

СТРУКТУРА,
ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ И ДИФФУЗИЯ

УДК 669.3:539.89

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ ИЗОТЕРМИЧЕСКОЙ ОСАДКИ
НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА СПЛАВА Cu–14 мас. % Al–4 мас. % Ni
С ЭФФЕКТОМ ПАМЯТИ ФОРМЫ

© 2019 г. А. Э. Свирид^{а, **}, А. В. Лукьянов^{б, с}, В. Г. Пушин^{а, d, *},
Е. С. Белослудцева^а, Н. Н. Куранова^{а, d}, А. В. Пушин^{а, d}

^аИнститут физики металлов им. М.Н. Михеева УрО РАН, ул. С. Ковалевской, 18, Екатеринбург, 620108 Россия

^бСанкт-Петербургский государственный университет,
ул. Ульяновская, 3, Петергоф, Санкт-Петербург, 198504 Россия

^сУфимский государственный нефтяной технический университет,
ул. Космонавтов, 1, Уфа, 450062 Россия

^dУральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина,
ул. Мира, 19, Екатеринбург, 620002 Россия

*e-mail: pushin@imp.uran.ru

**e-mail: svirid2491@rambler.ru

Поступила в редакцию 13.04.2019 г.

После доработки 15.05.2019 г.

Принята к публикации 23.05.2019 г.

Впервые изучены структурно-фазовые особенности и механические свойства в широком интервале температур сплава Cu–14 мас. % Al–4 мас. % Ni, испытывающего термоупругие мартенситные превращения и связанные с ними эффекты памяти формы. Исследования выполнены методами растровой и просвечивающей электронной микроскопии и рентгенофазового анализа. При измерении механических свойств в изотермических условиях была применена схема одноосной деформации сжатием.

Ключевые слова: сплав Cu–Al–Ni, термоупругие мартенситные превращения, эффекты памяти формы, мартенсит, мелко- и ультрамелкозернистая структура, эвтектоидный распад, механические свойства, хрупкость и вязкость

DOI: 10.1134/S0015323019120155

ВВЕДЕНИЕ

Сплавы на основе систем Ti–Ni, Cu–Al и ряда других относятся к особому классу материалов с эффектом памяти формы (ЭПФ), обусловленными термоупругими мартенситными превращениями (ТМП) [1, 2]. Проблема повышения служебных характеристик устройств, изготовленных из сплавов с ЭПФ, всегда остается актуальной. Это особенно важно в медицине, авиации, космической технике, где необходима повышенная надежность изделий при эксплуатации в достаточно широком интервале температур подчас при их минимальных или, напротив, больших размерах и сечениях [1–4].

Однако, при всем разнообразии созданных к настоящему времени материалов с ЭПФ даже среди сплавов никелида титана с рекордным комплексом физико-механических свойств детально исследованы и широко используются только их бинарные композиции в узком диапазоне легирования никелем (от 49.5 до 50.5 ат. %) [3]. Вместе с тем, медные сплавы систем Cu–Al, Cu–Al–Ni,

Cu–Zn–Al характеризуются лучшими тепло- и электропроводностью, технологичностью при изготовлении, меньшей стоимостью по сравнению с никелидом титана. Более того, в монокристаллическом состоянии они имеют превосходные характеристики ЭПФ [1–4]. Но, предназначенные для практического применения объемные сплавы с ЭПФ необходимы в традиционном поликристаллическом состоянии после достаточно простых термических или термомеханических обработок, которые, как правило, не могут обеспечить требуемые физико-механические и эксплуатационные параметры [4]. Так, большинство цветных сплавов с ЭПФ, включая и β-сплавы на основе меди, в поликристаллическом состоянии имеют в отличие от никелида титана низкие пластичность, циклическую прочность и долговечность, что не позволяет реализовать присущие им ЭПФ [1–4].

Одной из причин хрупкости медных сплавов является высокая анизотропия упругих модулей, которая в метастабильных по отношению к ТМП медных сплавах $A = C_{44}/C'$ близка 12–13 [2, 5], то-

гда как для упругоизотропных и пластичных сплавов никелида титана A составляет 1–2 [2–6]. К очевидным причинам охрупчивания сплавов на основе меди, в том числе и с ТМП, относятся также высокая локализация на границах зерен примесей и выделений избыточных фаз, и, как правило, их крупно- и разнорзернистость [1, 7]. Если в сплавах при ТМП реализуются высокоанизотропные упругие объемные и сдвиговые напряжения, они концентрируются, прежде всего, на границах зерен, дополнительно ослабляя их.

Как известно, за счет измельчения зеренной структуры (и, соответственно, увеличения протяженности границ зерен) можно существенно повысить прочностные и пластические свойства сплавов никелида титана [8, 9]. Для измельчения зеренной структуры в медных сплавах пытались использовать различные способы обработки: термическую обработку и ковку [7, 10], термоциклирование под нагрузкой [11], непрерывную быструю разливку расплава [12]. Легирование сплавов Cu–Al–Ni, например, Ti или Mn, в оптимальных количествах также приводит к некоторому измельчению зерен [13].

Весьма эффективным способом измельчения зеренной структуры сплавов с ЭПФ на основе никелида титана до мелко- (МЗ) и ультрамелкозернистых (УМЗ) состояний является интенсивная пластическая деформация методами: кручения под высоким давлением (КВД) и равноканально-го углового прессования [14–21].

Контролируемая теплая деформация также может обеспечить накопление в сплавах высокой степени деформации и формирование МЗ и УМЗ структур. При этом основной задачей, особенно для медных сплавов, становится поиск и исследование режимов деформирования, обеспечивающих способность материала к пластическому течению без заметного роста размеров зерна, охрупчивания или разупрочнения при заданных температурно-скоростных условиях. В результате могут быть установлены оптимальные способы получения и обработки медных сплавов с ЭПФ, предназначенных для практического применения, с повышенными механическими и функциональными свойствами. В настоящей работе с данной целью был впервые использован для сплава Cu–Al–Ni с ТМП и ЭПФ метод теплой контролируемой осадки.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Трехкомпонентный сплав Cu–13.95 мас. % Al–3.98 мас. % Ni (Cu–14Al–4Ni) был получен из высокочистых Cu, Al, Ni (99.99%) компонентов. Слиток гомогенизировали при $900 \pm 25^\circ\text{C}$, затем после нагрева до 950°C проковали в пруток сечением 20×20 мм. Закалку сплава проводили после

повторного нагрева при 950°C , 10 мин, в воде при комнатной температуре.

Для пластической деформации сплава одноосным сжатием использовали электромеханическую измерительную систему Instron 8862, оснащенную электропечью для проведения измерений в изотермических условиях при температурах вплоть до 900°C в Центре коллективного пользования (ЦКП) Уфимского государственного авиационного технического университета. Испытания проводили на цилиндрических образцах сплава диаметром (d_0) 7.5 мм и высотой (h_0) 9.2 мм (согласно ГОСТ 25.503–80). Скорость испытаний v составляла 1 мм/мин.

На исходном крупнозернистом (с размерами зерен до 1 мм) и полученных в результате осадки образцах был аттестован химический состав с помощью спектрального анализа, фазовый состав определяли рентгенодифрактометрическим методом. Микроструктурные исследования выполняли методами оптической микроскопии, растровой электронной микроскопии (РЭМ) на микроскопе Quanta-200 при 30 кВ и просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) на микроскопах Tescna G² 30 и Philips CM 30 при ускоряющем напряжении 300 кВ, которыми оборудован отдел электронной микроскопии ЦКП ИФМ УрО РАН.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

По данным механических испытаний осадкой при комнатной температуре сплав Cu–14Al–4Ni в исходном состоянии способен испытывать достаточно большую пластическую деформацию до разрушения $\epsilon = 22\%$ при высоких напряжениях предела текучести $\sigma_{0.2}$ и временного сопротивления σ_b , близких 400 и 1150 МПа, соответственно (рис. 1а). Кривая “напряжение–деформация” имела классический вид, на ней можно выделить четыре основные стадии деформации, различающиеся механизмами и коэффициентами деформационного упрочнения: 1 стадию упругой деформации; 2 и 3 стадии деформационного упрочнения, отличающиеся коэффициентами упрочнения; 4 стадию локализации деформации, завершающуюся разрушением. На вставке к рис. 1 для сравнения приведена также кривая “напряжение–деформация”, полученная на данном сплаве при одноосном растяжении при комнатной температуре. Из сопоставления полученных результатов следует, что при близких значениях коэффициента деформационного упрочнения $\theta = d\sigma/d\epsilon$ (~ 3.5 и 4.5 ГПа, соответственно при сжатии и растяжении) относительное удлинение сплава до разрушения при растяжении равно 4%, что более чем в 5 раз меньше величины относительного сжатия до разрушения $\epsilon \approx 22\%$.

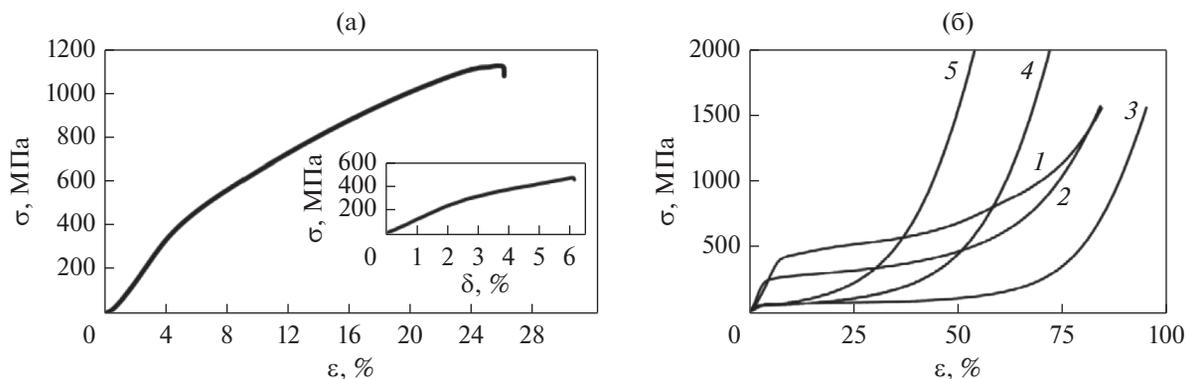


Рис. 1. Инженерные кривые “напряжение σ –деформация ϵ ” сплава Cu–14Al–4Ni, полученные при механических испытаниях на сжатие, $v = 1$ мм/мин (на вставке – на одноосное растяжение): а – при комнатной температуре; б – при 400 (1); 500 (2); 600 (3); 700 (4); 800°C (5).

На рис. 2а, 2б представлены РЭМ-изображения микроструктуры сплава после испытаний при 20°C на растяжение и на сжатие. Видно, что сжатие обеспечивает изменение морфологии и существенное измельчение кристаллов мартенсита: на фоне доминирующей пакетной морфологии практически не наблюдаются фермообразные сочленения, а размеры как индивидуальных кристаллов мартенсита, так и их пакетов существенно уменьшаются.

Типичные изображения поверхности разрушения, полученные при фрактографическом анализе образцов после растяжения или сжатия при 20°C, приведены на рис. 3а–3г. Из РЭМ-изображений следует, что хрупкое и вязко-хрупкое межзеренное и внутризеренное разрушение сплава в мартенситном состоянии при растяжении происходило преимущественно по границам пакетов двойниково ориентированных кристаллов мартенсита. При сжатии чаще формируются участки с мелкочапчатым вязким изломом, свидетельствуя о повышенной деформируемости сплава с преобладанием вязкого механизма разрушения.

В дальнейшем выполняли механические испытания осадкой при температурах в интервале 400–800°C с шагом 100°C. Поскольку температуры начала и конца обратного мартенситного превращения в сплаве существенно ниже 400°C, тепловой деформации подвергался сплав в аустенитном состоянии. Измерения показали, что рост температуры испытаний приводит, во-первых, к изменению стадийности пластической деформации по сравнению с испытаниями при комнатной температуре (рис. 1б). На всех измеренных инженерных кривых для атомно-упорядоченного аустенитного сплава можно наблюдать только три стадии деформации – упругой деформации (1), пластического течения с низким коэффициентом упрочнения (2) и стадию с резко возрастающим коэффициентом упрочнения (3). Во-вторых, повышение температуры деформации осадкой от

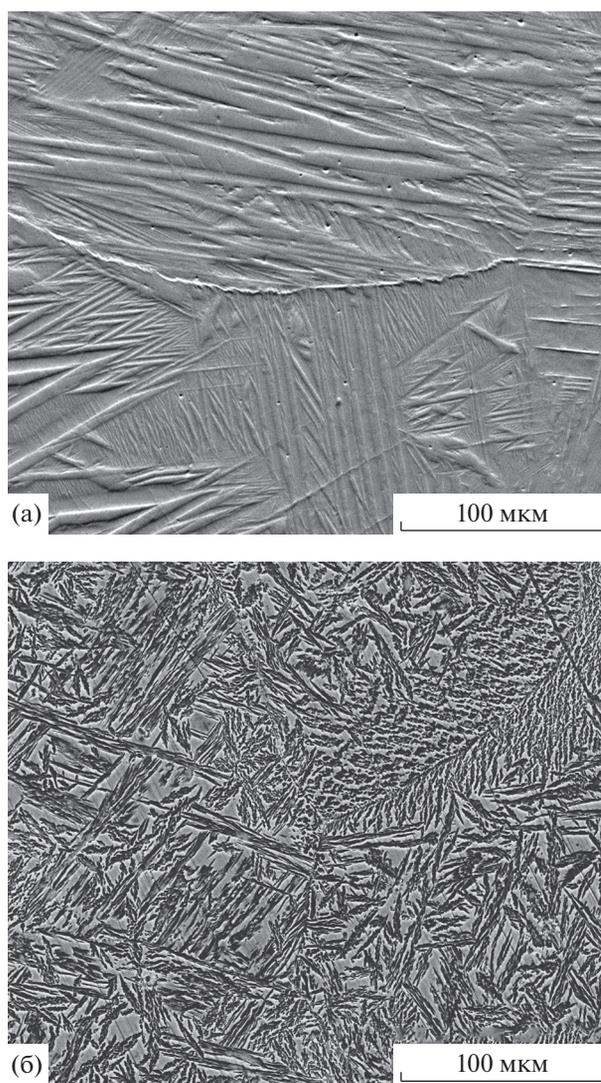


Рис. 2. РЭМ-изображения во вторичных электронах микроструктуры сплава Cu–14Al–4Ni после механических испытаний на одноосное растяжение (а) и сжатие (б) при 20°C.

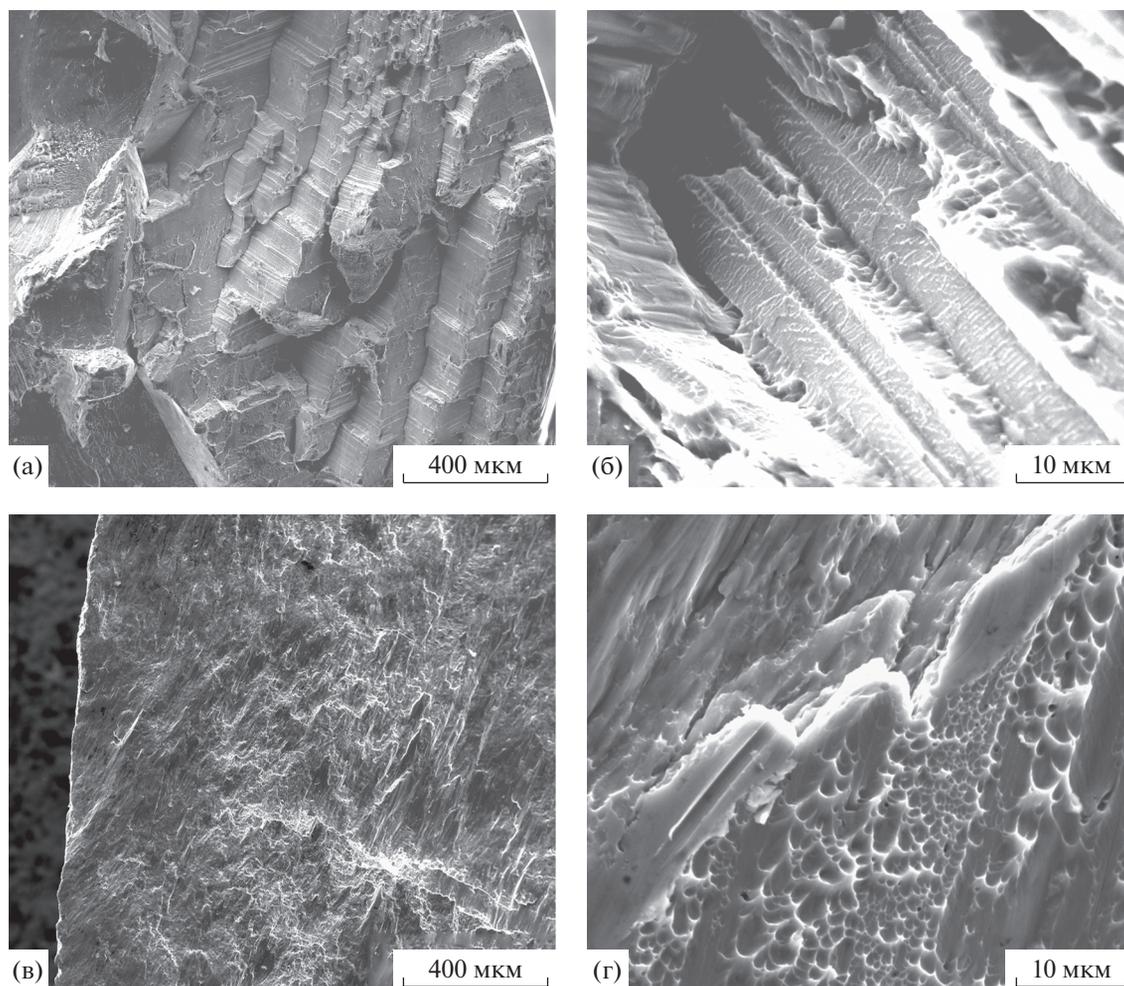


Рис. 3. РЭМ-изображения поверхности разрушения образцов сплава Cu–14Al–4Ni после механических испытаний на одноосное растяжение (а, б) и сжатие (в, г).

комнатной температуры до 400°C при смене структуры сплава от мартенситной к аустенитной не привело к изменению величины $\sigma_{0,2}$, сохранившейся на уровне 400 МПа при росте предела прочности σ_B (см. табл. 1).

Но дальнейшее увеличение температуры деформации от 400 до 600°C при той же скорости осадки вызвало прогрессирующее снижение $\sigma_{0,2}$,

по-видимому, в результате интенсификации возможных в сплаве динамических процессов возврата и рекристаллизации. Наиболее низкие значения $\sigma_{0,2}$ наблюдались при высоких температурах деформации 700 и 800°C, $\sigma_{0,2} = 50$ МПа. Значения σ_B , напротив, резко возросли вплоть до 2000 МПа. Достижимая при сжатии величина деформации до разрушения при всех температурах испытаний была достаточно высокой, но максимум (94%) был получен при 600°C.

Таблица 1. Механические свойства сплава Cu–14Al–4Ni при испытаниях на одноосное сжатие

Т исп.	ϵ , %	$\sigma_{0,2}$, МПа	σ_B , МПа
20	22	400	1150
400	80	400	1560
500	79	230	1550
600	94	70	1540
700	72	50	2000
800	58	50	1980

На рис. 4 приведена зависимость изменения величины $\sigma_{0,2}$ от температуры осадки. Представленный график иллюстрирует, что величина $\sigma_{0,2}$ с увеличением температуры сначала сохраняется на уровне 400 МПа (при температуре деформации 400°C), затем убывает в интервале 400–600°C и далее остается неизменной в интервале 600–800°C. Такое немонотонное поведение механических свойств может быть обусловлено наличием эвтектоидного распада в сплаве Cu–14Al–4Ni.

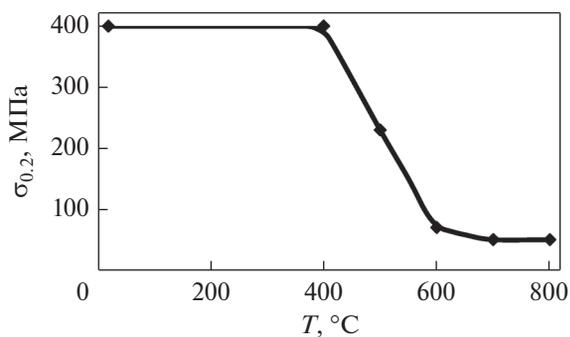


Рис. 4. Зависимость изменения предела текучести $\sigma_{0.2}$ от температуры деформации T при постоянной скорости осадки сплава Cu–14Al–4Ni.

Согласно известным результатам [1–4, 7, 10], при деформации в интервале 400–600 °C в данном сплаве может инициироваться эвтектоидный распад пересыщенного β -твердого раствора с формированием дисперсных избыточных фаз ($\beta' + \alpha + \gamma_2$),

что, очевидно, будет обеспечивать упрочняющий эффект при деформации осадкой. Однако наблюдаемое при дальнейшем увеличении температуры деформации уже выше эвтектоидной температуры (в интервале 600–800 °C) снижение $\sigma_{0.2}$ и увеличение σ_B сплава, по-видимому, связано только с деформационно-индуцированными процессами динамического возврата и рекристаллизации.

Для уточнения реальных изменений микроstructures и фазового состава сплава в результате осадки были проведены РЭМ и ПЭМ-исследования и рентгенофазовый анализ. Оказалось, что после осадки при 400–600 °C в сплаве сформировалась УМЗ-структура, по сравнению с исходной структурой на 2–3 порядка более дисперсная, с преобладающим размером зерен-кристаллитов 1–2 мкм (рис. 5, 6). Образование в процессе тепловой осадки такой структуры, по-видимому, и обеспечило их высокую способность к развитой пластической деформации, предотвратив преждевременное разрушение.

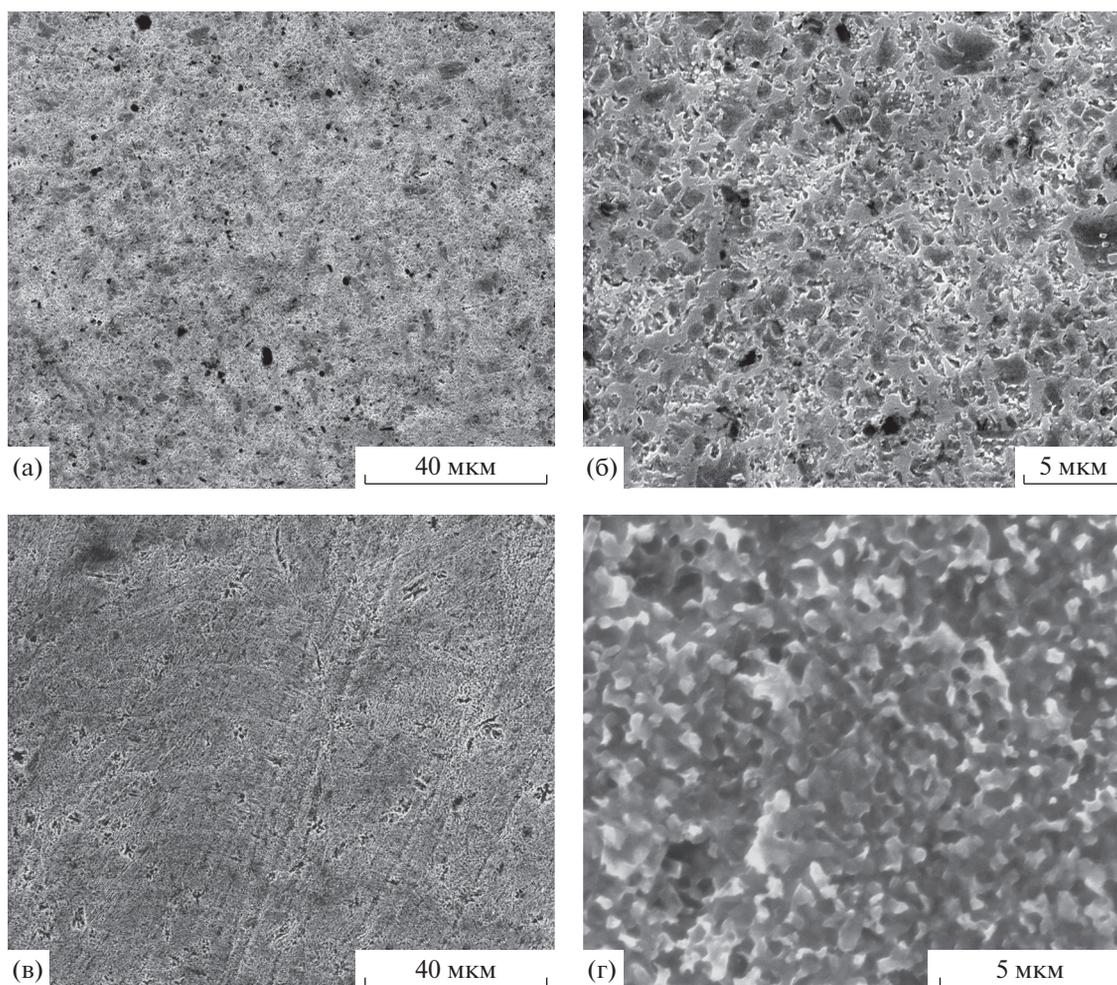


Рис. 5. РЭМ-изображения УМЗ-структуры сплава после осадки при 400 (а, б) и при 500 °C (в, г).

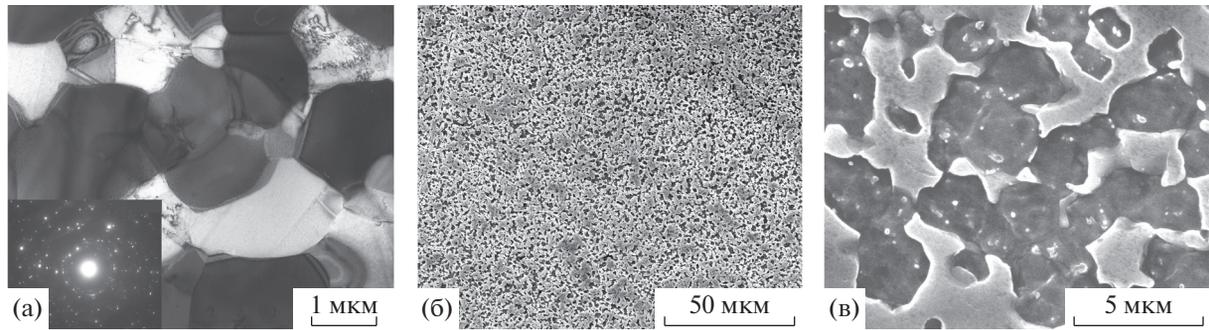


Рис. 6. ПЭМ (а – изображение УМЗ-структуры, на вставке – соответствующая картина микродифракции электронов) и РЭМ (б, в) – изображение УМЗ-структуры сплава после осадки при 600°C.

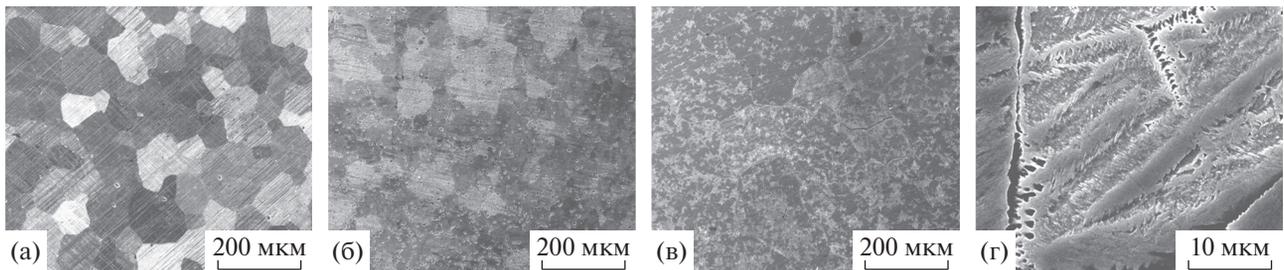


Рис. 7. РЭМ-изображения структуры сплава после горячей осадки при 700 (а), 800 (б) и 900°C (в, г).

Деформация с постоянной скоростью при более высоких температурах (700–800°C), во-первых, интенсифицировала процесс динамической рекристаллизации в сплаве. На РЭМ-изображениях видны в несколько раз более дисперсные, чем в исходном крупнозернистом сплаве, равноосные мелкие зерна (МЗ) в основном размером 80–120 мкм (рис. 7), возникшие, очевидно, в результате динамической рекристаллизации. Деформация при 900°C, несколько ускорив рост зерен, привела, в целом, к аналогичным изменениям зеренной структуры (рис. 7в). Вместе с тем наблюдались и дисперсные выделения γ'_2 -фазы и ликвационная дендритная субструктура (рис. 7г).

Таким образом, в результате изотермической осадки при температурах, изменяющихся в широком диапазоне, в сплаве Cu–14Al–4Ni была сформирована УМЗ или МЗ структура с преобладающими размерами зерен вначале в пределах порядка единиц, затем ста микрометров. Наличие подобных ультра- и мелкозернистых структур, как известно, может привести к наблюдаемому необычному сочетанию умеренных или даже низких по величине $\sigma_{0,2}$ и одновременно высоких σ_B и пластичности.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе были установлены основные закономерности структурно-фазовых превра-

щений и формирования механических свойств сплава Cu–13.95 мас. % Al–3.98 мас. % Ni при контролируемой изотермической осадке в испытательной машине в интервале температур от комнатной до 900°C. Обнаружено, что в сплаве после термомеханической обработки, включающей гомогенизацию, горячую ковку и закалку, при последующем изотермическом одноосном сжатии происходит формирование мелко- или ультрамелкозернистой структуры аустенита, сопровождаемое высокой способностью к пластической деформации в процессе осадки при 400–800°C.

Холодная изотермическая осадка, не изменяя размеры зерен, приводит к образованию мелкокристаллической структуры пакетного мартенсита. Это также обеспечивает повышенные значения прочностных и одновременно пластических свойств сплава за счет эффективного перераспределения и адаптации по объему сплава в условиях сжатия упругих объемных и сдвиговых напряжений, обусловленных термоупругими мартенситными превращениями.

Разрушение крупнозернистого сплава в мартенситном состоянии при одноосном растяжении в основном происходит по границам дисперсных пакетов по квазихрупкому механизму. При сжатии, напротив, реализуется мелкоячеистый вязкий внутризеренный механизм разрушения, что свидетельствует о повышенной пластичности сплава как в аустенитном, так и в мартенситном состояниях.

Работа выполнена по тематике госзадания № АААА-А18-118020190116-6 (“Структура”) и при поддержке проекта УрО РАН № 18-10-2-39.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ооцука К., Симидзу К., Судзуки Ю., Сэкигути Ю., Тадаки Ц., Хомма Т., Миядзаки С.* Сплавы с эффектом памяти формы. М.: Металлургия, 1990. 224 с.
2. *Пушин В.Г., Кондратьев В.В., Хачин В.Н.* Предпереходные явления и мартенситные превращения. Екатеринбург: УрО РАН, 1998. 368 с.
3. *Otsuka K., Wayman C.M.* Shape memory materials. Cambridge University Press, 1998. 284 p.
4. Материалы с эффектами памяти формы / Под ред. Лихачева В.А. в 4-х томах. СПб: НИИХ СПбГУ, 1997–1998.
5. *Sedlak P., Seiner H., Landa M., Novák V., Šittner P., Manosa L.I.* Elastic Constants of bcc Austenite and 2H Orthorhombic Martensite in CuAlNi Shape Memory Alloy // *Acta Mater.* 2005. V. 53. P. 3643–3661.
6. *Хачин В.Н., Муслов С.А., Пушин В.Г., Чумляков Ю.И.* Аномалии упругих свойств монокристаллов TiNi–TiFe // *ДАН СССР.* 1987. Т. 295. № 3. С. 606–609.
7. *Лукьянов А.В., Пушин В.Г., Куранова Н.Н., Свирид А.Э., Уксусников А.Н., Устюгов Ю.М., Гундеров Д.В.* Влияние термомеханической обработки на структурно-фазовые превращения в сплаве Cu–14Al–3Ni с эффектом памяти формы, подвергнутом кручению под высоким давлением // *ФММ.* 2018. Т. 119. № 4. С. 393–401.
8. *Пушин В.Г., Лотков А.И., Колобов Ю.Р., Валиев Р.З., Дударев Е.Ф., Куранова Н.Н., Дюпин А.П., Гундеров Д.В., Бакач Г.П.* О природе аномально высокой пластичности высокопрочных сплавов никелида титана с эффектами памяти формы. Исходная структура и механические свойства // *ФММ.* 2008. Т. 106. № 5. С. 537–547.
9. *Дударев Е.Ф., Валиев Р.З., Колобов Ю.Р., Лотков А.И., Пушин В.Г., Бакач Г.П., Гундеров Д.В., Дюпин А.П., Куранова Н.Н.* О природе аномально высокой пластичности высокопрочных сплавов никелида титана с эффектами памяти формы. Особенности механизмов пластической деформации при изотермическом нагружении // *ФММ.* 2009. Т. 107. № 3. С. 316–330.
10. *Свирид А.Э., Куранова Н.Н., Лукьянов А.В., Макаров В.В., Николаева Н.В., Пушин В.Г., Уксусников А.Н.* Влияние термомеханической обработки на структурно-фазовые превращения и механические свойства сплавов Cu–Al–Ni с памятью формы // *Известия вузов. Физика.* 2018. Т. 61. № 9. С. 114–119.
11. *Matlakova L.A., Pereira E.C., Matlakov A.N., Monteiro S.N., Toledo R.* Mechanical behavior and fracture characterization of a monocrystalline Cu–Al–Ni subjected to thermal cycling treatments under load // *Mater. Characterization.* 2008. V. 59. P. 1630–1637.
12. *Wang Z., Liu X.F., Xie J.X.* Effect of solidification parameters on microstructure and mechanical properties of continuous columnar-grained Cu–Al–Ni alloy // *Mater. Sci. Eng.: A.* 2012. V. 532. P. 536–542.
13. *Saud S.N., Hamzah E., Abubakar T., Bakhsheshirad H.R.* Correlation of microstructural and corrosion characteristics of quaternary shape memory alloys Cu–Al–Ni–X (X = Mn or Ti) // *Trans. Nonferrous Met. Soc. China.* 2015. V. 25. P. 1158–1170.
14. *Pushin V.G., Stolyarov V.V., Valiev R.Z., Kourov N.I., Kuranova N.N., Prokofiev E.A., Yurchenko L.I.* Features of structure and phase transformations in shape memory TiNi-based alloys after severe plastic deformation // *Ann. Chim. Sci. Mat.* 2002. V. 27. № 3. P. 77–88.
15. *Pushin V.G., Stolyarov V.V., Valiev R.Z., Kourov N.I., Kuranova N.N., Prokofiev E.A., Yurchenko L.I.* Development of methods of severe plastic deformation for the production of high-strength alloys based on titanium nickelide with a shape memory effect // *Phys. Met. Metallography.* 2002. V. 94. Suppl 1. P. S54–S68.
16. *Pushin V.G., Stolyarov V.V., Valiev R.Z., Lowe T.C., Zhu Y.T.* Nanostructured TiNi-based shape memory alloys processed by severe plastic deformation // *Materials Science and Engineering: A.* 2005. V. 410. P. 386–389.
17. *Valiev R., Gunderov D., Prokofiev E., Pushin V., Zhu Yu.* Nanostructuring of TiNi alloy by SPD processing for advanced properties // *Materials Transaction.* 2008. V. 49. № 1. P. 97–101.
18. *Гундеров Д.В., Куранова Н.Н., Лукьянов А.В., Уксусников А.Н., Прокофьев Е.А., Юрченко Л.И., Валиев Р.З., Пушин В.Г.* Применение интенсивной пластической деформации кручением для формирования аморфного и нанокристаллического состояния в большеразмерных образцах сплава TiNi // *ФММ.* 2009. Т. 108. № 2. С. 139–146.
19. *Куранова Н.Н., Гундеров Д.В., Уксусников А.Н., Лукьянов А.В., Юрченко Л.И., Прокофьев Е.А., Пушин В.Г., Валиев Р.З.* Влияние термообработки на структурные и фазовые превращения и механические свойства сплава TiNi, подвергнутого интенсивной пластической деформации кручением // *ФММ.* 2009. Т. 108. № 6. С. 589–601.
20. *Пушин В.Г., Валиев Р.З., Валиев Э.З., Коуров Н.И., Куранова Н.Н., Макаров В.В., Пушин А.В., Уксусников А.Н.* Фазовые и структурные превращения в сплаве с эффектом памяти формы Ti_{49.5}Ni_{50.5}, подвергнутом кручению под высоким давлением // *ФММ.* 2012. Т. 113. № 3. С. 271–285.
21. *Valiev R.Z., Gunderov D.V., Lukyanov A.V., Pushin V.G.* Mechanical behavior of nanocrystalline TiNi alloy produced by SPD // *J. Mater. Sci.* 2012. V. 47. № 22. P. 7848–7853.