

CuAlNiMn és CuAlNiMnFe alakemlékező ötvözetek bainites átalakulásának vizsgálata

Dr. Benke Márton¹, Dr. Mertinger Valéria²

¹ tudományos munkatárs, Miskolci Egyetem, Anyagtudományi Intézet
² egyetemi docens, Miskolci Egyetem, Anyagtudományi Intézet

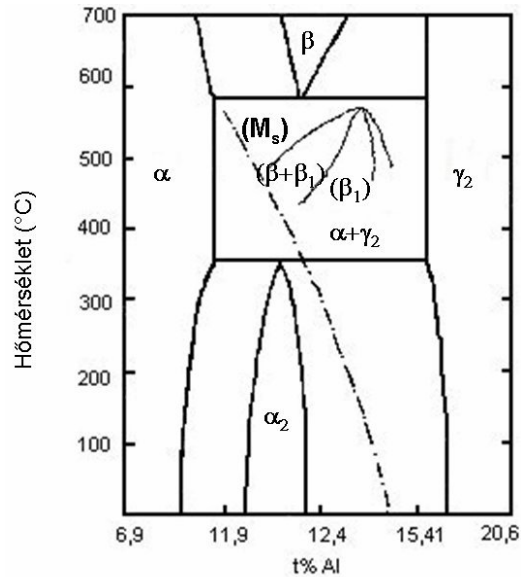
Kivonat

Az alakemlékező effektus alapja a termoelasztikus martenzites átalakulás. Ez a reakció az alakemlékező ötvözetek metastabilis martenzit és ausztenit (szülő) fázisai közötti reverzibilis szilárd fázisú átalakulás. Az alakemlékező ötvözetek felhasználásuk során számtalan hevítési és hűtési cikluson esnek keresztül. A ciklikus hőkezeléseknek köszönhetően az átalakulási hőmérsékletek módosulnak, egyes esetekben a termoelasztikus martenzites átalakulás el is tűnhet. Ez a jelenség az öregedés nevet kapta. Az általunk vizsgált, magas Ni, Mn és Fe tartalmú CuAlNiMn és CuAlNiMnFe ötvözetek öregedést modellező hőkezelése során kiderült, hogy a termoelasztikus martenzites átalakulás eltűnik már kismértékű öregítés hatására is. Ennek az oka egy ausztenit→bainit átalakulás, amelynek kvalitatív vizsgálatát ismertetjük.

Bevezetés

Napjaink legelterjedtebb, TiNi alapú alakemlékező ötvözetek mellett a CuAlNi alapú ötvözetek alacsony árak és viszonylag magas átalakulási hőmérsékletük miatt kerültek a figyelem középpontjába. A CuAlNi ötvözetek alakemlékező effektusa az ötvözetrendszer tkk rácsú β fázisa (ausztenit) és a belőle kialakuló β' (és/vagy γ') martenzit fázisai közötti reverzibilis termoelasztikus martenzites átalakulásra épül (1. ábra) [1, 2]. A termoelasztikus martenzites átalakulás mindkét fázisa metastabilis az alkalmazási hőmérsékleteken. A felhasználás során az alakemlékező ötvözeteket érő ciklikus hevítések termikusan aktiválhatják a rendszer stabil, például az egyensúlyi intermetallikus γ_2 és fkk rácsú α szilárd oldat fázisainak kialakulását. Az egyensúlyi fázisokra történő bomlás első lépésben az átalakulási hőmérsékletek eltolódását eredményezi. Ennek oka egyrészt a mátrix rendezettségének és összetételének a megváltozása, másrészt a megjelenő fázisok okozta feszültségterek kialakulása, illetve a fázisok csíráképző és határfelület mozgását blokkoló hatása. A folyamat előrehaladtával az átalakulásra hajlamos metastabilis β és β' (és/vagy γ') fázisok leépülése az alakemlékező effektus elvesztéséhez vezet [3, 4, 5, 6]. Az alakemlékező tulajdonságok megváltozása, illetve leépülése együttesen az öregedés nevet kapta. Az öregedés során lejátszódó fémtani folyamatok ismerete alapvető az ötvözetek alkalmazhatóságának szempontjából.

A CuAlNi ötvözetek felhasználhatóságát csökkenti rideg viselkedésük. Az ilyen ötvözetek szívóssága megnövelhető Mn és Fe hozzáadásával. Kutatásunk célja magas Ni, Mn és Fe tartalmú CuAlNiMn és CuAlNiMnFe ötvözetek öregedése során lejátszódó fémtani folyamatok kvalitatív leírása volt.



1. ábra A Cu-Al ötvözetrendszer egyensúlyi fázisdiagramjának részlete

Vizsgálatok

A vizsgált ötvözetek Bridgeman eljárással készültek a Leuveni Katolikus Egyetemen MTM intézetében. A 3 mm átmérőjű kvázi-egy kristályos rudakból körfűrészsel, illetve szikraforgácsolással vágtuk le a mintákat. Az ötvözetek összetételének vizsgálatát a Metalcontrol Kft. végezte ICP eljárással. Az mintákat csiszolással, polírozással, majd FeCl_3 -mal történő maratással készítettük elő a metallográfiai vizsgálatokhoz. A hőkezeléseket és a DSC vizsgálatokat a Leuveni Katolikus Egyetem MTM Intézetében, valamint a Miskolci Egyetem Anyagtudományi Intézetében végeztük TA Instruments 2920, illetve Netzsch 204 típusú berendezésekkel. A fűtési/hűtési sebesség $10^\circ\text{C}/\text{perc}$ volt. Az optikai mikroszkópos vizsgálatokat és a SEM vizsgálatok egy részét a Miskolci Egyetem Anyagtudományi Intézetében lévő Komplex Képelemző és Szerkezetvizsgáló Laboratóriumban (rövid nevén LISA -az országos NEKIFUT regiszterben elnyerte a Stratégiai Kutatási Infrastruktúra (SKI) besorolást [7]) végeztük Zeiss Axiovert, illetve Amray 1830 típusú berendezésekkel. A további SEM vizsgálatokat a Bay-Nano Kutatóintézetben végeztük Hitachi 4800 típusú berendezéssel. A TEM vizsgálatokhoz a mintákat ionbombázásos vékonyítással készítettük elő. A TEM vizsgálatokat a Debreceni Egyetem Szilárdtestfizika Tanszékén Jeol 200 FX, illetve a Bay-Nano Kutatóintézetben Tecnai G^2 típusú berendezésekkel végeztük.

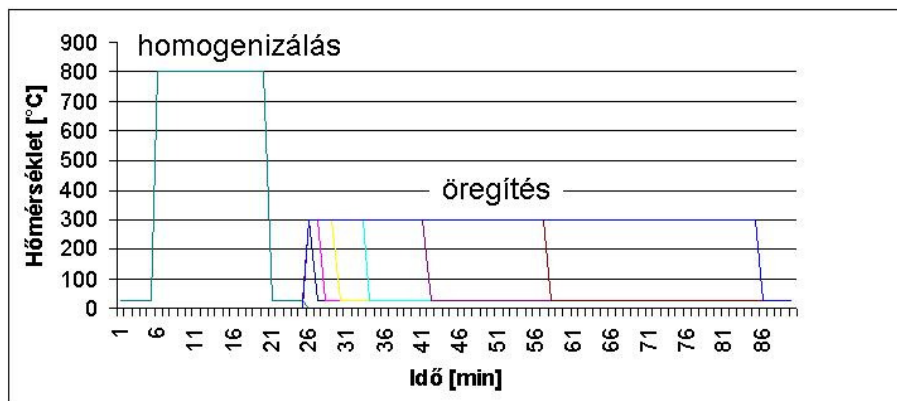
Eredmények és következtetések

A CuAlNiMn és CuAlNiMnFe ötvözetek vizsgálata során kvalitatív értelemben azonos eredményeket kaptunk, ezért a legtöbb esetben eltekintünk a CuAlNiMn és CuAlNiMnFe minták eredményeinek párhuzamos bemutatásától. Az ötvözetek ICP vizsgálatainak eredményét az 1. táblázat tartalmazza.

1. táblázat A vizsgált ötvözetek összetételei, [m/m%]

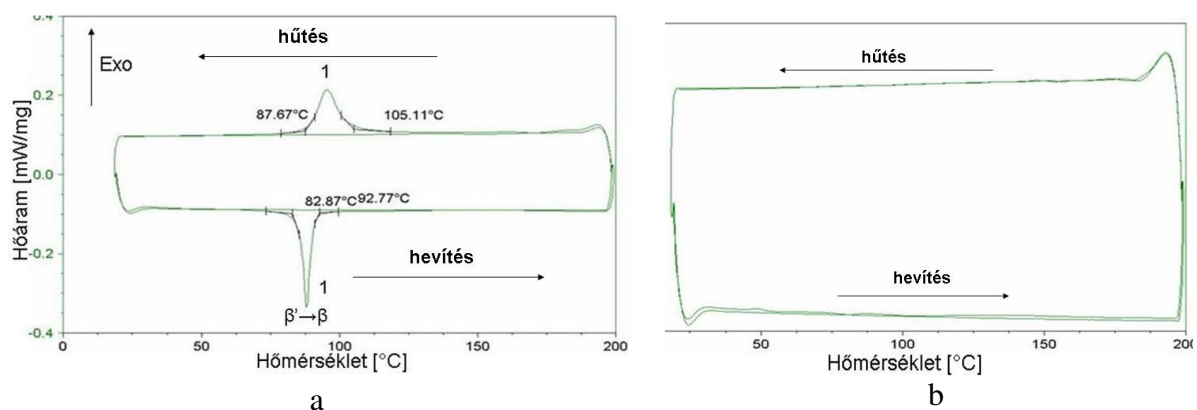
Névleges összetétel	Al	Ni	Mn	Fe
Cu-13,4Al-5Ni-4Mn	10,20	4,92	4,12	-
Cu-13,4Al-5Ni-4Mn-2Fe	9,90	4,85	4,16	1,92

Az ötvözetek β' (martenzit) fázisát 900°C-os 15 perces, sófürdőben történő homogenizálást követő vízedzéssel hoztuk létre. A martenzites szövetű minták öregedését 300°C-os izotermás hőkezelésekkel végeztük sófürdőben különböző időtartamok mellett (2. ábra).



2. ábra A minták homogenizáló és öregítő hőkezelései

A nem öregített minták mutatták a reverzibilis termoelasztikus martenzites átalakulást. Az öregített minták DSC vizsgálatánál azonban azt tapasztaltuk, hogy a termoelasztikus martenzites átalakulás már 1 perc öregítés után is eltűnt. A 3. a ábra az egy percig öregített CuAlNiMnFe ötvözet DSC görbéit mutatja az első és a második hevítés-hűtés ciklus során. A két ciklus görbéi az ábra nagy részén fedik egymást. A görbék csak ott különböztethetőek meg egymástól, ahol hőeffektusok jelentkeznek. Az első ciklusban jelentkező csúcsok kiemelkednek az alapvonalról, míg a második ciklusban a görbe egyenesen fut tovább. (A hőeffektusok csúcsai melletti számok azt jelzik, hogy az adott csúcs hányadik ciklusban jelentkezett.) Az első hevítés során látható egy endoterm csúcs, amely a β' martenzit \rightarrow β ausztenit átalakulás hőeffektusa. Az első hűtés során egy exoterm folyamat játszódik le. A csúcsok kezdő- és befejező hőmérsékleteit szintén feltüntettük. Az exoterm folyamat által létrehozott szerkezet a második DSC ciklusban nem mutat átalakulást, ezért ez nem lehet a termoelasztikus β ausztenit \rightarrow β' martenzit átalakulás.



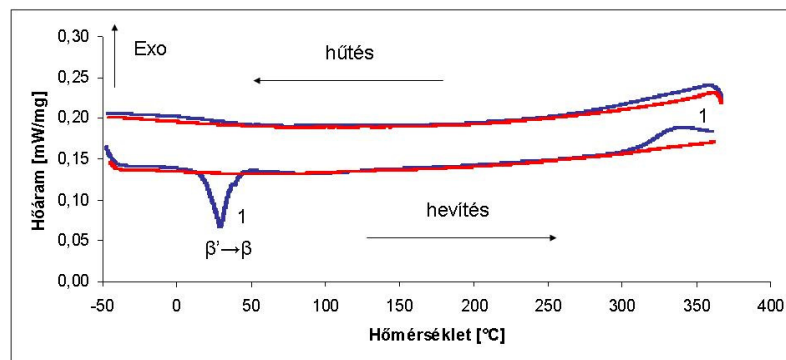
3. ábra Az a) 1 percig öregített és b) 8 percig öregített CuAlNiMnFe ötvözet DSC görbéi

A DSC görbén látható endoterm és exoterm csúcsok az öregítés időtartamának növelésével rendre egyre kisebbek lettek, 8 (CuAlNiMnFe), illetve 16 (CuAlNiMn) perc öregítés után pedig teljesen eltűntek. A 3. b ábra a 8 percig öregített CuAlNiMnFe ötvözet DSC görbéit

mutatja az első és a második hevítés-hűtés ciklus során. A két ciklus görbéi végig fedik egymást, ugyanis egyik ciklusban sincs átalakulás.

A DSC eredmények arra utaltak, hogy a 300°C-os öregítés során egy olyan folyamat indul meg, amely a vizsgálat hőmérséklet-tartományában stabil, átalakulásra nem hajlamos szerkezetet hoz létre. Ha az öregítés megfelelően hosszú idejű (8, illetve 16 perc), ez a folyamat befejeződik, és a stabil szerkezet a minta teljes egészében kialakul. Ilyen minta DSC görbéjén nem látunk átalakulást (3. b ábra). Ha ennél rövidebb idejű a hőkezelés, a folyamat nem tud befejeződni az öregítés során. Ebben az esetben ez a folyamat az öregítést követő első DSC ciklus alatt fejeződik be. Ezt alátámasztja az a tény, hogy a második DSC ciklusban már nincs átalakulás a mintában (3. a ábra).

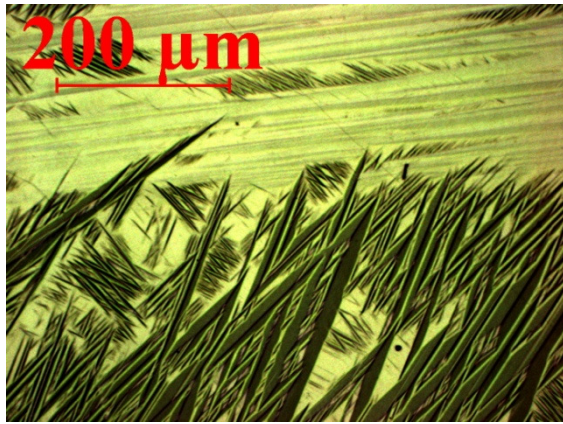
Az öregítő hőkezelés során lejátszódó folyamat endoterm/exoterm jellegét megállapíthatjuk, ha egy nem öregített mintát a 300°C-tól magasabb hőmérsékletre hevítünk a DSC-ben.



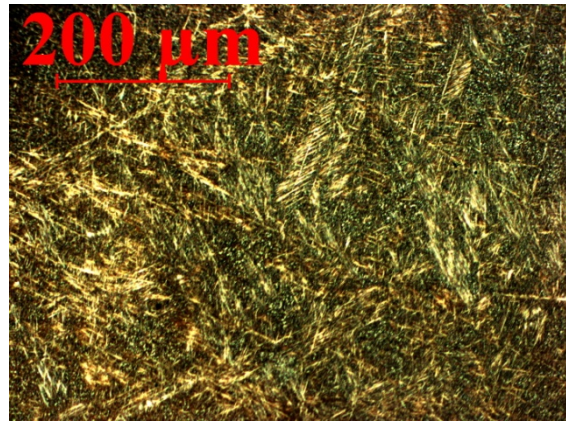
4. ábra A nem öregített CuAlNiMnFe minta DSC görbéi

A 4. ábrán a nem öregített CuAlNiMnFe ötvözet első és második ciklusának DSC görbéi láthatóak. Az első ciklus görbéit kék, a második ciklus görbéit piros színek jelölik. Az első hevítés során látható a termoelasztikus β' martenzit \rightarrow β ausztenit átalakulás hőeffektusa. Tovább hevítve a mintát 300°C körüli kezdőhőmérséklettel látható egy exoterm folyamat. Az első hűtés, illetve a második fűtés/hűtés ciklusban nem látható átalakulás a mintában. Ez arra utal, hogy a minta első hevítése során látható ~300°C-os kezdőhőmérsékletű exoterm folyamat stabil, átalakulásra nem hajlamos szerkezetet hoz létre. A ~300°C-on kezdődő folyamat minden bizonnyal az öregítő hőkezelés során lejátszódó folyamat, amelyről már tudjuk, hogy exoterm.

Az exoterm folyamat előtti és a folyamat által létrehozott szerkezet összehasonlításából következtetni lehet magára a folyamatra. Az exoterm folyamat előtt β ausztenit szövetűek a minták (hiszen ha nem öregítettük őket, illetve a DSC-ben sem érték el a 300°C-ot, akkor mutatták a termoelasztikus átalakulást). Az exoterm folyamat által létrehozott szerkezet megmarad szobahőmérsékletre hűtve, ezért közvetlenül vizsgálható. Az 5. a ábra a CuAlNiMnFe ötvözet β' martenzit fázisának, az 5. b ábra pedig az exoterm folyamat által létrehozott szerkezet optikai mikroszkópos képét mutatják.



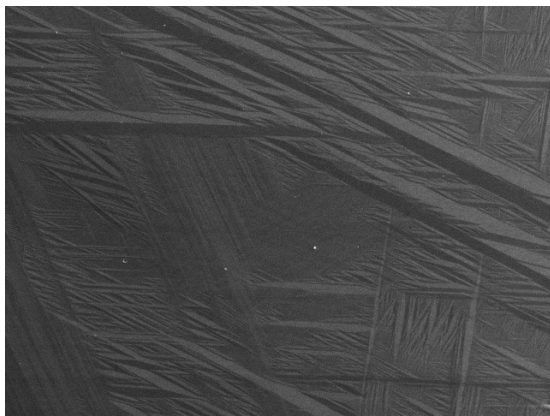
a



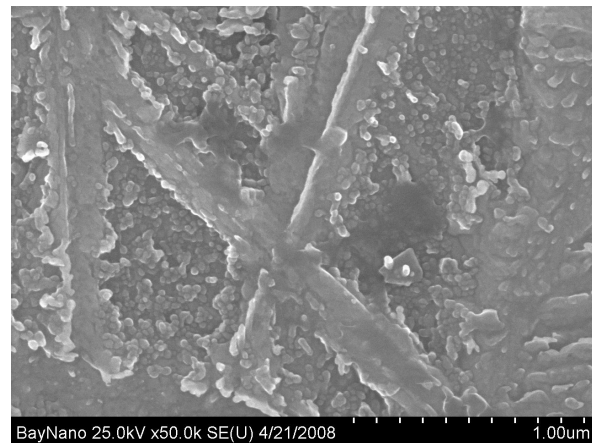
b

5. ábra A CuAlNiMnFe ötvözet a) β' martenzit fázisának, b) az exoterm folyamat által létrehozott szerkezet optikai mikroszkópos képe

Az 5. a ábrán az ötvözet β' martenzit fázisának tipikus jellege látható. Az 5. b ábra szerint az exoterm folyamat által létrehozott szerkezet tús (lemezes) jellegű. A szerkezet sokkal finomabb, mint az ötvözet β' martenzit fázisa. A szerkezet finom jellege miatt nagyobb felbontóképességű módszerekhez folyamodtunk. A 6. a ábra az ötvözet β' martenzit fázisának, a 6. b ábra az exoterm folyamat által létrehozott szerkezet SEM képét mutatják.



a



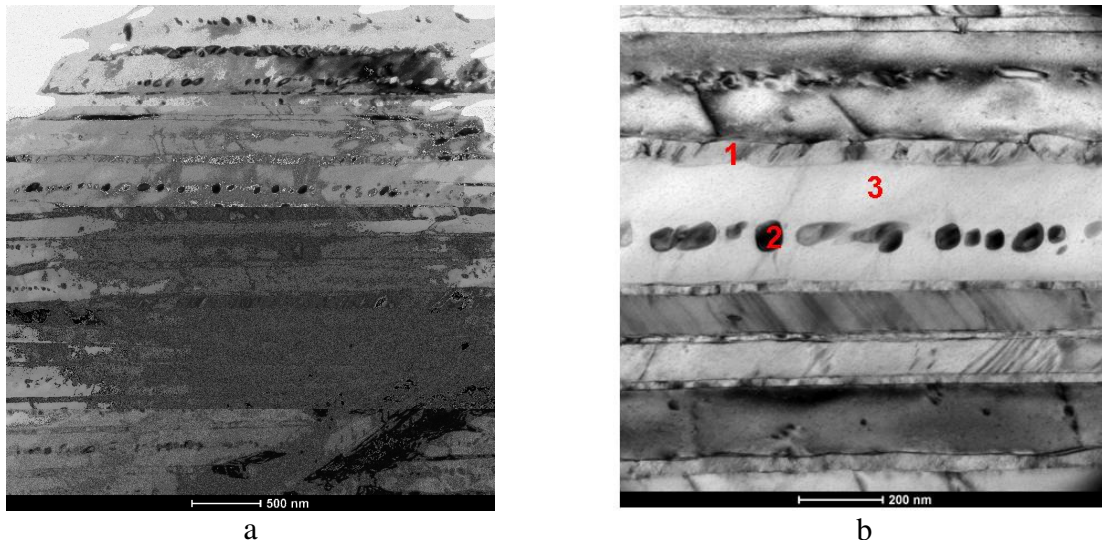
b

6. ábra A CuAlNiMnFe ötvözet a) β' martenzit fázisának, b) az exoterm folyamat által létrehozott szerkezet SEM képe

A 6. a ábra a β' fázis szerkezetét mutatja. A 6. b ábrán látható, hogy az exoterm folyamat által létrehozott szerkezetben a tűket nem egyenes vonalak határolják. A határokon feltehetőleg egy második fázis kiválásai találhatóak. A kiválások a tűk között is megtalálhatóak.

A vizsgált exoterm folyamat tehát a homogén β ausztenit fázisból kétfázisú szerkezetet hoz létre. Ebben a kétfázisú szerkezetben a mátrix tús jellegű, a második fázis pedig kiválásos folyamattal keletkezik. Az olyan folyamatokat, amely során egyfázisú szerkezetből tús mátrix és kiválás keletkezik, bainites átalakulásoknak nevezzük. A bainites átalakulások exoterm folyamatok, csakúgy, mint az általunk vizsgált folyamat. A bainites átalakulások azonban jellemzően hűtés során játszódnak le, míg a mi esetünkben ez hevítés során megy végbe. Ez a lényeges különbség azt feltételezi, hogy az általunk vizsgált bainites átalakulás más mechanizmussal játszódik le, mint pl. az acélok esetében.

A bainites átalakulás további vizsgálatai során TEM és összetételi vizsgálatokat végeztünk a bainites szöveten. A bainites szerkezet TEM képeit a 7. a és b ábrák mutatják. A 7. b ábrán jelölt helyek összetételi eredményeit a 2. táblázat tartalmazza.



7. ábra a) A CuAlNiMnFe ötvözet bainitjének szerkezete, b) az összetételi vizsgálatok helyei

2. táblázat A CuAlNiMnFe ötvözet bainites szerkezet fázisainak összetételei, [m/m%]

	1	2	3
Cu			88,24
Al	28,29	33,42	6,23
Ni	43,29	37,29	1,69
Mn	11,04	8,83	3,39
Fe	17,37	20,45	0,42

A bainites szerkezet kiválásai a vizsgálatok szerint nagy Al, Ni tartalmúak. Az összetételek és orientált elektrondiffrakciós képek alapján a kiválások megfelelnek az ICSD (Inorganic Crystal Structure Database) 2009/2-es adatbázisában szereplő Al_1Ni_1 (58037), $Al_1Mn_{0,5}Ni_{0,5}$ (57978), illetve $Al_1Fe_{0,5}Ni_{0,5}$ (57809) vegyületeknek. A három vegyület elegysor, bennük a Ni tartalom egy részét Mn és Fe helyettesítheti. Az elegysor mindhárom vegyülete a Pm3-m szimmetriacsoportba tartozik. A TEM vizsgálatok szerint a bainites szerkezet mátrixa kevesebb Al-t és Ni-t tartalmaz, mint az eredeti összetétel. A Cu-Al rendszer martenzit start (M_s) hőmérséklete nagyon érzékeny az Al tartalomra [1, 2]. Ennek ismeretében, valamint az eredményekre alapozva leírhatjuk a vizsgált bainites átalakulás mechanizmusát. A CuAlNiMn és CuAlNiMnFe ötvözetek öregítésekor, illetve hevítésekor a metastabilis β ausztenit fázisban termikusan aktiválódott az Al-Ni(Mn/Fe) vegyületek kiválása. A kiválások növekedése fokozatosan csökkentette a mátrix Al tartalmát. Az Al tartalom csökkenése fokozatosan megemelte az M_s hőmérsékletet (1. ábra). Amikor az M_s hőmérséklet az aktuális hőmérséklet fölé került ($\sim 300^\circ C$), a mátrix tús morfológiájú Cu szilárd oldattá alakult. Mind a kiválás, mind a β ausztenit \rightarrow Cu szilárd oldat (α) átalakulás exoterm. Az átalakulásra hajlamos, metastabilis β ausztenit fázis elbomlása a termoelasztikus martenzites átalakulás elvesztését eredményezi. Mivel az alakemlékező effektus alapja a termoelasztikus martenzites átalakulás, ennek eltűnése az alakemlékező képesség megszűnését eredményezi.

A bemutatott bainites átalakulás ismeretében a CuAlNiMn és CuAlNiMnFe alakemlékező ötvözetek Ni, Mn és Fe tartalmát, illetve az alkalmazási hőmérséklet felső határát megfontoltan kell megválasztani.

Összefoglalás

Megnövelt szívósságú, magas Ni, Mn és Fe tartalmú CuAlNiMn és CuAlNiMnFe alakemlékező ötvözetek öregedési folyamatainak kvalitatív vizsgálatát végeztük. Az ötvözetek hajlamosak egy termikusan aktivált β ausztenit \rightarrow bainit átalakulásra, melynek eredményeként elbomlik a termoelasztikus martenzites átalakulás szülőfázisa, a β ausztenit fázis. A termoelasztikus martenzites átalakulás eltűnése tönkreteszi az alakemlékező effektust. A bainites átalakulás 350°C-ra hevítve már egy ciklusban is lejátszódik. A bainites átalakulás drasztikus hatása miatt az ilyen ötvözetek összetételét és alkalmazási hőmérsékletét gondosan kell megadni.

Köszönetnyilvánítás

A szerzők köszönettel tartoznak Prof. Jan van Humbeecknek az ötvözetek biztosításáért és a kutatás segítségével, Daróczy Lajosnak és Pekker Péternek a TEM vizsgálatokért, a Metalcontrol Kft. -nek az összetételi vizsgálatokért, Dr. Hegman Norbertnek és Kovács Árpádnak a SEM vizsgálatokért. Jelen kézirat elkészítését az OTKA K 84065 és a TÁMOP-4.2.1.B-10/2/KONV-2010-0001 projekt támogatta.

Irodalomjegyzék

- [1]: Hiroyasu Funakubo: Shape Memory Alloys, Gordon and Breach Science Publishers (1987)
- [2]: K.Otsuka, C.M.Wayman: Shape Memory Materials, Cambridge University Press (1998)
- [3]: T. Daricek, J. Lasek, N. Zarubova, V. Novak, P. Bartuska: Ageing Effects in a Cu-Al-Ni Shape Memory Alloy, Journal de Physique, IV France, 11 (2001)
- [4]: N. Zárubová, A. Gemperle, V. Novák: Ageing Phenomena in a Cu-Al-Ni Alloy Journal de Physique, IV France 7 (1997)
- [5]: Zárubová, A. Gemperle, V. Novák: Initial Stages of γ_2 Precipitation in an Aged Cu-Al-Ni Shape Memory Alloy, Materials Science and Engineering A222 (1997)
- [6]: J. Singh, H. Chen, C. M. Wayman: Precipitation Behavior of a Cu-Al-Ni Shape Memory Alloy at elevated Temperatures, Scripta Metallurgica, Vol. 19 (1985)
- [7]: <https://regisztr.nekifut.hu/ki/434>