

PACS numbers: 72.15.Eb, 75.40.Cx, 75.50.Tt, 75.60.Ej, 75.75.Cd, 81.30.Kf, 81.40.Rs

Мартенситне перетворення при формуванні системи наночастинок у стопі Cu–Al–Mn після відпалу в магнітному полі

А. М. Тітенко, А. О. Перекос*, Л. Д. Демченко**

*Інститут магнетизму НАН та МОН України,
бульв. Акад. Вернадського, 36^б,
03142 Київ, Україна*

**Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України,
бульв. Акад. Вернадського, 36,
03680, МСП, Київ-142, Україна*

***Національний технічний університет України
«Київський політехнічний інститут»,
просп. Перемоги, 37,
03056 Київ, Україна*

В роботі розглянуто вплив режимів старіння високотемпературної фази стопу Cu–Al–Mn на подальше мартенситне перетворення. Вивчали морфологію перебігу мартенситного перетворення стопу внаслідок старіння із застосуванням відпалу в постійному магнітному полі з різною орієнтацією зразка відносно поля та без поля для безпосереднього керування процесом індуквання мартенситу охолодження. Виконувалися дослідження температурних залежностей електроопору, магнітної сприйнятливості, а також температурних і польових залежностей намагнетованості. Відмічено тенденцію орієнтованого росту наночастинок фази виділення за напрямком прикладеного поля та збільшення об'ємної частки цих наночастинок при термомагнітному обробленні матеріалу, що сприяє зворотності індукваного мартенситного перетворення.

A given paper considers the influence of ageing regimes of high-temperature phase on subsequent martensitic transformation in Cu–Al–Mn alloy. The morphology of martensitic transformation behaviour because of alloy ageing under an annealing in a constant magnetic field with various sample orientation with respect to the field and without the field is studied for direct governing of the process of martensite induction at cooling. The temperature dependences of electrical resistance, magnetic susceptibility, and the temperature and field dependences of magnetization are investigated. The tendency of oriented growth of the precipitation-phase particles along a direc-

tion of applied field and the increase of volume fraction of these particles under thermal magnetic processing of material favouring a reversibility of induced martensitic transformation are revealed.

В работе рассмотрено влияние режимов старения высокотемпературной фазы сплава Cu–Al–Mn на последующее мартенситное превращение. Изучали морфологию протекания мартенситного превращения сплава в результате старения с применением отжига в постоянном магнитном поле с разной ориентацией образца к полю и без поля для непосредственного управления процессом индуцирования мартенсита охлаждения. Выполнялись исследования температурных зависимостей электросопротивления, магнитной восприимчивости, а также температурных и полевых зависимостей намагниченности. Отмечена тенденция ориентированного роста наночастиц фазы выделения по направлению прикладываемого поля и увеличения объёмной доли этих наночастиц при термомагнитной обработке материала, что способствует обратимости индуцированного мартенситного превращения.

Ключові слова: мартенситне перетворення, феромагнітні частинки, гістерезис, старіння, деформація форми, пружня енергія.

(Отримано 22 листопада 2013 р.)

1. ВСТУП

Фазові перетворення мартенситного типу притаманні широкому класу матеріалів та стопів, для яких характерні структурні ознаки, що визначають особливості їх утворення і фізичні властивості. Пріоритетність у дослідженнях нових матеріалів належить стопам, у яких структурно-фазові перетворення мартенситного типу реалізуються в феромагнітній матриці. Серед них варто відокремити Гойслерові стопи, інтерметалеві сполуки Co–Ni–Al, Co–Ni–Ga і стопи на основі Fe. Не менш привабливим є механізм протікання мартенситного перетворення (МП), який реалізується при розпаді твердих розчинів з виділенням феромагнітних наночастинок у неферомагнітній матриці. Така поведінка характерна для стопів Cu–Co, Cu–Ni–Fe, Cu–Ni–Co, Ni–Mn. Магнітний порядок у системі наночастинок, що виділяються залежно від їх кількості і розміщення, може набувати характер спінового скла, парамагнітного, суперпарамагнітного, а також анти- та феромагнітного стану.

У потрібній системі Гойслерових стопів Cu–Mn–Al можлива реалізація МП, коли в твердих розчинах утворюються концентраційні неоднорідності. Роль таких неоднорідностей виконують когерентні наночастинки, які виділяються при розпаді високотемпературної β_1 -фази стопу Cu–Al–Mn, що когерентно пов'язані з матрицею і при цьому не зазнають спонтанного МП при охолодженні. Високотемпературна β_1 -фаза бінарних і потрібних мідно-алюмінієвих стопів має

впорядковану за типом $D0_3$ ОЦК-структуру [1]. Мартенситні фази, які реалізуються в стопах різного складу являють собою щільнопаковані структури, відрізняються порядком укладки щільнопакованих площин: $\beta_1'(3R)$ або $\gamma'(2H)$ [2]. Мартенситні кристали успадковують з аустеніту когерентні частинки, кристалічна ґратниця яких змінюється за рахунок пружної деформації, що обумовлена зміною умов сполучення ґратниць наночастинок та матриці при МП. Змінюючи режими старіння високотемпературної фази, можна суттєво впливати на процес розпаду [3], що може призводити до суттєвої зміни характеристичних температур і гістерезису МП у стопах Cu–Mn–Al. Дотримуючись певних умов у процесі старіння, можна досягти ситуації, яка призводить до підвищення температури початку МП M_s і зменшення температурного гістерезису ΔT МП. Перша умова пов'язана із збідненням β_1 -матриці манганом, друга — із зменшенням деформації форми перетворюваної області внаслідок зменшення пружної енергії E_e на межі поділу фаз.

У роботі [4] встановлено кореляцію між часом відпалу (збільшенням об'ємної частки наночастинок, що виділяються) при температурі 200°C та величиною температурного гістерезису МП, яка має немонотонний характер. Недавні дослідження показали, що стопи Cu–Mn–Al з високим вмістом Mn мають прийнятні механічні властивості. Це відкриває можливість їх практичного застосування в медицині [5, 6]. Для розвитку уявлень про природу і характер протікання МП представляє великий інтерес вивчення морфології протікання МП стопу Cu–Al–Mn внаслідок старіння високотемпературної фази з використанням відпалу в постійному магнітному полі з різною орієнтацією зразка стосовно поля, що буде зроблено вперше, а також з безпосереднім керуванням самим процесом індукування МП. Для дослідження з метою вибору оптимального режиму термічного або термомагнітного оброблення обрано стоп постійного хімічного складу, який має найменшу величину температурного гістерезису МП. Метою роботи є встановлення характеру зміни особливостей протікання мартенситного перетворення під впливом температурного поля залежно від режиму термічного оброблення стопу як у магнітному постійному полі різної орієнтації, так і без нього.

2. МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИКА ДОСЛІДЖЕНЬ

Стоп Cu–Al–Mn було витоплено в індукційній печі в атмосфері аргону. Хімічний склад стопу, визначений за даними енергодисперсійного рентгенофлуоресцентного аналізу за методом фундаментальних параметрів із збудженням енергетичного спектра, наведено в табл. 1.

Після гомогенізувального відпалу при 1123 К тривалістю 10 го-

ТАБЛИЦЯ. Хімічний склад стопу Cu–Al–Mn.

Хімічний елемент	Масова частка, %	Похибка, %
Cu	85,275	0,211
Al	9,153	0,213
Mn	4,254	0,051
Si	0,401	0,043
Fe	0,167	0,021
S	0,116	0,029
P	0,033	0,015

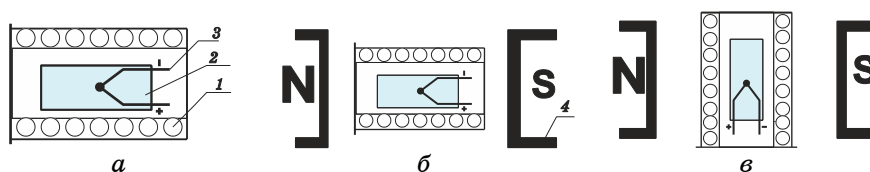


Рис. 1. Схема розміщення зразків при відпалі: а) без поля, б) в магнітному полі 1,5 кЕ, паралельному головній осі зразка, в) у магнітному полі 1,5 кЕ, перпендикулярному головній осі зразка, де 1 — електронагрівник; 2 — досліджуваний зразок, 3 — термопара, 4 — магнітне поле.

дин зразки загартувували в воду, після чого відпалювали при постійній температурі 498 К протягом 3 годин. Постійне магнітне поле напруженістю 1,5 кЕ створювалося шляхом підбору феромагнітних пластин, які були рознесені на відстань, потрібну для розміщення в цьому проміжку електронагрівника із зразком. Розміщення зразків щодо напрямку магнітного поля та без нього показано на рис. 1. Для виключення впливу магнітного поля електронагрівника на зразок витки проводу з ніхрому навивали біфілярно. Зразки мали робочу довжину 20 мм з поперечним перерізом 2×2 мм.

Характеристичні температури і гістерезис МП визначали за кривими температурної залежності електроопору і магнітної сприйнятливості за стандартною методикою. Предметом вивчення також були температурні та польові залежності намагніченості.

3. РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Характер зміни електроопору має вигляд, притаманний металічним стопам (рис. 2). При температурі M_s відбувається зростання електроопору зразків, що пов'язано із заміщенням частини об'єму вихідної фази фазою, яка має більш дефектну структуру. Як видно з рис. 2, нагрівання зразків після МП має обернений характер із зворотною послідовністю відтворення.

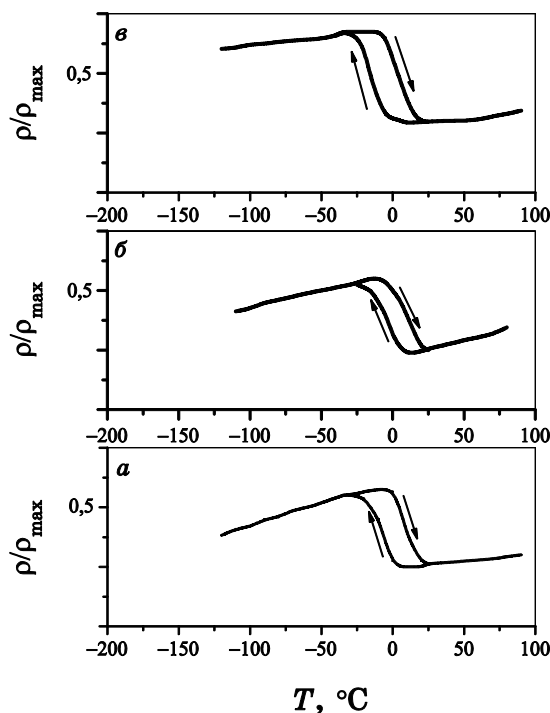


Рис. 2. Температурні залежності електроопору ступу Cu–Al–Mn при різних режимах старіння: а) без поля, б) у паралельному магнітному полі, в) у перпендикулярному магнітному полі.

Згідно з результатами вимірювань низькопольової магнітної сприйнятливості ступу Cu–Al–Mn при різних режимах старіння (див. рис. 3), має місце незначне підвищення M_s — температури початку прямого $\beta_1 \leftrightarrow \gamma'$ -перетворення після відпалу в магнітному полі, а також зменшення ширини гістерезису МП ΔT ($\Delta T = A_f - M_s$ — гістерезис МП, де A_f — температура кінця зворотного переходу; M_s — температура початку прямого перетворення). Підвищення M_s в даному випадку пояснюється збідненням β_1 -матриці манганом. Менша амплітуда стрибка переходу χ/χ_{\max} для зразків з термомагнітним обробленням пов'язана з переважною орієнтацією наночастинок, що виділяються в напрямку прикладеного зовнішнього магнітного поля. У випадку оброблення без магнітного поля сфероподібні концентраційні неоднорідності розподіляються в зразках переважно хаотично, на відміну від термомагнітного оброблення, яке впорядковує зародкоутворення наночастинок фази Cu_2MnAl .

Такий вплив термомагнітного оброблення на величину магнітної сприйнятливості пояснюється тим, що магнітні характеристики досліджуваного ступу визначаються взаємодією наночастинок фази

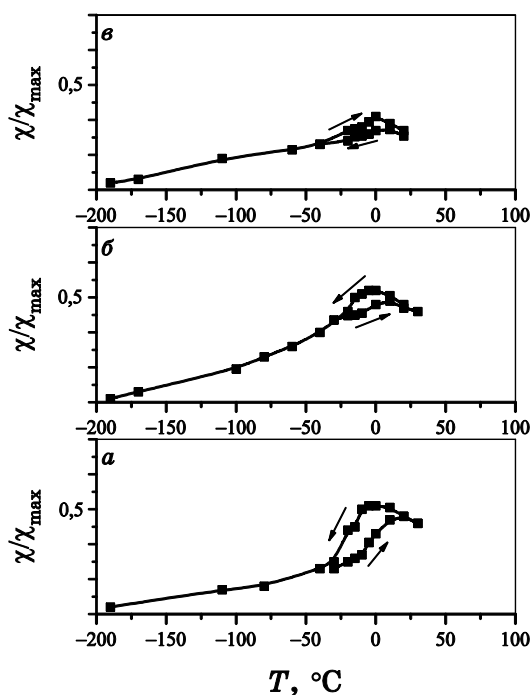


Рис. 3. Температурні залежності низькопольової магнітної сприйнятливості ступу Cu–Al–Mn при різних режимах старіння після загартування від 850°C та відпалі 200°C протягом 3 годин: а) без поля, б) у перпендикулярному магнітному полі, в) у паралельному магнітному полі; стрілками позначено нагрів–охолодження.

виділення. При цьому наночастинки, які знаходяться в межах мартенситних кристалів, піддаються впливу значних когерентних напружень, обумовлених невідповідністю кристалічних ґратниць мартенситу і наночастинок, що призводить до виникнення магнітної анізотропії ансамблю наночастинок. Ця невідповідність кристалічних ґратниць стрибкоподібно зростає, коли кубічна ґратниця аустенітної матриці перетворюється в орторомбічну ґратницю мартенситу, і, таким чином, температурний хід магнітної сприйнятливості обумовлений відповідною зміною магнітної анізотропії наночастинок.

Як відомо з феноменологічної теорії дифузійного розпаду [7], зміна вільної енергії системи має три складові, які визначаються змінами об'ємної, поверхневої і пружної енергій: $\Delta G = \Delta G_v + \Delta G_s + \Delta G_g$.

При прикладанні магнітного поля в процесі старіння ступу фаза, що утворюється, може бути у суперпарамагнітному стані [8], і в такому випадку у вираз для вільної енергії системи додається складова ΔG_m , яка відповідає за магнітну взаємодію намагніченості фази з

магнітним полем, що призводить до коригування рівняння $\Delta G = \Delta G_v + \Delta G_s + \Delta G_g + \Delta G_m$.

Радіус критичного зародка нової фази, який може бути винайдений за допомогою стандартної процедури мінімізації вільної енергії за радіусом зародка фази, має наступний вигляд [9]:

$$R_k = \gamma_s / (IB + g_v - e_v), \quad (1)$$

де γ_s — поверхнева енергія системи; g_v — питома зміна термодинамічного потенціалу фази виділення відносно матриці, e_v — питома пружна енергія; I — намагніченість нової фази; B — індукція магнітного поля, а енергія утворення критичного зародка нової фази, в свою чергу, призводить до наступного виразу [9]:

$$\Delta G_k = 16\pi\gamma_s^3 / 3(IB + g_v - e_v). \quad (2)$$

Таким чином, можна відмітити, що у випадку прикладання зовнішнього магнітного поля відбувається зменшення розміру критичного зародка та енергії його утворення. При фіксованій температурі та часі старіння вплив магнітного поля стимулює утворення нових зародків, що добре узгоджується з поведінкою намагніченості (рис. 4, 5), яка, в свою чергу, напряму залежить від кількості ферромагнітних наночастинок, які виділяються. Згідно з Больцмановим розподілом намагніченість ансамблю невзаємодійних ферромагнітних наночастинок визначається співвідношенням [8, 9]:

$$I = nmL(mH / \{kT\}), \quad (3)$$

де L — Ланжевенова функція, яка дорівнює

$$L(mH / \{kT\}) = \text{cth}(mH / \{kT\}) - kT / (mH); \quad (4)$$

m — магнітний момент наночастинок; n — кількість наночастинок в одиниці об'єму; k — Больцманова константа.

Як випливає з рис. 3 і 4, кількість наночастинок, що виділяються, є максимальною у випадку відпалу в паралельному магнітному полі. В свою чергу, збільшення числа наночастинок, що виділяються, стимулює зростання температури початку прямого МП і зменшення гістерезису МП. Зменшення температурного гістерезису ΔT МП в нашому випадку добре узгоджується з результатами роботи [4]:

$$\Delta T / T_0 = E_m(1 - \alpha) / L, \quad (5)$$

де T_0 — температура рівноваги між аустенітною та мартенситною фазами; L — теплота МП; α — коефіцієнт, який залежить від міцні-

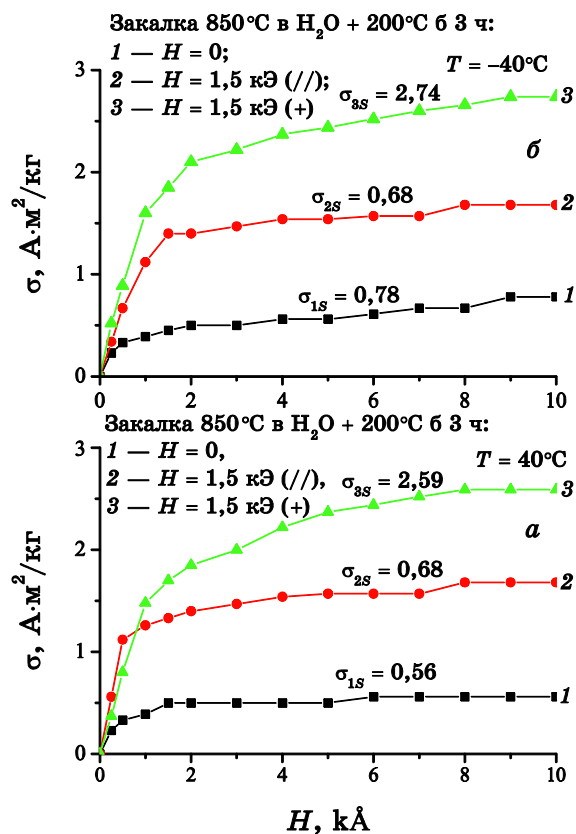


Рис. 4. Польові залежності намагніченості при різних режимах старіння: 1) без поля, 2) у перпендикулярному магнітному полі, 3) у паралельному магнітному полі; а) в аустенітному стані (+40°C), б) в мартенситному стані (-40°C), де σ — намагніченість насичення.

сних характеристик матеріалу і визначає ступінь релаксації когерентних напружень.

Зменшенню температурного гістерезису МП сприяє збільшення об'ємної частки наночастинок фази виділення, яка призводить до зменшення деформації перетворення і, як наслідок, до зменшення пружної енергії E_c системи [11].

4. ВИСНОВКИ

В роботі зроблено спробу керування процесом фазоутворення при старінні високотемпературної фази за допомогою постійного магнітного поля напруженістю 1,5 кЕ для оптимізації параметрів протікання мартенситного перетворення в стопі Cu-Al-Mn. За допомо-

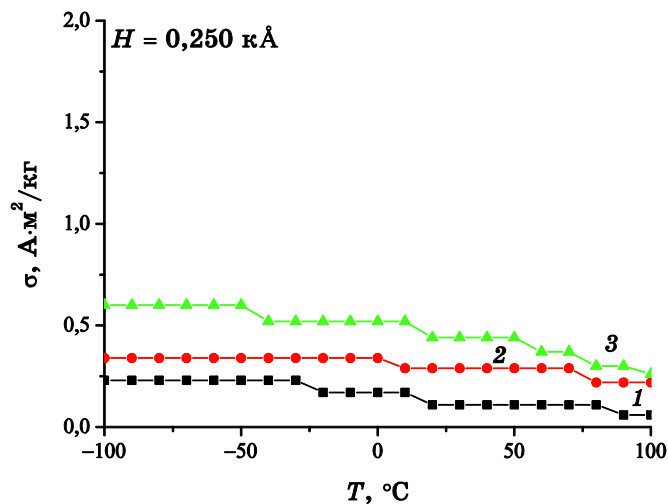


Рис. 5. Температурні залежності намагніченості при різних режимах старіння: 1) без поля, 2) у перпендикулярному магнітному полі, 3) у паралельному магнітному полі.

гою феноменологічної теорії дифузійного розпаду і одержаних експериментальних результатів вдалося пояснити поведінку та з'ясувати причини протікання індукованого мартенситного перетворення в стопі. Можна вважати, що прикладання магнітного поля стимулює утворення феромагнітних наночастинок при розпаді твердого розчину. Крім того, термомагнітне оброблення допомагає створювати ефективні центри зародкоутворення наночастинок у стопі Cu–Al–Mn при старінні високотемпературної фази.

Таким чином, при відпалі в магнітному полі створюються умови, які сприяють збільшенню кількості утворених феромагнітних наночастинок у неферомагнітній матриці, про що свідчать результати вимірювання магнітних властивостей матеріалу зразка, а саме польових залежностей намагніченості і низькопольової магнітної сприйнятливості.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. В. В. Кокорин, И. А. Осипенко, Т. В. Ширина, *Физ. мет. металловед.*, **53**: № 4: 732 (1982).
2. Х. Варлимонт, Л. Дилей, *Мартенситные превращения в сплавах на основе меди, серебра и золота* (Москва: Наука: 1980).
3. И. А. Арбузова, Л. В. Титов, Л. Г. Хандрос, *Металлофизика*, **69**: 83 (1977).
4. V. V. Kokorin, L. E. Kozlova, and A. N. Titenko, *Scripta Materialia*, **47**: 499 (2002).
5. Y. Sutou, R. Kainuma, and K. Ishida, *Mater. Sci. Eng. A*, **273–275**: 375 (1999).

6. Y. Sutou, T. Omori, R. Kainuma, and K. Ishida, *J. Phys. IV*, **112**: 511 (2003).
7. Г. С. Жданов, А. Г. Хунджуга, *Лекции по физике твердого тела* (Москва: Изд. МГУ: 1988).
8. В. В. Кокорин, *Мартенситные превращения в неоднородных твердых растворах* (Киев: Наукова думка: 1987).
9. С. В. Вонсовский, *Магнетизм* (Москва: Наука: 1979).
10. Ю. В. Осинская, С. С. Петров, А. В. Покоев, А. К. Раджабов, В. В. Рунов, *Физ. тверд. тела*, **54**, № 3: 531 (2012).
11. Л. П. Гунько, В. В. Кокорин, О. М. Шевченко, *Физ. мет. металловед.*, № 10: 204 (1991).

REFERENCES

1. V. V. Kokorin, I. A. Osipenko, and T. V. Shirina, *Fiz. Met. Metalloved.*, **53**: No. 4: 732 (1982) (in Russian).
2. H. Warlimont and L. Delay, *Martensitic Transformations in Copper-, Silver-, and Gold-Based Alloys* (Oxford: Pergamon: 1974).
3. I. A. Arbuzova, L. V. Titov, and L. G. Khandros, *Metallofizika*, **69**: 83 (1977) (in Russian).
4. V. V. Kokorin, L. E. Kozlova, and A. N. Titenko, *Scripta Materialia*, **47**: 499 (2002).
5. Y. Sutou, R. Kainuma, and K. Ishida, *Mater. Sci. Eng. A*, **273–275**: 375 (1999).
6. Y. Sutou, T. Omori, R. Kainuma, and K. Ishida, *J. Phys. IV*, **112**: 511 (2003).
7. G. S. Zhdanov and A. G. Khundzhua, *Lektsii po Fizike Tvyordogo Tela* (Moscow: Izd. MGU: 1988) (in Russian).
8. V. V. Kokorin, *Martensitnyye Prevrashcheniya v Neodnorodnykh Tvyordykh Rastvorakh* (Kiev: Naukova Dumka: 1987) (in Russian).
9. S. V. Vonsovskiy, *Magnetizm* (Moscow: Nauka: 1979) (in Russian).
10. Yu. V. Osinskaya, S. S. Petrov, A. V. Pokoev, A. K. Radzhabov, and V. V. Runov, *Fiz. Tverd. Tela*, **54**, No. 3: 531 (2012) (in Russian).
11. L. P. Gun'ko, V. V. Kokorin, and O. M. Shevchenko, *Fiz. Met. Metalloved.*, No. 10: 204 (1991) (in Russian).