

ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ

PACS numbers: 62.20.fg, 64.70.kd, 64.75.Op, 81.05.Vx, 81.30.Kf, 81.40.Cd

Прецизионные функциональные материалы — сплавы с эффектом памяти формы на медной основе

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

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

Представлены результаты исследования сплавов системы Cu–Al–Mn с эффектом запоминания формы при мартенситном превращении. Определены температуры протекания мартенситного превращения и устойчивость сплавов к эвтектоидному распаду.

Представлено результати дослідження сплавів системи Cu–Al–Mn з ефектом запам'ятовування форми при мартенситному перетворенні. Визначено температури перебігу мартенситного перетворення та стійкість сплавів щодо евтектоїдного розпаду.

The results of investigation of the Cu–Al–Mn system alloys with the shape-memory effect in martensitic transformation are presented. The temperatures of martensitic transformation of alloys and their resistance against the eutectoid decomposition are determined.

Ключевые слова: эффект памяти формы, мартенситное превращение, система Cu–Al–Mn.

(Получено 26 июня 2014 г.; окончат. вариант — 30 сентября 2014 г.)

1. ВВЕДЕНИЕ

При промышленном применении сплавов с эффектом памяти формы (ЭПФ) возникает необходимость использования материалов с наперед заданным комплексом физико-механических свойств и характеристик мартенситного превращения (МП). Варьируя состав материала, можно получать сплавы с одинаковой температурой начала прямого МП (M_s), но с различными механическими и физическими свойствами [1–3]. Так, например, нами установлено [3],

что сплавы Cu–14% масс. Al–3% масс. Mn и Cu–13% масс. Al–7,5% масс. Mn имеют одинаковую температуру M_n (-80°C), однако твёрдость матрицы отличается на 50% (300 и 200 HV соответственно). При этом определяющим параметром все же является температура M_n . В этой связи возникла необходимость в упорядочении многочисленных собственных и литературных данных о характеристических температурах МП в сплавах системы Cu–Al–Mn и построении кривых зависимости температуры начала прямого МП M_n от состава таким образом, чтобы она была одинаковой (изотермы) для сплавов с различным содержанием легирующих элементов. Проанализировав имеющиеся данные о наиболее часто используемых в промышленных целях температурах МП, мы пришли к выводу, что наиболее востребованными являются сплавы, МП в которых соответствует следующим температурам: окрестность температуры жидкого азота, -80°C , -10°C и температура кипения воды.

Важной характеристикой используемых сплавов является однородность матрицы и устойчивость её к эвтектоидному распаду. Метрой устойчивости матрицы к распаду можно считать скорость образования стабильных фаз при старении. Легирование бинарных сплавов третьим элементом замедляет распад, изменяет физические и механические характеристики материала. При выдержке сплава системы Cu–Al–Mn выше 410°C метастабильная β -фаза распадается по эвтектоидному механизму с образованием стабильных фаз, не претерпевающих мартенситное превращение. Их образование приводит к уменьшению количества превращающейся в мартенсит при охлаждении матрицы, что негативно сказывается на осуществлении ЭПФ.

Целью настоящей работы является получение справочных данных для сплавов системы Cu–Al–Mn о температуре M_n и их устойчивости к распаду, позволяющих выбирать состав материалов, подходящих для решения различных технических задач.

2. МЕТОДИКА ВЫПОЛНЕНИЯ ИССЛЕДОВАНИЙ

Сплавы Cu–Al–Mn с содержанием алюминия от 11,5 до 15% масс. и марганца от 0,5 до 10% масс. выплавляли в индукционной печи. Всего было выплавлено более 400 отливок. Затем их подвергали гомогенизирующему отжигу при 700°C в течение 15 ч и охлаждали с печью в течение 20 ч. Литые и гомогенизированные сплавы подвергали закалке от 900°C в воду. Для оценки неоднородности химического состава отливок выполняли рентгеноспектральный анализ и определяли температуру мартенситного превращения в различных участках слитков. Химический состав и температура превращения отличались только в пределах погрешности измерений. Фазовый состав закалённых от 900°C и состаренных образцов определяли

методом рентгеноструктурного анализа в излучении CuK_α . Критические точки реакции аустенит–мартенсит определяли путём измерения зависимости электросопротивления от температуры и трёхточечного изгиба при нагреве и охлаждении нагруженных внешними напряжениями менее 6 МПа образцов [3].

3. РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Выполненное нами детальное изучение разрозненных данных в [1–6] позволило уменьшить количество серий выплавляемых сплавов. Такое сокращение стало возможным благодаря исключению серий сплавов с составом, температуры M_n которых были далеки от выбранных нами. В интересующих нас концентрационных интервалах сплавы выплавляли с шагом 0,25% по концентрациям алюминия и марганца.

На рисунке 1 представлены данные зависимости температуры M_n от состава сплава. Как отмечалось ранее, изотермы составлены для наиболее часто применяемых в промышленности температур МП. Полученные нами результаты измерения M_n представлены сплошной линией, штрихпунктирной линией обозначены температуры для сплавов, находящихся на линии, соединяющей исследованные нами сплавы и бинарные сплавы, по данным [1]. Введение дополнительно 1% масс. алюминия понижает M_n на 100°C, а увеличение содержания марганца на 1% — понижает на 50°C. Это подтверждается полученными ранее данными о зависимости температуры M_n от концентрации алюминия в сплаве [3]. Отклонение от линейной за-

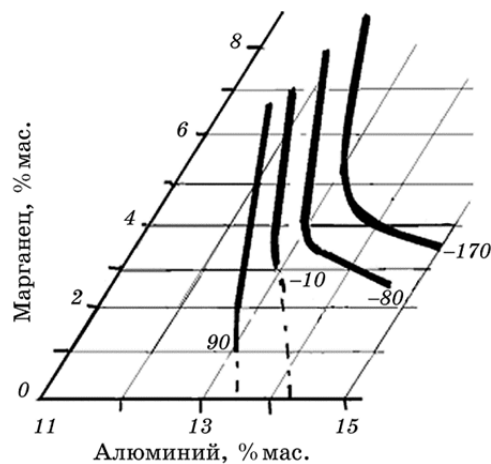


Рис. 1. Изотермы начала прямого мартенситного превращения (температуры приведены в °C). Закалённое состояние.

висимости в сплавах, содержащих 13–15% масс. Al и 2–4% масс. Mn объясняется особенностью их фазового состава. Согласно диаграммам состояния [7] при повышенных температурах сплавы такого состава находятся в области существования $\beta + \gamma_2$ -фаз. Выделение частиц γ_2 -фазы уже в процессе закалки приводит к обеднению матрицы алюминием и, как следствие, повышению температуры МП. В таблицах 1–4 приведены химический состав матрицы и характеристики гистерезиса МП сплавов, обладающих одинаковой температурой M_n .

Получение прецизионных сплавов является сложной задачей. Особенно трудным процессом является доведение температуры МП до заданной. Известно, что, выполнив специальную термообработку (старение), можно изменить M_n в ту или иную сторону более чем на 50°C. Чтобы выполнять такие манипуляции, необходимо знать, с какой скоростью проходит эвтектоидный распад сплава определённого состава. Определение устойчивости к эвтектоидному распаду для сплавов различного состава выполняли путём сравнения скорости образования γ_2 -фазы Cu_9Al_4 ($a = 0,87$ нм), которую оценивали по

ТАБЛИЦА 1. Температура $M_n = -170^\circ\text{C}$.

№ сплава	Состав сплава, % масс.			Гистерезис МП, °C
	Cu	Al	Mn	
1	Основа	12,0	9,0	25
2	Основа	12,5	7,0	35
3	Основа	13,0	5,5	30
4	Основа	13,2	4,5	30
5	Основа	14,0	4,0	20
6	Основа	15,0	3,5	20

ТАБЛИЦА 2. Температура $M_n = -80^\circ\text{C}$.

№ сплава	Состав сплава, % масс.			Гистерезис МП, °C
	Cu	Al	Mn	
1	Основа	12,0	7,5	35
2	Основа	12,5	6,0	30
3	Основа	13,0	4,0	30
4	Основа	13,5	3,5	20
5	Основа	14,0	3,0	25
6	Основа	14,5	2,5	25

ТАБЛИЦА 3. Температура $M_n = -10^\circ\text{C}$.

№ сплава	Состав сплава, % масс.			Гистерезис МП, $^\circ\text{C}$
	Cu	Al	Mn	
1	Основа	12,0	6,0	40
2	Основа	12,5	5,0	35
3	Основа	13,0	3,0	30

ТАБЛИЦА 4. Температура $M_n = 90^\circ\text{C}$.

№ сплава	Состав сплава, % масс.			Гистерезис МП, $^\circ\text{C}$
	Cu	Al	Mn	
1	Основа	11,5	7,0	40
2	Основа	12,0	4,0	45
3	Основа	12,5	3,0	40
4	Основа	13,0	1,0	40

времени старения, необходимому для появления 5% фазы. Известно [3], что при таком количестве этой фазы на дебаграммах появляется линия отражения от плоскостей $\{545\}$ с суммой квадратов индексов $h^2 + k^2 + l^2 = 66$.

На рисунке 2 приведена поверхность, точки на которой соответ-

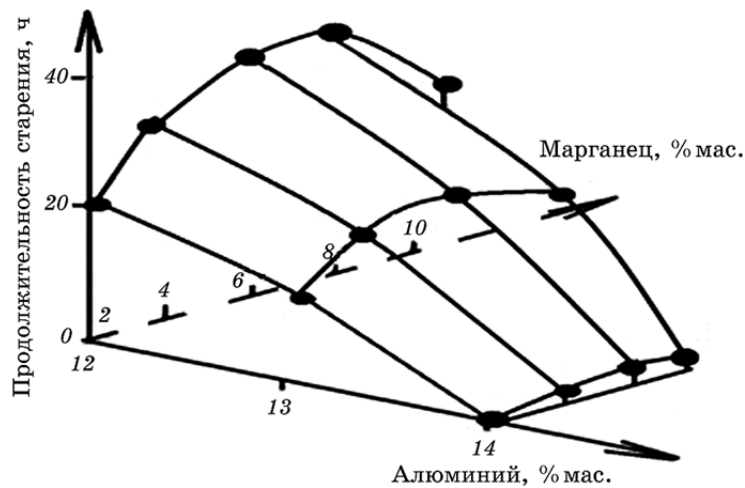


Рис. 2. Продолжительность старения, необходимая для появления 5% γ_2 -фазы для сплавов различного состава. Температура старения 250°C .

ТАБЛИЦА 5. Скорость выделения γ_2 -фазы, %/с. Температура старения 250°C.

№ сплава	Состав сплава, % масс.			Скорость выделения γ_2 -фазы, %/ч
	Cu	Al	Mn	
1	Основа	12,0	2,0	0,25
2	Основа	12,0	4,0	0,19
3	Основа	12,0	6,0	0,14
4	Основа	12,0	8,0	0,15
5	Основа	12,0	10,0	0,18
6	Основа	13,0	2,0	0,5
7	Основа	13,0	4,0	0,33
8	Основа	13,0	6,0	0,23
9	Основа	13,0	8,0	0,24
10	Основа	14,0	2,0	0,12·10 ³
11	Основа	14,0	4,0	1,6
12	Основа	14,0	6,0	0,83
13	Основа	14,0	8,0	1

ствуют времени появления 5% γ_2 -фазы для сплавов различного состава. Как видно из рисунка, наименьшая продолжительность старения для выделения 5% γ_2 -фазы, а, следовательно, и высокая устойчивость наблюдается у сплавов, содержащих 14% масс. алюминия. Так, в сплаве Cu–14% масс. Al–2% масс. Mn для выделения 5% γ_2 -фазы требуется 30 с. При увеличении содержания марганца продолжительность старения повышается. В сплаве Cu–14% масс. Al–6% масс. Mn для выделения 5% γ_2 -фазы требуется 5 мин. Наибольшая продолжительность старения необходима для сплавов, содержащих 12% алюминия. В сплаве Cu–12% масс. Al–8% масс. Mn для выделения 5% γ_2 -фазы требуется 35 ч (рис. 2). Состав этого сплава приближается к составу тройного эвтектоида (Cu–12,6% масс. Al–7,5% масс. Mn).

Полученные нами результаты свидетельствуют о том, что эвтектоидный распад замедляется по мере приближения состава сплава к составу тройного эвтектоида. Это объясняется тем, что при приближении состава сплава к составу тройного эвтектоида температурная область стабильности β -фазы расширяется, температура эвтектоидного превращения снижается более чем на 150°C (от 560°C для сплава Cu–12% масс. Al до 410°C для сплава Cu–12,6% масс. Al–7,5% масс. Mn). В таблице 5 приведены данные скорости выделения γ_2 -фазы (%/ч) при температуре старения 250°C.

Как видно из результатов исследований (рис. 2 и табл. 5), устойчивость матрицы к распаду определяется в большей степени содержанием в ней алюминия, чем марганца. При увеличении содержания алюминия на 1% масс. устойчивость повышается в 10 раз, а при увеличении содержания марганца на 1% устойчивость повышается в 2 раза.

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, выполненные в работе исследования позволили систематизировать данные о характеристиках МП и устойчивости матрицы к эвтектоидному распаду, что привело к облегчению выбора состава материалов, необходимых для решения определённых технических задач. Использование комплекса этих характеристик позволяет точно и с минимальными затратами выбирать состав прецизионного функционального сплава.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. H. Warlimont and L. Delaey, *Martensitic Transformation in Copper-, Silver- and Gold-Based Alloys* (Oxford: Pergamon Press: 1974).
2. Y. Satou, R. Kainuma, and K. Ishida, *Mater. Sci. Eng. A*, **273–275**: 375 (1999).
3. И. Р. Бублей, Ю. Н. Коваль, П. В. Титов, *Металлофиз. новейшие технол.*, **18**, № 4: 20 (1996).
4. E. Orgado, C. Frontera, L. Manosa, and A. Planes, *Phys. Rev. B*, **58**, No. 21: 142 (1998).
5. M. O. Prado and A. Tolley, *Mater. Sci. Eng. A*, **273–275**: 590 (1999).
6. S. J. L. Kang, M. Stasi, and P. Azou, *Mem. Etud. Sci. Rev. Met.*, **79**, No. 5: 229 (1982).
7. W. Koster and T. Godeke, *Z. Metallkd.*, **57**, No. 2: 882 (1966).

REFERENCES

1. H. Warlimont and L. Delaey, *Martensitic Transformation in Copper-, Silver- and Gold-Based Alloys* (Oxford: Pergamon Press: 1974).
2. Y. Satou, R. Kainuma, and K. Ishida, *Mater. Sci. Eng. A*, **273–275**: 375 (1999).
3. I. R. Bublely, Yu. N. Koval, and P. V. Titov, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **18**, No. 4: 20 (1996) (in Russian).
4. E. Orgado, C. Frontera, L. Manosa, and A. Planes, *Phys. Rev. B*, **58**, No. 21: 142 (1998).
5. M. O. Prado and A. Tolley, *Mater. Sci. Eng. A*, **273–275**: 590 (1999).
6. S. J. L. Kang, M. Stasi, and P. Azou, *Mem. Etud. Sci. Rev. Met.*, **79**, No. 5: 229 (1982).
7. W. Koster and T. Godeke, *Z. Metallkd.*, **57**, No. 2: 882 (1966).