

УДК 621.762:621.763

В.М. Клименко

**СПІКАННЯ ПОРИСТИХ МАТЕРІАЛІВ З ПОРОШКІВ І ВОЛОКОН
СПЛАВУ Cu – 12 % Al – 3,5 % Mn З ЕФЕКТОМ ПАМ'ЯТІ ФОРМИ**

Клименко Валерій Миколайович – кандидат технічних наук, старший науковий співробітник, Інститут проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України, klymenko.ipms@gmail.com

Проведено дослідження вакуумного спікання під тиском пористих матеріалів з порошків і волокон сплаву з ефектом пам'яті форми Cu – 12 % Al – 3,5 % – Mn. Досягнуто якісного спікання пористих порошкових матеріалів. Встановлено, що процес спікання пористих матеріалів з волокон Cu – 12 % Al – 3,5 % – Mn під тиском супроводжується аномальним зростанням зерна, що призводить до руйнування волокон по міжкристалітному механізму.

Ключові слова: пористі порошкові і волокнові матеріали, бамбукоподібна структура, сплав з ефектом пам'яті форми Cu – 12 % Al – 3,5 % Mn.

ВСТУП

Інтерес дослідників до сплавів з ефектом пам'яті форми (ЕПФ) обумовлений можливістю практичного використання специфічних ефектів, що мають місце в цих сплавах при термопружних мартенситних перетвореннях. До таких ефектів відносять: ефект пам'яті форми, надпружність (псевдопружність), високі демпфуючі властивості. Серед досить великого числа досліджених на сьогодні сплавів з ЕПФ виділяють дві основні групи: на основі нікеліду титану і на основі міді. Якщо для застосування в медицині нікеліду титану немає альтернативи в зв'язку з його біосумісністю, то в інших областях часто обґрунтовано застосування дешевших сплавів на основі міді, таких як Cu – Al – Mn і Cu – Al – Ni. Температурна область функціонування цих сплавів – низькі і середні температури, як правило не вище 100 °С, але на сьогодні досягнуто певних успіхів в розробці високотемпературних сплавів з ЕПФ на основі квазібінарних інтерметалідів цирконію [1].

Особливе місце поміж матеріалами з ЕПФ займають пористі матеріали. Перші системні дослідження таких матеріалів, зокрема на базі порошків кальційгідридного нікеліду титану, були проведені С.М. Солоніним і В.В. Скороходом з співавторами [2–4]. Було показано, що реалізація ЕПФ в пористих матеріалах має певні особливості, що пов'язані з наявністю порового простору і можливістю змінювання його об'єму, а отже і характеристик пористої структури: 1) ЕПФ досягає значно більших величин порівняно з безпористими матеріалами і складає до 60 %; 2) ЕПФ пористого матеріалу носить об'ємний характер; 3) деформація порошкового тіла носить локально неоднорідний характер і пов'язана з руйнуванням міжчастинкових контактів, що не дозволяє повною мірою реалізувати потенційні можливості порошкового матеріалу з ЕПФ.

В той же час, пористі матеріали з волокнистою структурою допускають значні деформації без руйнування міжчастинкових контактів. Нами було показано, що деформація неспечених волокон нікеліду титану тільки за

рахунок ефекту пам'яті форми (не враховуючи пружної післядії) складала 220–250 %, що є наслідком спільної дії фізичного (ЕПФ) і структурного (переважно гнучкий характер міжчастинкових зв'язків в пористому волоконному матеріалі) факторів [5]. В роботах [6, 7] неспечені волоконні матеріали пористістю 75 % із спіралізованого дроту нікеліду титану використовували в якості пористих опор ротора двигуна, як демпфуючий матеріал і як матеріал із змінною жорсткістю. Коефіцієнт розсіяння енергії складав від 0,3 до 0,5 для мартенситної і від 0,1 до 0,3 для аустенітної фази. Сильну температурну залежність коефіцієнту жорсткості (від 1–2 для мартенситної до 5–7 кН/мм для аустенітної фази) використовували в технологіях контролю вібрації для запобігання механічному резонансу.

З цілком зрозумілих причин, а саме: руйнування міжчастинкових контактів в пресовках в результаті реалізації ЕПФ і низької пластичності аустенітної фази, традиційна технологічна схема порошкової металургії – холодне пресування з наступним спіканням – неефективна. Тому на сьогодні пористі матеріали з порошків сплавів з ЕПФ найчастіше виготовляють методами гарячого ізостатичного пресування [8, 9] або спіканням шляхом пропускання електричного струму в умовах стискаючих навантажень [10, 11].

МАТЕРІАЛИ І МЕТОДИ ЕКСПЕРИМЕНТІВ. РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕНЬ І ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Об'єктом досліджень служили порошки і волокна сплаву з ЕПФ Cu – 12 % Al – 3,5 % Mn. Порошок отримували різанням з наступним розмелом і відсівом фракції +100–160 мкм. Волокна сплаву з ефективним діаметром 90–130 мкм виготовляли високошвидкісною кристалізацією з розплаву. Температури мартенситних перетворень сплаву матеріалу волокон складала $M_s=64$ °C; $M_f=39$ °C, $A_s=78$ °C; $A_f=109$ °C. Технологію виплавки сплаву і виготовлення волокон подано в [12].

Порошки і волокна поміщали в графітову пресформу і спікали в умовах стискаючих навантажень до 80 кПа в вакуумі з залишковим тиском $5 \cdot 10^{-3}$ Па при температурі 970 °C протягом 2 годин. Отримані циліндричні зразки мали діаметр 8 і висоту від 2,5 до 4 мм. Пористість порошкових зразків складала від 29 до 45 %, а волоконних від 49 до 83 %.

Поверхня порошкових зразків чиста без видимих слідів окислення, з утворенням значних за розміром міжконтактних перешийків (рис. 1).

Характеристичні температури і сам факт мартенситних перетворень визначали по температурній залежності відносного електроопору, який вимірювали за класичною чотирипровідною схемою (рис. 2, а). Отримані криві мають типовий для сплаву цієї системи вигляд. Температури перетворень складають: $M_s=115$; $M_f=70$; $A_s=90$; $A_f=130$ °C.

Для порівняння наведено криві електроопору для зразка, що був вирізаний з прутка первинного матеріалу після стандартної термообробки: гартування в воду з температурі 950 °C, старіння 10 хв. при температурі 300 °C. Вищі температури і ширший гістерезис перетворень спе-

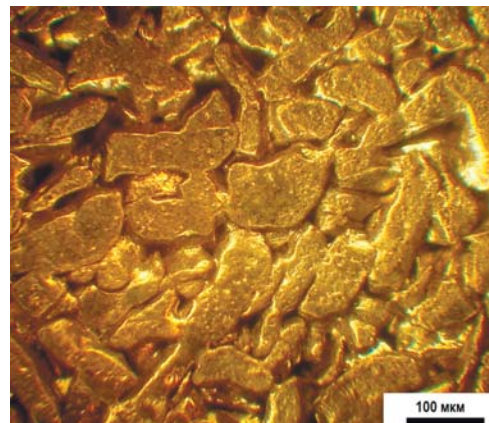
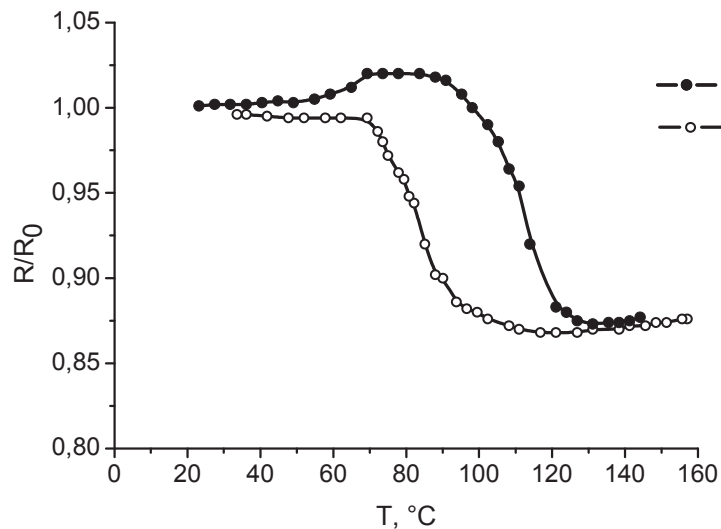


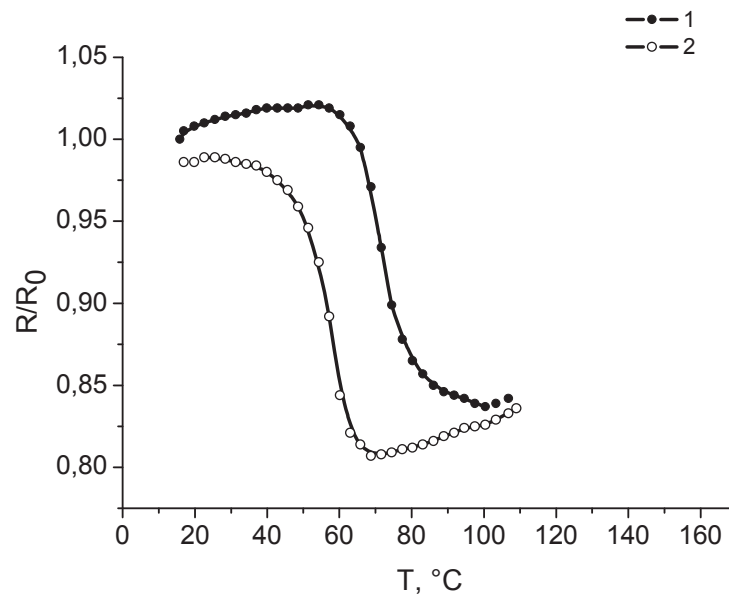
Рис. 1. Структура поверхні матеріалу пористістю 34 % з порошку сплаву з ЕПФ Cu – 12 % Al – 3,5 % Mn. Температура спікання 970 °C, вакуум, 2 год.

ченого зразка цілком пояснюються відсутністю гартування. Різниця між максимальним і мінімальним значеннями на кривій охолодження (з урахуванням температурного коефіцієнту електроопору) практично відповідає даним для зразка первинного матеріалу, що вказує на повноту мартенситних перетворень в матеріалі (рис. 2, б).

Для проведення механічних випробувань зразки розміром 3×3 мм вирізали електроіскровим способом. Випробування проводили стисненням в напрямку навантаження, що прикладалося під час спікання. З отриманих даних (рис. 3) видно, що криві навантаження і розвантаження мають значний гістерезис. Максимальна деформація під навантаженням складала 17 %, а залишкова після розвантаження – 5 %. Після нагрівання до температури 150 °С висота зразка повністю відновилася.



а



б

1 – нагрівання; 2 – охолодження

Рис. 2. Температурна залежність відносного електроопору зразків сплаву Cu – 12 % Al – 3,5 % Mn: а) порошковий зразок пористістю 44 %, температура спікання 970 °С, вакуум, 2 год.; б) зразок, що був вирізаний з первинного матеріалу після стандартної термообробки (гартування в воду з температури 950 °С, старіння 10 хв при температурі 300 °С)

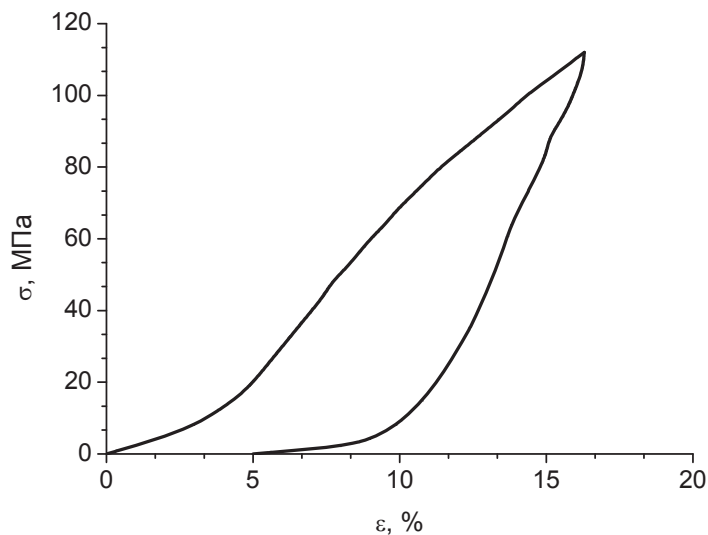
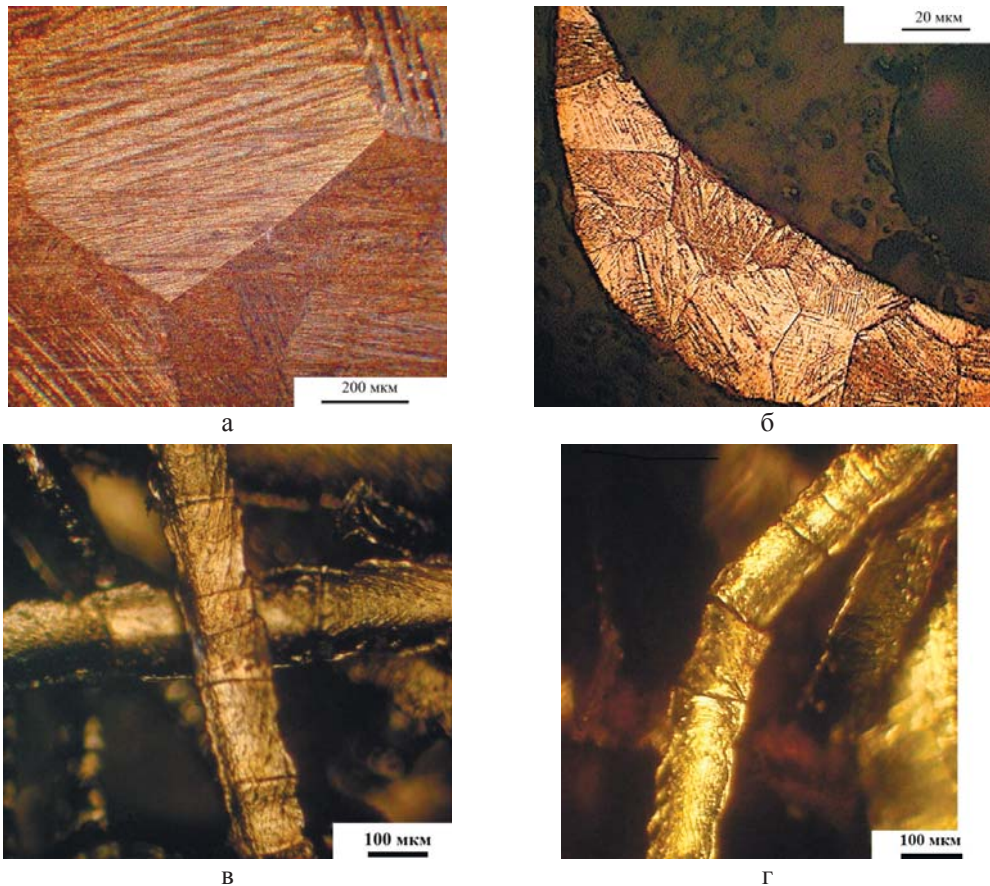


Рис. 3. Криві напруження-деформація матеріалу пористістю 44 % з порошку сплаву Cu – 12 % Al – 3,5 % Mn. Температура спікання 970 °С, вакуум, 2 год.

На відміну від порошкових, зразки пористих волокнових матеріалів після спікання мали незадовільну міцність незважаючи на однакові умови спікання. Для з'ясування цього феномену було проведено структурні дослідження матеріалу на різних технологічних етапах (рис. 4). В процесі високошвидкісної кристалізації з розплаву в волокнах з ефектом пам'яті форми сплаву Cu – 13,5 % Al – 4,5 % Mn було досягнуто значного подрібнення зерна з 0,75 мм в зразках первинного матеріалу (рис. 4, а) до 20 мкм в волокнах (рис. 4, б). Але в процесі спікання внаслідок рекристалізаційних процесів мало місце значне зростання зерна в матеріалі волокон з утворенням бамбукоподібної структури. Повздовжній розмір зерна складав від 150 мкм до 1 мм. Границі зерен, що проявилися в результаті вакуумного травлення, добре видно на поверхні волокон (рис. 4, в). Під час механічних випробувань мало місце руйнування волокнових частинок по міжкристалітному механізму, один з таких випадків зафіксовано на рис. 4, г. Слід зазначити, сплави з ЕПФ мідної групи загалом схильні до зростання зерна і міжкристалітного руйнування [13].

Для аналізу проблеми міжкристалітного руйнування волокон з бамбукоподібною структурою значний інтерес мають результати робіт [14–15], де об'єктом досліджень був дріт сплаву з ефектом пам'яті форми системи Cu – Al – Mn діаметром від 0,5 до 1,5 мм з відносним розміром зерна d/D (відношенням розміру зерна до діаметру дроту), що складав від 0,07 до 7. Механічні випробування показують сильну залежність властивостей від розміру зерна. При збільшенні відносного розміру зерна до значень $d/D=1$ границя текучості швидко зменшується від 370 до 130 МПа і відповідає закону Холла-Петча. Коли відносний розмір зерна набуває значень більше 1, значення границі текучості не змінюються. Слід зазначити, що тут, як впливає з даних вказаних робіт, насправді йдеться про напруження, при якому починається деформація за рахунок утворення мартенситної фази, тобто про реалізацію ефекту надпружності (сплав при температурі випробувань знаходився в аустенітному стані), а не про границю текучості. В той же час, автори не наводять даних про міжкристалітне руйнування дроту з бамбукоподібною структурою. В будь-якому разі сильний вплив розміру зерна на властивості сплаву системи Cu – Al – Mn є беззаперечним. Отже, причину руйнування волокон слід шукати в напруженнях, що накладалися під час спікання: у сплавах



а – зразок первісного матеріалу (хімічне травлення); б – поперечний переріз волокна (хімічне травлення); в – поверхня волоконних частинок після спікання

Рис. 4. Розмір зерна сплаву Cu – 12 % Al – 3,5 % Mn на різних технологічних етапах (а, б, в) і міжзеренне руйнування волоконних частинок (г)

системи Cu – Al – Mn при нагріванні під впливом зовнішнього навантаження відбувається зростання розміру зерен, що веде до перерозподілу мікроскопічних напруг і руйнуванню сплаву [16].

ВИСНОВКИ

В ході роботи проведено дослідження вакуумного спікання під тиском до 80 кПа пористих матеріалів з порошоків і волокон сплаву з ефектом пам'яті форми Cu – 12 % Al – 3,5 % – Mn.

Досягнуто якісного спікання пористих порошкових матеріалів. Температури мартенситних перетворень складають: $M_s=115$; $M_f=70$; $A_s=90$; $A_f=130$ °C.

Встановлено, що процес спікання під тиском пористих матеріалів з волокон Cu – 12 % Al – 3,5 % супроводжується аномальним зростанням зерна з утворенням бамбукоподібної структури, що призводить до руйнування волокон по міжкристалітному механізму.

Проведено исследование вакуумного спекания под давлением пористых материалов из порошков и волокон сплава с эффектом памяти формы Cu – 12 % Al – 3,5 % – Mn. Достигнуто качественное спекание пористых порошковых материалов. Установлено, что процесс спекания под давлением пористых материалов из волокон Cu – 12 % Al – 3,5 % – Mn сопровождается аномальным ростом зерна, что приводит к разрушению волокон по межкристаллитному механизму.

Ключевые слова: пористые порошковые и волокновые материалы, бамбукоподобная структура, сплав с эффектом памяти формы Cu – 12 % Al – 3,5 % Mn.

The process of vacuum sintering under loading of porous powder and fiber Cu – 12 % Al – 3.5 % – Mn shape memory alloy materials was investigated. The quality sintering of porous powder materials was achieved. It is established that the abnormal growth of grain size in Cu – 12 % Al – 3.5 % Mn fiber materials occurred because high temperature treatment at sintering under loading. It is reason for intergranular cracking of Cu – 12 % Al – 3.5 % Mn fiber materials

Key words: porous powder and fiber materials, bamboo like structure, Cu – 12 % Al – 3.5 % Mn shape memory alloy

1. *Firstov G.S., Van Humbeeck J., Koval Y.N.* High-temperatures hape memory alloys. Some recent developments // *Materials Science and Engineering: A* 378 (2004) P. 2–10.
2. *Скорород В.В.* Физико-механические свойства пористого никелида титана / В.В. Скорород, С.М. Солонин, И.Ф. Мартынова, Н.В. Гончарук // *Порошковая металлургия.* – 1991. – № 3 – С. 34–38.
3. *Гончарук Н.В.* Характеристики сверхупругости и "памяти формы" спеченного пористого никелида титана / Н.В. Гончарук, И.Ф. Мартынова, О.Р. Найденова и др. // *Порошковая металлургия.* – 1992. – № 4 – С. 56–60.
4. *Солонин С.М.* Оценка демпфирующей способности пористого никелида титана в условиях вынужденных колебаний / С.М. Солонин, И.Ф. Мартынова, В.В. Семидя, Н.В. Гончарук // *Порошковая металлургия.* – 1994. – № 1/2 – С. 89–92.
5. *Косторнов А.Г.* Особенности деформации пористых материалов волокнистого строения из никелида титана / А.Г. Косторнов, В.Н. Клименко, А.Л. Мороз, Н.Е. Федорова // *Порошковая металлургия.* – 2007. – N 5-6. – С. 38–43.
6. *Yanhong Ma.* Themechanics of shape memory alloy metal rubber / Yanhong Ma, Qicheng Zhang, Dayi Zhang, Fabrizio Scarpa, Baolong Liu, Jie Hong // *Acta Materialia* 96 (2015), P. 89–100.
7. *Yanhong Ma.* Tuning the vibration of a rotor with shape memory alloy metal rubber supports / Yanhong Ma, Qicheng Zhang, Dayi Zhang, Fabrizio Scarpa, Baolong Liu, Jie Hong // *Journal of Sound and Vibration* 351 (2015) P. 1–16.
8. *Greiner C.* High strength, low stiffness, porous NiTi with superelastic properties / C. Greiner, S.M. Oppenheimer, D.C. Dunand. // *Acta Biomaterialia*, 1 (2005), P. 705–716.
9. *Yuan B.* The effect of porosity on phase transformation behavior of porousTi–50.8 at.% Ni shape memory alloys prepared by capsule-free hot isostatic pressing / B. Yuan, X.P. Zhang, C.Y. Chung, M. Zhua // *Materials Science and Engineering A*, 438–440 (2006), P. 585–588.
10. *Ying Zhao.* Compression behavior of porous NiTi shape memory alloy / Ying Zhao, Minoru Taya, Yansheng Kang, Akira Kawasaki // *Acta Materialia*, 53 (2005), P. 337–343.
11. *Gong S.* Fabrication, microstructure and property of cellular CuAlMn shape memory alloys produced by sintering–evaporation process / S. Gong, Z. Li, G.Y. Xu, N. Liu, Y.Y. Zhao, S.Q. Liang // *Journal of Alloys and Compounds* 509 (2011) 2924–292.
12. *Косторнов А.Г.* Свойства волокон сплава Cu-Al-Mn с эффектом памяти формы, полученных закалкой из расплава / А.Г. Косторнов, В.Н. Клименко, М.М. Серов, Л.М. Неганов, М.М. Козырев // *Порошковая металлургия.* – 2012. – N 3/4. – С. 75-81.
13. *Ооцука К.* Сплавы с эффектом памяти формы / К.Ооцука, К.Симидзу Ю. Судзуки и др. – М.: Металлургия, 1990. – 239 с.
14. *Sutou Y.* Effect of grain size and texture on pseudoelasticity in Cu–Al–Mn-based shape memory wire / Y. Sutou, T. Omori, K. Yamauchi, N. Ono, R. Kainuma, K. Ishida // *ActaMaterialia* 53 (2005) 4121–4133.
15. *Sutou Y.* Ductile Cu–Al–Mn based shape memory alloys: general properties and applications / Y. Sutou, T. Omori, R. Kainuma, K. Ishida // *Materials Science and Technology* 24 (2008) N 8 P. 896–901.
16. *Пат. 14165 Україна, МПК: С22С 9/01.* Сплав на основі міді з ефектом пам'яті форми / Ю. М. Коваль, Л. М. Неганов, І. Р. Бублій, Т. Г. Сич // Опубліковано: 15.05.2006, Бюл. № 5. – 2006 р.