

PACS numbers: 62.20.Qp, 62.23.St, 75.30.Cr, 75.50.Cc, 75.60.-d, 81.40.Rs, 83.60.Np

Влияние отжига в магнитном поле на магнитные и механические свойства сплава Cu–Al–Mn

А. Н. Титенко^{*}, Л. Д. Демченко^{**}, А. Е. Перекос^{***}, А. Ю. Герасимов^{***}

^{*}Інститут магнетизма НАН і МОН України,
бульв. Акад. Вернадського, 36^б,
03680, ГСП, Київ-142, Україна

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

^{***}Інститут металлофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України,
бульв. Акад. Вернадського, 36,
03680, ГСП, Київ-142, Україна

В работе исследовано влияние магнитного поля при отжиге на магнитные и механические свойства сплава Cu–Mn–Al. С помощью методик низкополевой магнитной восприимчивости, удельной намагниченности и микротвёрдости проведён сравнительный анализ ориентационного действия магнитного поля на процессы распада твёрдого раствора при фиксированной процедуре отжига. Отмечено изменение магнитных и механических свойств сплава Cu–Al–Mn, которое связано с изменением критического размера при образовании ферромагнитной фазы выделения. Установлена корреляция в поведении магнитных и механических свойств сплава, которые зависят от величины критического зародыша образования ферромагнитной фазы выделения.

В роботі досліджено вплив магнетного поля при відпалі на магнетні та механічні властивості стопу Cu–Mn–Al. За допомогою методик низкопольової магнетної сприйнятливості, питомої намагнетованості та микротвердості проведено порівняльну аналізу орієнтаційної дії магнетного поля на процеси розпаду твердого розчину за фіксованої процедури відпалу. Відмічено зміну магнетних і механічних властивостей стопу Cu–Al–Mn, яка пов'язана зі зміною критичного розміру при утворенні феромагнетної фази виділення. Встановлено кореляцію в поведінці магнетних і механічних властивостей стопу, яка залежить від величини критичного зародку утворення феромагнетної фази виділення.

Influence of magnetic field on the magnetic and mechanical properties of

a Cu–Mn–Al alloy at annealing is studied in this work. The comparative analysis of the magnetic-field orientational action on the processes of solid-solution decomposition at a fixed annealing procedure is performed by means of the methods of low-field magnetic susceptibility, specific magnetization, and microhardness tests. The change in the magnetic and mechanical properties of a Cu–Al–Mn alloy associated with the change in a critical size of forming precipitated ferromagnetic phase is revealed. The correlation in behaviour of the magnetic and mechanical properties of the alloy, depending on a critical nucleus size of forming precipitated ferromagnetic phase, is determined.

Ключевые слова: наночастицы, намагниченность, магнитная восприимчивость, магнитное поле, микротвёрдость.

Ключові слова: наночастинки, намагнетованість, магнетна сприйнятливість, магнетне поле, мікротвердість.

Key words: nanoparticles, magnetization, magnetic susceptibility, magnetic field, microhardness.

(Получено 14 июня 2016 г.)

1. ВВЕДЕНИЕ

На рынке новых материалов особым спросом пользуются функциональные материалы с необычными возможностями, среди которых преобладают ферромагнитные сплавы с памятью формы. Управление такими свойствами осуществляется с помощью силовых (механических), температурных и магнитных полей. Важным аспектом улучшения свойств материалов является создание наноструктурного состояния, которое в отличие от массивного (объёмного) состояния имеет значительные преимущества по магнитным и механическим характеристикам. Намагниченность и магнитная анизотропия в случае наночастиц может быть значительно больше, чем у массивного образца, а отличие температуры Кюри (T_C) достигает сотни градусов. У магнитных наноматериалов обнаружен ряд необычных свойств — гигантское магнитосопротивление, аномально большой магнитокалорический эффект и др. [1]. К одним из наиболее интересных ферромагнетиков с памятью формы можно отнести сплавы системы Cu–Mn–Al. С целью придания сплавам оптимальных свойств, как правило, над ними дополнительно проводят термическую, механическую или магнитную обработку. Так, старение сплавов Cu–Mn–Al приводит к образованию системы наноразмерных ферромагнитных частиц фазы Cu_2MnAl в парамагнитной матрице Cu_3Al [2], а отжиг в магнитном поле способствует увеличению T_C сплавов Cu–

Mn–Al [3]. В тоже время, термообработка позволяет контролировать количество и размер частиц в сплаве, а также температуры и гистерезис мартенситного превращения, зависящие от их размера и количества [4]. Сплавы Cu–Mn–Al демонстрируют особенности как в магнитном поведении, например, суперпарамагнетизм [2] и гигантское магнитосопротивление [5], так и механическом: эффект памяти формы, термоупругость, сверхупругость, пластичность превращения [6, 7]. Таким образом, представляет интерес выяснить возможность управления магнитными и механическими характеристиками сплава Cu–Mn–Al при отжиге с наложением дополнительного магнитного поля.

Целью работы явилось изучение зависимости магнитных и механических характеристик сплава 83,75Cu–12,4Al–3,85Mn (вес.%) от влияния предварительной термомагнитной обработки (ТМО) при образовании системы наноразмерных магнитных частиц.

2. МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТА

Объектом исследования был выбран сплав следующего состава: 83,75Cu–12,4Al–3,85Mn (вес.%), выплавка которого осуществлялась в индукционной печи в атмосфере аргона. После гомогенизирующего отжига при 1123 К продолжительностью 10 часов образцы закаляли в воду, после чего отжигали на воздухе при 598 К в течение 3 часов как в магнитном поле напряжённостью 1,5 кЭ разной ориентации, так и без поля. Образцы были изготовлены в виде прутков длиной 15 мм и поперечным сечением 3,5×3,5 мм. Намагниченность измеряли с помощью баллистического магнитометра, электросопротивление — четырёхточечным, а низкочастотную магнитную восприимчивость — индукционными методами. Фазовый состав образцов исследовали с помощью рентгеновского дифрактометра Rigaku Ultima IV в монохроматизированном K_{α} -излучении Cu-анода. Химический состав сплава определён по данным энергодисперсионного рентгенофлуоресцентного анализа по методу фундаментальных параметров с возбуждением энергетического спектра.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Фазовый состав образцов сплава Cu–Al–Mn после закалки и отжига в магнитном поле разной ориентации и без него представлено на рис. 1. Отжиг образцов при 498 К в течение 3 час. приводит к выделению из β_1' -парамагнитной матрицы наночастиц ферромагнитной Cu_2AlMn фазы, о чём свидетельствует появление

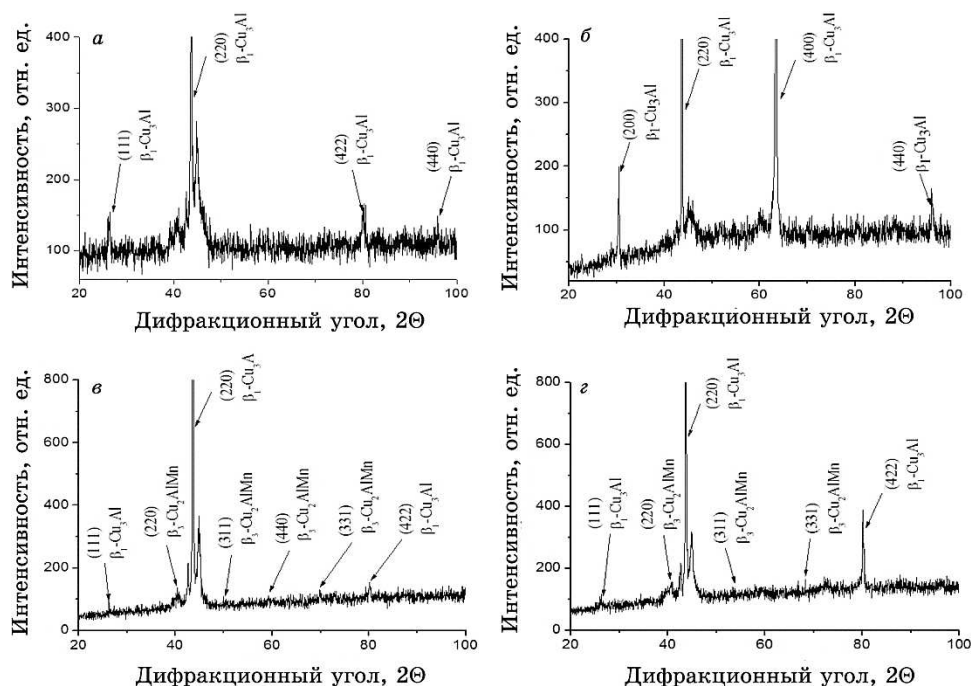


Рис. 1. Дифрактограммы образцов сплава CuAlMn, полученные в монохромном излучении Cu-анода: *а*) после закалки; *б*) после отжига без магнитного поля; *в*) после отжига в перпендикулярном главной оси образца магнитном поле; *г*) после отжига в параллельном главной оси образца магнитном поле.¹

слабых линий этой фазы на соответствующих углах (рис. 1, *в*, *г*). В свою очередь, изменение ориентации образца по отношению к направлению магнитного поля (перпендикулярно или параллельно) влияет на их количество и размер, что проявляется в перераспределении интенсивностей дифракционных максимумов.

Характер поведения удельной намагниченности σ и низкополевой магнитной восприимчивости χ свидетельствует о различии в магнитных характеристиках образцов в зависимости от ТМО (рис. 2, 3). Указанные величины имеют тенденцию к изменению своих параметров в результате изменения размерного фактора, определяющие эти свойства при ТМО. Предполагалось, что магнитное поле при отжиге должно выстраивать анизотропные (вытянутые) частицы по направлению его действия в регулярные ориентированные цепочки, однако в силу малости времени старения и, возможно, малой объёмной доли выделяющихся частиц на начальных стадиях распада твёрдого раствора этого не наблюдается. Однако отмечено изменение магнитных параметров спла-

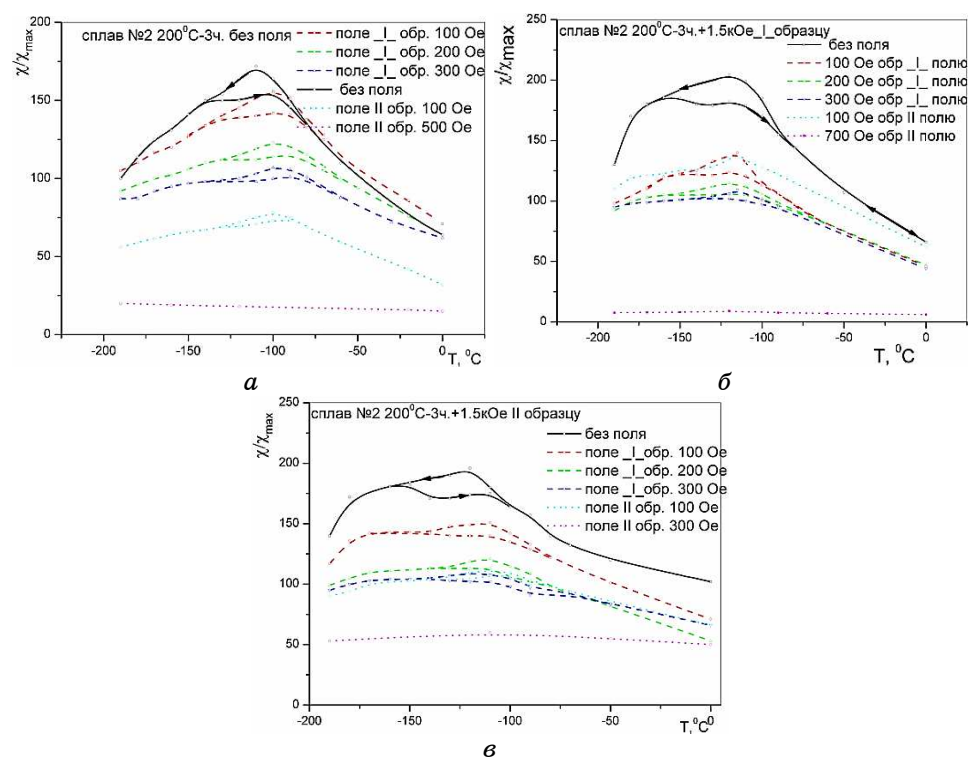


Рис. 2. Температурные зависимости низкополевой магнитной восприимчивости сплава Cu–Al–Mn после отжига при 200°C в течение 3 час.: а) без поля; б) в перпендикулярном поле; в) в параллельном поле; стрелками показаны нагрев–охлаждение.²

ва при ТМО, в отличие от отжига без поля. По данным низкополевой магнитной восприимчивости χ/χ_{\max} при охлаждении сплава отмечено повышение сигнала, которое обусловлено парамагнитным порядком (ПП), после чего происходит его падение, связанное с переходом в состояния типа спинового стекла (СС), а температура перехода T_B соответствует температуре блокировки магнитных моментов [2]. Образование такого состояния определяется косвенным обменом типа РККИ. Для поворота магнитного момента частицы вдоль магнитного поля требуется преодоление энергетического барьера

$$\Delta E \approx K_V V,$$

где K_V — эффективная константа магнитной анизотропии, V — объём частицы. В отсутствие магнитного поля температура перехода ПП–СС T_B определяется соотношением:

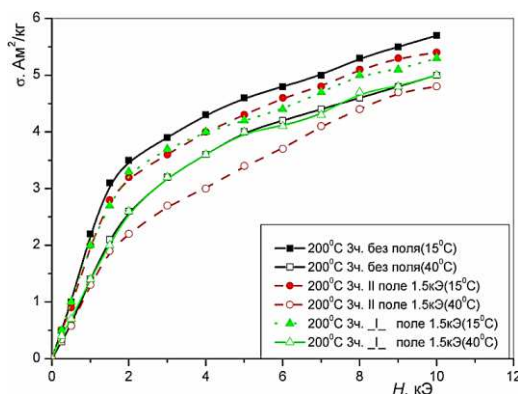


Рис. 3. Полевые зависимости удельной намагниченности сплава Cu–Al–Mn.³

$$T_B \approx K_V V / (25,3 k_B).$$

В нашем случае T_B имеет большую величину для обработки без поля, вследствие большего размера выделяющихся частиц. Это связано с тем, что внешнее магнитное поле способствует уменьшению критического размера частиц [8]:

$$R_k = \gamma_s / (\mu H + g_v - e_v),$$

где g_v — удельная свободная энергия химической природы, γ_s — поверхностная энергия, отнесённая к единице площади, e_v — удельная упругая энергия, μ — магнитный момент ферромагнитной фазы, H — напряжённость магнитного поля. Смещение T_B в сторону низких температур при ТМО может быть обусловлено как раз уменьшением объёма частицы, которое эквивалентно $K_V V$. Смещение T_B в сторону высоких температур для всех режимов ТМО при измерении χ/χ_{\max} с наложением дополнительного магнитного поля может быть обусловлено сильной зависимостью K_V от поля, хотя величина поля не оказывает влияния на изменение температуры перехода. Максимум перехода ПП–СС при охлаждении имеет равнобокий купол, в отличие от нагрева, когда возможна переориентация замороженных магнитных моментов сплава, сопровождаемая перегибами. При более высоких температурах, как показано на кривых $\sigma(H)$, намагниченность сплава демонстрирует характерное суперпарамагнитное поведение. В теории суперпарамагнетизма [9] установлена связь $\mu_{\text{эф}} H_s \approx k_B T$. Для состаренного без поля образца $\sigma(H)$ имеет большую величину по отношению к образцу, состаренному при ТМО. Размеры частиц можно также определить по наклону линейной части зави-

симости $\sigma(H)$ при $H \rightarrow 0$, которая в случае температуры $T = 40^\circ\text{C}$ имеет меньший наклон и меньшую намагниченность, что также указывает на уменьшения размера частиц в магнитном поле.

Парамагнитная температура Кюри (рис. 4) выше при отжиге без поля по отношению к ТМО в параллельном поле, что свидетельствует об увеличении объёмной доли выделяющийся частиц.

Дополнительным доказательством в пользу измельчения зерен при ТМО является увеличение микротвёрдости (табл.), которая в соответствии с известным соотношением Холла–Петча

$$H = H_0 + k_h d^{-1/2},$$

описывает зависимость твёрдости H от размера зерна d в поликристаллических материалах. В таблице представлены изменения микротвёрдости образцов, которая изменяется в сторону её увеличения от термической обработки к ТМО, а максимальная её величина соответствует параллельной ориентации образца при ТМО, достигающая 481 кг/мм^2 , в отличие от 443 кг/мм^2 при обработке без поля.

На температурных кривых электросопротивления не отмечено никаких аномалий.

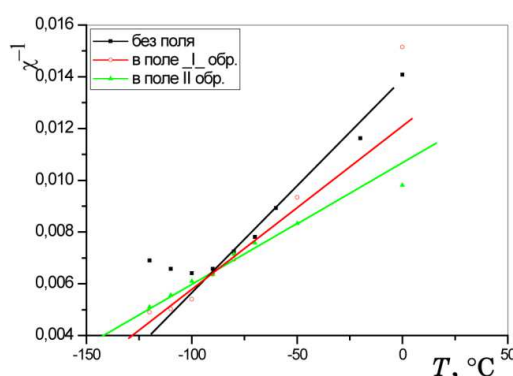


Рис. 4. Температурные зависимости обратной величины магнитной восприимчивости χ^{-1} сплава Cu–Al–Mn.⁴

ТАБЛИЦА. Микротвёрдость сплавов при разной ТМО.⁵

Обработка \ $H_{\text{ср.}}$ (микротвёрдость)	$H_{\text{ср.}}$, кг/мм ²
200°С — 3 ч. без поля	443
200°С — 3 ч. в поле 1,5 кЭ, \perp образцу	462
200°С — 3 ч. в поле 1,5 кЭ, \parallel образцу	481

4. ВЫВОДЫ

В данной работе изучено влияние термической и термомагнитной обработки сплава 83,75Cu–12,4Al–3,85Mn (вес.%) на магнитные и механические характеристики. Отмечена корреляция между магнитным и механическим поведением исследуемого сплава с позиции морфологии образования ферромагнитных частиц фазы выделения при температуре 200°C в течение 3 часов, как в магнитном поле, так и без него. Установлена связь с критическим размером фазы выделения. Показано, что обработка в магнитном поле способствует уменьшению размера частиц, что проявляется в уменьшении магнитных свойств, но увеличивает микротвёрдость сплава.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. С. П. Губин, Ю. А. Кокшаров, Г. Б. Хомутов, Г. Ю. Юрков, *Успехи химии*, **74**, № 6: 539 (2005).
2. В. В. Кокорин, *Мартенситные превращения в неоднородных твердых растворах* (Киев: Наукова думка: 1987).
3. В. В. Кокорин, А. Е. Перекос, Л. Е. Козлова, А. М. Титенко, Д. О. Дереча, С. М. Коноплюк, Ю. С. Семенова, Д. А. Трояновський, *Металлофиз. новейшие технол.*, **34**, № 8: 1035 (2012).
4. V. V. Kokorin, L. E. Kozlova, and A. N. Titenko, *Scr. Mater.*, **47**: 499 (2002).
5. S. Sugimoto, S. Kondo, H. Nakamura, D. Book, Y. Wang, T. Kagotani, R. Kainuma, K. Ishida, M. Okada, and M. Homma, *J. Alloys Comp.*, **265**: 273 (1998).
6. T. Omori, J. Wang, Y. Sutou, R. Kainuma, and K. Ishida, *Materials Transactions*, **43**, No. 7: 1676 (2002).
7. L. E. Kozlova and A. N. Titenko, *Materials Science and Engineering A*, **438–440**: 738 (2006).
8. А. М. Титенко, А. О. Перекос, Л. Д. Демченко, *Наносистемы, наноматериалы, нанотехнології*, **12**, вип. 1: 123 (2014).
9. I. S. Jacobs and C. P. Bean, *Magnetism* (Eds. G. T. Rado and H. Suhl) (New York: Academic Press: 1963), vol. 3, p. 271.

REFERENCES

1. S. P. Gubin, Yu. A. Koksharov, G. B. Khomutov, and G. Yu. Yurkov, *Uspekhi Khimii*, **74**, No. 6: 539 (2005) (in Russian).
2. V. V. Kokorin, *Martensitic Transformations in Inhomogeneous Solid Solutions* (Kiev: Naukova Dumka: 1987) (in Russian).
3. V. V. Kokorin, A. O. Perekos, L. E. Kozlova, A. M. Titenko, D. O. Derecha, S. M. Konoplyuk, Yu. S. Semenova, and D. A. Troyanovskyy, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **34**, No. 8: 1035 (2012) (in Ukrainian).

4. V. V. Kokorin, L. E. Kozlova, and A. N. Titenko, *Scr. Mater.*, **47**: 499 (2002).
5. S. Sugimoto, S. Kondo, H. Nakamura, D. Book, Y. Wang, T. Kagotani, R. Kainuma, K. Ishida, M. Okada, and M. Homma, *J. Alloys Comp.*, **265**: 273 (1998).
6. T. Omori, J. Wang, Y. Sutou, R. Kainuma, and K. Ishida, *Materials Transactions*, **43**, No. 7: 1683 (2002).
7. L. E. Kozlova and A. N. Titenko, *Materials Science and Engineering A*, **438–440**: 738 (2006).
8. A. M. Titenko, A. O. Perekos, and L. D. Demchenko, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, **12**, Iss. 1: 123 (2014).
9. I. S. Jacobs and C. P. Bean, *Magnetism* (Eds. G. T. Rado and H. Suhl) (New York: Academic Press: 1963), vol. **3**, p. 271.

**Institute of Magnetism, N.A.S. and MSE of Ukraine, Acad. Vernadsky Blvd., 36^b, 03680 Kyiv-142, Ukraine*

***National Technical University of Ukraine 'Kyiv Polytechnic Institute', Peremogy Prospekt, 37, 03056 Kyiv, Ukraine*

****G. V. Kurdyumov Institute for Metal Physics, N.A.S. of Ukraine, 36 Academician Vernadsky Blvd., 03680 Kyiv-142, Ukraine*

¹ **Fig. 1.** XRD patterns of CuAlMn alloy samples obtained in monochromatic radiation of Cu-anode: *a*) after quenching; *б*) after annealing without magnetic field; *в*) after annealing in magnetic field perpendicular to the sample main axis; *г*) after annealing in magnetic field parallel to the sample main axis.

² **Fig. 2.** The temperature dependences of low-field magnetic susceptibility of the Cu–Al–Mn alloy after annealing at 200°C during 3 hours: *a*) without magnetic field; *б*) in perpendicular magnetic field; *в*) in parallel magnetic field. The arrows indicate the heating–cooling courses.

³ **Fig. 3.** The field dependences of specific magnetization of a Cu–Al–Mn alloy.

⁴ **Fig. 4.** The temperature dependences of inverse magnetic susceptibility (χ^{-1}) of a Cu–Al–Mn alloy.

⁵ **TABLE.** The microhardness of alloys with different TMT.