05

Применение изотермической осадки для мегапластической деформации β-сплавов Cu–Al–Ni

© А.Э. Свирид,¹ А.В. Лукьянов,² В.Г. Пушин,^{1,3,¶} Н.Н. Куранова,^{1,3} В.В. Макаров,¹ А.В. Пушин,^{1,3} А.Н. Уксусников¹

¹Институт физики металлов им. М.Н. Михеева УрО РАН, 620108 Екатеринбург, Россия ²Уфимский государственный авиационный технический университет, 450000 Уфа, Россия ³Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина, 620002 Екатеринбург, Россия ¶ e-mail: pushin@imp.uran.ru, svirid2491@rambler.ru

Поступило в редакцию 1 мая 2019 г. В окончательной редакции 20 января 2020 г. Принято к публикации 21 января 2020 г.

Пластическая деформация сплава Cu–14 mass.%Al–4 mass.%Ni с эффектом памяти формы выполнена с использованием одноосного сжатия (осадки), контролируемого измерениями скорости деформации, прикладываемого напряжения и степени сжатия стандартных образцов при изотермических условиях в интервале температур 400–600°С. Изменения структуры сплава, подвергнутого механическим испытаниям, изучены методами оптической, растровой и просвечивающей электронной микроскопии и рентгенофазового анализа. Обнаружены эффекты значительного измельчения зеренной структуры (от 1 mm до 100 μ m) и одновременного повышения прочности и пластичности, обусловленные процессом динамической рекристаллизации.

Ключевые слова: сплав Cu-Ni-Al, изотермическая осадка, механические свойства, фазовый анализ, микроструктура, мартенсит.

DOI: 10.21883/JTF.2020.07.49441.183-19

Введение

Сплавы на основе систем Ti-Ni, Cu-Al и ряда других относятся к особому классу интеллектуальных материалов с термоупругими мартенситными превращениями (ТМП), эффектами памяти формы (ЭПФ) и сверхупругости [1,2]. Их практическое использование особенно важно в медицине, авиации, космической технике, на транспорте и в строительстве, где необходима длительная высокая надежность изделий при эксплуатации в достаточно широком интервале температур подчас при их минимальных или, напротив, больших размерах и сечениях [1-3]. Последние годы также обращается внимание на возможность применения данных сплавов с эласто- и магнитокалорическими эффектами для твердотельных холодильников [4,5]. Вместе с тем даже среди сплавов никелида титана с рекордным комплексом физико-механических свойств детально исследованы и находят применение только их бинарные композиции в узком диапазоне легирования никелем (от 49.5 до 50.5 at.%) [1–3].

Для медных сплавов систем Cu–Al, Cu–Al–Ni, Cu–Zn–Al характерны лучшие тепло- и электропроводность, технологичность при изготовлении, гораздо меньшая стоимость по сравнению с никелидом титана. Более того, их в монокристаллическом состоянии отличают превосходные характеристики ЭПФ [3,6]. Но очевидно, что для широкого применения необходимы объемные материалы с ЭПФ в обычном поликристаллическом состоянии. Однако в данных сплавах традиционные термические или термомеханические обработки не могут обеспечить требуемые физико-механические и эксплуатационные параметры [1,5–13]. Низкая пластичность в поликристаллическом [1–3] и даже в монокристаллическом [3,14] состоянии не позволяют практически реализовать ЭПФ, присущие монокристаллам большинства цветных сплавов, включая и β -сплавы на основе меди [2].

Основной физической причиной хрупкости метастабильных по отношению к ТМП медных сплавов является высокая анизотропия их упругих модулей $A = C_{44}/C'$, близкая к 12–13 [13,15,16], тогда как для упругоизотропных и пластичных сплавов никелида титана Aсоставляет 1–2 [13,17]. Концентрация реализуемых при ТМП высокоанизотропных упругих объемных и сдвиговых напряжений происходит, прежде всего, на границах зерен. Крупно- и разнозернистость легированных медных сплавов, в том числе и с ТМП, а также высокая локализация на границах зерен примесей и выделений избыточных фаз усиливают их охрупчивание [1,9,18,19].

Эффективное использование измельчения зеренной структуры (и соответственно увеличения протяженности границ зерен) позволило существенно повысить прочностные и пластические свойства сплавов никелида титана [20,21]. Известно, что в медных сплавах некоторое уменьшение размера зерен возможно обеспечить различными способами: термической обработкой и ковкой [22,23], термоциклированием под нагрузкой [14], непрерывной быстрой разливкой расплава [24]. Позволяет несколько измельчить зеренную структуру и легирование сплавов Cu–Al–Ni, например, Ti, Mn, Co, Ni и др. в оптимальных количествах [25,26]. Мощными методами получения мелко- и ультрамелкозернистых сплавов с ЭПФ на основе никелида титана являются быстрая закалка расплава и интенсивная мегапластическая деформация кручением под высоким давлением или равноканальным угловым прессованием [27,28].

Представляет интерес использование для формирования мелкозернистой структуры более технологичной и контролируемой теплой деформации на большие степени. При этом важной научно-прикладной физической задачей, особенно для медных сплавов, становится поиск, разработка и исследование принципов и методов деформирования, обеспечивающих способность объемного материала к пластическому течению при одновременном существенном уменьшении размера зерна и без охрупчивания. В результате могут быть установлены оптимальные способы получения предназначенных для практического применения объемных медных сплавов с ЭПФ и повышенными механическими свойствами. В настоящей работе с данной целью впервые был применен метод теплой контролируемой осадки для сплава Cu-Al-Ni с ТМП и ЭПФ.

Материал и методики экспериментов

Слиток трехкомпонентного сплава Cu-14 mass.% Al-4 mass.% Ni (Cu-14Al-4Ni), полученный электродуговой плавкой из высокочистых Cu, Al, Ni (99.99%) в атмосфере очищенного гелия, гомогенизировали при $(900 \pm 25)^{\circ}$ С, затем после нагрева до 950° С проковали в прутки сечением 20 × 20 mm. После повторного нагрева при 950°С, 10 min сплав закалили в воде при комнатной температуре. Средний размер зерна в крупнозернистом сплаве был близок к 1 mm при большой разнозернистости. Осадку сплава при различных температурах и скоростях деформации провели в электромеханической измерительной системе Instron 8862, оснащенной электропечью для одноосного сжатия в изотермических условиях при температурах вплоть до 1000°С на стандартных цилиндрических заготовках диаметром (d_0) 7.5 mm и высотой (h_0) 9.2 mm (согласно ГОСТ 25.503-80). Для предотвращения распада образцы после осадки закалили в воде при комнатной температуре. Структурно-фазовые исследования выполняли методами оптической микроскопии, растровой электронной микроскопии (РЭМ) на микроскопе Quanta-200 Pegasus и просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) на микроскопе Tecnai G^2 30, а также рентгенодифрактометрии в монохроматизированном излучении $\operatorname{Cu} K_{\alpha}$. Использовали микроскопы ЦКП "Испытательный центр нанотехнологий и перспективных материалов" ИФМ УрО РАН (г. Екатеринбург) и испытательную машину Instron 8862 ЦКП "Наноструктурные материалы и высокие технологии" УГАТУ (г. Уфа).

Результаты и их обсуждение

Измерения механических свойств в процессе осадки при 400, 500 и 600°С показали, что сплав Cu-14Al-4Ni способен испытывать большую пластическую деформацию при одноосном сжатии без разрушения вплоть до высоких значений сопротивления σ_u , которые достигали 1600 MPa (рис. 1). На регистрируемых кривых "напряжение σ -деформация ε'' можно выделить 4 четкие стадии деформации, различающиеся механиз-



Рис. 1. Кривые "напряжение σ -деформация ε " сплава Cu-14Al-4Ni после осадки: a - v = 0.5 mm/min (штриховая линия) и 1 mm/min (сплошная линия), b - v = 5 mm/min (при температурах 1, $1' - 400, 2 - 500, 3 - 600^{\circ}$ C).

Механические свойства сплава Cu-14Al-4Ni после испытаний на одноосное изотермическое сжатие при различных температурах, скоростях и времени осадки

Осадка	σ_y , MPa	σ_u , MPa	ε, %	θ_1, GPa	θ_2, GPa	au, min
$400^{\circ}{ m C}v=0.5,{ m mm/min}$	360	1550	82	0.80	5.3	14
400° C $v = 1$, mm/min	380	1550	84	0.64	5.7	9
400° C $v = 5$, mm/min	530	1580	76	0.13	4.6	2
500° C $v = 1$, mm/min	250	1550	84	0.32	6.3	8
500° C $v = 5$, mm/min	310	1620	83	0.34	5.9	2
600° C $v = 1$, mm/min	70	1550	95	0.20	8.0	10
600° C $v = 5$, mm/min	120	1550	92	0.11	8.1	2



Рис. 2. Зависимость изменения величины предела текучести σ_y от температуры деформации *T* при разной скорости осадки сплава Cu-14Al-4Ni: I - 1, 2 - 5 mm/min.

мами и коэффициентами деформационного упрочнения. Можно выделить стадию упругой деформации; стадию легкой установившейся равномерной деформации, отличающуюся в зависимости от температуры и скорости величиной предела текучести σ_y и коэффициентами упрочнения ($\theta_1 = d\sigma_1/d\varepsilon$); переходную стадию нарастающего деформационного упрочнения и, наконец, стадию сильного упрочнения ($\theta_2 = d\sigma_2/d\varepsilon$) при завершающей деформации.

Из сравнения приведенных на рис. 1 данных, полученных при разных скоростях v (0.5, 1, 5 mm/min), следует, что при достаточно близких величинах коэффициента деформационного упрочнения θ_2 и накопленного относительного сжатия є (в пределах 75–95%) осадка сплава с большей скоростью практически не приводит к более высоким прочностным характеристикам σ_u (в пределах 1550-1620 МРа, см. таблицу). При этом было обнаружено сильное влияние скорости и температуры деформации на напряжение начала пластического течения σ_v (рис. 2). Так, повышение v от 1 до 5 mm/min привело к росту величины σ_v от 380 до 530 MPa при температуре деформации 400°С, от 250 до 310 МРа при 500°С и от 70 до 120 MPa при 600°С. Это свидетельствует о преобладании структурно-деформационных процессов упрочнения при увеличении скорости и снижении температуры деформации по сравнению с компенсирующими процессами разупрочнения, напротив, прогрессирующими при осадке с увеличением температуры, снижением скорости деформации и соответственно ростом времени выдержки τ . Вместе с повышением величины σ_y несколько снижалась пластичность сплава ε при увеличении скорости и уменьшении температуры деформации (см. таблицу).



Рис. 3. Рентгеновские дифрактограммы сплава Cu-14Al-4Ni после осадки со скоростью v = 1 mm/min при 400 (*a*) и 600°C (*b*).

Журнал технической физики, 2020, том 90, вып. 7



Рис. 4. РЭМ-изображения микроструктуры сплава после осадки при 400° С (a - v = 0.5 mm/min, b - v = 1 mm/min), 500° С (c - v = 5 mm/min) и при 600° С (d - v = 5 mm/min).



Рис. 5. РЭМ-изображения пакетной микроструктуры мартенсита сплава после осадки при 500°С (a - v = 5 mm/min, b - v = 1 mm/min).



Рис. 6. Светло- (a-c) и темнопольное (d) ПЭМ-изображения микроструктуры α - (a, b), γ_2 - и B2'- (c, d) фаз в сплаве после осадки при 500°С. Стрелками отмечены изображения частиц B2'-фазы Ni–Al–Cu. На вставках приведены микроэлектронограммы двойниковых α -фазы (b,ось зоны отражающих плоскостей [110]) и γ_2 -фазы (d,ось зоны [112]).

Важно отметить, что исследуемые сплавы ниже 565°С, согласно диаграмме фазовых равновесий, испытывают эвтектоидный распад атомно-упорядоченного $\beta(D0_3)$ — твердого раствора [29]. При этом образуются кубические интерметаллидные фазы B2' на основе Ni–Al–Cu (параметр решетки *a* близок 0.289 nm), γ_2 – $D8_3$ типа Cu₉Al₄ (а близок 0.870 nm), а также обедненная алюминием α –A1 (ГЦК, *a* близок 0.361 nm). Можно было полагать, что в сплаве Cu–14Al–4Ni происходила деформационно-индуцированная интенсификация распада в процессе механической осадки с меньшей скоростью при повышенных температурах (400–600)°С.

Для выяснения реальных изменений микроструктуры и фазового состава были проведены рентгенофазовые, РЭМ- и ПЭМ-исследования образцов, подвергнутых осадке. По данным рентгеновской дифрактометрии в сплаве действительно присутствовали две мартенситные фазы (в основном β' -типа 18R, но не исключается и наличие γ' -типа 2H), выделения γ 2-фазы после осадки при 600°C, а также и α -фазы после осадки при 400 и 500°C (рис. 3). Отчетливо проявилась осевая коаксиальная деформационно-рекристаллизационная текстура

аустенита типа $\langle 110 \rangle_{D03}$, наследуемая при охлаждении до комнатной температуры мартенситными фазами, что привело к существенному увеличению интенсивности их двух близко расположенных дифракционных пиков в интервале углов 2θ 42–45°.

По данным электронной микроскопии при осадке исходный крупнозернистый сплав испытывает динамическую рекристаллизацию. Об этом свидетельствуют приведенные на рис. 4, 5 РЭМ-изображения мелкозернистой структуры сплава в мартенситном состоянии, наследуемой от исходного D03-аустенита после ТМП, с зернами размером порядка $100-200 \,\mu m$ (рис. 4, b, d). При этом зерна содержат гораздо более мелкие кристаллиты размерами $1-2\,\mu m$, идентифицируемые по расшифровке микроэлектронограмм, как α- и γ2-фазы (рис. 6). Размеры зерен и обнаруживаемых выделений возрастали при увеличении температуры и времени осадки. Обращает на себя внимание, что при осадке по границам аустенитных D0₃-зерен имел место преимущественный гетерогенный распад у2-фазы, а уже затем происходило гомогенное внутризеренное выделение γ_2 - и α -фаз (рис. 4, *a*).



Рис. 7. Светлопольное (*a*) ПЭМ-изображение микроструктуры β' -мартенсита и его прямое разрешение (*b*) в сплаве после осадки при 600°С, соответствующая микроэлектронограмма на вставке и изображение двух частиц *B2'*-фазы Ni–Al–Cu (*c*).

Рис. 6 и 7 демонстрируют ПЭМ-изображения особенностей тонкой структуры сплава после осадки. Как следует из их анализа, зерна-кристаллиты α-фазы в процессе осадки испытывали заметную пластическую деформацию с образованием сетчато-ячеистой дислокационной и двойниковой субструктур (рис. 6, a, b), в отличие от более хрупкой, твердой и часто двойникованной у2-фазы (рис. 6, *c*, *d*). Кроме того, наблюдались выделения B2'-фазы на основе системы Ni-Al, которые имели гораздо меньшие размеры, не превышающие 100 nm, округлую форму и образовались в исходной аустенитной матрице на границах и внутри α- и γ2кристаллитов (рис. 6, 7, с). По данным рентгеновского энергодисперсионного элементного микроанализа, в согласии с данными работы [29], а-кристаллы были несколько обеднены по алюминию (после осадки при 400 и 500°C до 10 mass.%), а γ_2 -выделения наряду с медью содержали до 5 at.% Ni, тогда как B2'-выделения наряду с никелем и алюминием — до 5 at.% Си.

Таким образом, во-первых, было обнаружено, что при осадке в сплаве имеет место процесс динамической рекристаллизации, аналогичный первичной статической рекристаллизации, в результате которого сформировалась однородная по размерам зерен мелкозернистая структура D0₃-аустенита, существенно (на порядок) более дисперсная, чем в исходном сплаве. Во-вторых, в процессе осадки при 600°С в D03-аустените в соответствии с диаграммой фазовых равновесий индуцировался частичный (проэвтектоидный) распад с гетерогенным и гомогенным выделением у2-фаз, размер которых возрастал по мере увеличения длительности осадки, тогда как при 400 и 500°C (т.е. ниже температуры эвтектоидного распада) наряду с γ2-фазой выделяются α- и В2'-частицы фаз. Наличие выделений данных фаз после осадки при 400 и 500°С было зафиксировано в сплаве после всех использованных обработок (рис. 4-7).

Также очевидно, что измельчение зерен происходило в результате динамической рекристаллизации, которая вначале предшествовала распаду [29]. Поэтому их границы, как места преимущественного гетерогенного зарождения, впоследствии оказались декорированными выделяющимися фазами, барьерное действие которых, как известно, может сдерживать последующий рост зерен при продолжающейся осадке.

При охлаждении до комнатной температуры после осадки $D0_3$ -аустенит сплава испытал ТМП с образованием мартенситных фаз β' и γ' в основном однопакетной морфологии в пределах исходных аустенитных зерен. Мартенсит пакетной морфологии лучше визуализировался методом РЭМ после специального травления на выявление зеренной структуры (рис. 5). А изображения его тонкой структуры, полученные методами ПЭМ, представлены на рис. 7.

Заключение

Обнаружено значительное измельчение зеренной структуры исходно закаленного D03-аустенита при изотермической осадке, контролируемой измерениями скорости деформации, прикладываемого напряжения и степени одноосного сжатия. Формирование мелкозернистой структуры с размером зерен 100-200 µm было обеспечено динамической рекристаллизацией D03-аустенита при осадке в диапазоне температур (400-600)°С и скоростей (0.5-5 mm/min), и сопровождалось развитием осевой коаксиальной деформационнорекристаллизационной текстуры по (110) Д03. При этом одновременно при 600°С происходил частичный распад аустенитной матрицы с выделением одной у2-фазы. При 400 и 500°С (т.е. ниже температуры эвтектоидного распада) образовывались дисперсные γ2- и α-фазы и ультрадисперсные В2'-частицы. Последующее охлаждение до комнатной температуры приводит к термоупругому мартенситному превращению с образованием β' - и γ' -фаз в матрице метастабильного $D0_3$ - аустенита.

Процесс прогрессирующего образования мелкозернистой структуры в частично состаренном *D*0₃-аустените при реализации комплексной реакции динамической рекристаллизации и проэвтектоидного (выше 565°C) или эвтектоидного (ниже 565°C) распада определил необычное сочетание прочности и сверхпластичности деформируемого сплава.

Анализ кривых механических свойств при контролируемом одноосном сжатии показал одновременно высокие значения пластических ($\varepsilon = 75-95\%$) и прочностных (при напряжениях до разрушения σ_u , достигающих 1600 MPa) характеристик сплава в процессе осадки при 400, 500 и 600°C.

Финансирование работы

Работа выполнена по тематике госзадания № АААА-А18-118020190116-6 ("Структура") Института физики металлов им. М.Н. Михеева Уральского отделения Российской академии наук, совместной лаборатории Института физики металлов им. М.Н. Михеева Уральского отделения Российской академии наук и Уральского федерального университета имени первого Президента России Б.Н. Ельцина.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- 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] Otsuka K., Wayman C.M. Shape Memory Materials. Cambridge University Press, 1998. 284 p.
- [3] Материалы с эффектами памяти формы / Под ред. В.А. Лихачева в 4 томах. СПб: НИИХ СПбГУ, 1997, 1998.
- Manosa L., Jarque-Farnos S., Vives E., Planes A. // Appl. Phys. Lett. 2013. Vol. 103. P. 212904-1-211904-4.
- [5] Qian S., Geng Y., Wang Yi, Pillsbury T.E., Hada Y., Yamaguchi Y., Fujimoto K., Hwang Y., Radermacher R., Cui J., Yuki Y., Toytake K., Takeuchi I. // Phil. Trans. A. 2016. Vol. 374. P. 20150309 (11 p.).
- [6] Пульнев С.А., Николаев В.И., Малыгин Г.А., Кузьмин С.Л., Шпейзман В.В., Никаноров С.П. // ЖТФ. 2006. Т. 76. Вып. 8. С. 42–45.
- [7] Sobrero C.E., La Roca P., Roatta A., Bolmaro R.E., Malarria J. // Mat. Sci. Eng. A. 2012. Vol. 536. P. 207–215.
- [8] Lojen G., Gojic M., Anzel I. // J. Alloys Compd. 2013. Vol. 580. P. 497–505.
- [9] *Dasgupta R. // J.* Mater. Res. 2014. Vol. 29. N 16. P. 1681–1698.
- [10] Sari U., Kirindi T. // Mater. Charact. 2008. Vol. 59. P. 920–929.
- [11] Creuziger A., Crone W.C. // Mater. Sci. Eng. A. 2008.
 Vol. 498. P. 404-411.
- [12] Wang Z., Liu X.F., Xie J.X. // Progr. Natur. Sci.: Mater. Intern. 2011. Vol. 21. P. 368–374.
- [13] Pushin V.G., Kuranova N.N., Marchenkova E.B., Pushin A.V. // Materials. 2019. Vol. 12. P. 2616 (24 p.).
- Matlakova L.A., Pereira E.C., Matlakov A.N., Monteiro S.N., Toledo R. // Mater. Characterization. 2008. Vol. 59. P. 1630–1637.

- [15] Sedlak P., Seiner H., Landa M., Novák V., Šittner P., Manosa L.I. // Acta Mater. 2005. Vol. 53. P. 3643–3661.
- [16] Хачин В.Н., Муслов С.А., Пушин В.Г., Чумляков Ю.И. // ДАН СССР. 1987. Т. 295. № 3. С. 606–609.
- [17] Лободюк В.А., Коваль Ю.Н., Пушин В.Г. // ФММ. 2011. Т. 111. № 2. С. 169–194.
- [18] Rodriguez P., Guenin G. // Mater. Sci. Eng. A. 1990. Vol. 129. P. 273–277.
- [19] Fu H., Song S., Zhuo L., Zhang Z., Xie J. // Mater. Sci. Eng. A. 2016. Vol. 650. P. 218–224.
- [20] 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. // ФММ. 2008. Т. 106. № 5. С. 537–547.
- [21] 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. // ФММ. 2009. Т. 107. № 3. С. 316–330.
- [22] Свирид А.Э., Куранова Н.Н., Лукьянов А.В., Макаров В.В., Николаева Н.В., Пушин В.Г., Уксусников А.Н. // Известия вуз. Физика. 2018. Т. 61. № 9. С. 114–119.
- [23] Лукьянов А.В., Пушин В.Г., Куранова Н.Н., Свирид А.Э., Уксусников А.Н., Устюгов Ю.М., Гундеров Д.В. // ФММ. 2018. Т. 119. № 4. С. 393-401.
- [24] Wang Z., Liu X.F., Xie J.X. // Mater. Sci. Eng. A. 2012. Vol. 532. P. 536–542.
- [25] Saud S.N., Hamzah E., Abubakar T., Bakhsheshirad H.R. // Trans. Nonferrous Met. Soc. China. 2015. Vol. 25. P. 1158–1170.
- [26] Kosorukova T.A., Gerstein G., Odnosum V.V., Koval Yu.N., Maier H.J., Firstov G.S. // Materials. 2019. Vol. 12. P. 4227 (12 p.).
- [27] Pushin V.G., Stolyarov V.V., Valiev R.Z., Kourov N.I., Kuranova N.N., Prokofiev E.A., Yurchenko L.I. // Ann. Chim. Sci. Mat. 2002. Vol. 27. N 3. P. 77–88.
- [28] Pushin V.G., Stolyarov V.V., Valiev R.Z., Lowe T.C., Zhu Y.T. // Mater. Sci. Eng. A. 2005. Vol. 410. P. 386–389.
- [29] Sun Y.S., Lorimer G.W., Ridley N. // Met. Trans. A. 1990. Vol. 21A. P. 585–588.