

Глава 23. ВЛИЯНИЕ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ТЕРМОМЕХАНИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ И ИНТЕНСИВНОЙ ПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ КРУЧЕНИЕМ НА СТРУКТУРНО-ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ И СВОЙСТВА СПЛАВОВ Cu-Al-Ni С ЭФФЕКТОМ ПАМЯТИ ФОРМЫ

Лукьянов А.В., Свирид А.Э., Уксусников А.Н.

Институт физики металлов имени М.Н. Михеева Уральского отделения Российской академии наук, г. Екатеринбург, Россия, E-mail: alexlukjanov@yandex.ru

Введение

Одним из практически важных научных событий XX-го века явилось открытие советскими учеными Г.В. Курдюмовым и Л.Г. Хандросом в сплавах Cu-Al-Ni высокообратимых термоупругих мартенситных превращений (ТМП), позднее связанных с обусловленными ими эффектами памяти формы (ЭПФ, однократным и термоциклически обратимым, псевдоупругостью и рядом других) [1-9]. Но при всем разнообразии созданных к настоящему времени металлических материалов с ЭПФ даже среди сплавов никелида титана с наилучшим комплексом физико-механических характеристик наиболее подробно изучены лишь их бинарные композиции [3-9]. Но и их использование в обычном поликристаллическом состоянии или после термических и термомеханических обработок далеко не всегда обеспечивает требуемые практикой физико-механические параметры. Большинство же цветных сплавов с ЭПФ, включая β -сплавы на основе меди, обладают пониженной пластичностью и хрупкостью, а также низкой циклической прочностью и долговечностью в поликристаллическом состоянии [3-6].

Вместе с тем, медные сплавы, такие как Cu-Al-Ni, Cu-Zn-Al, Cu-Zn-Sn, отличаясь гораздо меньшей стоимостью, лучшей тепло- и электропроводностью и технологичностью при обработке, демонстрируют превосходные характеристики ЭПФ в монокристаллическом состоянии [5].

Однако, как уже отмечалось, данные сплавы в обычном поликристаллическом грубозернистом состоянии имеют чрезвычайно низкие пластичность, вязкость и усталостную прочность, что даже не позволяет реализовать присущие им ЭПФ.

Можно полагать, что одной из причин хрупкости является высокая анизотропия упругих модулей метастабильных по отношению к ТМП медных сплавов $A=C_{44}/C' \sim 12-13$ [7, 10], тогда как для упругоизотропных сплавов никелида титана $A \sim 1-2$ [6-9]. К другим очевидным причинам охрупчивания сплавов относятся высокая локализация на границах зерен примесей и выделений избыточных фаз, как правило, крупнозернистых сплавов на основе меди, в том числе и с ТМП [1]. Наконец в сплавах в таких состояниях после ТМП упругие напряжения, с ним связанные, также локализуются прежде всего на стыках зерен.

Ранее было показано, что в медных сплавах за счет измельчения зерна (и, соответственно, увеличения протяженности границ зерен) можно существенно повысить их прочностные и пластические свойства [1]. Для этого могут быть использованы различные способы легирования, термические и термомеханические методы синтеза, включая термоциклирование [13], магнетронное распыление на подложке [14], высокотемпературную деформацию [15], непрерывную разливку расплава [16, 17].

Известно также, что к весьма эффективным способам измельчения структуры до мелко- и ультрамелкозернистых субмикро – и нанокристаллических состояний относятся методы интенсивных пластических деформаций (ИПД) [18]. Наиболее широко используются два метода ИПД: равноканальное угловое прессование и деформация кручением под большим квазигидростатическим давлением (КВД).

Можно полагать что проблема по улучшению конструкционных, механических, а следовательно, и функциональных характеристик в сплавах системы Cu-Al-Ni может потребовать комплексного подхода. Задача может быть решена, используя прецизионное легирование сплавов и физико-механические воздействия, например, за счет высокотемпературной термомеханической обработки устраняющей ликвацию, с

одной стороны, а с другой стороны, посредством формирования субмикроструктурных и ультрамелкозернистых состояний в сплавах Cu-Al-Ni методами интенсивных пластических деформаций [11-18].

В настоящей работе используются оба подхода для получения оптимальных соотношений характеристик прочности и пластичности, удовлетворяющих различным требованиям к материалу на разных стадиях их применения.

Материалы и методы исследования

В данной работе были комплексно исследованы тройные сплавы системы Cu-Al-3Ni с прецизионно изменяемым химическим составом в пределах от 9 до 14 вес.%Al (соответственно, меди от 88 до 83 вес.%). Сплавы были получены электродуговой плавкой из высокочистых Cu, Al и Ni (99,99%) в атмосфере очищенного гелия.

Номинальный состав изученных сплавов Cu-Al-Ni варьировался в пределах от 9,2 до 14,0 вес.%Al при неизменной концентрации 3 вес.%Ni. Тройная диаграмма состояния выбранного вертикального разреза системы Cu-Al-Ni достаточно хорошо исследована и построена в [5, 10].

Выбранные сплавы, предварительно подвергнутые горячей ковке при 900-1000°C в прутки сечением 20x20 мм, затем нагретые в течение 30 мин при той же температуре, были закалены в воде. Деформации кручением под высоким квазигидростатическим давлением (КВД) $P = 6$ ГПа на 10 оборотов при комнатной температуре на плоских бойках диаметром 10 мм были подвергнуты образцы сплава Cu-14Al-3Ni. В результате были получены цельные образцы диаметром 10 мм и толщиной 0,2 мм.

Контроль образцов на наличие микротрещин осуществляли методом оптической микроскопии. Образцы шлифовали на суспензии SiC споследующем химическим травлением в растворе, содержащем 1 г. FeCl₃ и 20 мл. HCl в 100 мл. воды.

Структуру и мартенситные превращения изучали также с помощью методов рентгеновского структурно-фазового анализа, оптической металлографии и электронной микроскопии, трансмиссионной и сканирующей. Тонкие фольги для просвечивающей электронной микроскопии были подготовлены из дисков диаметром 3 мм механическим утонением до толщины 150 мкм, а затем с использованием двусторонней струйной электрополировки на установке Struers «TenuPol-5» в 30 % растворе азотной кислоты при напряжении от 8 В. Средние размеры структурных элементов, а также долю фаз оценивали по 200 измерениям.

Структурные исследования выполняли на оборудовании ЦКП ИФМ РАН: методами растровой электронной микроскопии на микроскопе Quanta-200 при 30 кВ и просвечивающей электронной микроскопии на микроскопе PhilipsCM30 при ускоряющем напряжении 200 кВ в. Тонкие фольги для просвечивающей электронной микроскопии были изготовлены из дисков \varnothing мм с использованием двусторонней струйной электрополировки на установке Struers «TenuPol-5» в 30% растворе азотной кислоты при напряжении от 8 В. РСФА проводили на аппарате ДРОН-3М, используя медное излучение, монохроматизированное графитовым монокристаллом. Были также выполнены механические испытания на растяжение при комнатной температуре.

Экспериментальные результаты и их обсуждение

В исходном литом состоянии сплавы, испытываемые при охлаждении эвтектоидные фазовые превращения [5, 10], имели фазовый состав $\alpha + \beta_2 + \gamma_2$, где α - ГЦК(A1) твердый раствор, обогащенный медью (период решетки a_α близок 0,361 нм), β_2 - ОЦК(B2) на основе Ni-Al (период решетки a_{B2} близок 0,289 нм), γ_2 - твердый раствор на основе интерметаллида кубического типа Cu₉Al₄(D8₃) с широкой областью гомогенности, легированный также никелем (период решетки a_{γ_2} близок 0,870 нм).

По данным оптической и сканирующей электронной микроскопии горячекованных закаленных сплавов видно, что в сплавах присутствуют области отличные по контрасту (рис.1). Результаты химического микроанализа сплавов (табл.1) показали, что

различные по контрасту области отличались по элементному составу: матрица сплавов имела повышенное содержание Cu, в то время как области, выделенные по контрасту (более темные на изображениях оптической микроскопии и светлые на изображениях сканирующей электронной микроскопии) были обогащены Al и Ni (рис.1, а, б).

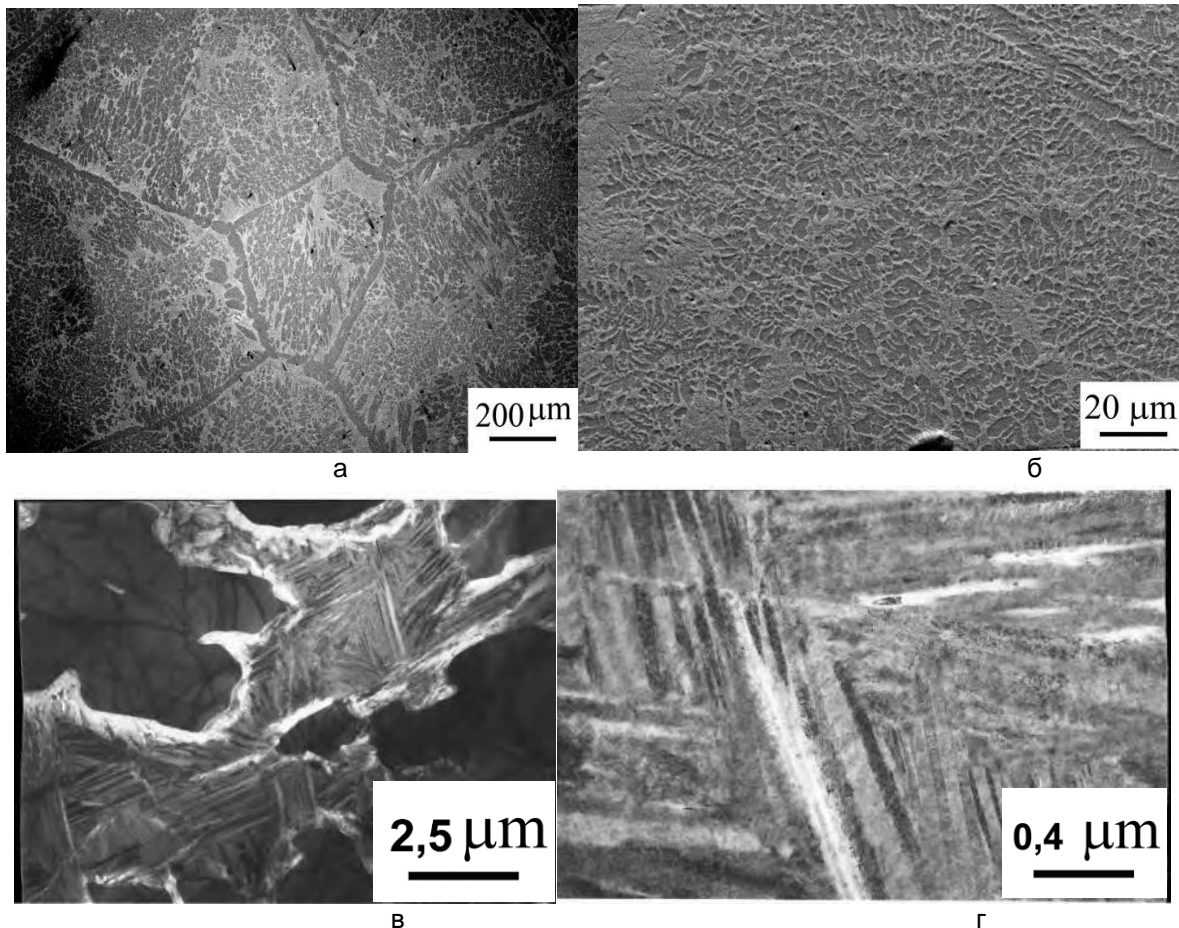


Рисунок 1 – Оптическая микроскопия (а), сканирующая электронная микроскопия (б) и просвечивающая электронная микроскопия (в, г) - изображения микроструктуры сплава Cu-14Al-3Ni после горячейковки и закали в воде

Прецизионные микроструктурные исследования методами просвечивающей электронной микроскопии показали, что матрица горячекованного закаленного сплава имеет структуру мартенсита (рис.1в). Внутри пластин мартенсита впри этом можно наблюдать вторичные двойники, вероятно аккомодационного происхождения (рис.1в, г).

Таким образом, закалка в воде от 1000°C предотвратила распад, но по данным сканирующей электронной микроскопии не устранила до конца эффект ликвации химического состава сплавов возникшей еще при их кристаллизации (рис. 1).

Как уже отмечалось, высокотемпературная термомеханическая обработка при 900-1000°C включала два этапа: горячую ковку в пруток и последующий по существу рекристаллизационный отжигв том же интервале температур с закалкой в воде. Это обеспечило в сплавах значительное измельчение зерен и однородное распределение их по размеру и химическому составу, а также ликвидировало дендритную микроструктуру и в значительной степени ослабило эффект ликвации после выплавки.

Вместе с тем, размер зерна в зависимости от химического состава сплавов изменялся весьма заметно: от мелкозернистого, порядка 50-100 мкм, при концентрации алюминия 9,2-9,5% (рис. 2,а), до крупнозернистого, порядка 1 мм, при концентрации алюминия 14% (рис. 2,б). Тем не менее, в результате рекристаллизации и закали сплавы были получены практически в однофазном состоянии β (DO_3)-

аустенита, который при охлаждении до критических температур, различных для сплавов разного состава, испытал ТМП. Повторная закалка от 1000°C сплава Cu-14Al-3Ni позволила еще в несколько раз уменьшить размер зерна в сплаве (рис. 2,в).

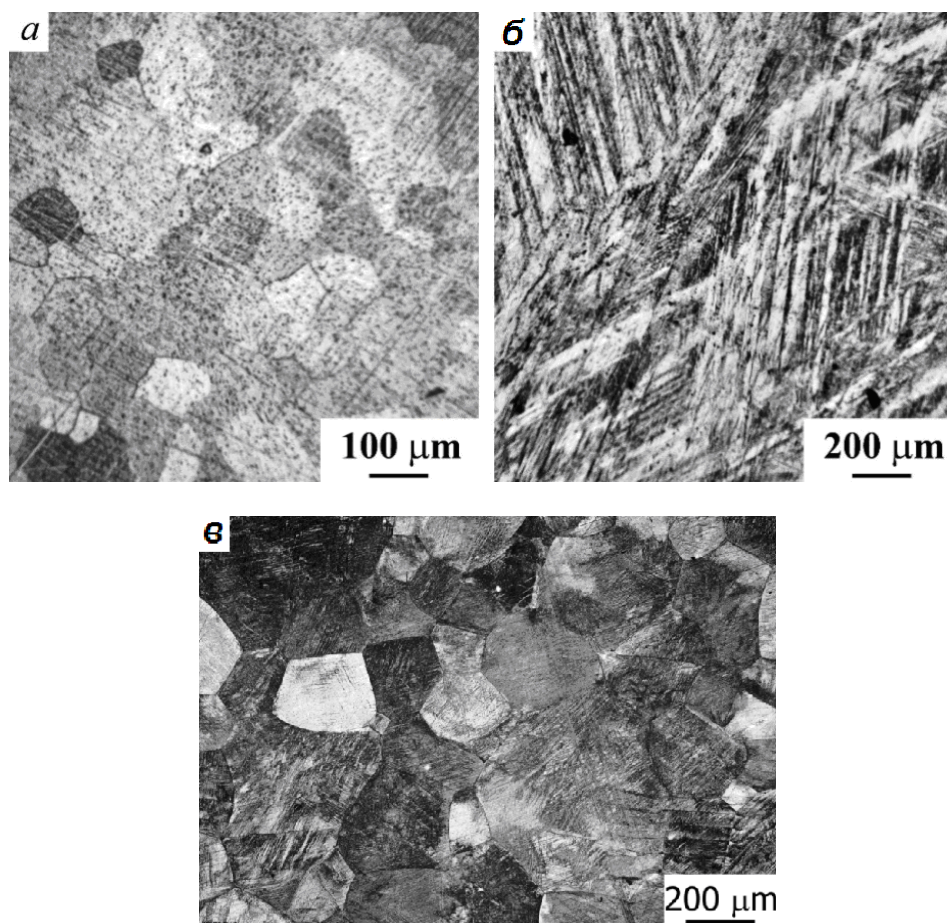


Рисунок 2 – Изображения оптической микроскопии микроструктуры сплавов CuAlNi а) после закалки от 1000°C; после одинарной (б) и повторной (в) закалки от 1000°C

Таблица 1 – Результаты химического микроанализа сплава Cu-14Al-3Ni, подвергнутого горячей ковке и последующей термической обработке

Хим. элем.	Горячаяковка		Закалка	КВД + 800С, 10 sec	
	Фаза	Матрица		Зерна d	Зерна D
	Вес., %				
Al	14,49	10,92	10,50	11,48	11,61
Ni	05,45	03,90	04,28	04,31	04,20
Cu	80,06	85,18	85,22	84,21	84,19

По данным рентгеноструктурного фазового анализа при комнатной температуре в сплавах после закалки были выявлены две мартенситные фазы β'_1 (параметры длиннопериодной моноклинной решетки $18R$ с пространственной группой $C2/m$ близки $a=0.4430$ нм, $b=0.5330$ нм, $c=3.8190$ нм, $\beta=89.0-89.5^\circ$) и γ'_1 (параметры орторомбической решетки с пространственной группой $Pmmm$ близки $a=0.4390$ нм, $b=0.5340$ нм, $c=0.4220$ нм). Полученные рентгенодифрактометрические данные согласуются с исследованиями, выполненными в работе методами оптической металлографии, сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии.

Микроструктурный анализ исследуемых сплавов показал, что типичной особенностью их мартенситной структуры является преимущественно пакетная морфология попарно-двойникованных мартенситных кристаллов, реже встречались и

области зерен с фермообразной линзовидной морфологией (рис. 3, 4). При уменьшении содержания меди и, соответственно, повышении содержания алюминия, в сплавах наряду с тонкодвойникованным β' -мартенситом постепенно начинает увеличиваться количество γ' -мартенсита, внутри пластинчатой попарно-двойникованной пакетной субструктуры которого присутствуют тонкие вторичные нанодвойники (рис. 4, б). При этом доминирует пакетная морфология мартенсита, основными кристаллоструктурными характеристиками которого являются плоские границы первичных двойниково-ориентированных кристаллов, наличие их кристаллографических габитусов, близких $\{110\}_{\beta'}$, и ориентационные соотношения по типу Бейновских. Наблюдаемая микроструктура мартенсита являлась в целом типичной и для мартенсита в монокристаллических сплавах тех же составов [13].

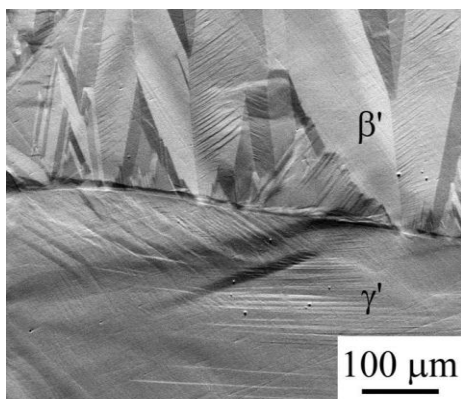


Рисунок 3 – Изображение микроструктуры, полученной посредством сканирующей электронной микроскопии сплава Cu-14Al-3Ni после закалки от 1000°C.

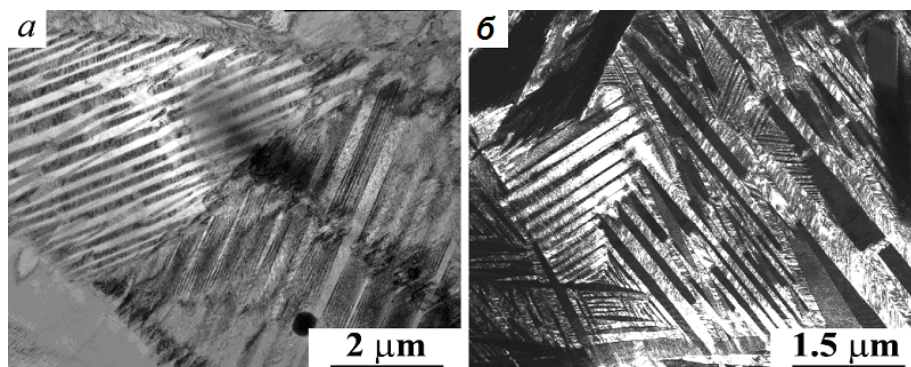
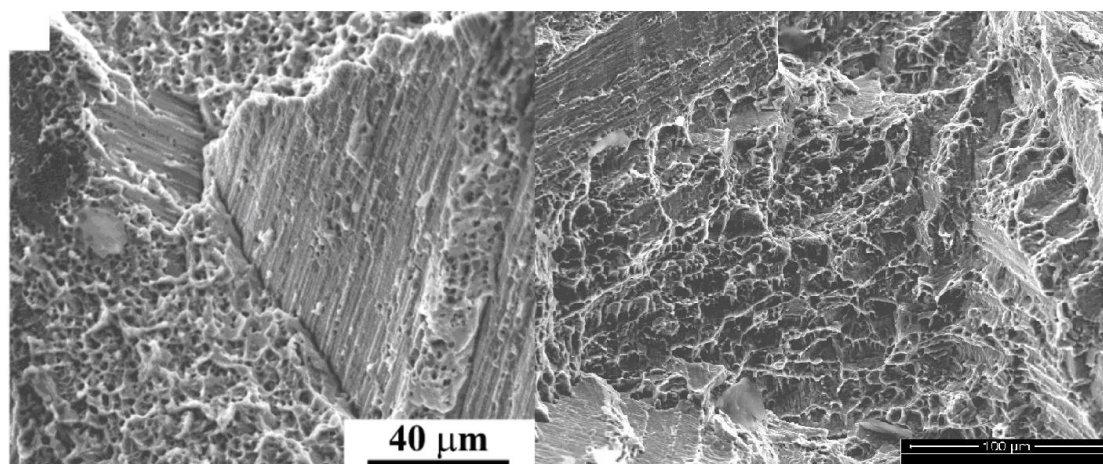


Рисунок 4 – Светло- (а) и темнопольное (б) изображения просвечивающей электронной микроскопии сплавов Cu-9.5Al-3Ni (а) и Cu-14Al-3Ni (б)

В таблице 2 приведены результаты механических испытаний на растяжение при комнатной температуре, из которой следует, что формируется более однородная мелкодисперсная полиэдрическая зеренная структура при уменьшении содержания Al в сплавах, и это оказывает положительное влияние на механические свойства, в частности, в частности предел текучести σ_T и характеристики пластичности ($\delta\epsilon$ и ϵ), которые устанавливаются на удовлетворительном уровне для данного этапа обработки сплавов. При этом изменялся и характер разрушения образцов сплавов при растяжении: к вязко-хрупкому от хрупкого (рис. 5).



а

б

Рисунок 5 – Изображения поверхности изломов, литых сплавов полученных сканирующей электронной микроскопией а) Cu-14Al-3Ni и б) Cu-9,5Al-3Ni предварительно подвергнутых ТМО и закалке.

Таблица 2 – Зависимость механических свойств (временного сопротивления σ_B , предела текучести σ_S , относительных удлинения δ и сужения Ψ) от химического состава сплавов Cu-Al(x, масс.%) - Ni(3 масс.%).

x, масс %	σ_B , МПа	σ_T , МПа	δ , %	Ψ , %
9,2	780	280	14,5	0,5
9,5	600	270	10,0	0,5
10,0	520	260	5,0	0,5
10,5	500	250	4,0	0,5
11,0	490	260	5,0	0,5
11,5	460	260	4,0	0,5
12,0	450	260	4,0	0,5
12,5	420	240	5,0	0,5
13,0	390	200	5,0	0,5
13,5	330	150	5,0	0,5
14,0	250	120	3,5	0,5

В настоящей работе для более эффективного измельчения структуры и улучшения механических, а следовательно и функциональных характеристик в сплавах системы Cu-Al-Ni, как уже отмечалось, был применен метод деформационно-термической обработки КВД, обеспечивающий большие пластические деформации при комнатной температуре.

В результате КВД на 10 оборотов в сплаве Cu-14Al-3Ni была получена ультрамелкозернистая структура. Светлополюсные и темнополюсные электронно-микроскопические изображения сплава после КВД представлены на рис.6. По данным просвечивающей электронной микроскопии в результате деформации в сплаве Cu-14Al-3Ni размеры зерен варьируют от 10 до 80 нм (рис.6, а). Следует заметить, что после КВД на микроэлектронограммах около центрального максимума можно наблюдать слабые сверхструктурные отражения, указывающие на наличие атомного упорядочения. Таким образом, атомное упорядочение сохраняется даже в нанокристаллическом состоянии, после мощного воздействия КВД. В отдельных, более крупных зернах, размером порядка 50-80 нм, видны нанодвойники мартенсита (рис. 6,б).

С целью формирования более равновесной зеренной структуры был проведен кратковременный нагрев сплава после КВД до 800°C в течение 10 сек с последующей

закалкой в воде. Кратковременность отжига позволила при рекристаллизации сохранить в сплаве ультрамелкозернистую структуру с бимодальным характером распределения зерен с двумя максимумами по размеру при $d=1$ мкм и $D=8$ мкм (рис. 6, в). Во-вторых, закалка от температуры 800°C после нагрева обеспечила подавление процесса распада твердого раствора при охлаждении. Элементный химический микроанализ показал, что как крупные, так и мелкие зерна имеют одинаковый химический состав (табл.1).

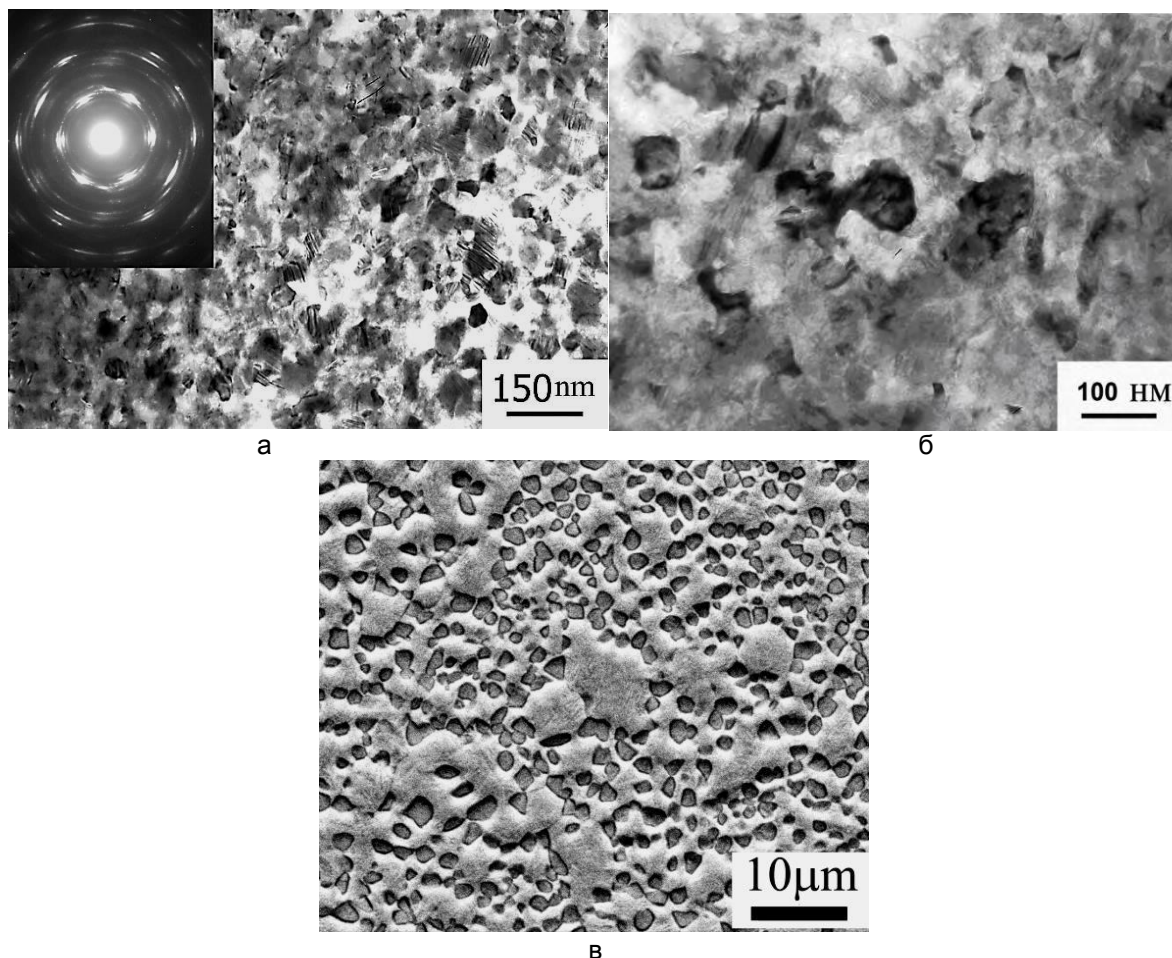


Рисунок 6 – Изображение просвечивающей электронной микроскопии микроструктуры с соответствующей картиной микродифракции сплава Cu-14Al-3Ni после КВД на 10 оборотов (а, б) и СЭМ изображение структуры сплава Cu-14Al-3,0Ni после КВД и отжига 800°C , 10 сек (в)

Сплав после такой обработки при механических испытаниях на растяжение испытывает значительную пластическую деформацию как за счет фазовой текучести (до 4,5%), так и за счет деформационного упрочнения, достигая удлинения 12,5% (рис. 7). При этом имеет место локализация деформации и образование шейки, что также указывает на его достаточную пластичность. Высокие значения напряжения фазовой текучести при $\sigma_m=250$ МПа указывают на то, что сплав способен претерпевать мартенситные фазовые превращения при комнатной температуре при достаточно больших напряжениях. Его предел текучести σ_T близок к 880 МПа, а временное сопротивление $\sigma_b=930$ МПа.

Исследования изломов образцов после растяжения показали, что разрушение сплавов происходит преимущественно по границам зерен, в некоторых участках излома видны протяженные линии отрыва, имеющие различную ориентировку. Ширина таких областей составила от 40 до 80 нм (рис.8). Можно наблюдать макрорельеф излома в виде выступов полиэдрических зерен, размер которых составляет порядка 500-600 мкм. На поверхности самих зерен-полиэдров наблюдаются области микролокализации деформации в виде мелкоямочного рельефа (вставка на рис. 8, б).

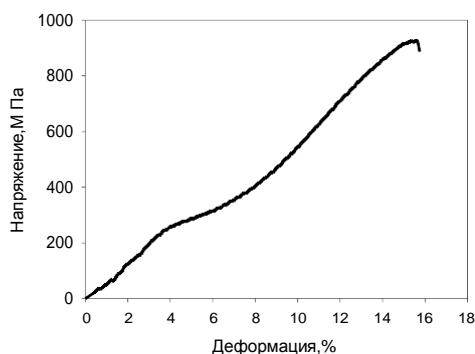


Рисунок 7 – Инженерная кривая «Напряжение-деформация» сплава Cu-Al-3Ni после обработки КВД $n=10$ + отжиг 800°C , 10 сек

Формирование нанозеренной структуры в результате КВД (10 оборотов) изменило вид излома и характер разрушения образцов. Разрушение происходило с образованием множества центров локализации при появлении мелких плоских ямок и соответственно невысоких гребней отрыва на поверхности разрушения, что характерно для вязкого разрушения, но с низкой энергией. Однако, средний диаметр ямок составил в среднем 1-3 мкм, что сравнимо с размерами зеренно-субзеренной структуры после КВД и отжига при 800°C , 10сек., указывая на межкристаллитный механизм разрушения (рис.8,г).

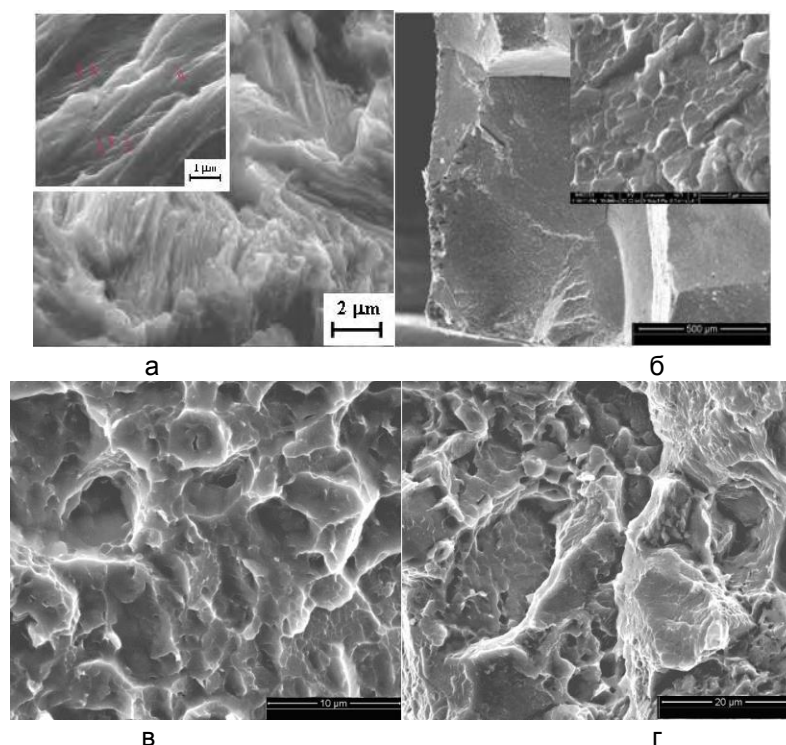


Рисунок 8 – Изображение изломов сплава Cu-14Al-3Ni после различных деформационно – термических обработок: а) Исходный горячекованный и закаленный; б) Повторно закаленный от 1000°C ; в) КВД 10 оборотов; г) КВД 10 оборотов + 800°C , 10 сек.

Заключение

Таким образом, в работе были установлены следующие основные закономерности структурных и фазовых изменений, происходящих в сплавах Cu-Al-Ni при различных деформационно-термических обработках:

1) Микроструктура сплавов в горячекованном состоянии неоднородна и представлена полиэдрическими зернами величиной до 1,5 мм и обширными областями с переменным химическим и фазовым составом как внутри, так и по их

границам, что является результатом ликвации, от которой не удалось избавиться и при горячей ковке при 1000°C.

2) Последующий после горячейковки нагрев сплавов до температуры 1000°C в однофазную β – область и последующая закалка устраняет структурно-фазовую неоднородность, а в результате фазовой перекристаллизации удалось уменьшить средний размер зерен до 250 мкм.

3) Пластическая деформация кручением на большие степени под высоким давлением позволяет эффективно измельчить структуру сплава и сформировать зерно с размером < 100 нм. Последующий кратковременный отжиг в гомогенную β - область с целью повторной рекристаллизации позволил сформировать ультрамелкозернистую структуру без изменения химического состава.

4) Измельчение зеренной структуры изменили деформационное поведение сплава. От хрупкого разрушения по границам бывших аустенитных зерен и/или границам пакетов мартенсита в горячекованном или закаленном состоянии до преимущественно квазихрупкого межкристаллитного разрушения с проявлением значительной предварительной пластической деформации.

Работа выполнена при поддержке проекта Российского научного фонда (проект №15-12-10014).

Список литературы:

1. Курдюмов Г.В. // ЖТФ. 1948. Т. 18. № 8. С. 999-1025.
2. Курдюмов Г.В., Хандрос Л.Г. // ДАН СССР. 1949. Т. 66. № 2. С. 211-214.
3. Варлимонт, Х. Мартенситные превращения в сплавах на основе меди, серебра и золота / Х. Варлимонт, Л. Дилей – М.: Наука. 1980.- 205с.
4. Лихачев, В.А. Эффект памяти формы / Лихачев В.А., Кузьмин С.Л., Каменцева З.П. - Ленинград: ЛГУ, 1987. - 218 с.
5. Ооцука, К. Сплавы с эффектом памяти формы / Ооцука, К., Симидзу К., Судзуки Ю., и др М.: Металлургия, 1990. - 224 с.
6. Хачин, В.Н. Никелид титана: Структура и свойства / Хачин В.Н., Пушин В.Г., Кондратьев В.В. - М.: Наука, 1992. - 160 с.
7. Пушин, В.Г. Предпереходные явления и мартенситные превращения / Пушин В.Г., Кондратьев В.В., Хачин В.Н.- Екатеринбург: УрО РАН, 1998.- 368 с.
8. Otsuka K., Wayman C.M. Shape memory materials. Cambridge University Press. 1998. 284 p.
9. Shape memory alloys: properties, technologies, opportunities / Ed. By N. Resnina, V. Rubanik – Plafficon: Trans Tech Publication Ltd., Switzerland, 2015. 645 p.
10. Sun Y.S., Lorimer G.W., Ridley N. // Met. Trans. A. 1990. V. 21. № 3. P. 575-588.
11. Sedlak P., Seiner H., Landa M., Novak V., Sittner P., Manosa L.I. // Acta Mater. 2005. V. 53. P. 3643-3661.
12. Sari U., Kirindi T. // Mater. Characterization. 2008. V.59, P. 920-929.
13. Matlakova L.A., Pereira E.C., Matlakov A.N., Monteiro S.N., Toledo R. // Mater. Characterization. 2008. V.59, P. 1630-1637.
14. Lovey F.C., Condo A.M., Guimpel J., Yakoman M.J. // Mater. Sci. and Eng. A. 2008. V. 481-482. P.426-430.
15. Wang Z., Liu X.F., Xie J.X. // Mater. Sci. and Eng. A. 2012. V. 532. P.536-542.
16. Lojen G., Gojic M., Anzel I. // J. Alloys and Comp. 2013. V. 580. P.497-505.
17. G. Lojen, I. Anžel, A. Kneissl, A. Križman, E. Unterweger, B. Kosec, M. Bizjak: Microstructure of rapidly solidified Cu-Al-Ni shape memory alloy ribbons, Journal of Materials Processing Technology 162-163 (2005) 220-229.
18. Валиев, Р.З. Объемные наноструктурные материалы: получение, структура и свойства / Р.З. Валиев, И.В. Александров – М.: ИКЦ «Академкнига», 2007. – 398с.