

PACS numbers: 62.20.de,62.20.fg,62.23.St,64.70.Nd,65.40.De,81.30.Kf,81.40.Jj

## Деформационное поведение сплавов Cu–Al–Mn при воздействии температуры и механических напряжений

А. Н. Титенко, Л. Д. Демченко\*, А. Е. Перекос\*\*, М. Б. Бабанлы\*\*\*,  
А. Ю. Герасимов\*\*, Я. В. Кореновская

*Институт магнетизма НАН и МОН Украины,  
бульв. Академика Вернадского, 36<sup>b</sup>,  
03142 Киев, Украина*

*\*Национальный технический университет Украины  
«Киевский политехнический институт имени Игоря Сикорского»,  
просп. Победы, 37,  
03056 Киев, Украина*

*\*\*Институт металлофизики им. Г. В. Курдюмова НАН Украины,  
бульв. Академика Вернадского, 36,  
03142 Киев, Украина*

*\*\*\*Азербайджанский государственный университет нефти и промышленности,  
просп. Азадлыг, 20,  
1010 Баку, Азербайджан*

Предметом исследований данной работы явились деформационные эффекты в состаренных сплавах системы Cu–Al–Mn. По данным одноосного растяжения построены фазовые диаграммы равновесия аустенитных и мартенситных фаз. Проведена оценка деформационного поведения материалов под действием температуры и механических напряжений, полу-

Corresponding author: Anatoliy Nikolaevich Titenko  
E-mail: [titenko@imag.kiev.ua](mailto:titenko@imag.kiev.ua)

*Institute of Magnetism under N.A.S. and M.E.S. of Ukraine,  
36<sup>b</sup> Academician Vernadsky Blvd., UA-03142 Kyiv, Ukraine,*

*\*National Technical University of Ukraine 'Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute',  
37 Peremohy Ave., UA-03056 Kyiv, Ukraine*

*\*\*G. V. Kurdyumov Institute for Metal Physics, N.A.S. of Ukraine,  
36 Academician Vernadsky Blvd., UA-03142 Kyiv, Ukraine*

*\*\*\*Azerbaijan State Oil and Industrial University, 20 Azadliq, AZ-1010 Baku, Azerbaijan*

Citation: A. N. Titenko, L. D. Demchenko, A. Ye. Perekos, M. B. Babanli, A. Yu. Gerasimov, and Ya. V. Korenivska, Deformation Behaviour of Cu–Al–Mn Alloys under the Effect of Temperature and Mechanical Stresses, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, 42, No. 4: 531–540 (2020) (in Russian), DOI: [10.15407/mfint.42.04.0531](https://doi.org/10.15407/mfint.42.04.0531).

чены значения критического напряжения образования мартенсита деформации и выяснены факторы, влияющие на степень сверхупругого восстановления. По изменению линейных размеров образцов определены коэффициенты линейного теплового расширения высоко- и низкотемпературных фаз, величины объёмного эффекта мартенситного превращения. Исследованы магнитные свойства сплавов и параметры, влияющие на них. По данным магнитного анализа произведены расчёты как непосредственно магнитных характеристик сплавов, так и размерных эффектов для самих частиц, которые определяют наведённые деформационные эффекты под действием температуры и механических напряжений.

**Ключевые слова:** сплавы Cu–Al–Mn, старение, мартенсит, аустенит, деформация, температура, механические напряжения.

Предметом досліджень даної роботи є деформаційні ефекти зістарених стопів системи Cu–Al–Mn. За даними одновісного розтягу побудовано фазові діаграми рівноваги аустенітних та мартенситних фаз. Проведено оцінку деформаційної поведінки матеріалів під дією температури і механічних напружень, одержано значення критичного напруження утворення мартенситу деформації та з'ясовано які фактори впливають на ступінь надпружного відновлення. За зміною лінійних розмірів зразків визначено коефіцієнти лінійного теплового розширення високо- і низькотемпературних фаз, величини об'ємного ефекту мартенситного перетворення. Досліджено магнетні властивості стопів і параметри, що впливають на них. За даними магнетного аналізу виконано розрахунки як безпосередньо магнетних характеристик стопів, так і розмірних ефектів для самих частинок, які визначають наведені деформаційні ефекти під дією температури і механічних напружень.

**Ключові слова:** стопи Cu–Al–Mn, старіння, мартенсит, аустенит, деформація, температура, механічні напруження.

The subject of research in this work is the deformation effects of aged Cu–Al–Mn alloys. According to the data of uniaxial tension tests, the phase equilibrium diagrams of austenite and martensite phases are constructed. The deformation behaviour under the action of temperature and mechanical stresses is estimated, the values of critical strain for the formation of strain-induced martensite are obtained, and the factors having an effect on the degree of superelastic recovery are elucidated. The linear thermal expansion coefficients of high- and low-temperature phases and the magnitude of volume effect of martensitic transformation are determined from the change in the linear dimensions of the samples. Magnetic properties of the alloys and the parameters affecting them are investigated. According to the data of magnetic analysis, the calculations of both magnetic parameters of the alloys and size effects of particles, which determine the induced deformation effects under the influence of temperature and mechanical stress, is made.

**Key words:** Cu–Al–Mn alloys, aging, martensite, austenite, deformation, temperature, mechanical stress.

*(Получено 15 июля 2019 г.)*

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Отправной точкой в создании сплавов с памятью формы (СПФ) явилось обнаружение термоупругого равновесия при фазовом превращении в сплаве Cu–Zn [1]. Дальнейшие систематические исследования показали возможности и механизмы управления этими характеристиками. Среди СПФ на медной основе наиболее привлекательными являются Cu–Al–Mn в связи с хорошими механическими и магнитными свойствами, которыми можно управлять посредством химической, механической и магнитной обработок, либо совместным действием указанных факторов [2–6]. Функциональным свойствам СПФ отводится особая роль благодаря деформационным эффектам, которые наблюдаются в них при воздействии температуры, магнитного поля и/или механического усилия. Деформационные эффекты позволяют использовать СПФ в качестве сенсоров, чувствительных к внешним воздействиям, или исполнительных элементов (актуаторов), вызывающих искусственно совершаемое действие при подаче контролирующего сигнала.

Перспективность использования СПФ на основе меди связана, прежде всего, с их стоимостью и набором оптимальных механических характеристик, которые достигаются термомеханической обработкой, состоящей, как правило, из предварительной деформации и отжига [3, 4, 6]. Для текстурированного сплава  $\text{Cu}_{71,5}\text{Al}_{17,5}\text{Mn}_{11}$  получена максимальная сверхупругая (СУ) деформация, составляющая более 11% [7]. Высоколегированные сплавы Cu–Al–Mn демонстрируют потенциал в качестве лёгких, износостойких и высокотемпературных материалов [8].

Функциональные СПФ имеют высокие технические характеристики для их применения, например, в медицине [6], для демпфирования различных колебаний [9] и других назначений.

Таким образом, для понимания природы и управления деформационными эффектами, которые сопровождаются структурными изменениями в сплавах Cu–Al–Mn при старении, а также старении в магнитном поле, представляет научный интерес проведение исследований этих материалов в поле механических напряжений и температуры с последующим обобщением с уже имеющимися данными.

## 2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

Объектом исследования были сплавы Cu–12, 4Al–5,03Mn (% вес.) и Cu–13,5Al–4,5Mn (% вес.), выплавленные в индукционной печи в атмосфере аргона. После гомогенизирующего отжига при 850°C в течение 10 часов образцы закаливали в воде от 850°C, затем старили при 200°C в течение 1–7 часов. Основные характеристические температуры, определенные по результатам изменения низкополевой

магнитной восприимчивости и электросопротивления, сведены в табл. 1.

Изменение структурно-фазового состояния сплавов Cu–Al–Mn наиболее отчетливо проявляется в поведении размерных эффектов, для этого были выбраны образцы с наименьшим температурным гистерезисом  $\Delta T$  мартенситного превращения (МП), который для обоих сплавов составил  $200^\circ\text{C}$  на протяжении 3 часов (табл. 1). Дополнительно при старении прикладывалось магнитное поле напряженностью  $1,5$  кЭ вдоль и поперек главной оси образца.

### 3. РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В области МП термоиндуцированные деформации в СПФ проявляются наиболее отчетливо, особенно при изменении объёмного эффекта (рис. 1). В результате термообработки в матрице формируются системы равноосных частиц — центров дилатации. На рисунке 2 представлены пересчитанные показатели дифференциального линейного коэффициента теплового расширения (ЛКТР)  $\alpha_{\text{диф}}$  в соответствии с выражением:  $\alpha_{\text{диф}} = (1 - l_0/l_t)/(t - t_0)$ , где  $l_0, l_t$  — линейное удлинение при исходной  $t_0$  и измеряемой  $t$  температуре соответственно. В температурном интервале МП наблюдается аномалия в виде резкого увеличения ЛКТР (рис. 2). При достижении температуры  $M_s$  по данным  $\Delta l/l_0$  происходит уменьшение размеров образцов, величина  $(\Delta V_A - \Delta V_M)/V_A = 3\Delta l/l_0$  достигает минимума  $0,07\%$  при отжиге образцов в перпендикулярном поле, достигая миниму-

ТАБЛИЦА 1. Характеристические температуры МП сплавов Cu–Al–Mn\*.

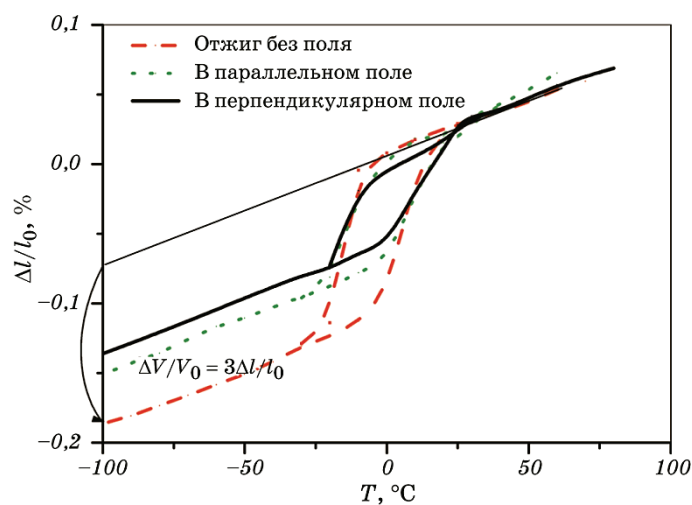
TABLE 1. The characteristic temperatures of martensitic transformation (MT) of Cu–Al–Mn alloys.

	Термообработка сплава	$M_s$ , °C	$M_f$ , °C	$A_s$ , °C	$A_f$ , °C	$T_0 = (M_s + A_f)/2$ , °C	$\Delta T$ , °C
Сплав 1	закалка от $850^\circ\text{C}$	-97	-108	-76	-60	-78,5	37
	закалка + отжиг $200^\circ\text{C}$ , 1 ч	-76	-80	-51	-41	-58,5	35
	закалка + отжиг $200^\circ\text{C}$ , 2 ч	-70	-80	-51	-40	-55	30
	закалка + отжиг $200^\circ\text{C}$ , 3 ч	-51	-63	-50	-39	-45	12
	закалка + отжиг $200^\circ\text{C}$ , 5 ч	-46	-60	-60	-28	-37	18
Сплав 2	закалка + отжиг $200^\circ\text{C}$ , 2 ч	-8	-30	-23	15	3,5	23
	закалка + отжиг $200^\circ\text{C}$ , 3 ч	0	-27	8	18	9	18
	закалка + отжиг $200^\circ\text{C}$ , 5 ч	3	-32	10	30	13,5	27
	закалка + отжиг $200^\circ\text{C}$ , 6 ч	3	-18	10	28	15,5	25
	закалка + отжиг $200^\circ\text{C}$ , 7 ч	3	-18	10	30	16,5	27

\*  $\Delta T = A_f - M_s$  — гистерезис МП, где  $A_f$  — температура конца обратного МП,  $M_s$  — температура начала прямого МП.

ма в параллельном магнитном поле. Деформация решётки при МП является в основном сдвиговой, что приводит как к сдвиговой деформации матрицы, так и материала частиц, которые при этом подвергаются влиянию негидростатических напряжений [10]. Указанные факторы, а также воздействие магнитного поля при термообработке приводят к изменению формы и размера наночастиц [11, 12]. В зависимости от предложенных режимов обработок изменяется величина объёмного эффекта превращения, тогда как ни температура перехода, ни ЛКТР практически не изменяются. В свою очередь, увеличение степени тетрагональности решётки приводит, как известно, к уменьшению макроскопического сдвига, что может повлиять на изменение величины объёмного эффекта МП.

Разница в объёмном эффекте МП сплавов от режимов термообработки коррелирует с показателем микротвёрдости сплава подобного состава с аналогичной термообработкой [11]. При этом микротвёрдость напрямую зависит от увеличения степени тетрагональности решётки мартенсита, и, как указывалось выше, приводит к уменьшению величины сдвиговой компоненты, что и ограничивает объёмный эффект МП. В контексте обсуждения изменения объёмного эффекта, важно отметить, что с помощью термообработки можно варьировать эти величины. При этом небольшая степень предварительной механической обработки сплава Cu–Al–Mn приводит к су-



**Рис. 1.** Дилатогаммы сплава 2 в зависимости от термомагнитной обработки. Измерено перпендикулярно ( $\perp$ ) основной оси образца.

**Fig. 1.** Dilatograms of the alloy 2 depending on thermomagnetic treatment. Measurements was carried out perpendicular ( $\perp$ ) to the main axis of the sample.

щественному изменению объёмного эффекта (в несколько раз), а дальнейшее упрочнение сплава сопровождается деградацией МП и, как результат, затуханием  $\Delta l/l_0$  [13].

### 3.1. Механические исследования

Из экспериментальных данных, взятых из работы [14], построены фазовые диаграммы равновесия аустенитно-мартенситных фаз в зависимости от температуры и внешних растягивающих напряжений. Проведена оценка величины  $d\sigma_c/dT$ , которая для сплава 1 составила  $d\sigma_c/dT = 1,575$  МПа/°С, а для сплава 2  $d\sigma_c/dT = 1,645$  МПа/°С (рис. 3). Эти величины несколько меньше, чем для термообработанных сплавов ( $d\sigma_c/dT = 1,85$  МПа/°С) в случае столбчатозёрной структуры Cu–Al–Mn СПФ [15].

Сплав 2 демонстрирует сверхупругость (СУ) до температур, на  $180^\circ\text{C}$  превышающих  $A_7$ , а сплав 1 — на  $150^\circ\text{C}$ . Величина СУ зависит от кристаллографической ориентации, размера и формы зёрен, а также соотношения  $m = L/D$  (где  $L$  — средний размер зерна, а  $D$  — толщина образца). В нашем случае для сплава 1  $m_1 = 2,66$ , а для сплава 2  $m_2 = 5,66$ , что обуславливает большую СУ сплава 2 и хорошо коррелирует с результатами [16, 17] для Cu–Al–Mn СПФ.

### 3.2. Магнитные характеристики

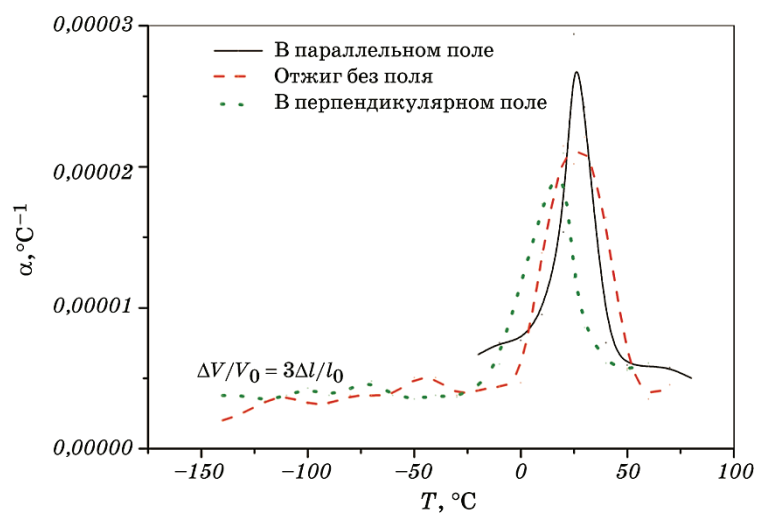
Для понимания природы деформационных эффектов в изучаемых сплавах проведена качественная и количественная оценка состояния фазы выделения. Это было проведено в соответствии с методикой, детально описанной в работе [10] и сведено в табл. 2.

Исходя из данных, представленных в табл. 2, различие в магнитном поведении обусловлено как размерами самых выделяющихся частиц, так их распределением и взаимодействием в неферромагнитной матрице. Используя соотношения теории суперпарамагнетизма и полагая, что при комнатной температуре спонтанная намагниченность частиц составляет  $I_0 = 560$  Гс для массивного сплава Cu–Al–Mn [18], определены основные размерные и магнитные параметры сплавов. Так, диаметр, намагниченность насыщения и объёмная доля частиц сплава 1 вдвое превосходят соответствующие показатели в сплаве 2, а по величине магнитного момента в 1,5 раза при одинаковой концентрации частиц.

Основные параметры для расчёта были взяты из кривых статической намагниченности при комнатной температуре в магнитных полях до 20 кЭ (рис. 4), поведение которых свидетельствует о типичном суперпарамагнитном состоянии сплава. С позиции магнитного поведения, изучаемые сплавы ведут себя как магнитомягкие материалы,

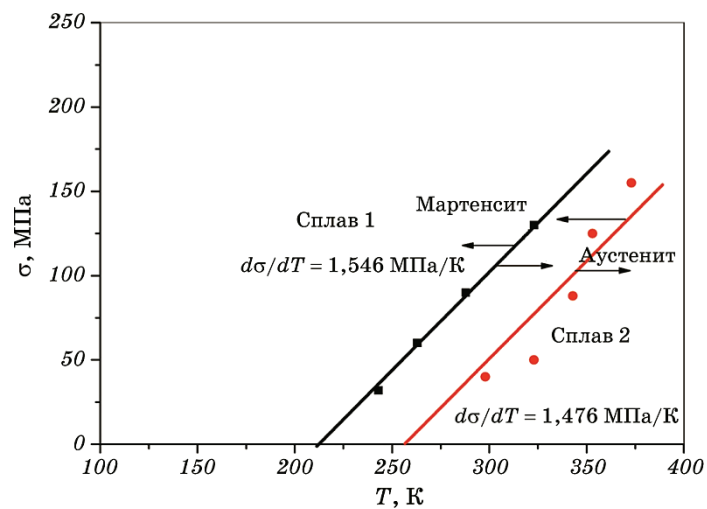
о чём свидетельствует отсутствие магнитного гистерезиса.

При этом для сплавов 1 и 2 поля анизотропии практически совпа-



**Рис. 2.** Температурные зависимости ЛКТР сплава 2 в зависимости от предварительной термообработки.

**Fig. 2.** The temperature dependences of the linear thermal expansion coefficient (LTEC) of the alloy 2 depending on the preliminary heat treatment.



**Рис. 3.** Фазовая диаграмма стабильности аустенит–мартенсит сплавов Cu–Al–Mn.

**Fig. 3.** The phase diagram of austenite–martensite stability of Cu–Al–Mn alloys.

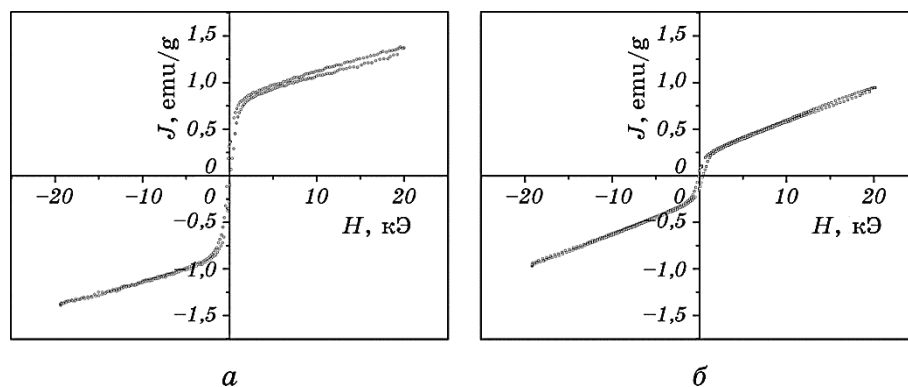
дают и находятся на уровне 2 кЭ, в то время как удельная намагниченность насыщения для первого сплава втрое выше, чем для второго:  $J_s = 0,78$  ему/г против 0,25 ему/г. При намагничивании в основном реализуется механизм вращения магнитных моментов частиц, а энергия, затрачиваемая при этом, вычисляется из соотношения  $K \approx I_0 \cdot H_A = 0,5 \cdot 2 \cdot 10^3 \text{ Э} \cdot 560 \text{ ему/см}^3 = 5,6 \cdot 10^3 \text{ эрг/см}^3$  при  $T = 300 \text{ К}$ ; значения  $I_0$  взяты из работы [18] для массивных образцов фазы  $\text{Cu}_2\text{MnAl}$ , а  $K$  представляет собой константу энергии магнитной анизотропии, которая определяет энергетические затраты на поворот магнитных моментов по направлению внешнего магнитного поля.

Наблюдаемые эффекты магнитного упорядочения связаны с существованием магнитных кластеров со структурой  $\text{Cu}_2\text{MnAl}$ , кото-

**ТАБЛИЦА 2.** Пространственные и магнитные параметры наночастиц сплавов Cu–Al–Mn.

**TABLE 2.** The size and magnetic parameters of nanoparticles of Cu–Al–Mn alloys.

Сплав	Объём частицы, $\text{см}^3$	Диаметр частиц $d$ , нм	Количество частиц в единице объёма, $\text{см}^{-3}$	Намагниченность насыщения $J_s$ , Гс	Величина магнитного момента частицы, $\mu_B$	Объёмная доля частиц, %
№ 1	$0,37 \cdot 10^{-19}$	6,66	$2,29 \cdot 10^{19}$	5,56	2016	1,112
№ 2	$6,16 \cdot 10^{-19}$	10,56	$1,92 \cdot 10^{19}$	11,87	3058	2,37



**Рис. 4.** Гистерезисные петли намагниченности сплава 1 (а) и 2 (б), полученные при комнатной температуре для образцов с минимальным гистерезисом МП (старение 200°C, 3 часа).

**Fig. 4.** The hysteresis magnetization loops of the alloys 1 (a) and alloy 2 (b) obtained at room temperature for the samples with minimal width of MT hysteresis (aging 200°C, 3 hours).



рые не испытывают при охлаждении самопроизвольного МП. В этом случае кристаллическая решётка частиц, попадающих в пределы кристаллов мартенсита, может измениться только за счёт упругой деформации, возникающей из-за изменения условий сопряжения решёток частиц и матрицы. Магнитные характеристики первого сплава превалируют над характеристиками второго в связи с большей концентрацией магнитного носителя в сплаве, хотя при этом в формировании ферромагнитной фазы принимают участие лишь 35% атомов марганца [19]. О сложном характере взаимодействия в лентах подобного состава можно судить по работе [20], в которой при измерении ядерного магнитного резонанса показано, что антиферромагнитные и ферромагнитные кластеры атомов Mn существуют без дальнего порядка.

Таким образом, сопоставляя результаты обратимых деформационных эффектов в сплавах Cu–Al–Mn в зависимости от влияния внешнего одноосного растяжения и температуры, можно констатировать существенное влияние микроструктуры и частиц фазы выделения. В связи с большим размером частиц в сплаве 1 в этом случае создаются дополнительные условия для увеличения термоупругости материала [14, 21], что отражается в уменьшении температурного гистерезиса МП по отношению к сплаву 2 (табл. 1) и обусловлено уменьшением упругой энергии при превращении.

#### 4. ВЫВОДЫ

1. Построена фазовая диаграмма стабильности аустенитной и мартенситной фаз в поле механических напряжений в зависимости от температуры испытания состаренных сплавов системы Cu–Al–Mn.
2. Максимальное значение сверхупругой деформации соответствует минимальной ширине температурного гистерезиса мартенситного превращения. Таким образом, в сплавах с памятью формы удалось управлять не только степенью термоупругости мартенситного превращения, но и величинами сверхупругой деформации.
3. Произведена оценка деформационного поведения под действием температуры и найдены величины ЛКТР и объёмного эффекта при мартенситном превращении в сплавах Cu–Al–Mn. Установлено, что отжиг в магнитном поле способствует увеличению объёмного эффекта мартенситного превращения, что связано с анизотропией формы ферромагнитных наночастиц при сдвиговой деформации в результате превращения.
4. Магнитные характеристики сплавов демонстрируют однотипное поведение, а отличие заключается лишь в количественных оценках, а именно, объёмной доли ферромагнитных наночастиц и их размеров.

## ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА—REFERENCES

1. G. V. Kurdyumov and L. G. Handros, *Dokl. AN SSSR*, **66**, No. 26: 211 (1949).
2. H. Warlimont and L. Delay, *Martensitic Transformations in Copper-, Silver-, and Gold-Based Alloys* (Oxford: Pergamon: 1974).
3. R. Kainuma, S. Takahashi, and K. Ishida, *Metall. Mater. Trans. A*, **27**, Iss. 8: 2187 (1996).
4. Y. Sutou, T. Omori, R. Kainuma, and K. Ishida, *Mater. Sci. Technol.*, **24**, Iss. 8: 896 (2008).
5. I. R. Bublely, Yu. N. Koval, and P. V. Titov, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **18**, No. 4: 20 (1996).
6. T. Omori, Y. Sutou, R. Kainuma, and K. Isida, *Development of Cu–Al–Mn-based Shape Memory Alloys* (Ed. J.-M. Welter) (Wiley-VCH: Weinheim: 2006), ch. 24.
7. Sh. Xu, H. Huang, J. Xie, Yu. Kimura, X. Xu, T. Omori, and R. Kainuma, *Metals*, **7**: 141 (2017).
8. I. Altenberger, S. Heinrichs, and H.-A. Kuhn, *Conf. EMC 2017, GDMB–Eur. Metall. Conf. (June 25–28, 2017)* (Leipzig, Germany: 2017).
9. M. Boccione, M. Carnevale, A. Collina, N. Lecis, A. Lo Conte, B. Previtali, C. A. Biffi, P. Bassani, and A. Tuissi, *Smart Mater. Res.*, **2012**: 797319 (2012).
10. V. V. Kokorin, *Martensitnye Prevrashcheniya v Neodnorodnykh Tverdykh Rastvorakh* (Kyiv: Naukova Dumka: 1987) (in Russian).
11. A. N. Titenko, L. D. Demchenko, A. O. Perekos, and O. Yu. Gerasimov, *Nanoscale Res. Lett.*, **12**(1) (2017).
12. A. M. Titenko, A. O. Perekos, and L. D. Demchenko, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, **12**, No. 1: 123 (2014) (in Ukrainian).
13. Y. Sutou, T. Omori, J. J. Wang, R. Kainuma, and K. Ishida, *J. Mater. Sci. Eng. A*, **378**, Iss. 1–2: 278 (2004).
14. L. E. Kozlova and A. N. Titenko, *Mater. Sci. Eng. A*, **438–440**: 738 (2006).
15. Sh. Xu, H.-Y. Huang, J. Xie, S. Takekawa, X. Xu, T. Omori, and R. Kainuma, *APL Mater.*, **4**, Iss. 10: 106106 (2016).
16. Y. Sutou, T. Omori, J. J. Wang, R. Kainuma, and K. Ishida, *J. Phys. IV France*, **112**: 511 (2003).
17. Y. Sutou, T. Omori, A. Furukawa, Y. Takahashi, R. Kainuma, K. Yamauchi, S. Yamashita, and K. Ishida, *J. Biomed. Mater. Res.*, **69B**, Iss. 1: 64 (2004).
18. B. Michelutti, R. Perrier de la Bathie, E. du Tremolet de Lacheisserie, and A. Waintal, *Solid State Commun.*, **25**, Iss. 3: 163 (1978).
19. G. A. Takzei, I. Mirebeau, L. P. Gun'ko, I. I. Sych, O. B. Surzhenko, S. V. Cherepov, and Yu. N. Troschenkov, *J. Magn. Magn. Mat.*, **202**, Iss. 2–3: 376 (1999).
20. M. Hudak, J. Tothova, and O. Hudak, *arXiv:1804.04196 [cond-mat.mtrl-sci]* (2018).
21. Y. Sutou, T. Omori, R. Kainuma, and K. Ishida, *Acta Mater.* 2013, **61**, Iss. 10: 3842.