

PACS numbers: 62.20.fg, 64.70.kd, 64.75.Op, 75.60.Ej, 81.30.Kf, 81.40.Cd, 81.40.Rs

Особенности гистерезиса мартенситного превращения в сплавах Cu–Al–Mn

И. Р. Бублей, Ю. Н. Коваль, П. В. ТИТОВ

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

Исследована связь между частичным распадом аустенита и характеристиками термоупругого мартенситного превращения в сплавах, содержащих 12–13% масс. Al и 6–10% масс. Mn. Уменьшение гистерезиса мартенситного превращения ΔT на ранних стадиях старения может быть связано с увеличением количества частиц фазы Cu_2MnAl , которые малы и упруго деформированы. В частицах индуцируются внутренние напряжения, противодействующие сдвигу.

Досліджено зв'язок між частковим розпадом аустеніту та характеристиками термопружного мартенситного перетворення у стопах, що містять 12–13% ваг. Al та 6–10% ваг. Mn. Зменшення гістерези мартенситного перетворення ΔT на ранніх стадіях старіння може бути пов'язано зі зростанням кількості частинок фази Cu_2MnAl , які є малими та пружньо деформованими. У частинках індукуються внутрішні напруги, що протидіють зсуву.

In Cu–Al–Mn alloys containing 12–13% wt. Al and 6–10% wt. Mn, the correlation between the incomplete decomposition of austenite and the characteristics of thermoelastic martensitic transformation is revealed. The decreasing of hysteresis, ΔT , is caused by the increase of the Cu_2MnAl phase amount, when the particles of the indicated phase are small and elastically deformed. In particles, internal stresses are induced and resist to a shift.

Ключевые слова: мартенситное превращение, термоупругость, гистерезис.

(Получено 27 марта 2014 г.)

1. ВВЕДЕНИЕ

Мартенситное превращение переохлаждённой β_1 -фазы в сплавах

Cu–Al, Cu–Al–Ni, Cu–Al–Mn с эффектом памяти формы исследовано достаточно широко [1]. В сплавах Cu–Al–Mn температура эвтектоидного превращения (693 К) намного ниже, чем в сплавах Cu–Al или в Cu–Al–Ni [2–4], поэтому скорость протекания эвтектоидного распада в них замедляется. Особенности протекания мартенситного превращения в состаренных Cu–Al–Mn сплавах были подробно изучены в [5], но процессы, проходящие на ранних стадиях старения, нами были изучены недостаточно.

Бучард и Томас [3] показали, что в Cu–Al–Mn при нагреве протекает изоструктурный распад переохлаждённой β_1 -фазы с образованием ферромагнитной фазы Гейслера Cu_2MnAl [6]. В системе Cu–Al–Mn ферромагнитные частицы Cu_2MnAl размещаются в неферромагнитной матрице. Этот эффект даёт возможность исследовать сплавы на ранних стадиях изоструктурного распада.

В настоящей работе исследованы особенности протекания термоупругого мартенситного превращения в состаренных Cu–Al–Mn сплавах, содержащих образовавшиеся в результате изоструктурного распада частицы Cu_2MnAl , размеры которых варьировались с помощью продолжительности старения.

2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Исследовали образцы сплава, содержащего 12–13% масс. Al и 6–10% масс. Mn, которые подвергали закалке от 1173 К в воду и старению при 423–573 К. Критические точки реакции аустенит–мартенсит (А–М) в области от 473 К до температуры жидкого азота определяли методом фиксации изменения электросопротивления. Измерение намагниченности производилось баллистическим методом [6], размер выделившихся частиц оценивали по методу [5]. Гистерезис мартенситного превращения определялся при 50% образовавшейся фазы, как при прямом, так и при обратном мартенситном превращении (МП). Фазовый состав образцов определялся методом рентгеноструктурного анализа в излучении $\text{CuK}\alpha$.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

3.1. Ранние стадии распада β_1 -фазы

Известно [3], что распад β_1 -фазы сплавов Cu–Al–Mn невозможно подавить даже при больших скоростях охлаждения (≥ 10000 К/с). Для изучения особенностей ранних стадий изоструктурного распада удобно использовать метод изучения температурных зависимостей магнитных свойств сплавов [6]. На рисунке 1 представлена зависимость намагниченности сплавов Cu–12% вес. Al–10% вес. Mn

и Cu-13% вес. Al-6% вес. Mn от температуры. По виду кривых, а именно, наличие на них перегиба, установлено, что в β_1 -матрице сплавов присутствуют фазы с различными температурами Кюри и, соответственно, с различным содержанием марганца. Концентрацию марганца в участках матрицы определяли с помощью градуировочной кривой зависимости температуры Кюри от концентрации марганца [6]. Наши исследования показали, что в сплаве Cu-12% вес. Al-10% вес. Mn это обогащённые марганцем участки с 16% вес. марганца, а среднее содержание марганца в матрице составляет 9,5% вес.

Исследования [5] показали, что обогащённые марганцем частицы Cu_2MnAl находятся в суперпарамагнитном состоянии, если имеют размер меньше, чем 10 нм. В этом случае применима формула Ланжевена [6] для расчёта их диаметра. Зависимость намагниченности образца I от напряжённости внешнего поля H при различных температурах измерения (77, 300 и 330 К) позволяет определить состояние частиц. Линейная зависимость $I(H)$ при температуре 300 К и 330 К позволяет утверждать, что частицы с температурой Кюри выше 300 К находятся в суперпарамагнитном состоянии. В наших исследованиях такими являются частицы с 16% вес. Mn. Установлено, что размер частиц Cu_2MnAl , которые сформировались в тече-

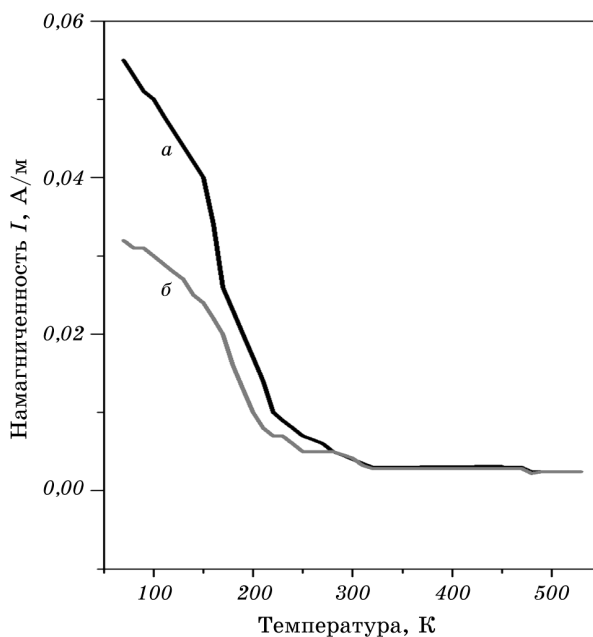


Рис. 1. Зависимость намагниченности от температуры для сплавов Cu-12% вес. Al-10% вес. Mn (а) и Cu-13% вес. Al-6% вес. Mn (б); закалённое состояние.

ние закалки, зависит от состава сплава и составляет 5,0–5,5 нм.

На рисунке 2 показана зависимость диаметра, температуры Кюри и содержания марганца в частицах Cu_2MnAl от продолжительности старения. Средний диаметр выделившихся частиц увеличивается от 5,5 нм (d_0) в закалённом сплаве Cu–12% вес. Al–10% вес. Mn до 9 нм (d_{10}) в течение выдержки 10 ч при 523 К (кривая *a*). Степень когерентности между частицами Cu_2MnAl и β -матрицей может снижаться, когда диаметр частиц увеличивается [3]. На кривой *б* представлена зависимость температуры Кюри выделившихся частиц от температуры старения. Температура Кюри плавно повышается на протяжении старения. Концентрация марганца в частицах увеличивается на 5% вес. при старении в течение 10 ч (кривая *в*).

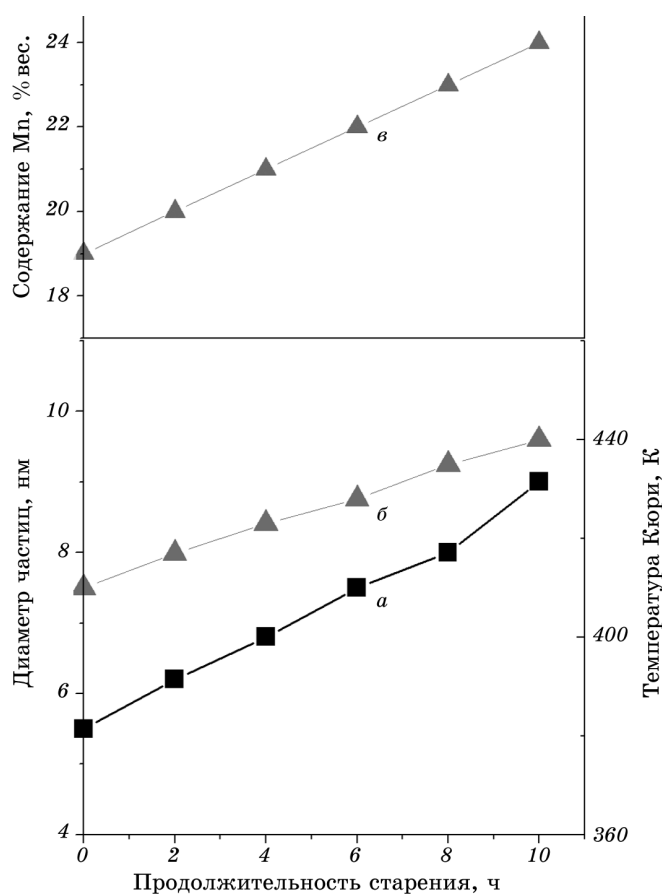


Рис. 2. Кинетика изменения характеристик выделившихся частиц Cu_2MnAl при старении сплава Cu–12% вес. Al–10% вес. Mn при 523 К: средний диаметр частицы Cu_2MnAl [нм] (*a*), температура Кюри (*б*) и концентрация марганца в частице Cu_2MnAl [% вес.] (*в*).

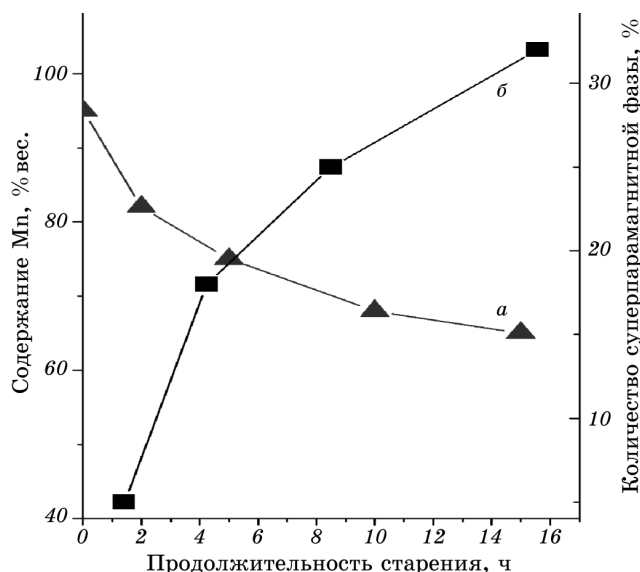


Рис. 3. Зависимость количества мартенситной фазы (*а*) и объема суперпарамагнитной фазы Cu_2MnAl (*б*) в Cu–12% вес. Al–10% вес. Mn от продолжительности старения при 523 К.

На рисунке 3 показано изменение количества мартенситной фазы при старении (кривая *а*). В течение 14 ч количество мартенсита плавно снижается до 65%. На рисунке 3 кривая *б* демонстрирует плавное увеличение до 30% объема выделившейся суперпарамагнитной фазы *P*.

3.2. Корреляция между изоструктурным распадом β_1 -фазы и характеристиками мартенситного превращения

В таблице 1 представлены характеристики превращения аустенит–мартенсит ($A \leftrightarrow M$) в сплаве Cu–12% вес. Al–10% вес. Mn: M_s (A_s) — температура начала $M \rightarrow A$ ($A \rightarrow M$) превращения, M_f (A_f) — температура окончания этого превращения, $M_{0,5}$ ($A_{0,5}$) — температура образования 50% мартенсита (аустенита) при охлаждении (нагревании), $T_0 = 0,5(A_f + M_s)$, P_β — количество β_1 -фазы, превращающейся в γ' -мартенсит, ΔT — температурный гистерезис МП при 50% мартенситной фазы.

На рисунке 4 представлены рассчитанные нами зависимости изменения объема частицы Cu_2MnAl (*а*) и числа частиц Cu_2MnAl в единице объема матрицы (*б*) от продолжительности старения. Из рисунка 4 видно, что при старении происходит плавное изменение объема выделившихся частиц. Количество частиц Cu_2MnAl увели-

ТАБЛИЦА 1. Характеристики А–М-превращения в сплаве Cu–12% вес. Al–10% вес. Mn.

N	Состояние образца	M_s , К	$M_{0,5}$, К	M_f , К	A_s , К	$A_{0,5}$, К	A_f , К	T_0 , К	ΔT , К	Твёрдость по Виккерсу	P_β
1	Закалённый образец	130	110	90	110	135	150	140	25	200	0,95
2	Образец, состаренный 4 ч	145	125	100	120	140	165	155	15	200	0,75

чивается при старении до 5 ч. Если время старения составляет более 5 ч, преобладает процесс коагуляции частиц (рис. 4, кривая б).

Наши исследования показали, что гистерезис мартенситного превращения ΔT уменьшается в результате кратковременного старения, а потом, с увеличением продолжительности старения, возрастает. При понижении температуры старения процесс замедляется. Значительное уменьшение гистерезиса наблюдается (см. табл. 1), когда объем частицы V возрастает незначительно. В это же время количество частиц N увеличилось (рис. 4, кривая а). Кратковременное старение не приводит к изменению твёрдости. T_0 и M_s увеличиваются после такого старения, потому что выделение Cu_2MnAl -фазы приводит к уменьшению содержания Mn в β -матрице.

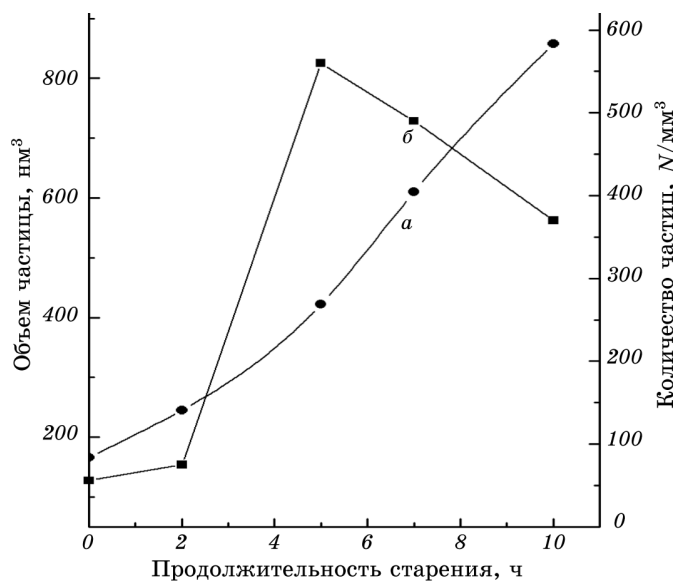


Рис. 4. Зависимость объёма частицы Cu_2MnAl [нм³] (а) и числа частиц Cu_2MnAl [N/мм³] (б) от времени старения сплава Cu–12% вес. Al–10% вес. Mn при температуре 523 К.

Хотелось бы оценить, как частицы, не превращающиеся в мартенсит, влияют на обратное мартенситное превращение и в положение T_0 . Как указано выше, кратковременная выдержка приводит к увеличению числа частиц и их размера. При дальнейшем увеличении выдержки их число падает, преобладают процессы коагуляции. Эти данные находятся в соответствии с изменением величины ΔT (см. табл. 1). Таким образом, увеличение ΔT связано с процессом коагуляции частиц, когда их размер достигает такой величины, что они начинают деформироваться не чисто упруго, а упругопластически, что может приводить к увеличению необратимых потерь энергии при процессе прямое \leftrightarrow обратное МП.

Известно, что исследуемые нами сплавы являются классическими и характеризуются термоупругим характером мартенситного перехода. В них $M \rightarrow A$ -превращение частично проходит ниже температуры T_0 , $T_0 > A_{0,5} > M_{0,5}$. Превращения $A \rightarrow M$ и $M \rightarrow A$ происходят с малым температурным интервалом δT . В силу термоупругого характера мартенситного превращения оно останавливается, когда охлаждение или нагрев прекращается и устанавливается термоупругое равновесие между кристаллами мартенсита и аустенитной фазой [7]. Возобновление прекращённого нагрева или охлаждения активизирует продолжение превращения, причём МП проходит с малым температурным гистерезисом.

Термодинамическая движущая сила МП состоит из двух компонентов: химической $\Delta F^{A \rightarrow M}$ и нехимической $\Delta G^{M \rightarrow A}$ движущих сил. Химическая движущая сила $\Delta F^{A \rightarrow M}$ [Дж/г] определяется разницей химической свободной энергии аустенита и мартенсита. Нехимическая движущая сила $\Delta G^{M \rightarrow A}$ [Дж/г] определяется суммой

$$\Delta G^{M \rightarrow A} = E_e + S,$$

где E_e является упругой энергией, а S — поверхностная энергия [7, 8]. Нехимическая движущая сила $\Delta G^{M \rightarrow A}$ способствует обратному мартенситному превращению $M \rightarrow A$ при нагреве, а при охлаждении противодействует прямому мартенситному превращению $A \rightarrow M$.

Движущую силу можно оценить с помощью формулы:

$$\Delta F_T^{A \rightarrow M} = \Delta H P_\beta (T_0 - T) T_0^{-1}. \quad (1)$$

Здесь ΔH — энтальпия превращения $A \rightarrow M$ [Дж/г], T — температура ниже T_0 , T_0 — температура, при которой $\Delta F^{A \rightarrow M} = 0$, P_β представлено в табл. 1. Согласно [9], мы полагаем, что $|\Delta H|$ не зависит от температуры.

Как сказано выше, нехимическая движущая сила $\Delta G^{M \rightarrow A}$ способствует обратному мартенситному превращению $M \rightarrow A$ при нагреве от M_f к T_0 , но химическая движущая сила $\Delta F^{A \rightarrow M}$ противодействует

ему ниже T_0 . Мы предполагаем, что в исследованных сплавах химическая и нехимическая движущие силы $M \rightarrow A$ - и $A \rightarrow M$ -превращений соответственно примерно равны в случае термоупругого равновесия между аустенитом и мартенситом при температуре $A_{0,5}$: $|\Delta G_{A_{0,5}}^{M \rightarrow A}| = |\Delta F_{A_{0,5}}^{A \rightarrow M}|$ (здесь $T_0 > A_{0,5}$).

Безразмерная величина нехимической движущей силы $\Delta G_{R,A_{0,5}}^{M \rightarrow A}$ может быть оценена, как:

$$|\Delta G_{R,A_{0,5}}^{M \rightarrow A}| = |\Delta F_{A_{0,5}}^{A \rightarrow M}| / |\Delta F_{M_f}^{A \rightarrow M}|.$$

Химическая движущая сила $\Delta F^{A \rightarrow M}$ вычислена по формуле (1). Максимальное значение $\Delta F^{A \rightarrow M}$ достигается при температуре M_f . Наши оценки дают $\Delta G_{R,A_{0,5}}^{M \rightarrow A} \cong 0,11$ для закалённого сплава, и после соответственного старения (см. табл. 1) $\Delta G_{R,A_{0,5}}^{M \rightarrow A}$ приближается к 0,25. Поэтому $|\Delta G_R^{M \rightarrow A}|$ может увеличиваться при старении. Уменьшение температурного гистерезиса ΔT наблюдается после соответственного старения (см. табл. 1).

3.3. Обсуждение

$A \rightarrow M$ -превращение в исследованных сплавах прекращается, если охлаждение останавливается ниже T_0 . В таком случае имеет место термоупругое равновесие между мартенситом и аустенитом [7]. При полном цикле термоупругого мартенситного превращения оно сопровождается образованием или исчезновением дефектов кристаллической решётки. Во время охлаждения или нагрева происходит двойникование или раздвойникование мартенсита [10]. Мы предполагаем, что эти процессы вызывают необратимую потерю энергии E_L во время $A \leftrightarrow M$ -превращения и являются причиной температурного гистерезиса превращения.

В исследованных сплавах (см. табл. 1) $T_0 > A_{0,5}$. Мы оцениваем потерю энергии E_L (Дж) при помощи уравнений (2) и (3), описывающих превращения $A \rightarrow M$ (во время охлаждения от $M_{0,5}$ к M_f) и $M \rightarrow A$ (во время нагрева от A_s к $A_{0,5}$) соответственно:

$$\Delta W|_{M_f}^{M_{0,5}} = \Delta E_g|_{M_f}^{M_{0,5}} + E_L|_{M_f}^{M_{0,5}}, \quad (2)$$

$$\Delta E_g|_{M_f}^{M_{0,5}} = \Delta W|_{A_{0,5}}^{A_s} + E_L|_{A_{0,5}}^{A_s}. \quad (3)$$

Здесь ΔW [Дж] и ΔE_g [Дж] — химическая и нехимическая свобод-

ные энергии при $A \leftrightarrow M$ -превращении; $\Delta W|_{M_f}^{M_{0,5}}$ ($\Delta W|_{A_{0,5}}^{A_s}$) определяет уменьшение (увеличение) химической свободной энергии сплава во время превращения $A \rightarrow M$ ($M \rightarrow A$). Сумма (2) и (3) даёт:

$$E_L = \Delta W|_{M_f}^{M_{0,5}} - \Delta W|_{A_{0,5}}^{A_s}. \quad (4)$$

Здесь $E_L = E_L|_{M_f}^{M_{0,5}} + E_L|_{A_{0,5}}^{A_s}$. Формулы (4)–(6) используются, чтобы приблизительно оценить долю потерь энергии E_{LR} . Как следует из (4), $E_{LR} = 1 - [\Delta W|_{A_{0,5}}^{A_s} / \Delta W|_{M_f}^{M_{0,5}}]$. Значения $\Delta W|_{M_f}^{M_{0,5}}$ и $\Delta W|_{A_{0,5}}^{A_s}$ можно вычислить, используя приблизительные формулы (5) и (6):

$$\Delta W|_{M_f}^{M_{0,5}} = \left(\sum_{i=1,2,\dots,n} |\Delta F_{T_i}| \delta M_i \right) \Big|_{M_f}^{M_{0,5}}, \quad (5)$$

$$\Delta W|_{A_{0,5}}^{A_s} = \left(\sum_{j=1,2,\dots,n} |\Delta F_{T_j}| \delta A_j \right) \Big|_{A_{0,5}}^{A_s}. \quad (6)$$

Температурный интервал от $M_{0,5}$ до M_f (от A_s до $A_{0,5}$) разделён на n частей, обозначенных как i (j). δM_i и δA_j представляют увеличение количества мартенсита и аустенита при охлаждении и нагреве, соответственно. Значения $|\Delta F_{T_i}|$ и $|\Delta F_{T_j}|$ [Дж/г] рассчитаны по формуле (1). В соответствии с вычислениями E_{LR} для закалённого (состаренного) сплава 0,6 (0,25).

Растущий мартенситный кристалл является областью упруго-пластической деформации в аустенитной матрице. Самые высокие давления в кристалле имеют место на границе [11]. Деформация сплава в кристалле и форма этого кристалла могут быть приблизительно оценены с помощью эллипсоида с главными осями a , b , c , где $a > b > c$, $b = 1$ [10]. Мартенсит наследует частицы, образовавшиеся в аустените во время закалки и старения. В данном случае частицы деформируются упруго реактивными (мартенситными) напряжениями σ_t (растяжение) и σ_c (сжатие) вдоль осей c , a соответственно. Мы предполагаем, что энергия E_L необходима для реализации обратимой пластической деформации областей в мартенситном кристалле, которые размещаются между частицами. Такая деформация происходит при термоциклировании сплава в интервале температур $A \leftrightarrow M$ -превращений.

4. ВЫВОДЫ

Исследование показало, что величина гистерезиса мартенситного

превращения ΔT в сплавах Cu–Al–Mn зависит от стадии старения. При кратковременном старении (до начала коагуляции частиц Cu_2MnAl) ΔT устойчиво снижается. После того, как в процессе распада превалирует процесс коагуляции, ΔT возрастает и при больших выдержках впервые превышает ΔT закалённого сплава. Такая зависимость объясняется тем, что при малом размере частиц Cu_2MnAl они деформируются чисто упруго, а затем — упругопластически.

Появление компоненты упругопластической деформации в коагулированных частицах должно приводить к необратимым потерям энергии при МП, что подтверждается расчётом.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. H. Warlimont and L. Delaey, *Martensitic Transformation in Copper-, Silver- and Gold-Based Alloys* (Oxford: Pergamon Press: 1974).
2. W. Koster and T. Godeke, *Zeitschrift für Metallkunde*, **57**, No. 2: 882 (1966).
3. M. Bouchard and G. Thomas, *Acta Met.*, **23**, No. 12: 1485 (1975).
4. E. Orgado, C. Frontera, L. Manosa, and A. Planes, *Phys. Rev. B*, **58**, No. 21: 142 (1998).
5. I. R. Bubleу, Yu. N. Koval, and P. V. Titov, *Scripta Materialia*, **41**, No. 6: 637 (1999).
6. R. M. Bozorth, *Ferromagnetism* (Toronto: David Van Nostrand Company Inc.: 1951).
7. Г. В. Курдюмов, Л. Г. Хандрос, *ДАН СССР*, **66**: 211 (1949).
8. L. Kaufman and M. Cohen, *Progress in Metal Physics. Vol. 7* (Eds. B. Chalmers and R. King) (London: Pergamon Press: 1958), p. 165.
9. A. G. Goldman and W. D. Robertson, *Acta Met.*, No. 13: 391 (1965).
10. Yu. N. Koval' and P. V. Titov, *Scripta Materialia*, **39**, Iss. 12: 1693 (1998).
11. Б. Любов, А. Ройтбурд, *ДАН СССР*, **120**: 1011 (1958).

REFERENCES

1. H. Warlimont and L. Delaey, *Martensitic Transformation in Copper-, Silver- and Gold-based Alloys* (Oxford: Pergamon Press: 1974).
2. W. Koster and T. Godeke, *Zeitschrift für Metallkunde*, **57**, No. 2: 882 (1966).
3. M. Bouchard and G. Thomas, *Acta Met.*, **23**, No. 12: 1485 (1975).
4. E. Orgado, C. Frontera, L. Manosa, and A. Planes, *Phys. Rev. B*, **58**, No. 21: 142 (1998).
5. I. R. Bubleу, Yu. N. Koval, and P. V. Titov, *Scripta Materialia*, **41**, No. 6: 637 (1999).
6. R. M. Bozorth, *Ferromagnetism* (Toronto: David Van Nostrand Company Inc.: 1951).
7. G. V. Kurdyumov and L. G. Khandros, *Dokl. AN SSSR*, **66**: 211 (1949) (in Russian).
8. L. Kaufman and M. Cohen, *Progress in Metal Physics. Vol. 7* (Eds. B. Chalmers and R. King) (London: Pergamon Press: 1958), p. 165.
9. A. G. Goldman and W. D. Robertson, *Acta Met.*, No. 13: 391 (1965).
10. Yu. N. Koval' and P. V. Titov, *Scripta Materialia*, **39**, Iss. 12: 1693 (1998).
11. B. Lyubov and A. Roytburd, *Dokl. AN SSSR*, **120**: 1011 (1958) (in Russian).