12 февраля

Эффект пластификации сплава Cu-14AI-4Ni с эффектом памяти формы при высокотемпературной изотермической осадке

© А.Э. Свирид^{1,2}, В.Г. Пушин^{1,2,¶}, Н.Н. Куранова^{1,2}, Е.С. Белослудцева¹, А.В. Пушин^{1,2}, А.В. Лукьянов³

¹ Институт физики металлов им. М.Н. Михеева УрО РАН, Екатеринбург, Россия

² Уральский федеральный университет им. Б.Н. Ельцина, Екатеринбург, Россия

³ Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия

05.4

Поступило в Редакцию 2 апреля 2019 г. В окончательной редакции 31 октября 2019 г. Принято к публикации 31 октября 2019 г.

> Обнаружено, что деформация на большие степени по схеме одноосного сжатия (при одновременном измерении механических свойств в изотермических условиях) при 600-800°С приводит к значительному измельчению зеренной структуры, что обеспечивает повышение прочности и пластичности сплава Cu-13.95 mass% Al-3.98 mass% Ni, испытывающего термоупругое мартенситное превращение и связанные с ним эффекты памяти формы. Особенности структуры и фазового состава изучались с использованием методов растровой и просвечивающей электронной микроскопии и рентгенофазового анализа.

> Ключевые слова: сплав Cu-Al-Ni, изотермическая осадка, термоупругие мартенситные превращения, мелкозернистая структура, механические свойства.

DOI: 10.21883/PJTF.2020.03.48986.17820n

Сплавы на основе систем Ti-Ni, Cu-Al и ряд других составляют класс материалов с эффектами памяти формы (ЭПФ), которые обусловлены термоупругими мартенситными превращениями (ТМП) [1]. Как известно, к служебным характеристикам устройств, изготовленных из сплавов с ЭПФ, предъявляются особые требования высокой длительной надежности при эксплуатации в условиях циклических изменений в достаточно широком интервале температур [2]. Однако при всем разнообразии разработанных материалов с ЭПФ даже в случае сплавов Ti-Ni с рекордным комплексом физикомеханических свойств широко используются лишь их бинарные композиции в узком диапазоне легирования (от 49.5 до 50.5 at.% Ni) [2]. Медным сплавам систем Cu-Al, Cu-Al-Ni, Cu-Al-Zn присущи лучшие теплои электропроводность, технологичность при изготовлении, меньшая стоимость по сравнению с Ti-Ni, а в монокристаллическом состоянии — превосходные по величине ЭПФ [1-6]. В то же время подавляющее большинство цветных сплавов с ЭПФ, включая и β-сплавы на основе меди, в обычном поликристаллическом состоянии имеют в отличие от Ti-Ni [1,2,7] крайне низкие характеристики пластичности, циклической прочности и долговечности, что не позволяет реализовать присущие им ЭПФ [1,6,8-12].

Одной из основных специфических причин хрупкости метастабильных по отношению к ТМП медных β -ОЦК-сплавов является высокая анизотропия упругих модулей $A = C_{44}/C'$, близкая к 12–13 [13], в отличие от упругоизотропных и пластичных сплавов никелида титана, для которых A = 1-2 [14]. Когда в сплавах вследствие ТМП накапливаются высокоанизотропные упругие напряжения, они локализуются прежде всего на границах зерен, радикально ослабляя их, особенно в крупнозернистых (КЗ) сплавах [1,6]. Сопутствующими причинами сильного охрупчивания являются высокая локализация на границах зерен примесей и выделений избыточных фаз и, как правило, крупно- и разнозернистость медных сплавов [1,6,15,16].

За счет уменьшения размеров зерен, как известно, можно заметно повысить прочностные и пластические свойства сплавов Ті-Ni [7] и Сu-Al-Ni [6,9,11,16-18]. Для измельчения зеренной структуры в таких сплавах пытались использовать различные легирующие добавки, методы синтеза и обработки: термическую обработку и ковку [17,18], термоциклирование под нагрузкой [4], сверхбыструю разливку расплава [11,16]. Эффективным способом получения мелко- (M3) и ультрамелкозернистых сплавов оказались методы кручения под давлением и равноканального углового прессования [7,17-20]. В настоящей работе для сплава Cu-Al-Ni с ТМП и ЭПФ был использован новый метод теплой контролируемой осадки при температурах выше границы эвтектоидного распада, впервые изучены особенности формирования микроструктуры, механические свойства и механизмы разрушения сплава после различных внешних воздействий.

Для исследования был выбран один из наиболее изученных, в том числе в указанных выше работах [1–6,8–13,15–18], сплав Cu–13.95 mass% Al–3.98 mass% Ni (Cu–14Al–4Ni), полученный из Cu, Al, Ni чистотой 99.99%. Слиток подвергался гомогенизации при 900(± 25)°C, затем при 950°C был прокован в пруток сечением 20 × 20 mm. После повторного

[¶]E-mail: pushin@imp.uran.ru

Таблица 1. Механические свойства при испытаниях на одноосное сжатие при температурах 600, 700 и 800°C

<i>T</i> , °C	σ_u , MPa	σ_y , MPA	$\varepsilon_{st},\%$	$\varepsilon_f, \%$
600	1600	70	50	95
700	2000	50	20	70
800	2000	50	10	55

нагрева при 950°C (10 min) сплав закаливался в воде при комнатной температуре. Одноосное сжатие было проведено в электромеханической измерительной системе Instron 8862, оснащенной электропечью, в изотермических условиях при температурах 600-800°C на стандартных цилиндрических образцах сплава диаметром (d_0) 7.5 mm и высотой (h_0) 9.2 mm при скорости испытания 1 mm/min. На исходном литом КЗ-образце (с размерами зерен до 1 mm) и полученных в результате осадки МЗ-образцах были аттестованы спектральный химический состав и фазовый состав методом рентгенодифрактометрии. Микроструктурные исследования выполнялись методами растровой электронной микроскопии (РЭМ) и просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) на оборудовании ЦКП ИФМ УрО РАН после пробоподготовки образцов методами тонкой механической шлифовки, химического травления (для РЭМ) и окончательного электролитического утонения (для ПЭМ).

При испытаниях механических свойств в процессе изотермического сжатия в аустенитном состоянии при 600, 700 и 800°C были установлены высокие механические характеристики сплава (рис. 1, а, табл. 1). Начиная от низких напряжений предела текучести σ_v (менее 100 МРа) сплав испытывал равномерную деформацию ε_{st} (до 50% при 600°С), а затем на завершающей стадии пластической деформации вплоть до разрушения ε_f (до 95%) — сильное деформационное упрочнение при высоких значениях предела прочности σ_u . Обнаружено, что при сжатии имеют место специфические процессы непрерывной динамической рекристаллизации под действием нагрузки, которая была сначала минимальной на установившейся стадии равномерного пластического течения, а затем резко возрастала (до 2 GPa). Это в итоге привело к формированию в исходном КЗ-сплаве равноосной МЗ-структуры, средние размеры которой оказались по данным РЭМ на порядок меньшими и составили 300 и 100-120 µm после испытаний осадкой при температурах 600 и 700-800°С (рис. 2, a, b). При охлаждении до комнатной температуры в МЗ-сплаве происходило ТМП с появлением тонкопластинчатого мартенсита, как правило однопакетной микроморфологии в пределах зерен (рис. 2, b). Наличие попарно двойникованной структуры пакетного мартенсита следует из анализа данных ПЭМ (рис. 2, c).

Результаты последующих испытаний механических свойств в процессе растяжения сплава уже в мартен-

ситном состоянии приведены на рис. 1, *b*. Были измерены характеристики M3-сплава после осадки при 700 и 800°С, а также для сравнения K3-сплава в исходном состоянии после ковки при 950°С и закалки (табл. 2). Уникальной особенностью механического поведения M3-сплава при растяжении после осадки стало появление стадии мартенситной неупругой псевдотекучести, величина которой ε_m составила 2–3%, при низком напряжении старта переориентации двойниковой мартенситной структуры ($\sigma_m < 100$ MPa). При дальнейшем увеличении нагрузки деформация осуществлялась в условиях сильного упрочнения, завершающегося разрушением образцов при высоких значениях σ_u после значительной для данных сплавов пластической деформации ($\delta_f = 14-16\%$) (кривые 2 и 3 на рис. 1, *b*). Кривая *I* на



Рис. 1. Кривые напряжение—деформация сплава Cu—14Al—4Ni, полученные при механических испытаниях на сжатие при 600 (1), 700 (2), 800°C (3) (a) и при последующем растяжении при температурах 20 (1), 700 (2) и 800°C (3) после осадки (b).



Рис. 2. РЭМ-изображения (*a*, *b*) и ПЭМ-изображение (*c*) микроструктуры сплава после горячей осадки при 600 (*a*) и 700°С (*b*, *c*).

Таблица 2. Механические свойства при испытаниях на растяжение сплава при комнатной температуре

Обработка	σ_u , MPa	σ_m , MPa	δ_f , %	$\varepsilon_m, \%$
Закалка от 950°С	500	300	6	-32
Осадка при 700°С	1600	80	14	
Осадка при 800°С	1100	80	16	

Рис. 3. Типичное РЭМ-изображение поверхности вязкохрупкого разрушения после механических испытаний на растяжение сплава, подвергнутого осадке при температуре 700°С.

рис. 1, *b* иллюстрирует, напротив, низкие прочностные и пластические свойства исходного КЗ- сплава.

Типичная фрактографическая картина изломов после испытаний сплава на растяжение представлена на рис. 3. Несмотря на достаточно большую пластическую деформацию и равномерное относительное удлинение (14-16%), по виду поверхностей изломов можно заключить, что разрушение происходило одновременно по вязкому и квазихрупкому механизмам. На поверхности изломов разрывных образцов после осадки были видны чашечко- и гребнеобразные зоны вязкого разрушения и гладкие сколы и трещины, возможные как по границам зерен, так и по границам дисперсных пакетов мартенсита (рис. 3). Но в данном случае линейные размеры плоских элементов поверхностей изломов были более чем на порядок меньше размеров зерен, из чего следует, что квазихрупкое разрушение происходило прежде всего по границам раздела дисперсных пакетов мартенсита.

Таким образом, в работе при одноосном сжатии в испытательной машине в интервале температур 600-800°C обнаружен эффект пластификации сплава Cu-13.95 mass% Al-3.98 mass% Ni в результате его динамической рекристаллизации в МЗ-структуру аустенита, способную к развитой пластической деформации. Последующее охлаждение до комнатной температуры, не изменяя МЗ-структуры, привело к появлению мартенсита однопакетной морфологии с однородным распределением по объему сплава дисперсных попарно двойникованных мартенситных кристаллов, что обеспечило благоприятную аккомодацию упругих объемных и сдвиговых напряжений, обусловленных ТМП. Как следствие, разрушение M3-сплава при одноосном растяжении происходило после значительного упрочнения и пластической деформации по вязкому мелкоямочному и вязкохрупкому (по границам дисперсных пакетов) внутризеренным механизмам разрушения, что определяло его повышенную пластичность и вязкость в мартенситном состоянии.

Финансирование работы

Работа выполнена по тематике госзадания № АААА-А18-118020190116-6 ("Структура") ИФМ УрО РАН, совместной лаборатории ИФМ УрО РАН и УрФУ.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

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] Материалы с эффектами памяти формы / Под ред. В.А. Лихачева: в 4 т. СПб.: НИИХ СПбГУ, 1997–1998.
- [3] Пульнев С.А., Николаев В.И., Малыгин Г.А., Кузьмин С.Л., Шпейзман В.В., Никаноров С.П. // ЖТФ. 2006. Т. 46. В. 8. С. 42–45.
- Matlakhova L.A., Pereira E.C., Matlakhov A.N., Monteiro S.N., Toledo R. // Mater Charact. 2008. V. 59. P. 1630–1637.
- [5] Николаев В.И., Якушев П.Н., Малыгин Г.А., Аверкин А.И., Чикиряка А.В., Пульнев С.А. // Письма в ЖТФ. 2014. Т. 40. В. 3. С. 57–63.
- [6] Dasgupta R. // J. Mater. Res. 2014. V. 29. P. 1681–1698.
- [7] 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.
- [8] Sari U., Kirindi T. // Mater. Charact. 2008. V. 59. P. 920–929.
- [9] Creuziger A., Crone W.C. // Mater. Sci. Eng. A. 2008. V. 498.
 P. 404–411.
- [10] Wang Z., Liu X.F., Xie J.X. // Prog. Natur. Sci.: Mater. Int. 2011. V. 21. P. 368–374.
- [11] Wang Z., Liu X.F., Xie J.X. // Mater. Sci. Eng. A. 2012. V. 532.
 P. 536–542.
- [12] Lojen G., Cojic M., Anzel I. // J. Alloy Compd. 2013. V. 580. P. 497–505.
- [13] Sedlak P., Seiner H., Landa M., Novák V., Šittner P., Manosa L.I. // Acta Mater. 2005. V. 53. P. 3643–3661.
- [14] Хачин В.Н., Муслов С.А., Пушин В.Г., Чумляков Ю.И. // ДАН СССР. 1987. Т. 295. № 3. С. 606–609.
- [15] Rodriguez P, Guenin G. // Mater. Sci. Eng. A. 1990. V. 129.
 P. 273–277.
- [16] Fu H., Song S., Zhuo L., Zhang Z., Xie J. // Mater. Sci. Eng. A. 2016. V. 650. P. 218–224.
- [17] 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.
- [18] Свирид А.Э., Куранова Н.Н., Лукьянов А.В., Макаров В.В., Николаева Н.В., Пушин В.Г., Уксусников А.Н. // Изв. вузов. Физика. 2018. Т. 61. № 9. С. 114–119.
- [19] Pushin V.G., Stolyarov V.V., Valiev R.Z., Kourov N.I., Kuranova N.N., Prokofiev E.A., Yurchenko L.I. // Ann. Chim. Sci. Mater. 2002. V. 27. P. 77–88.
- [20] Pushin V.G., Stolyarov V.V., Valiev R.Z., Lowe T.C., Zhu Y.T. // Mater. Sci. Eng. A. 2005. V. 410. P. 386–389.