

PACS numbers: 61.05.cp, 61.66.Dk, 61.72.Hh, 62.20.fg, 62.20.Qp, 81.30.Kf, 81.40.Rs

Влияние повторных мартенситных превращений на свойства сплава с памятью формы Cu–Al–Mn

Л. Е. Козлова, А. Е. Перекос*, В. П. Залуцкий*, С. М. Коноплюк, В. В. Кокорин, Д. М. Трояновский

*Институт магнетизма НАН Украины и МОН Украины,
бульв. Акад. Вернадского, 36-б,
03680, ГСП, Киев-142, Украина*

**Институт металлофизики им. Г. В. Курдюмова НАН Украины,
бульв. Акад. Вернадского, 36,
03680, ГСП, Киев-142, Украина*

В работе было исследовано влияние термоциклирования в интервале мартенситного перехода на свойства сплава с памятью формы Cu–Al–Mn. Показано, что повторные циклы мартенситных превращений приводят к увеличению электросопротивления мартенситной и аустенитной фаз. Отмечается немонотонное изменение твердости материала при увеличении числа циклов мартенситных превращений.

В роботі було досліджено вплив термоциклування в інтервалі мартенситного переходу на властивості сплаву з пам'яттю форми Cu–Al–Mn. Показано, що повторні цикли мартенситних перетворень супроводжуються збільшенням електроопору мартенситної й аустенітної фаз. Спостерігається немонотонна зміна твердості матеріалу зі збільшенням кількості циклів мартенситних перетворень.

Influence of thermal cycling within the temperature range of martensitic transformation on the properties of shape-memory Cu–Al–Mn alloy is studied. Repetitive martensitic transformations result in growth of electrical resistance of the martensitic and austenitic phases. Nonmonotonic change of material hardness with the number of martensitic-transformation cycles is revealed.

Ключевые слова: мартенситное превращение, упрочняющая фаза, термоциклирование.

(Получено 5 мая 2014 г.)

1. ВВЕДЕНИЕ

Сплавы с эффектом памяти формы на основе Cu, такие как Cu–Zn–Al, Cu–Al–Ni, Cu–Mn–Al широко изучаются многие десятилетия. Обладая такими свойствами как сверхупругость и эффект памяти формы, они представляют большой интерес для практического применения. Также следует учитывать меньшую стоимость сплавов на основе Cu по сравнению со сплавами Ni–Ti. Представляют интерес и характеристики их электрической и термической проводимости [1]. В последние годы с помощью контроля степени атомного дальнего порядка и текстуры были созданы пластичные β -фазные сплавы Cu–Mn–Al, в которых сверхупругие свойства проявляются в области комнатной температуры [2–4]. Группа сплавов системы Cu–Mn–Al с содержанием Mn выше 8 ат.% и Al меньше 18 ат.% поддаются прокатке в холодном состоянии с сохранением высоких свойств сверхупругости и эффекта памяти формы и разработаны для применения в медицине в качестве зондов и стентов кровеносных сосудов [4]. Проволочные зонды из нитинола, которые используются в медицине, демонстрируют высокую гибкость, благодаря эффекту сверхупругости. Однако, в нитиноловых зондах прочность и способность к вращению недостаточна из-за низкой жёсткости. С другой стороны, прочность проволоки из нержавеющей стали высокая, но способность к вращению низка [5, 6]. Таким образом, перспективы практического применения сплавов Cu–Mn–Al определяют актуальность исследований, выполненных в рамках данной работы.

Целью данной работы является изучение изменений физических свойств сплава с памятью формы Cu–Al–Mn при увеличении числа термоциклов, обеспечивающих протекание прямого и обратного мартенситных превращений. На практике данные сплавы эксплуатируются в условиях, когда сплав испытывает повторные мартенситные превращения.

2. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Сплав Cu–Al–Mn был выплавлен индукционным методом в атмосфера аргона. Состав сплава, определённый с помощью метода рентгеновской флуоресценции, соответствовал Cu–12,4Al–5,03Mn (вес.%). После гомогенизирующего отжига при 1123 К в течение 10 часов образец закаливался в воде, затем выполнялось старение при 498 К. Гистерезис и характеристические температуры мартенситного превращения определялись из кривой температурной зависимости электросопротивления $\rho(T)$, которую изучали с помощью 4-х зондовой методики. Структура сплава Cu–12,4Al–5,03Mn (вес.%) как до, так и после различного числа циклов прямого и обратного

мартенситных превращений была изучена с помощью рентгеновской дифракции при температуре 293 К с использованием CoK_α -излучения. Изучали влияние повторных $\beta_1 \leftrightarrow \gamma'$ -переходов на электросопротивление сплава Cu–Al–Mn. Также измерялась микротвёрдость с помощью прибора ПМТ-3.

3. ПОЛУЧЕННЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Характер изменения электросопротивления (рис. 1) связан с протеканием в образце мартенситного $\beta_1 \leftrightarrow \gamma'$ -превращения в изученном интервале температур. Рост электросопротивления (ρ) при охлаждении образца обусловлен тем, что часть объёма образца в процессе мартенситного превращения замещается низкотемпературной фазой, имеющей более высокие, по сравнению с высокотемпературной, значения ρ . Такой вид изменения сопротивления с температурой характерен для сплавов с термоупругим мартенситом на основе Cu [7]. В исследуемом сплаве ширина температурного гистерезиса мартенситного превращения составляет 20 К. Небольшая величина температурного гистерезиса данного сплава, а также других сплавов с термоупругим мартенситом, по-видимому, в значительной мере обусловлена тем, что релаксация напряжений, возникающих в процессе мартенситной перестройки, не сопровождается образованием высокой плотности дислокаций в той степени, как это проис-

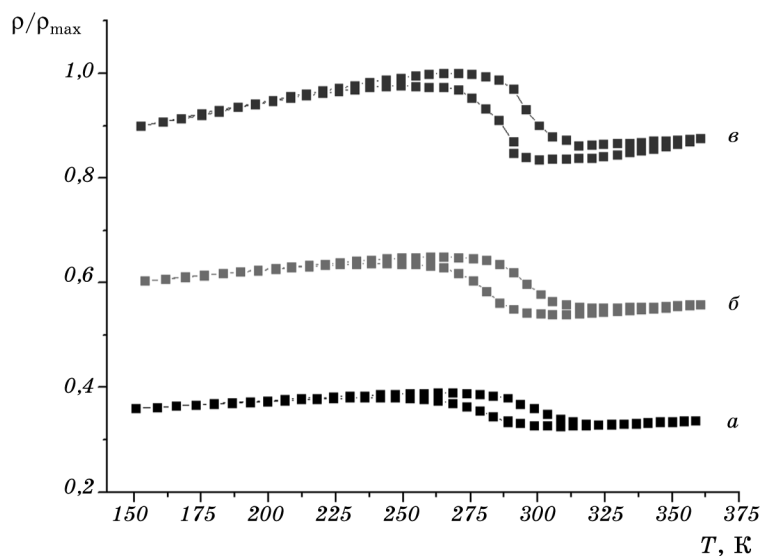


Рис. 1. Температурные зависимости электросопротивления после различного числа циклов $\beta_1 \leftrightarrow \gamma'$ -превращения: 1 цикл (а), 250 (б), 500 циклов (в).

ходит в сплавах Fe–Ni [8]. Слабовыраженный фазовый наклёп (накопление дефектов кристаллического строения в аустенитной фазе) приводит к тому, что границы исходной и мартенситной фаз остаются подвижными даже при образовании большого количества мартенситной фазы.

На рисунке 1 приведены зависимости $\rho(T)$ образца, исследуемого сплава после различного количества циклов в интервале температур протекания мартенситного превращения. Термоциклирование выполнялось в интервале температур 373–77 К.

Измерялась микротвёрдость образца, и снимались дифрактограммы при различном числе термоциклов. Данные по измерению микротвёрдости приведены на рис. 2. Отмечается резкий рост микротвёрдости после 100 циклов прямого и обратного мартенситных превращений, затем с увеличением числа циклов происходит уменьшение микротвёрдости образца сплава Cu–Al–Mn. Как известно, при старении изучаемого в данной работе сплава, образуется система дисперсных ферромагнитных частиц фазы Cu_2MnAl [9, 10]. Мартенситные кристаллы наследуют из аустенита когерентные частицы [9] и, при сохранении когерентности на межфазной границе, частицы способствуют уменьшению деформации формы превращённой области и упругой энергии мартенситного кристалла [10]. Согласно [11], упрочнение сплавов при старении связано с тормозящим влиянием выделившихся частиц на перемещение скользящих дислокаций. Авторы работы [11] при изучении влия-

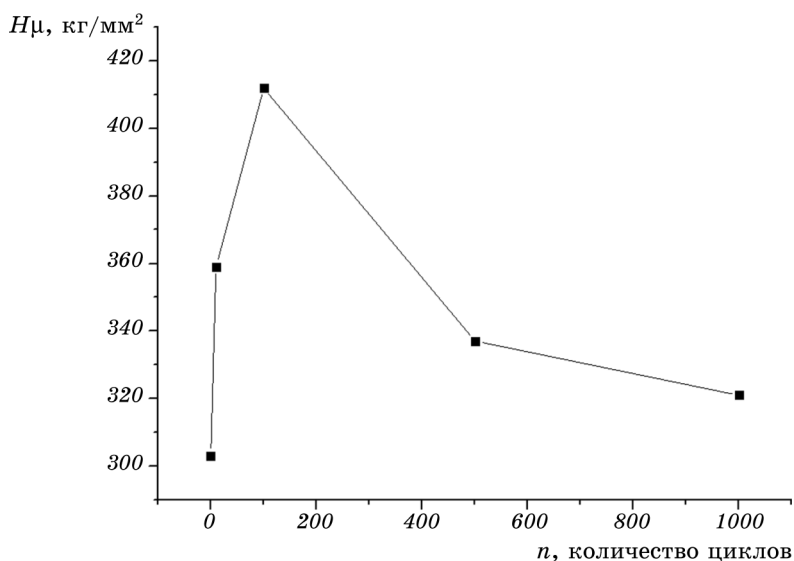


Рис. 2. Изменение микротвёрдости образца сплава Cu–12,4Al–5,03Mn (вес. %) при увеличении количества термоциклов.

ния холодной пластической деформации состаренных аустенитных сталей отмечали растворение дисперсных упрочняющих фаз в результате взаимодействия с дислокациями. Вероятно, в случае увеличения числа циклов $\beta_1 \leftrightarrow \gamma'$ свыше 100 происходит накопление дислокаций и начинает сказываться эффект «растворения» частиц за счёт взаимодействия с дислокациями [11], что приводит к разупрочнению материала, и твёрдость исследуемого образца уменьшается (рис. 2).

На рисунке 3 приведена дифрактограмма образца сплава, снятая при комнатной температуре. Кроме линий, которые отвечают упорядоченной структуре матричной фазы Cu_3Al по типу $D0_3$, присутствуют линии мартенсита (γ'_1 -фазы). Согласно результатам исследования сплава Cu–Al–Mn, выполненного в работе [12], линии на дифрактограмме, отмеченные стрелками, соответствуют мартенситу с решёткой $2H$. Это согласуется с рис. 1, где можно видеть по кривым $\rho(T)$, что при комнатной температуре обратное превращение остаётся незавершённым.

Как отмечалось для сплавов на основе Fe–Ni [8], с увеличением числа циклов мартенситного перехода дефектность структуры увеличивается, т.е. происходит размножение и перераспределение

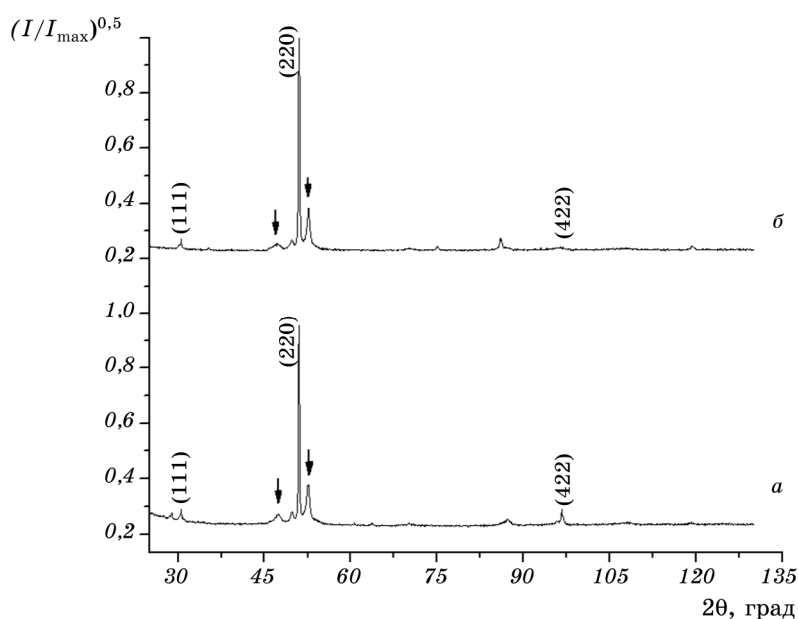


Рис. 3. Спектры рентгеновской дифракции сплава Cu–12,4Al–5,03Mn (вес. %), полученные при комнатной температуре: *a* — после охлаждения до 77 К и отогрева до комнатной температуры, *б* — после 1000 термоциклов. Длина волны рентгеновского излучения $\lambda = 1,78897 \text{ \AA}$.

дислокаций, накопление их в аустенитной фазе, в результате чего аустенитная матрица упрочняется. Основной причиной упрочнения является наследование γ -фазой несовершенств решётки мартенсита при обратном $\alpha \rightarrow \gamma$ -превращении [8]. На этом и основан метод упрочнения за счёт фазового наклёпа в сплавах железа.

В работе [13] выполнялись электронно-микроскопические исследования тонкой структуры мартенсита сплава Cu–Mn–Al. В исходной β_1 -фазе после закалки плотность дислокаций невысока, наблюдались лишь одиночные дислокации. После $\beta_1 \leftrightarrow \gamma'$ -превращения участки с высокой плотностью дислокаций в мартенситных кристаллах также отсутствовали. В некоторых случаях у острия мартенситного кристалла наблюдались плоские скопления дислокаций, образовавшиеся, по-видимому, за счёт напряжений, возникающих при росте кристаллов [13].

Как видно из рис. 1, увеличение числа циклов до 250 сопровождается ростом электросопротивления как мартенситной, так и аустенитной фаз. При увеличении числа циклов до 500 отмечается дальнейший рост электросопротивления, также отмечается увеличение разницы в электросопротивлениях аустенита и мартенсита.

Если предположить, что электросопротивление растёт за счёт увеличения плотности дислокаций и дефектов в аустенитной матрице при термоциклировании, то этот механизм должен был бы привести к снижению температур превращения. Так как движение межфазной границы в условиях высокой дефектности кристалла вызывает дополнительное рассеяние энергии на дефектах и, следовательно, требует дополнительного переохлаждения. Но наряду с увеличением плотности дислокаций, что может привести к снижению характеристических температур мартенситного превращения, происходит и процесс растворения частиц интерметаллидной фазы, о чем говорит снижение твёрдости (рис. 2) при увеличении числа термоциклов. Как известно, частицы фазы выделения также приводят к понижению температур мартенситного превращения [14], и уменьшение их числа должно приводить к повышению M_s , т.е. можно говорить, что эффект от увеличения плотности дислокаций компенсируется за счёт процесса растворения частиц фазы выделения из-за взаимодействия частиц с дислокациями.

Установлено, что многократные циклы охлаждение–нагрев в интервале мартенситного превращения в изучаемом сплаве практически не приводят к смещению температур превращения (рис. 1).

Накопление дислокаций при увеличении числа циклов может быть связано с различием объёмов низко- и высокотемпературных фаз. Так, в [15] в сплавах Cu–Zn–Al и Cu–Al–Ni определён тип дислокаций, образующихся в результате термического циклирования. В сплаве Cu–Zn появление дислокаций объясняется релаксацией напряжений в результате объёмных изменений при превращении.

Из дифрактограмм (рис. 3), снятых при комнатной температуре после многократных циклов в области мартенситного перехода, видно, что с увеличением числа циклов уширение линий от аустенитной фазы не отмечается. Рост электросопротивления при увеличении числа термоциклов происходит за счёт увеличения плотности дислокаций в мартенситной и аустенитной фазах. Но этот процесс в рассматриваемом сплаве выражен значительно слабее, по сравнению со сплавами на основе Fe–Ni.

4. ВЫВОДЫ

Исследуемый сплав демонстрирует относительную термоциклическую стабильность, так как температуры превращения смещаются незначительно при увеличении числа циклов.

При увеличении числа повторных мартенситных превращений происходит рост электросопротивления низко- и высокотемпературной фаз.

В процессе термоциклирования твёрдость материала меняется немонотонно: сначала твёрдость растёт, а затем при достижении 200 циклов снижается. Наблюдаемое поведение твёрдости, вероятно, связано с совместным действием двух факторов. Первый — увеличение плотности дислокаций при термоциклировании, а второй — уменьшение числа частиц упрочняющей фазы за счёт их растворения движущимися дислокациями.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. J. Van Humbeeck and L. Delay, *The Martensitic Transformation in Science and Technology* (Eds. E. Hornbogen and N. Jost) (London: Butterworth–Heinemann: 1990).
2. Y. Sutou, R. Kainuma, and K. Ishida, *Mater. Sci. Eng. A*, **273–275**: 375 (1999).
3. Y. Sutou, T. Omori, K. Yamauchi, N. Ono, R. Kainuma, and K. Ishida, *Acta Mater.*, **53**: 4121 (2005).
4. Y. Sutou, T. Omori, A. Furukawa, Y. Takahashi, R. Kainuma, K. Yamauchi, S. Yamashita, and K. Ishida, *J. Biomed. Mater. Res. Part B. Appl. Biomater.*, **69B**: 64 (2003).
5. K. Otsuka and X. Ren, *Intermetallics*, **7**, No. 5: 511 (1999).
6. J. Stic, *The Use of Superelasticity in Guidewires and Arthroscopic Instrumentation* (Eds. T. W. Duerig, K. N. Melton, D. Stocked, and C. M. Wayman) (London: Butterworth–Heinemann: 1990).
7. Х. Варлимонт, Л. Дилей, *Мартенситные превращения в сплавах на основе меди, серебра и золота* (Москва: Наука: 1980).
8. К. А. Малышев, В. В. Сагарадзе, И. П. Сорокин, Н. Д. Земцова, В. А. Теплов, А. И. Уваров, *Фазовый наклёп аустенитных сплавов на железоникелевой основе* (Москва: Наука: 1982).
9. В. В. Кокорин, И. А. Осипенко, Т. В. Ширина, *Физ. мет. металловед.*, **53**,

- вып. 4: 732 (1982).
10. V. V. Kokorin, L. E. Kozlova, and A. N. Titenko, *Scr. Mater.*, **47**: 499 (2002).
 11. В. В. Сагарадзе, А. И. Уваров, *Упрочнение аустенитных сталей* (Москва: Наука: 1989).
 12. E. Obrado, L. Manosa, and A. Planes, *Phys. Rev. B*, **56**: 20 (1997).
 13. В. А. Лободюк, В. В. Мартынов, Г. И. Саввакин, Л. Г. Хандрос, *Металлофизика*, № 63: 61 (1976).
 14. В. В. Кокорин, *Мартенситные превращения в неоднородных твёрдых растворах* (Киев: Наукова думка: 1987).
 15. T. Tadaki, K. Otsuka, and K. Shimizu, *Ann. Rev. Mater. Sci.*, **18**: 25 (1988).

REFERENCES

1. J. Van Humbeeck and L. Delay, *The Martensitic Transformation in Science and Technology* (Eds. E. Hornbogen and N. Jost) (London: Butterworth–Heinemann: 1990).
2. Y. Sutou, R. Kainuma, and K. Ishida, *Mater. Sci. Eng. A*, **273–275**: 375 (1999).
3. Y. Sutou, T. Omori, K. Yamauchi, N. Ono, R. Kainuma, and K. Ishida, *Acta Mater.*, **53**: 4121 (2005).
4. Y. Sutou, T. Omori, A. Furukawa, Y. Takahashi, R. Kainuma, K. Yamauchi, S. Yamashita, and K. Ishida, *J. Biomed. Mater. Res. Part B. Appl. Biomater.*, **69B**: 64 (2003).
5. K. Otsuka and X. Ren, *Intermetallics*, **7**, No. 5: 511 (1999).
6. J. Stic, *The Use of Superelasticity in Guidewires and Arthroscopic Instrumentation* (Eds. T. W. Duerig, K. N. Melton, D. Stocked, and C. M. Wayman) (London: Butterworth–Heinemann: 1990).
7. Kh. Varlimont and L. Diley, *Martensitnye Prevrashcheniya v Splavakh na Osnove Medi, Serebra i Zolota* (Moscow: Nauka: 1980) (Russian translation).
8. K. A. Malyshev, V. V. Sagaradze, I. P. Sorokin, N. D. Zemtsova, V. A. Teplov, and A. I. Uvarov, *Fazovyy Naklep Austenitnykh Splavov na Zhelezonikelevoy Osnove* (Moscow: Nauka: 1982) (in Russian).
9. V. V. Kokorin, I. A. Osipenko, and T. V. Shirina, *Fiz. Met. Metalloved.*, **53**, Iss. 4: 732 (1982) (in Russian).
10. V. V. Kokorin, L. E. Kozlova, and A. N. Titenko, *Scr. Mater.*, **47**: 499 (2002).
11. V. V. Sagaradze and A. I. Uvarov, *Uprochnenie Austenitnykh Staley* (Moscow: Nauka: 1989) (in Russian).
12. E. Obrado, L. Manosa, and A. Planes, *Phys. Rev. B*, **56**: 20 (1997).
13. В. А. Лободюк, В. В. Мартынов, Г. И. Саввакин, and Л. Г. Хандрос, *Металлофизика*, No. 63: 61 (1976) (in Russian).
14. В. В. Кокорин, *Martensitnye Prevrashcheniya v Neodnorodnykh Tverdykh Rastvorakh* (Kiev: Naukova Dumka: 1987) (in Russian).
15. T. Tadaki, K. Otsuka, and K. Shimizu, *Ann. Rev. Mater. Sci.*, **18**: 25 (1988).