупругому мартенситному превращению (МП) вдоль квазибинарного разреза  $Zr_2CuNi-Zr_2CuCo$ . Характеристические температуры МП измеряли с использованием калориметрии. Деформационное поведение при ЭПФ исследовали с применением дилатометрии после тестов на сжатие и по методике 3-точечного изгиба. Обсуждены ограничения по восстановлению формы при ЭПФ, обусловленные структурными характеристиками взаимодействующих мартенситов, образующихся в этих соединениях.*

### **Введение**

Известно, что квазибинарные интерметаллиды на основе ZrCu являются перспективными материалами с эффектом памяти формы (ЭПФ), в которых имеет место мартенситное превращение (МП) в широком температурном интервале (100—1200 К) [1—3]. Мартенситное превращение в этих соединениях носит большей частью нетермоупругий характер, проявляющийся особенно в соединении  $Zr_2CuNi$  в силу образования в одном температурном интервале двух взаимодействующих мартенситных фаз [1, 2, 4, 5]. Только соединение  $Zr_2CuCo$  отличает термоупругое МП при исключительном образовании  $B19'$  мартенсита [1, 2]. Таким образом, очевиден переход от нетермоупругого МП к термоупругому вдоль квазибинарного разреза  $Zr_2CuNi-Zr_2CuCo$ . Цель настоящей работы — выяснение влияния такого перехода на характеристики ЭПФ для данной группы интерметаллических соединений.

### **Методика эксперимента**

Сплавы, исследованные в данной работе, выплавляли методом вакуумного дугового переплава в атмосфере аргона, очищенного плавкой геттера, с выливом в водоохлаждаемую изложницу. В качестве шихтовых материалов использовали йодидный цирконий, электролитические медь, никель и кобальт. Составы исследованных сплавов приведены в таблице.

Химическая гомогенность исследуемых материалов подтверждена данными рентгеновского микроанализа (JСХА-733). Характеристические температуры МП измеряли с использованием дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) при помощи калориметров TA 2920 и Netzsch 404 в температурных интервалах 170—800 К и 300—1200 К соответственно. Эффект памяти формы определяли с использованием метода трехточечного изгиба по количественному измерению ЭПФ с температурой [6] под статическим напряжением 120 МПа, приложенным выше температуры конца обратного МП ( $A_k$ ) перед последующим

**Составы (% (ат.)) исследованных сплавов и характеристические температуры (К) начала и конца прямого ( $M_n$ ,  $M_k$ ) и обратного ( $A_n$ ,  $A_k$ ) МП**

Zr	Cu	Co	Ni	$M_n$	$M_k$	$A_n$	$A_k$
50,60	25,40	24,00	0,00	250	150	210	300
50,07	25,20	20,31	4,42	390	180	340	520
49,84	25,00	15,56	9,60	550	390	520	700
49,97	25,00	10,23	14,80	640	480	700	840
50,49	25,24	4,37	19,90	760	630	780	1000
50,85	24,05	0,00	25,10	880	780	960	1060

охлаждением ниже температуры конца прямого МП ( $M_k$ ). Затем образцы разгружали при 77 К после накопления мартенситной деформации 0,2—0,5% для последующего, свободного от внешней нагрузки, восстановления формы при нагреве. Восстановление формы исследовали также при нагреве в dilatометре TMA 943 после тестов на сжатие (INSTRON 1196) при комнатной температуре. Твердость по Виккерсу измеряли при нагрузке 30 кг на приборе ТП-2.

#### **Результаты и их обсуждение**

Результаты измерения температур МП приведены на рис. 1. Мартенситное превращение в указанных соединениях протекает с широким температурным гистерезисом (таблица, рис. 2) за счет образования и взаимодействия двух мартенситных фаз, моноклинная структура которых относится к  $P2_1/m$  (упорядочение по типу  $B19'$ ) и  $Cm$  пространственным группам [4]. Замена меди никелем в  $ZrCu$  приводит к повышению температур МП [3] и при стехиометрии  $Zr_2CuNi$  температура начала прямого мартенситного превращения ( $M_n$ ) возрастает до 880 К по сравнению с 410 К для эквивалентного соединения при неизменно широком гистерезисе МП  $\Delta T = 180$  К.

Замена Ni на Co вдоль разреза  $Zr_2CuNi—Zr_2CuCo$  приводит к понижению характеристических температур ( $M_n = 250$  К) и гистерезиса МП ( $\Delta T = 55$  К) для  $Zr_2CuCo$  (таблица, рис. 2). Необходимо отметить, что петли гистерезиса МП (температурные зависимости электросопротивления, модуля Юнга, ветви накопления и восстановления формы при ЭПФ, dilatометрия) не обнаруживают четкой двухэтапности, несмотря на образование (исчезновение) двух мартенситных фаз [1, 2, 4, 5]. Только тщательный анализ данных калориметрии и высокотемпературной рентгеновской дифрактометрии для МП в  $ZrCu$  [5] позволил разделить температурные интервалы МП  $B2 \leftrightarrow B19'$  и  $B2 \leftrightarrow Cm$ . Оказалось, что сначала преимущественно образуется  $B19'$  мартенсит, но сразу после первых его порций обнаруживается вторая мартенситная фаза. Прямое МП при охлаждении из аустенитной области развивается путем совместного образования обеих фаз, причем  $B19'$  мартенсит (20% объемной доли по окончании прямого МП) заканчивает свое образование

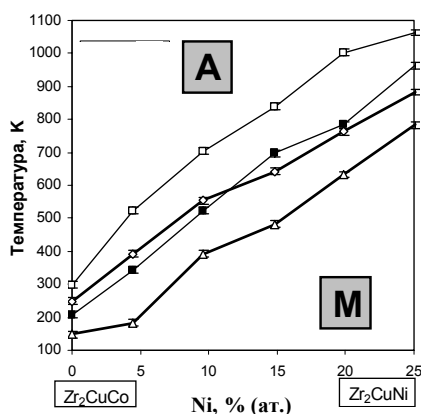


Рис. 1. Температуры МП в зависимости от содержания Ni в сплавах  $Zr_{50}Cu_{25}Co_{25-x}Ni_x$ :  $\diamond, \Delta$  —  $M_n$  и  $M_s$ ;  $\blacksquare, \square$  —  $A_n$  и  $A_s$ .

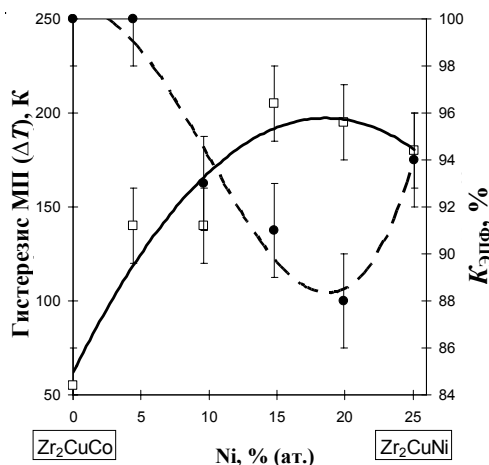


Рис. 2. Гистерезис МП ( $\Delta T$ , К) и  $K_{ЭПФ}$  ( $\bullet$ ) в зависимости от содержания Ni в сплавах  $Zr_{50}Cu_{25}Co_{25-x}Ni_x$ .

раньше, чем  $S_m$  мартенсит, который в процессе завершения прямого МП заполняет собой оставшийся объем материала без видимых (методом рентгеноструктурного анализа) признаков остаточного B2 аустенита. Последующий нагрев приводит к обратному МП, причем, как и в случае прямого МП, первым начинает исчезать B19' мартенсит, а  $S_m$  исчезает при чуть более высоких температурах и именно его переход в B2 аустенит завершает обратное МП. Мартенситное превращение в  $Zr_2CuNi$  осуществляется таким же образом при той же объемной доле B19' мартенсита [2]. Эти факты свидетельствуют о нетермоупругом характере МП в  $ZrCu$  и  $Zr_2CuNi$ . Действительно, согласно Курдюмову и Хандросу, при термоупругом МП мартенситные кристаллы, образовавшиеся последними при прямом превращении, исчезают в первую очередь при обратном переходе [7]. Для МП в  $ZrCu$  и  $Zr_2CuNi$  такая очередность нарушается, что, по всей вероятности, и обуславливает широкий гистерезис. Добавки кобальта взамен никеля в  $Zr_2CuNi$  приводят к образованию исключительно B19' мартенсита при МП в  $Zr_2CuCo$ . Мартенситное превращение  $B2 \leftrightarrow B19'$  в этом соединении имеет все черты термоупругого, также как и в случае МП  $B2 \leftrightarrow B19'$  в  $TiNi$  [8] или высокотемпературного МП  $B2 \leftrightarrow B19$  в  $TiPd$  [9]. Одна из таких черт — узкий температурный гистерезис МП. Еще одной чертой является тот факт, что температура начала обратного МП ( $A_n$ ) ниже температуры начала прямого ( $M_n$ ). Такая ситуация возможна в условиях существенного накопления упругой энергии, сдерживающей (затягивающей) протекание прямого МП путем установления термоупругого равновесия фаз. В этом смысле МП в  $Zr_2CuCo$  подобно термоупругим МП в сплавах на основе меди, где, как показано Тонгом и Вэйманом, влияние накопленных при МП внутренних напряжений особенно велико [10]. В случае  $ZrCu$  и  $Zr_2CuNi$  упругая энергия, судя по всему, расходуется на взаимодействие между двумя образующимися мартенситными фазами и термоупругого равновесия фаз не наблюдается. Также видно, что  $A_n$  ниже  $M_n$  до содержания  $\sim 10\%$  Ni (см. рис. 1).

Дальнейшее увеличение содержание никеля приводит к ситуации, когда  $A_n$  становится выше  $M_n$  и гистерезис существенно возрастает, проходя через максимум при 15—20% (ат.) Ni (рис. 2). Можно заключить, что для системы  $Zr_{50}Cu_{25}Co_{25-x}Ni_x$  при содержании никеля до 10% (ат.) термически индуцированное МП имеет термоупругий характер, в то время как при увеличении содержания никеля очевидно нетермоупругое поведение при МП.

Результаты измерения ЭПФ по методу трехточечного изгиба приведены на рис. 2—4. Особенности формоизменения при данном эксперименте для сплава (% (ат.))  $Zr-25,2Cu-20,31Co-4,42Ni$  показаны на рис. 3. Предварительно осуществляли нагрев ненагруженного образца выше температуры завершения обратного МП ( $A_k$ ), которая для данного материала составила 520 К (таблица). При 550 К образец нагружали, при этом внешние напряжения составляли 120 МПа. После нагружения образец охлаждали под статической нагрузкой и при приближении к 400 К начинал появляться прогиб, который соответствует началу прямого МП (рис. 3). Деформация продолжала накапливаться при охлаждении до 200 К и оставалась неизменной при последующем охлаждении до температуры жидкого азота. Такое формоизменение практически совпадает по температурному интервалу с термически индуцированным, свободным от внешних напряжений, прямым МП и обусловлено накоплением мартенситной деформации. При температуре жидкого азота образец разгружали для последующего, свободного от внешних напряжений, восстановления формы при нагреве. Видно (рис. 3), что при нагреве имеет место восстановление формы в температурном интервале, совпадающем с интервалом обратного МП. Для данного случая накопленная деформация эквивалентна восстановленной, то есть происходит полное восстановление формы. После проведения таких экспериментов для всех исследованных сплавов была построена концентрационная зависимость степени восстановления формы  $K_{ЭПФ} = (\epsilon_B / \epsilon_H) \cdot 100\%$  ( $\epsilon_B$ ,  $\epsilon_H$  — соответственно восстановленная и накопленная мартенситные деформации (см. рис. 2). Видно, что для соединения  $Zr_2CuCo$  форма восстанавливается

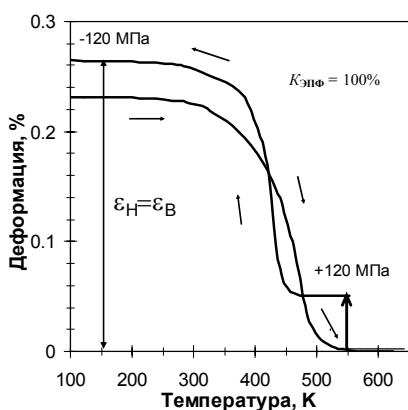


Рис. 3. Эффект памяти формы при 3-точечном изгибе для сплава (% (ат.))  $Zr-25,2Cu-20,31Co-4,42Ni$ .

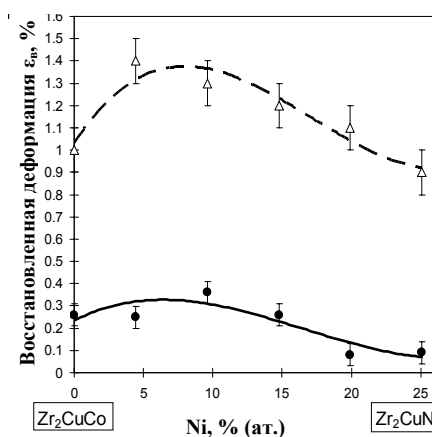


Рис. 4. Восстановленная деформация  $\epsilon_B$  в зависимости от содержания Ni в сплавах  $Zr_{50}Cu_{25}Co_{25-x}Ni_x$ : • — 3-точечный изгиб;  $\Delta$  — сжатие.

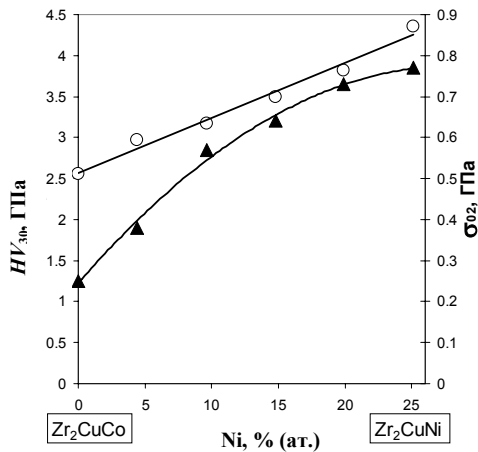


Рис. 5. Твердость по Виккерсу  $HV_{30}$  (○) и предел текучести  $\sigma_{02}$  (▲) в зависимости от содержания Ni в сплавах  $Zr_{50}Cu_{25}Co_{25-x}Ni_x$ .

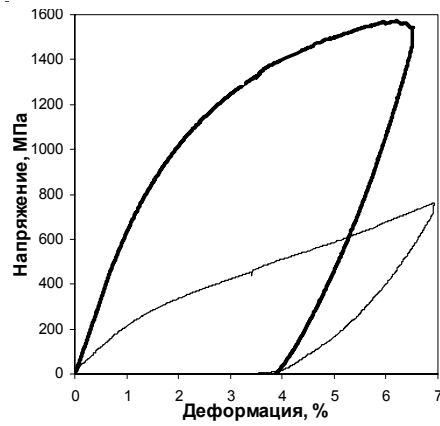


Рис. 6. Деформационное упрочнение соединений  $Zr_2CuNi$  (—) и  $Zr_2CuCo$  (—) (сжатие при комнатной температуре).

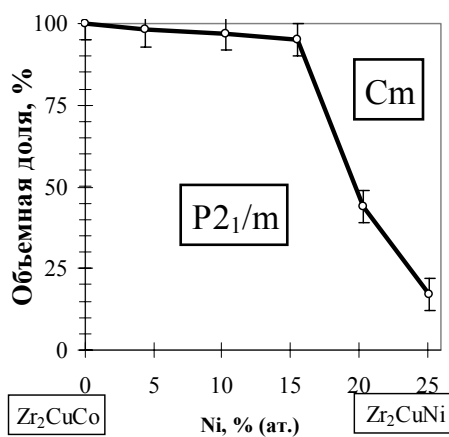
полностью, как и в случае сплава (% (ат.))  $Zr-25,2Cu-20,31Co-4,42Ni$  (рис. 3). Однако увеличение содержания никеля в системе  $Zr_{50}Cu_{25}Co_{25-x}Ni_x$  приводит к снижению степени восстановления формы, которое проходит через минимум при 15—20% (ат.) Ni и несколько возрастает до 94% для соединения  $Zr_2CuNi$  (см. рис. 2). Очевидно, что наихудшее восстановление формы имеет место при наибольшем гистерезисе МП. Концентрационная зависимость абсолютных величин восстановленной деформации при измерении ЭПФ по методу трехточечного изгиба показана на рис. 4. Видно, что эта зависимость имеет максимум при содержании 5—10% (ат.) Ni.

Измерение твердости по Виккерсу показало линейную зависимость твердости для квазибинарного разреза  $Zr_2CuCo-Zr_2CuNi$  (рис. 5). Замена Co на Ni приводит к почти двукратному увеличению твердости для  $Zr_2CuNi$  по сравнению с  $Zr_2CuCo$ .

Деформационное упрочнение сплавов системы  $Zr_{50}Cu_{25}Co_{25-x}Ni_x$  при механических испытаниях на сжатие при комнатной температуре показано на рис. 6. Предел текучести для соединения  $Zr_2CuCo$ , составляющий 250 МПа, значительно ниже, чем для соединения  $Zr_2CuNi$  (770 МПа). Концентрационная зависимость предела текучести приведена на рис. 5. Видно, что, по сравнению с твердостью, наблюдается нелинейное, почти четырехкратное увеличение предела текучести. Необходимо также отметить, что деформационное упрочнение имеет место для всех сплавов системы  $Zr_{50}Cu_{25}Co_{25-x}Ni_x$ . Причем если для  $Zr_2CuCo$  это упрочнение имеет линейный характер, то при увеличении содержания никеля линейное упрочнение сменяется параболическим, что особенно характерно для соединения  $Zr_2CuNi$  (рис. 6). Такую существенную смену характера деформационного упрочнения можно объяснить, принимая во внимание фазовый состав сплавов при комнатной температуре для системы  $Zr_{50}Cu_{25}Co_{25-x}Ni_x$ . Из анализа рис. 1 следует, что при комнатной температуре при механических испытаниях  $Zr_2CuCo$  деформируется В2 аустенит с образованием мартенсита деформации. Во всех остальных случаях при комнатной температуре сплав деформируется в мартенситном

состоянии. Таким образом, становится понятным, что нелинейное увеличение предела текучести (рис. 5) обусловлено не только твердорастворным упрочнением, но и изменением фазового состава (увеличением содержания никеля) при температуре деформирования для системы  $Zr_{50}Cu_{25}Co_{25-x}Ni_x$ .

Разгрузка образцов при механических испытаниях на сжатие приводит к остаточной деформации около 4% для всех исследованных сплавов (рис. 6). В случае  $Zr_2CuCo$  при разгрузке имеет место сверхупругое восстановление формы около 1%. После накопления деформации 4% образцы исследовали в dilatометре при нагреве до 1000 К. Величины деформации, восстановленной после такого нагрева, приведены на рис. 4. Видно, что степень восстановления формы  $K_{ЭПФ}$  для этого случая значительно ниже, чем для трехточечного изгиба, и составляет всего 25—35%, хотя абсолютные величины деформации, восстановленной при нагреве в dilatометре, не превышают 1,4% (см. рис. 4). В данном случае (при экспериментах на сжатие при комнатной температуре) все свидетельствует о существенной пластической деформации, сопровождающей мартенситную. При измерении ЭПФ при трехточечном изгибе накопление мартенситной деформации практически не сопровождается пластической, поскольку происходит при протекании прямого МП под статической нагрузкой 120 МПа. В таких условиях, по сути, имеет место мартенсит охлаждения, ориентированный внешней нагрузкой, в то время как при сжатии при комнатной температуре — мартенсит деформации и/или переориентированный мартенсит, уже образовавшийся до деформации при охлаждении из аустенитной области. Несмотря на существенное отличие в режимах накопления деформации перед восстановлением формы и разницу в абсолютных величинах восстановленной деформации, концентрационные зависимости восстановления формы, полученные при трехточечном изгибе и сжатии, имеют подобный характер (см. рис. 4). Восстановленная деформация для исследуемой системы  $Zr_{50}Cu_{25}Co_{25-x}Ni_x$  проходит через максимум при 5% (ат.) Ni. Этот факт может быть объяснен наличием мартенситных фаз, образующихся при прямом МП для данной системы сплавов. Как показано в работе [2], в соединении  $Zr_2CuCo$  образуется исключительно B19' мартенсит. Увеличение содержания никеля до 15% (ат.) вдоль квазибинарного разреза  $Zr_2CuCo—Zr_2CuNi$  приводит к небольшому росту



содержания Cm мартенсита (не более 5%) (рис. 7). Дальнейшее увеличение содержания никеля кардинально меняет фазовый состав: уже при 20% (ат.) Ni объемная доля B19' мартенсита снижается до 45% за счет дообра-

Рис. 7. Перераспределение объемных долей мартенситных фаз, образующихся при прямом МП, в зависимости от содержания Ni в сплавах  $Zr_{50}Cu_{25}Co_{25-x}Ni_x$  [2].

зования второй мартенситной фазы, а в  $Zr_2CuNi$  по завершении прямого МП материал заполнен  $B19'$  мартенситной фазой (23%) и  $Cm$  мартенситом (77%) (рис. 7). Таким образом, при содержании 5% (ат.)  $Ni$  твердо-растворное упрочнение приводит к повышению предела текучести, в то время как объемная доля второго мартенсита пренебрежимо мала и, как результат, восстановленная деформация (см. рис. 4) растет по сравнению с  $Zr_2CuCo$ . Дальнейшее увеличение объемной доли второго мартенсита ограничивает взаимную подвижность кристаллов разных мартенситных фаз при их переориентации и приводит к более существенной пластической деформации. Это особенно характерно для концентрационного интервала 15—20% (ат.)  $Ni$ , для которого имеет место максимум гистерезиса МП, совпадающий с минимумом степени восстановления формы (см. рис. 2). В этом же интервале объемные доли образующихся мартенситных фаз сравнимы по величине (рис. 7). Можно заключить, что максимальная степень восстановления формы наблюдается у составов, в которых образуется практически исключительно  $B19'$  или  $Cm$  мартенсит, а наихудшее восстановление формы — при наибольшем гистерезисе МП при содержании 15—20% (ат.)  $Ni$  и характерно для смеси взаимодействующих мартенситных фаз.

### Выводы

Обнаружено немонокотное изменение гистерезиса МП и степени восстановления формы при ЭПФ. Максимальная степень восстановления формы наблюдается у составов, в которых образуется практически исключительно  $B19'$  или  $Cm$  мартенсит, а наихудшее восстановление формы — при наибольшем гистерезисе МП при содержании 15—20% (ат.)  $Ni$  и характерно для смеси взаимодействующих мартенситных фаз.

Выявлено существенное упрочнение при легировании  $Ni$ . Так, предел текучести возрастает с 250 до 770 МПа.

Установлено изменение характера деформационного упрочнения при легировании. В то время как в  $Zr_2CuCo$  упрочнение имеет линейный характер, при легировании  $Ni$  появляется параболичность. Это объясняется тем, что в  $Zr_2CuCo$  деформирование осуществляется в аустенитной области с образованием мартенсита деформации, а в других случаях деформируется мартенситное состояние. Таким образом, характер деформационного упрочнения в квазибинарных интерметаллидах на основе  $ZrCu$  существенно зависит от фазового состояния.

Максимум восстановленной деформации при ЭПФ в исследованных объектах наблюдается при содержании 5% (ат.)  $Ni$ , что обусловлено твердо-растворным упрочнением при легировании и небольшой объемной долей второй мартенситной фазы.

1. Koval Yu. N., Firstov G. S., Van Humbeeck J. et al. B2 intermetallic compounds of Zr. New class of the shape memory alloys // *J. Phys. IV.* — 1995. — **C8**, No. 5. — P. 1103—1108.
2. Firstov G. S., Koval Yu. N., Van Humbeeck J. Irreversible processes during martensitic transformation in Zr-based shape memory alloys // *Ibid.* — 1997. — **C5**, No. 7. — P. 549—554.
3. Koval Yu. N., Firstov G. S., Delaey L., Van Humbeeck J. The influence of  $Ni$  and  $Ti$  on the martensitic transformation and shape memory effect of the intermetallic compound  $ZrCu$  // *Scripta Met. et Mat.* — 1994. — **31**, No. 7. — P. 799—802.

4. *Schryvers D., Firstov G. S., Seo J. W. et al.* Unit cell determination in CuZr martensite by electron microscopy and x-ray diffraction// Scripta Mat. — 1997. — **36**. — P. 1119—1125.
5. *Firstov G. S., Van Humbeeck J., Koval Yu. N.* Peculiarities of the martensitic transformation in ZrCu intermetallic compound – potential high temperature SMA // J. Phys. IV. — 2001. — **Pr8**, No. 11. — P. 481—486.
6. *Мартынов В. В., Хандрос Л. Г.* Влияние напряжений на эффект памяти формы в сплаве медь-алюминий-никель // Физика металлов и металловедение. — 1975. — **39**, № 5. — С. 1037—1042.
7. *Курдюмов Г. В., Хандрос Л. Г.* О “термоупругом” равновесии при мартенситных превращениях // Докл. АН СССР. — 1949. — **66**, № 2. — С. 211—214.
8. *Airoldi G., Rivolta B., Turco C.* Heats of transformations as a function of thermal cycling in NiTi alloys// Proc. of the ICOMAT-86 (The Japan Institute of Metals, Sendai, 1987), Japan, Nara 26—30 August 1986. — P. 691—696.
9. *Lo Y. C., Wu S. K., Wayman C. M.* Transformation heat as a function of ternary Pd additions in  $Ti_{50}Ni_{50-x}Pd_x$  alloys with x: 20—50% (at.) // Scripta Met. et Mat. — 1990. — **24**. — P. 1571—1576.
10. *Tong H. C., Wayman C. M.* Thermodynamics of thermoelastic martensitic transformations// Acta Met. — 1975. — **23**. — P. 209—215.