

На правах рукописи



Свирид Алексей Эдуардович

**СТРУКТУРА, ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ И СВОЙСТВА
ЭВТЕКТОИДНЫХ β -СПЛАВОВ НА МЕДНОЙ ОСНОВЕ С
ЭФФЕКТОМ ПАМЯТИ ФОРМЫ**

01.04.07 – Физика конденсированного состояния

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Екатеринбург-2020

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте физики металлов имени М.Н. Михеева Уральского отделения Российской академии наук (ИФМ УрО РАН).

**Научный
руководитель:**

Пушин Владимир Григорьевич, доктор физико-математических наук, профессор, главный научный сотрудник лаборатории цветных сплавов, ФГБУН Институт физики металлов им. М.Н. Михеева УрО РАН, г. Екатеринбург.

**Официальные
оппоненты:**

Овчинников Владимир Владимирович, доктор физико-математических наук, главный научный сотрудник лаборатории пучковых воздействий, ФГБУН Институт электрофизики УрО РАН, г. Екатеринбург;

Столяров Владимир Владимирович, доктор технических наук, профессор, главный научный сотрудник, руководитель научного направления по разработке и получению наноматериалов, ФГБУН Институт машиноведения им. А.А. Благонравова РАН, г. Москва.

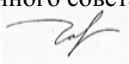
Ведущая организация:

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физики прочности и материаловедения Сибирского отделения Российской академии наук (ФГБУН ИФПМ СО РАН), г. Томск.

Защита состоится «11» декабря 2020 г. в 11-00 часов на заседании диссертационного совета Д 004.003.01 при Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте физики металлов имени М.Н. Михеева Уральского отделения Российской академии (ИФМ УрО РАН) наук по адресу: 620108, г. Екатеринбург, ул. С. Ковалевской, 18.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИФМ УрО РАН и на сайте института www.imr.uran.ru.

Автореферат разослан «__» _____ 2020 г.

Ученый секретарь диссертационного совета,
доктор физико-математических наук  Чарикова Татьяна Борисовна

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ДИССЕРТАЦИОННОЙ РАБОТЫ

Актуальность темы исследования и степень ее разработанности. В условиях развития экономики, науки, техники и технологий важным и все более востребованным становится создание новых материалов разнообразного назначения. К данным материалам в полной мере относятся поликристаллические сплавы с термоупругими мартенситными превращениями и обусловленными ими уникальными эффектами памяти формы. Использование температуры, механических нагрузок и магнитных полей для обеспечения термоупругого мартенситного превращения в различных сплавах позволяет реализовать целый ряд исключительно важных физических явлений, таких как одно-или многократно обратимая память формы, гигантские сверхупругость, магнитокалорический и демпфирующий эффекты, которые выделяют так называемые интеллектуальные или smart-материалы в особый отдельный класс практически важных конструкционных и многофункциональных материалов. При современном развитии техники необходимы такие smart-материалы, которые могут быть использованы в разных температурных, силовых и иных практически важных условиях, а с другой стороны, существенным их недостатком, за исключением бинарных сплавов никелида титана, является низкая пластичность и хрупкость в поликристаллическом состоянии, исключающая реализацию уникальных присущих монокристаллам эффектов в циклическом многократном и даже однократном применении. Поэтому все более важными, но практически не решенными остаются задачи оптимального легирования и разработки способов и технологий пластификации различных поликристаллических материалов с эффектами памяти формы с целью их разнообразного индустриального применения.

Целью данной диссертационной работы является установление закономерностей структурно-фазовых превращений и формирования физико-механических свойств в поликристаллических эвтектоидных сплавах с эффектом памяти формы системы Cu-Al-Ni с варьируемым химическим составом (Al в пределах 7.5 – 14.0 масс.%, Ni в пределах 3.0 – 4.5 масс.%, В до 0.2 масс.%), подвергнутых высокотемпературной термомеханической обработке, мегапластической деформации, используя кручение под высоким давлением или одноосное сжатие в широком интервале температур, для измельчения зеренной структуры и повышения механических свойств сплавов. Для достижения указанной цели были поставлены и решены следующие задачи:

1. Установить закономерности структурно-фазовых превращений и формирования физико-механических свойств трехкомпонентных эвтектоидных сплавов системы Cu-Al-Ni разного состава в зависимости от легирования алюминием (7.5 – 14.0 масс.%), никелем (3.0 – 4.5 масс.%) и бором (0.02, 0.05, 0.1, 0.2 масс.%).
2. Выявить влияние высокотемпературной механической обработки и повторного высокотемпературного отжига с закалкой на структуру, фазовые превращения и свойства сплавов Cu-14Al-3Ni и Cu-14Al-4Ni.
3. Определить влияние деформации кручением под высоким давлением на структуру, фазовые превращения и свойства сплавов Cu-14Al-3Ni и Cu-13.5Al-3.5Ni.
4. Выяснить влияние температуры и скорости одноосного сжатия (осадки) на структуру, фазовые превращения и свойства сплавов Cu-14Al-4Ni.

В качестве **объектов исследования** выбраны эвтектоидные сплавы на основе системы Cu-Al-Ni (с изменяемой концентрацией Al и Ni, а также допированные бором).

Предметом исследования являются фазовые и структурные превращения, микроструктура, физические и механические свойства сплавов.

Научную новизну диссертационной работы определяют следующие научные результаты, полученные лично соискателем:

1. Установлено, что основными причинами подавления термоупругих мартенситных превращений и эффекта памяти формы в эвтектоидных сплавах системы Cu-Al-Ni и развития в них катастрофической зернограницной хрупкости являются эвтектоидный распад, крупнозернистость аустенита и его высокая упругая анизотропия. Определены основные морфологические признаки пакетно-пирамидального мартенсита и зафиксировано снижение в диапазоне (900 – 250) К температур термоупругих мартенситных превращений в закаленных сплавах при повышении содержания Al от 9.0 до 14.0 масс. %.

2. Впервые показано, что в исходно крупнозернистых (размер зерна ~ 1 мм) сплавах может быть получена мелкозернистая структура (размер зерна ~ 0.15–0.2 мм) как за счет легирования (7.5–9.5) масс. % Al или (0.1–0.2) масс.% В, так и использования повторного рекристаллизационного отжига с закалкой или контролируемого изотермического сжатия при температурах выше границы эвтектоидного распада. При этом уменьшение размеров субструктурных элементов мартенсита обеспечивает более однородное распределение в объеме зерен нормальных и сдвиговых напряжений.

3. Обнаружено, что в сплавах Cu-Al-Ni к радикальному измельчению до ультрамелкозернистого состояния (с размером зерна ~ 1–5 мкм) приводит деформация кручением под высоким давлением с последующим кратковременным отжигом и посредством изотермической осадки при температурах вблизи или ниже границы эвтектоидного распада, обеспечивающая при этом их высокую твердость и прочность.

4. Получен эффект пластификации сплавов в мелко- и ультрамелкозернистом состоянии после одноосного сжатия в аустенитном состоянии, а также в мартенситном состоянии при механических испытаниях на растяжение.

5. Выявлена корреляция пластичности и механизмов разрушения сплавов системы Cu-Al-Ni: в пластичных сплавах реализуется преимущественно вязкий мелкоячеичный внутриверный механизм разрушения в отличие от зернограницного механизма разрушения хрупких крупнозернистых сплавов-прототипов.

Теоретическая и практическая значимость работы:

1. Установленные в работе температурно-концентрационные и структурно-морфологические закономерности фазовых превращений и формирования физико-механических свойств в исследуемых сплавах существенно дополняют представления о физике процессов, протекающих при термической и термомеханической обработке эвтектоидных сплавов Cu-Al-Ni. Полученные данные по модификации их микроструктуры и свойств дают возможность использовать сплавы на основе Cu-Al-Ni для разработки и изготовления различных конструктивных элементов с эффектами памяти формы в разных промышленных областях.

2. Достигнуты высокие прочностные ($\sigma_b = 1600\text{--}2000$ МПа), пластические (при сжатии в пределах $\epsilon = 1\text{--}2$, растяжении $\delta = 14\text{--}16\%$) и псевдоупругие ($\epsilon_{пу} = 2\text{--}3$ %) характеристики, необходимые для практической реализации в сплавах эффектов памяти формы.

3. Установленные температуры термоупругих мартенситных превращений сплавов Cu-Al-Ni изменяются в очень широком диапазоне, что позволяет найти для этих сплавов применение в самых различных сферах техники, подбирая химический состав и способы обработки в зависимости от условий эксплуатации, требуемого интервала

температур, реализуемой термо- и механоупругой обратимой деформации и памяти формы, а также и других эффектов.

Методология и методы исследования. Методологической основой послужили научные труды ведущих отечественных и зарубежных ученых в области физики конденсированного состояния, металловедения, термической и термомеханической обработки сплавов, основные положения теории фазовых превращений, прочности и пластичности. В работе для выполнения поставленных задач были использованы наиболее современные и информативные методы. Для определения температур мартенситных превращений использовался высокочувствительный физический метод – резистометрия, для определения химического и фазового состава – элементный спектральный и рентгеновский энергодисперсионный микроанализ, рентгеноструктурный фазовый анализ и микродифракция электронов. Изучение микроструктуры выполняли методами аналитической просвечивающей и растровой электронной микроскопии высокого разрешения, в том числе ориентационной растровой микроскопии, а также световой металлографии.

Положения, выносимые на защиту:

1. Установленные закономерности влияния легирования и структурно-фазовых превращений при термической и термомеханической обработке, в соответствии с которыми определены основные причины охрупчивания эвтектидных поликристаллических сплавов Cu-Al-Ni и условия реализации в них термоупругих мартенситных превращений и эффектов памяти формы.

2. Предложенные методы получения мелко- и ультрамелкозернистых сплавов с эффектами памяти формы эвтектидной системы Cu-Al-Ni, основанные на легировании, применении высокотемпературной термомеханической обработки с последующей закалкой, мегапластической деформации сдвигом кручением под высоким давлением или одноосным сжатием при различных температурах.

3. Мартенситные превращения в мелко- и ультрамелкозернистых сплавах имеют узкогистерезисный (в пределах 50÷70 К) высокообратимый термоупругий характер, происходят при легировании алюминием с понижением критических температур в интервале (900÷250 К), характеризуются дисперсной преимущественно однофазной морфологией когерентных кристаллов попарно-двойникового мартенсита.

4. Полученные мелко- и ультрамелкозернистые сплавы отличаются высокой пластичностью как в процессе высокотемпературного изотермического одноосного сжатия в аустенитном состоянии (за счет механизма динамической рекристаллизации) так и при растяжении или сжатии в мартенситном состоянии, что особенно важно для обеспечения присущих сплавам Cu-Al-Ni эффектов памяти формы.

5. Мелко- и ультрамелкозернистая структура исходных сплавов Cu-Al-Ni обеспечивает однородное распределение нормальных и сдвиговых напряжений в термоупругой мартенситной фазе, обуславливая смену механизма разрушения с хрупкого зернограницного на преимущественно вязкий внутризеренный.

Степень достоверности научных результатов. Достоверность полученных результатов, аргументированность заключений и выводов обеспечены использованием аттестованных образцов, проведением комплексных исследований и измерений на сертифицированном современном оборудовании Центра коллективного пользования Института физики металлов им. М.Н. Михеева Уральского отделения Российской академии наук (ЦКП ИФМ УрО РАН), включая растровую и просвечивающую аналитическую электронную микроскопию высокого разрешения, рентгеноструктурный фазовый анализ, резистометрические и магнитометрические

исследования, измерения механических свойств на высокоточных испытательных машинах, а также воспроизводимостью результатов на большом числе сплавов и их согласием с известными в литературе данными, полученными разными методами.

Личный вклад автора. Результаты, изложенные в работе, получены автором под научным руководством д. ф.-м. н. Пушина В.Г. Автором лично были подготовлены образцы сплавов (сплавы были выплавлены в отделе прецизионных сплавов ИФМ УрО РАН) и выполнены исследования методами рентгеноструктурного фазового анализа, просвечивающей и растровой электронной микроскопии, измерений микротвердости, а также обработка и анализ полученных результатов. Температурные зависимости электросопротивления сплавов были получены автором совместно с д. ф.-м. н., гнс Н.И. Коуровым в лаборатории низких температур ИФМ УрО РАН. Температурные зависимости магнитной восприимчивости были определены автором совместно с к.ф.-м.н., внс А.В. Королевым в отделе магнитных измерений в ЦКП ИФМ УрО РАН. Мегапластическая деформация кручением под высоким давлением и одноосным сжатием, а также механические испытания на растяжение были выполнены на оборудовании ЦКП Уфимского государственного авиационного технического университета в рамках совместного проекта РНФ 15-12-10014. Автор участвовал в обсуждении результатов, изложенных им в диссертации, в формулировке ее основных положений и выводов, в том числе при оформлении публикаций в печать. Материал диссертации неоднократно докладывался автором лично на международных и российских конференциях в виде устных и стендовых докладов.

Публикации. По материалам диссертации опубликованы 6 статей в реферируемых научных журналах, входящих в перечень ВАК, главы в 2-х монографиях, а также 10 тезисов докладов на российских и международных конференциях.

Апробация работы. Основные результаты, выводы, положения и рекомендации работы докладывались и обсуждались на следующих российских и международных конференциях: Вторая Международная научная конференция «Сплавы с эффектом памяти формы» (Санкт-Петербург, 2016); Международный симпозиум «Перспективные материалы и технологии» (Беларусь, Витебск, 2017); XIX Уральская школа-семинар металловедов - молодых ученых (Екатеринбург, 2018); Третья международная конференция «Сплавы с эффектом памяти формы» (Челябинск, 2018); IV Международная школа для молодежи "Материаловедение и металлофизика легких сплавов" (Екатеринбург, 2019); XX Уральская школа-семинар металловедов - молодых ученых (Екатеринбург, 2020); Международная научная конференция «Актуальные проблемы прочности» (Минск, 2020).

Диссертационная работа выполнена в рамках государственного задания ИФМ УрО РАН по теме «Структура» (с 2018 г. по настоящее время) при частичном финансировании следующими программами и грантами: Проекты УрО РАН №15-9-2-17, 18-10-2-39, РФФИ №18-32-00529 и РНФ 15-12-10014.

Соответствие диссертации паспорту научной специальности. Диссертация соответствует пункту 1 «Теоретическое и экспериментальное изучение физической природы свойств металлов и их сплавов, неорганических и органических соединений, диэлектриков и в том числе материалов световодов как в твердом, так и в аморфном состоянии в зависимости от их химического, изотопного состава, температуры и давления»; пункту 2 «Теоретическое и экспериментальное исследование физических свойств неупорядоченных неорганических и органических систем, включая классические и квантовые жидкости, стекла различной природы и дисперсные системы» и пункту 3 «Изучение экспериментального состояния конденсированных

веществ (сильное сжатие, ударные воздействия, изменение гравитационных полей, низкие температуры), фазовых переходов в них и их фазовые диаграммы состояния» паспорта специальности 01.04.07 – Физика конденсированного состояния.

Структура и объем диссертации

Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения, списка литературы. Общий объем диссертации составляет 151 страницу, включая 9 формул, 18 таблиц и 92 рисунка. Список литературы включает 149 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы диссертации, сформулированы цель и задачи работы, ее научная теоретическая и практическая значимость, приведены основные положения, выносимые на защиту.

В первой главе проанализированы известные в литературе данные о термоупругом мартенситном превращении (ТМП). Рассмотрены основные закономерности влияния легирования на ТМП, структуру и физические свойства низкотемпературных мартенситных фаз. Изложены современные представления о явлениях, происходящих в сплавах в предмартенситном состоянии. Отмечается, что в настоящее время нет достаточного количества экспериментальных данных о влиянии легирования на структурно-фазовые превращения, температуру и особенности ТМП, физические и механические свойства сплавов на основе системы легирования Cu-Al-Ni, не установлены полные зависимости ТМП трехкомпонентных сплавов, исследуемых в данной работе, от их химического состава, температуры и других внешних воздействий. В заключении главы поставлена цель и определены задачи диссертационной работы.

Во второй главе обоснован выбор материалов и методов исследования сплавов с ТМП. Были выбраны, изготовлены и аттестованы три группы сплавов следующих химических составов (масс.%): 11 тройных сплавов Cu – xAl – 3Ni (x = 9.2, 9.5, 10.0, 10.5, 11.0, 11.5, 12.0, 12.5, 13.0, 13.5, 14.0%); 5 тройных сплавов Cu – (7.5, 8.0, 8.5, 9.0, 10.0%)Al – (4.5%)Ni; 5 тройных сплавов, легированных бором: Cu – (8.0, 8.5, 10.0, 14.0%) Al – (3.0, 4.5%) Ni – B (0.02, 0.1, 0.2%).

Модельные сплавы синтезировали в отделе прецизионных сплавов ИФМ УрО РАН из высокочистых компонентов: электролитической меди (чистотой 99.99%), алюминия (99.99%) и никеля (99.99%). Сплавы выплавляли методом электродуговой плавки в атмосфере очищенного гелия. Для гомогенизации сплавы, отобранные по химическому составу, подвергали многократным переплавам (не менее трех раз) с последующим длительным отжигом при температуре $1173 \text{ K} \pm 25 \text{ K}$ в инертной среде аргона. Высокотемпературная термомеханическая обработка (ВТМО) слитков включала нагрев до 1223 K , ковку в прутки сечением $20 \times 20 \text{ мм}$ с последующим охлаждением на воздухе, а затем закалку в воде при комнатной температуре после повторного нагрева прутков при 1223 K в течение 10 минут. Образцы для мегаластической деформации (МПД) в форме дисков подвергали кручению под высоким давлением (КВД) в бойках (наковальнях Бриджмена) в специальной установке на гидравлическом прессе с усилием 0.4 МН в Институте перспективных материалов УГАТУ, г. Уфа. Деформацию осадкой проводили при $T = 293 \text{ K}$ и в диапазоне температур $673 - 1173 \text{ K}$ (с шагом 100 K), с разными скоростями перемещения траверсы: $0.5, 1, 5 \text{ мм/мин}$ на универсальном динамометре Instron 8862. Для предотвращения процессов распада твердого раствора образцы после деформации были подвергнуты закалке в воде. Измерения микротвердости проводили на микротвердомере Buehler «Micromet 5101», с пирамидальным алмазным индентором по ГОСТ 2999-75 при нагрузке 1 Н и длительности выдержки под нагрузкой 10 секунд. Поверхность образцов перед испытанием на твердость полировали алмазной пастой АСМ 5/3. Для

определения температур начала и конца ТМП и величины температурного гистерезиса в сплавах систем Cu-Al-Ni применяли методы резистометрии и магнитометрии.

Исследования структуры и фазового состава образцов выполняли с помощью рентгеноструктурного фазового анализа (РСФА) $\theta/2\theta$ на дифрактометрах в излучении $\text{CuK}\alpha$, монохроматизированном графитовым монокристаллом. Электронно-микроскопические исследования проводили на оборудовании отдела электронной микроскопии ИФМ УрО РАН на просвечивающих электронных микроскопах (ПЭМ): JEM-200 CX при ускоряющем напряжении 200 кВ и Tescnai G²30 при 300 кВ, и растровом электронном микроскопе (РЭМ) Quanta 200, оснащенном системой PEGASUS, обеспечивающей изучение в различных режимах, в том числе и фрактографию, химический элементный микроанализ, а также ДОРЭ.

Третья глава посвящена изучению в тройных сплавах Cu – (7 – 10)Al – 4.5Ni, Cu –(9-14)Al – 3Ni (масс.%), влияния их химического состава на фазовый состав, микроструктуру, структурные типы аустенита и образующегося мартенсита, температуры ТМП, а также физико-механические свойства. Установлено влияние допирования бором на структурное и механическое поведение сплавов Cu-Al-Ni. Продемонстрирован эффект памяти формы (ЭПФ) на образцах сплава Cu-14Al-3Ni после ВТМО.

В согласии с известными данными, приведенными в литературном обзоре, было обнаружено, что все исследованные β -сплавы при охлаждении на воздухе в литом состоянии или после горячейковки в прутки от 1173 К испытывали частичный распад в соответствии с диаграммами фазовых равновесий, сопровождавшийся образованием фаз α , β_2 , γ_2 . Это привело к подавлению ТМП и связанных с ними ЭПФ. Вместе с тем, в результате закалки в воде от 1223 К после ВТМО по данным рентгеновского фазового анализа при комнатной температуре сплавы испытывали ТМП и в них были выявлены обе ответственные за ЭПФ мартенситные фазы β'_1 -18R (с параметрами длиннопериодной моноклинной решетки, близкими $a=0.4450$ нм, $b=0.5227$ нм, $c=3.8050$ нм, $\beta=91,0^\circ$) и γ'_1 -2H (с параметрами орторомбической решетки, близкими $a=0.4390$ нм, $b=0.5190$ нм, $c=0.4330$ нм). Оказалось, что в зависимости от химического состава в квазибинарных сплавах с фиксированным содержанием Ni, составляющим 3%, подвергнутых ВТМО, изменялись размеры их зеренной структуры: мелкозернистой (МЗ), со средними размерами зерен порядка 60-100 мкм при концентрации алюминия в пределах 9-10%, среднезернистой (СЗ), с размерами от 100 до 500 мкм при концентрации алюминия от 10 до 12% (рисунок 1), крупнозернистой (КЗ), с размерами зерен от 0.5 до 1 мм и более при концентрации алюминия в пределах от 12 до 14 масс.% (рисунок 2).

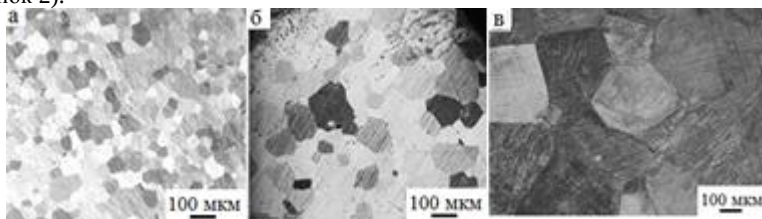


Рисунок 1 – ОМ-изображения микроструктуры сплава Cu-9.2Al-3Ni (а), Cu-10Al-3Ni (б), Cu-12Al-3Ni (в) после ВТМО с закалкой.

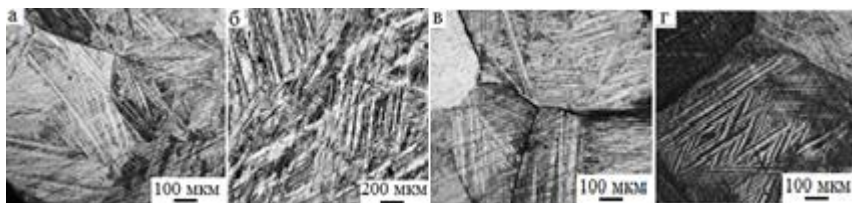


Рисунок 2 – ОМ-изображения микроструктуры сплава Cu-12.5Al-3Ni (а, б) и Cu-14Al-3Ni (в, г) после ВТМО с закалкой.

Микроскопический анализ исследуемых сплавов также показал, что для их мартенситной структуры преимущественными являются пакетно-пирамидальная морфология попарно двойникованных пластинчатых кристаллов, в основном γ'_1 -мартенсита, и пакетно-фермообразная морфология, как правило, клино- или линзовидных двойникованных кристаллов β'_1 -мартенсита (рисунки 2, 3). Внутри пластинчатых кристаллов попарно двойникованной пакетной субструктуры аналогичных пластин в клино- и линзовидных кристаллах присутствовали тонкие вторичные нанодвойники, обуславливающие наличие на микроэлектроннограммах тонких штрихов диффузного рассеяния, ориентированных вдоль $\langle 110 \rangle^*$ обратной решетки β_1 -D0₃ (рисунок 3).

Плоские границы первичных попарно двойниково-ориентированных кристаллов с кристаллографическими габитусами, близкими $\{110\}_{\beta_1}$, и ориентационные соотношения по типу Бейна являются основными кристаллоструктурными характеристиками пакетной морфологии мартенсита (рисунок 3). Как известно, наблюдаемая пакетно-фермообразная морфология мартенсита в целом типична и для ТМП в монокристаллических сплавах тех же составов.

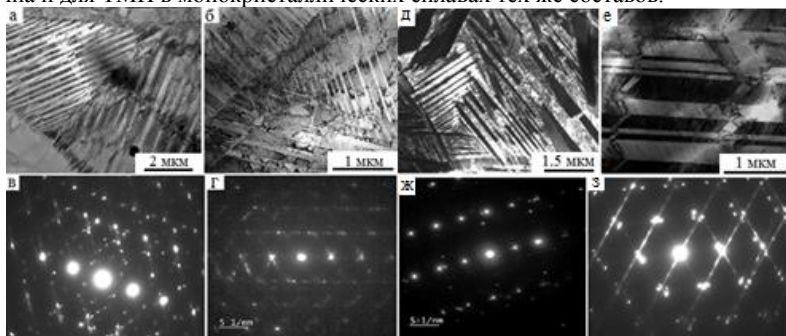


Рисунок 3 – ПЭМ – изображения β'_1 (а, в) и γ'_1 (б, г) - мартенсита в сплаве Cu-9.5Al-3Ni и γ'_1 (д, ж) и β'_1 (е, з) - мартенсита в Cu-14Al-3Ni после ВТМО с закалкой.

В сплавах с содержанием алюминия 7,5 и 8,0 масс.% образуется двухфазная $(\alpha+\beta)$ МЗ микроструктура, в которой при закалке от 1223 К, 10 мин., исходный метастабильный аустенит испытал ТМП (рисунок 4). Это было подтверждено также рентгенофазовым анализом, по данным которого α -латунь имела период решетки $a_\alpha = 0.366$ нм, β'_1 -мартенсит – параметры 18R-фазы $a = 0.4449$ нм, $b = 0.5227$ нм, $c = 3.8110$ нм, $\beta = 90.5^\circ$. Тонкие пластины мартенсита отчетливо наблюдались на изображениях микроструктуры внутри бывших β -зерен аустенита.

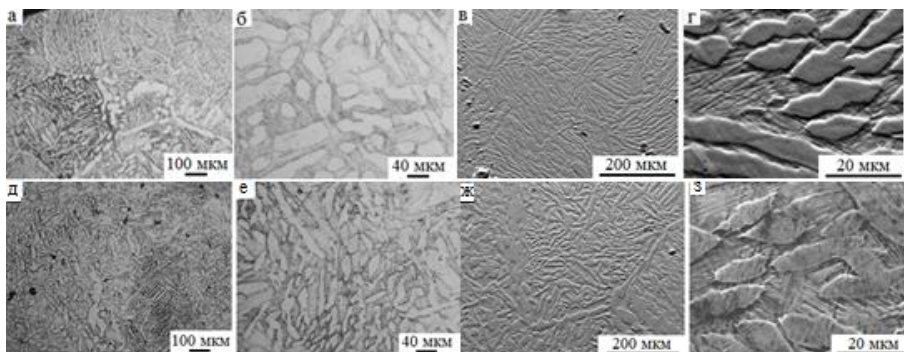


Рисунок 4 – ОМ-(а, б, д, е) и РЭМ-(в, г, ж, з) изображения микроструктуры сплава Cu-7.5Al-4.5Ni (а-г) и сплава Cu-8Al-4.5Ni (д-з) после VTMO с закалкой.

И только при увеличении содержания алюминия выше 8,5% удается избежать образования α (ГЦК)–латуни в сплавах при закалке как от 1223 К, так и от 1323 К и происходит полное ТМП при охлаждении до комнатной температуры. Размеры зерен их бывшей КЗ аустенитной фазы, предшествовавшей ТМП, достигали 0,5–1 мм.

Как известно, высокая хрупкость данных сплавов в поликристаллическом состоянии затрудняет практическую реализацию в них ЭПФ. По данным, обобщенным в литературном обзоре, некоторые поликристаллические сплавы системы Cu-Al-Ni испытывают хрупкое интеркристаллитное разрушение уже после деформации, значительной меньшей 3-5%. Результаты выполненных в работе механических испытаний на растяжение при комнатной температуре ряда образцов изученных поликристаллических сплавов, подвергнутых VTMO, в качестве примера приведены в таблицах 1 и 2. Из их анализа следует, что формирование более однородной равноосной МЗ структуры в сплавах оказывает положительное влияние на механические свойства, предел прочности σ_b , предел фазовой текучести σ_m и относительное равномерное удлинение δ , которые устанавливаются на сравнительно благоприятных уровнях после данной VTMO для сплавов с меньшим содержанием Al. Наилучшие свойства по пластичности продемонстрировали двухфазные ($\alpha+\beta$) МЗ сплавы с 7.5 и 8.0 % Al при 4.5 % Ni (при $\delta = 14-15\%$) и МЗ сплавы с 9.2 и 9.5 % Al при 3 % Ni ($\delta = 9-10\%$). Их химический состав близок к границе растворимости между фазовыми полями ($\alpha+\beta$) и β при температуре нагрева под закалку на диаграмме фазовых равновесий. Важно отметить, что при испытаниях на растяжение во всех сплавах не выявлялись признаки сосредоточенной деформации с образованием «шейки» (относительное сужение ψ было $\leq 0.5\%$). Характер разрушения при растяжении образцов КЗ сплавов с повышенным содержанием Al (14 масс.%), являлся межзеренным хрупким, а в МЗ сплавах с пониженным содержанием Al (9.2 и 9.5 масс.%) становился вязким. В СЗ сплавах с промежуточным содержанием Al (в пределах 10-12 масс.%), механизм разрушения был смешанным вязко-хрупким. Также установлено, что с повышением концентрации Al, температуры начала и конца прямого и обратного ТМП понижались (рисунок 5). Типичные примеры кривых магнитной восприимчивости $\chi(T)$ и электросопротивления $\rho(T)$ закаленного сплава Cu-14Al-3Ni с петлей температурного гистерезиса при ТМП приведены на рисунке 6.

Таблица 1 – Механические свойства свойства (временное сопротивление σ_B , предел фазовой текучести σ_M и относительное удлинение δ) сплавов Cu-xAl-4.5%Ni после различных ВТМО.

	Термообработка								
	1223К,10мин. в воду				1223 К, 10мин в воду+473К 1час	1223К,10мин., в воду+573К 1час		1323К, 10мин., в воду	
х, масс.% Al	7,5	8,0	9,0	10,0	8,0	8,0	10	8,0	10,0
σ_B , МПа	760	840	400	480	470	880	180	300	265
σ_M , Мпа	260	320	200	230	-	-	130	230	140
δ , %	14,0	14,5	4,0	4,0	2,6	2,0	1,5	4,5	5,0

Таблица 2 – Механические свойства (временное сопротивление σ_B , предел фазовой текучести $\sigma_{0.2}$ и относительное удлинение δ), средний размер зерна $\langle d \rangle$ и температуры M_s , M_f , A_s и A_f ТМП сплавов Cu-xAl-3%Ni после ВТМО ($\Delta T = \pm 5K$).

х, масс.%	σ_B , МПа	$\sigma_{0.2}$, МПа	δ , %	$\langle d \rangle$, мкм	A_s , К	A_f , К	M_s , К	M_f , К
9.0	880	380	9.0	60	920	940	920	900
9.5	600	370	11.0	70	-	-	-	-
10.0	520	240	5.0	80	890	920	880	850
10.5	500	250	4.0	100	-	-	-	-
11.0	490	260	5.0	130	750	780	740	710
11.5	460	260	4.0	200	-	-	-	-
12.0	450	260	4.0	350	600	630	580	550
12.5	420	240	5.0	500	-	-	-	-
13.0	390	200	5.0	750	440	470	420	400
13.5	330	150	5.0	900	-	-	-	-
14.0	250	120	3.5	1000	260	280	250	230

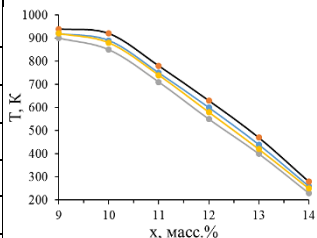


Рисунок 5 – Зависимость температур начала и конца прямого и обратного ТМП от содержания алюминия в сплавах Cu-xAl-3%Ni.

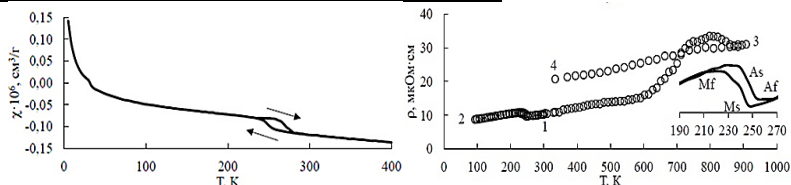


Рисунок 6 – Температурная зависимость (а) электропроводности $\rho(T)$ и (б) магнитной восприимчивости $\chi(T)$ сплава Cu-14Al-3Ni после ВТМО.

Для микроструктуры горячекованного сплава Cu-14Al-3Ni было характерно наличие крупных полиэдрических зерен размером от 0.5 до 1.5 мм. Было также установлено, что как в исходном литом состоянии, так и после горячейковки β -сплав Cu-14Al-3Ni испытывал при охлаждении на воздухе частичный эвтектидный распад с выделением интерметаллидных фаз α -ГЦК (с периодом решетки a_α , близким 0.366 нм) и γ_2 с кубической решеткой типа $D8_3$ (с периодом решетки a_{γ_2} , близким 0.8709 нм). С целью устранения структурно-фазовой и химической неоднородности для получения гомогенного твердого раствора в аустените был произведен повторный нагрев сплава в исходном мартенситном состоянии при более высокой температуре 1273 К в течение 30 мин с последующей закалкой в воде при 293К. Было обнаружено заметное измельчение зеренной структуры. Изображения микроструктуры сплава после повторной закалки представлены на рисунке 7. По нашему мнению, обнаруженное в данном случае уменьшение среднего размера зерен от 1 мм до 150 – 250 мкм может быть вызвано развитием перекристаллизации при 1273 К в исходно негомогенном мартенситном сплаве вследствие обратного ТМП и обусловленного им фазового наклепа, известного для сплавов на основе железа. Результатом существенного, почти на порядок, измельчения размеров зерен сплава стало значительное изменение его механических свойств и особенно улучшение пластичности после повторной закалки: $\sigma_b = 400$ МПа, $\sigma_m = 60$ МПа, $\delta = 12\%$, $\varepsilon_m = 2\%$.

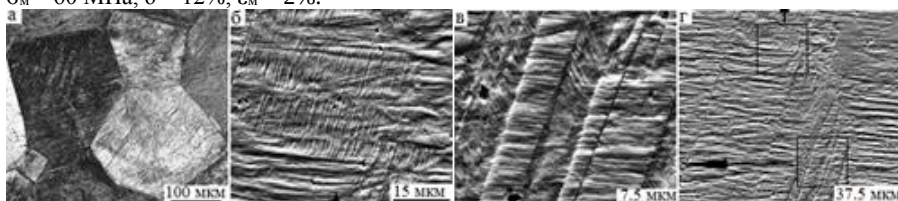


Рисунок 7 – ОМ (а) и РЭМ (б-г) изображения пакетной микроструктуры мартенсита сплава Cu-14Al-3Ni после повторной закалки от 1273 К, 30 мин. Стрелками показано размещение увеличенных фрагментов на соседних изображениях.

Характер смешанного вязко-хрупкого разрушения МЗ сплава Cu-14Al-3Ni после повторной закалки иллюстрируют картины фрактографии, представленные на рисунке 8. Отчетливо видны плоские сколы по границам пакетов мартенсита, волокнистые гребнеобразные и мелкоямочные вязкие зоны отрыва при разрушении.

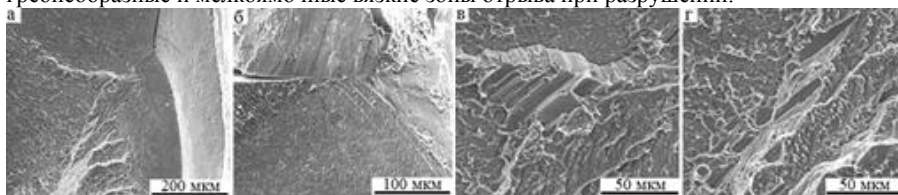


Рисунок 8 – Фрактография сплава Cu-14Al-3Ni после повторной закалки от 1273К, 30 мин.

Микроструктурное изучение β -сплавов Cu-Al-Ni, легированных бором, выполненное в настоящем исследовании, продемонстрировало ожидаемое измельчение их зеренной структуры вследствие допирования бором в зависимости от его концентрации. Их механические свойства приведены в таблице 3. Легирование бором привело к образованию при ТМО боридов алюминия в форме кубоидов и параллелепипедов с плоской огранкой, достаточно редко расположенных в сплавах. Из анализа полученных данных механических испытаний следует, что действительно

легирование бором до 0.2 масс.% приводит к измельчению зеренной структуры сплавов и, как следствие, возрастанию всех механических свойств (σ_b , σ_m , δ).

Таблица 3 – Механические свойства сплавов, легированных бором.

Сплав	σ_b , МПа	σ_m , МПа	δ , %	$\langle D \rangle$, мкм
Cu-10Al-4.5Ni-0.02B	630	200	4	500
Cu-8Al-4.5Ni-0.1B	1600	480	13	50
Cu-8.5Al-4.5Ni-0.2B	1260	430	9	100
Cu-10Al-4.5Ni-0.2B	880	300	6	100
Cu-14Al-3Ni-0.2B	640	270	5	150

Четвертая глава посвящена исследованию влияния мегапластической деформации (МПД), которая была впервые применена для β -сплавов на основе Cu посредством кручения сдвигом под высоким давлением (КВД). Сплавы номинального состава Cu-14Al-3Ni и Cu-13.5%Al-3.5%Ni были выплавлены и подвергнуты горячей ковке при 1173-1273 К в пруток сечением 20x20 мм и закалке от 1223 К, 10 минут, в воде. Затем ряд образцов сплавов повторно закаливали в воде после нагрева при 1273 К в течение 30 минут. Кручению в плоских бойках под давлением $P = 6$ ГПа на 1, 5 и 10 оборотов при комнатной температуре подвергали образцы в форме дисков диаметром 10 мм и толщиной 0.5 мм, и в результате были получены цельные образцы в виде дисков толщиной 0.25 мм. Логарифмическая степень деформации ϵ в области 1/2R образцов-дисков составила 4.65. В дальнейшем для исследования микроструктуры методами ПЭМ из этих областей образцов были вырезаны заготовки диаметром 3 мм. В рамках настоящего исследования дополнительно был использован метод КВД «в канавке» (с цилиндрическим углублением в нижнем бойке установки, что предотвращало «вытекание» образца и обеспечивало квазигидростатичность давления). Были изготовлены образцы больших размеров диаметром 20 мм и толщиной 1.2 мм, которая после КВД под давлением 6 ГПа на 10 оборотов при 293 и 573 К составила 0.5 мм. При этом логарифмическая степень деформации ϵ в области образца 1/2R была близка 6. Образцы с рабочей частью 1x0.25x3 мм для механических испытаний вырезали электроискровым методом из кольцевой области (1/2R – R) после шлифовки дисков.

Данные ПЭМ показали, что в результате КВД до 10 оборотов в мартенситном сплаве Cu-14Al-3Ni сформировалась нанокристаллическая (НК) структура, на что указывает кольцевое распределение рефлексов на микроэлектронogramмах (рисунок 9).

Из анализа темнопольных ПЭМ-изображений и картин микродифракции электронов сплава после КВД на 10 оборотов следует, что размеры наблюдаемых наиболее часто встречающихся структурных фрагментов варьируются в пределах от 10 до 80 нм при среднем размере 30 нм. В более крупных нанозернах присутствуют нанодвойники. Расшифровка рефлексов на микроэлектронogramмах (схема на рисунке 9 в) свидетельствует, что в сплаве получена нанокристаллическая (НК) преимущественно ($\beta_1' + \gamma_1'$) мартенситная структура. Их кольцевое распределение указывает на наличие мало- и большеугловых разориентаций наноразмерных элементов наблюдаемой зеренно-субзеренной структуры. Более прецизионный темнопольный ПЭМ-анализ структуры и микродифракции электронов позволил также выявить наличие фрагментов с малоугловыми разориентировками, сгруппированных в ансамбли.

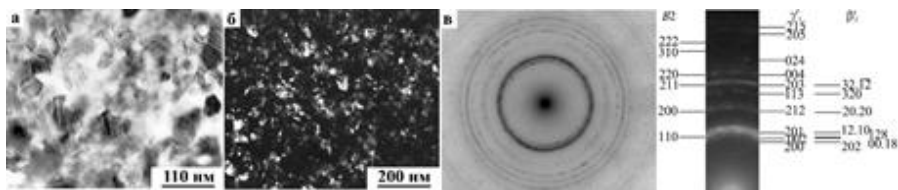


Рисунок 9 – Светло - (а) и темнопольное (б) ПЭМ - изображения и соответствующая микродифракция (в) со схемой расшифровки НК-сплава Cu-14Al-3Ni после КВД на 10 оборотов.

В настоящем исследовании были также впервые проведены эксперименты с нагревом образцов НК-сплава Cu-14Al-3Ni после КВД, выполнен микроструктурный анализ влияния термообработки в широком интервале температур (вплоть до 1073K), изучены механические свойства и характер разрушения образцов при различных температурах деформации. Данные измерений микротвердости HV на 1/2R КВД-образцов в зависимости от температуры отжига в течение 30 мин в температурном диапазоне (373–873) К представлены на рисунке 10 а, б, а в таблице 4 приведены средние размеры ультрамелких зерен (УМЗ) после отжигов методами ПЭМ и РЭМ.

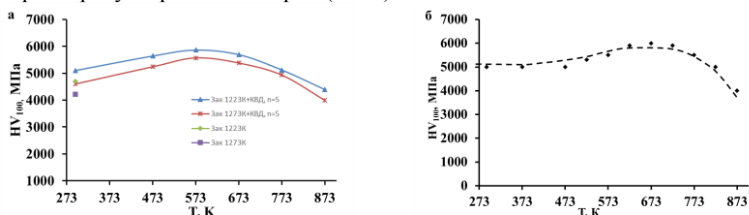


Рисунок 10 – Влияние температуры изохронного отжига (30 мин), на микротвердость HV в сплавах Cu-14Al-3Ni (а) и Cu-13.5Al-3.5Ni (б).

Оказалось, что отжиги НК-сплава при температурах 373 и 473 К в течение 30 мин не приводят к заметным изменениям в мартенситной УМЗ структуре, образовавшейся в результате применения КВД. Только нагрев при 573 К и выше обеспечил процесс формирования однородных УМЗ состояний в сплаве (рисунок 11).

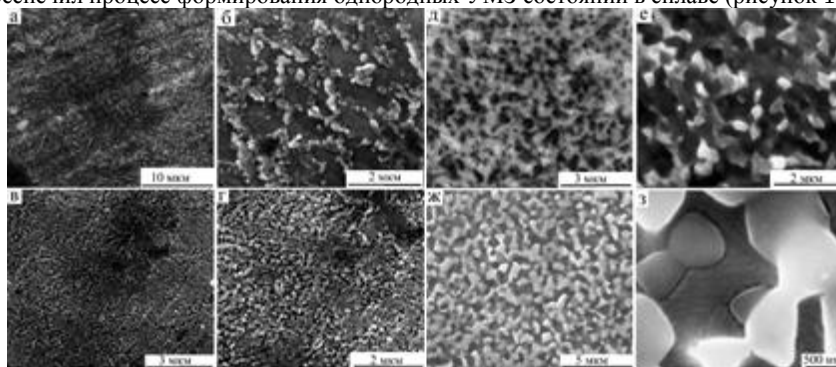


Рисунок 11 – РЭМ - изображения микроструктуры сплава Cu-14Al-3Ni после КВД, 10 оборотов, и изохронных отжигов (в течение 30 мин.) при: 573K (а, б); 673K (в, г); 773K (д, е); 873K (ж, з).

Таблица 4 – Средний размер зерен D после отжига (в течение 30 минут) для сплава Cu-14Al-3Ni, подвергнутого КВД, 10 оборотов, по данным ПЭМ.

Обработка сплава	D, нм
КВД, n = 10 оборотов	30
КВД + 373К, 30 мин	30
КВД + 473К, 30 мин	30
КВД + 573К, 30 мин	100
КВД + 673К, 30 мин	150
КВД + 773К, 30 мин	350
КВД + 873К, 30 мин	400

С учетом полученных данных о распаде сплава и с целью формирования оптимальных свойств и УМЗ структуры после КВД был также опробован кратковременный нагрев сплава в область β -фазы при 1073 К в течение 10 с, с последующей закалкой в воде (рисунок 12).

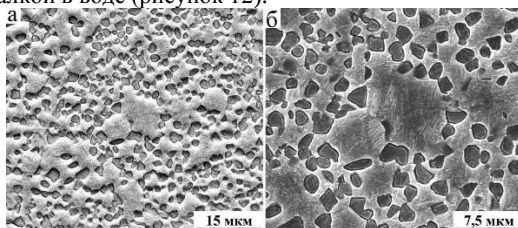


Рисунок 12 – РЭМ – изображения УМЗ микроструктуры сплава Cu-14Al-3Ni после КВД, 10 оборотов, и отжига 1073 К, 10 с.

Во-первых, кратковременность отжига позволила за счет прохождения рекристаллизации сформировать бимодальную УМЗ структуру с преимущественными размерами зерен 1 мкм и 8 мкм. Во-вторых, закалка от температуры 1073 К после нагрева исключила процесс распада β -твердого раствора по достижении интервала ТМП.

Сравнительные результаты измерений механических свойств на растяжение при комнатной температуре представлены на рисунке 13 и в таблице 5. Испытания показали, что закаленный КЗ сплав имел σ_b 620 МПа, σ_m 160 МПа и величину δ 7% (рисунок 13, кривая 1). Повторная закалка при некотором разупрочнении сплава привела к росту δ до 11% (кривая 2). В упрочненном НК сплаве, подвергнутом КВД, величина δ снизилась до 6%, а разрушение происходило также хрупко без образования шейки (кривая 3). Площадка фазовой текучести на инженерной кривой растяжения при этом не фиксировалась в отличие от КЗ или МЗ сплава после закалки (кривые 1 и 2, соответственно).

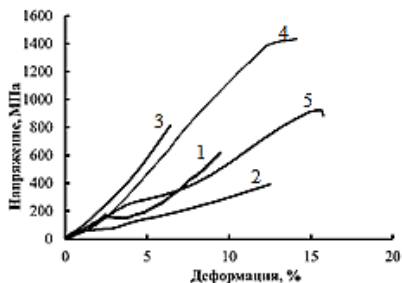


Рисунок 13 – Кривые "напряжение-деформация" при испытаниях на растяжение сплава Cu-14Al-3Ni после различных обработок: 1) ковка + закалка от 1223К; 2) повторная закалка от 1273К; 3) КВД, n=10, при 293К; 4) КВД, n=10, при 423К; 5) КВД, n=10, при 293К + 1073К, 10 сек.

Повышение температуры КВД, n=10, до 423 К (на 130 К от комнатной 293

К) привело к изменению вида диаграммы испытаний (кривая 4). Сплав Cu-14Al-3Ni, полученный таким образом, до разрушения демонстрировал необычайно высокое деформационное упрочнение и вместе с тем значительное накопленное относительное удлинение, которое составило 12%. Однако, площадка фазовой текучести, обусловленная протеканием деформационно-индуцированного ТМП или переориентации доменов мартенсита, в данном структурном состоянии не была выявлена. Напротив, за стадией упругой деформации (~2%) угол наклона кривой растяжения, как и в случае испытаний КВД-сплава при 293К (кривая 3), еще возрос вследствие сильного деформационного упрочнения. Но, тем не менее, в КВД-сплаве были достигнуты наиболее высокие механические характеристики. Так, предел текучести составил 1400 МПа, а предел прочности - 1450 МПа при достаточно высоком относительном удлинении ($\delta=12\%$).

Таблица 5 – Результаты механических испытаний на растяжение сплава Cu-14Al-3Ni после различных обработок.

№	Обработка	σ_M , МПа	σ_B , МПа	ϵ_M , %	δ , %
1	Ковка+зак. от 1223 К	160	620	2	7
2	Повторная закалка от 1273 К	60	400	2	11
3	КВД 10 об., при 293 К	-	820	-	4
4	КВД 10 об., при T= 423 К	-	1400	2	12
5	КВД 10 об., + 1073 К, 10 сек.	250	900	5	13
6	КВД 10 об., + 573 К, 30 мин	120	450	2	6
7	КВД 10 об., + 773 К, 30 мин	50	320	3	8

Механические испытания НК-сплава Cu-14Al-3Ni, полученного КВД, впервые выполненные при повышенных температурах 423 – 673К, показали уникальные для данного сплава результаты. Было установлено, что при температурах испытаний 423 и 473К существенных изменений в его механическом поведении не произошло, по сравнению с испытаниями при 293К. Тем не менее, на кривых "σ-ε" можно было наблюдать площадку фазовой текучести при значениях σ_M 100 и 200 МПа, соответственно (рисунок 14 а, кривые 1 и 2). Повышение температуры деформации НК сплава (КВД, n=10) до 573 и 673К привело к существенному изменению их деформационного поведения по сравнению с растяжением при комнатной температуре (кривые 3 и 4). Если при комнатной температуре НК-сплав Cu-14Al-3Ni деформируется с высоким коэффициентом деформационного упрочнения без существенной равномерной пластической деформации и разрушается, не достигая предела деформационной текучести и преждевременно до стадии локализации деформации, то с повышением температуры деформации до 573 и 673К вид кривых растяжения стал аналогичен виду кривых растяжения обычных НК-металлов и сплавов после КВД при подобных температурах (рисунок 14). При этом при повышенных температурах у НК-сплава Cu-14Al-3Ni растет величина сосредоточенной деформации δ_c и, напротив, снижается величина равномерной составляющей пластической деформации δ_p (таблица 6).

Площадка фазовой текучести, наблюдаемая в процессе растяжения при 423 – 473К образцов сплава Cu-14Al-3Ni, отсутствует при повышении температуры деформации до 573– 673К в случае испытаний со скоростью деформации 1×10^{-4} 1/с, поскольку деформация проходит уже при температуре деформационно-стабильного аустенита (значительно выше температуры A_k) и не способна инициировать ТМП (рисунок 14 а, кривые 3 и 4), в отличие от испытаний при большей скорости (см. рисунок 14 б, кривые 1, 2).

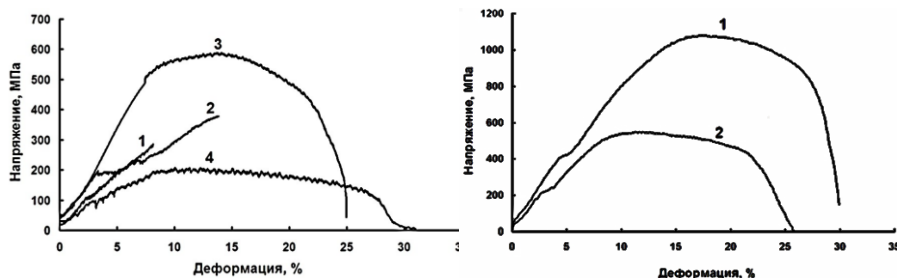


Рисунок 14 – Кривые "напряжение-деформация" сплава Cu-14Al-3Ni (а) при скорости испытаний 1×10^{-4} 1/с и температурах: 423К (кривая 1); 473К (кривая 2); 573К (кривая 3); 673К (кривая 4), и (б) при скорости испытаний 1×10^{-3} 1/с и температурах: 573К (кривая 1); 673К (кривая 2).

Таблица 6 – Результаты механических испытаний на растяжение сплава Cu-14Al-3Ni, после КВД, n=10.

Т испытания, К	Скорость, 1/с	σ_b , МПа	$\sigma_{0,2}$, МПа	σ_m , МПа	δ_p , %	δ_c , %	δ , %
293	1×10^{-3}	820	-	-	-	-	4
423	1×10^{-4}	300	-	100	8	-	6
473	1×10^{-4}	390	350	200	11	-	11
573	1×10^{-4}	600	550	-	13	10	23
	1×10^{-3}	1080	800	410	14	13	27
673	1×10^{-4}	200	180	-	7	20	27
	1×10^{-3}	550	400	210	10	14	24

В пятой главе было изучено влияние контролируемого одноосного сжатия (осадки), как при комнатной, так и при повышенных температурах на структурно-фазовые превращения и механические характеристики сплава Cu-14Al-4Ni.

По данным механических испытаний осадкой со скоростью $V=1$ мм/мин, при комнатной температуре закаленный в воде при 293 К от 1223 К (10 мин.) послековки 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 (рисунок 15 а). На вставке к рисунку 15 а для сравнения приведена также кривая «напряжение-деформация», полученная на данном сплаве при одноосном растяжении с той же скоростью при 293 К. 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 δ до разрушения при растяжении равно 4%, что более чем в 5 раз меньше величины относительного сжатия ϵ до разрушения 22%.

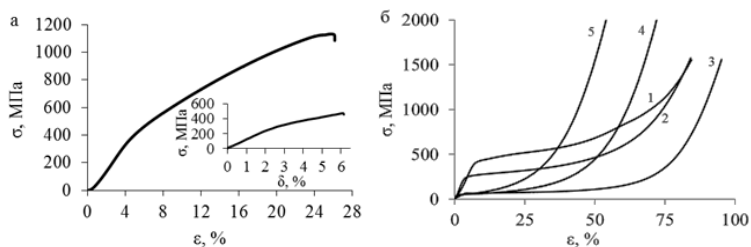


Рисунок 15 – Кривые "напряжение-деформация" сплава Cu-14Al-4Ni, при механических испытаниях на сжатие, $V=1$ мм/мин (на вставке – на одноосное растяжение): а – при 293 К, б – при 673 (1); 773 (2); 873 (3); 973 (4); 1073 К (5).

На рисунке 16 а, б представлены РЭМ изображения микроструктуры сплава после испытаний при 293 К 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.

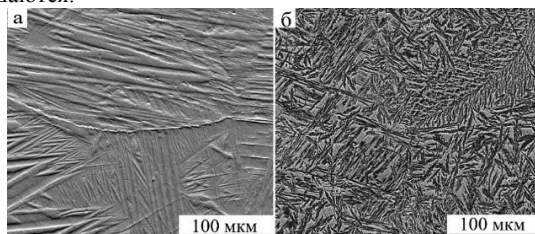


Рисунок 16 – РЭМ – изображения во вторичных электронах микроструктуры сплава Cu-14Al-4Ni после механических испытаний на одноосное растяжение (а) и сжатие (б), при 293 К.

В дальнейшем для выполнения механических испытаний осадкой был выбран интервал температур 673-1073 К с шагом 100 К. Поскольку температуры начала и конца обратного ТМП в сплаве существенно ниже 673 К, тепловой деформации подвергался сплав в аустенитном состоянии. Измерения показали, что рост температуры испытаний приводит, во-первых, к изменению стадийности и характера пластической деформации по сравнению с испытаниями при комнатной температуре (рисунок 15 б). На всех измеренных инженерных кривых для атомноупорядоченного аустенитного сплава можно наблюдать также четыре стадии деформации – упругую деформацию (1), стационарное пластическое течение со сравнительно низким коэффициентом упрочнения $\theta_1 = d\sigma_1/d\varepsilon$ (2), но затем, напротив, переходную стадию нарастания (3) и, наконец, стадию высокого коэффициента упрочнения $\theta_2 = d\sigma_2/d\varepsilon$ (4). Во-вторых, повышение температуры деформации осадкой от комнатной температуры до 673 К 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. таблицу 7). Вместе с тем дальнейшее увеличение температуры деформации от 673 до 873 К при той же скорости осадки вызвало прогрессирующее снижение $\sigma_{0.2}$ в результате интенсификации возможных в сплаве при таких температурах разупочняющих динамических процессов возврата и рекристаллизации. Наиболее низкие значения $\sigma_{0.2}$, близкие 50 МПа, наблюдались при высоких температурах деформации 973 и 1073 К.

Значения σ_b , напротив, резко возросли, вплоть до 2000 МПа. Достигаемая при сжатии величина деформации до разрушения при всех температурах испытаний была достаточно высокой, но максимум (95%) был получен при 873 К.

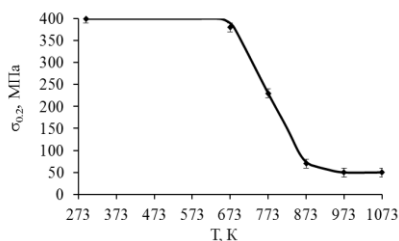


Рисунок 17 – Зависимость изменения предела текучести $\sigma_{0.2}$ от температуры деформации T при постоянной скорости осадки сплава Cu-14Al-4Ni ($V=1$ мм/мин).

Представленный на рисунке 17 график иллюстрирует, что величина $\sigma_{0.2}$ с увеличением температуры сначала сохраняется на уровне 400 МПа (при температуре деформации 673 К), затем убывает в интервале 673–873 К и далее остается неизменной в интервале 873 – 1073 К. Такое немонотонное поведение $\sigma_{0.2}$ может быть обусловлено нарастанием деформационно-индуцированного процесса распада в сплаве Cu-14Al-4Ni в интервале температур 873 – 673 К, приводящего к росту его величины.

Таблица 7 – Механические свойства сплава Cu-14Al-4Ni при испытаниях на одноосное сжатие ($V=1$ мм/мин).

Т исп., К	ϵ , %	$\sigma_{0.2}$, МПа	σ_b , МПа
293	22	400	1150
673	84	380	1550
773	84	250	1550
873	95	70	1550
973	72	50	2000
1073	58	50	1980

Действительно, согласно известным данным при деформации в интервале 873–673 К в исследуемом сплаве может инициироваться эвтектоидный распад пересыщенного β -твердого раствора с формированием в β_1 -аустените дисперсных избыточных фаз ($B2' + \alpha + \gamma_2$), что, очевидно, будет обеспечивать упрочняющий эффект при деформации осадкой. Однако, наблюдаемое при дальнейшем увеличении температуры деформации уже выше эвтектоидной температуры (в интервале 873 – 1073 К) при сохранении низких значений $\sigma_{0.2}$ увеличение σ_b β_1 -сплава, по-видимому, связано в основном с деформационно-индуцированным процессом протекающей в процессе осадки динамической рекристаллизации наряду с выделением γ_2 -фазы.

Таким образом, во-первых, было обнаружено, что при осадке в сплаве имеет место процесс динамической рекристаллизации (в отличие от первичной статической рекристаллизации после горячейковки при последующем нагреве под закалку), в результате которого сформировалась однородная по размерам МЗ структура D0₃ аустенита, на порядок более дисперсная, чем в исходном сплаве. Во-вторых, в течение осадки при 873 К и выше в D0₃ аустените в соответствии с диаграммой фазовых равновесий индуцировался частичный (проэвтектоидный) распад с гетерогенным и гомогенным выделением γ_2 фазы, размер которых возрастал по мере увеличения длительности осадки. Тогда как при 673 и 773 К (то есть ниже температуры эвтектоидного распада) наряду с γ_2 фазой выделялись частицы α и B2' фаз. Наличие выделений данных фаз после осадки при 673 и 773 К было зафиксировано в сплаве после всех использованных обработок (см. рис. 18, 19).

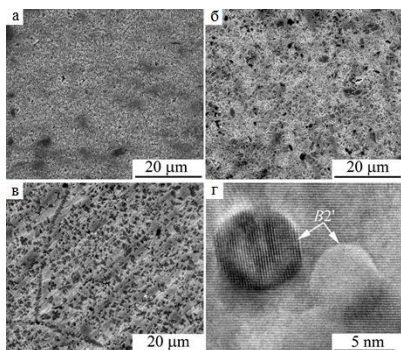


Рисунок 18 – РЭМ изображения микроstructures сплава после осадки при 673 К (а - $V=5$ мм/мин, б - $V=1$ мм/мин, в - $V=0.5$ мм/мин) и ПЭМ изображения двух частиц $B2'$ фазы Ni-Al-Cu (г).

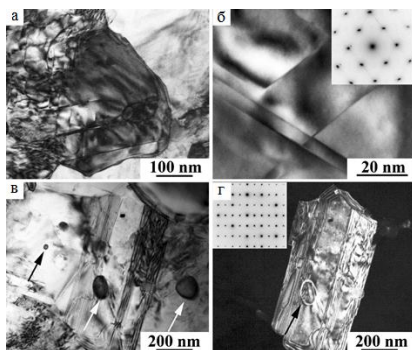


Рисунок 19– Светло- (а-в) и темнопольное (г) ПЭМ- изображения микроstructures α (а, б), γ_2 и $B2'$ (в, г) фаз в сплаве после осадки при 773 К. Стрелками отмечены изображения частиц $B2'$ -фазы Ni-Al-Cu.

Также очевидно, что измельчение зерен происходило в результате динамической рекристаллизации, которая вначале предшествовала распаду. Поэтому, их границы как места преимущественного гетерогенного зарождения впоследствии оказались декорированными выделяющимися фазами, барьерное действие которых 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 однофазной морфологии в пределах исходных аустенитных зерен (рисунок 20).

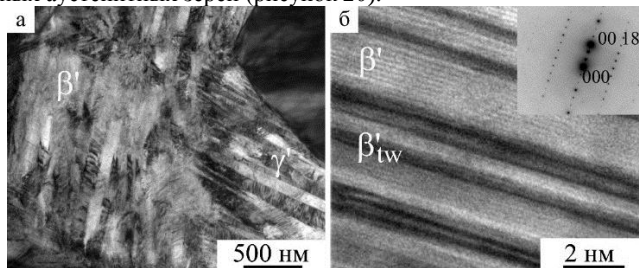


Рисунок 20 – Светлопольные ПЭМ изображения (а) микроstructures β' и γ' -мартенсита и прямого разрешения β' -мартенсита (б) в сплаве после осадки при 873 К (соответствующая микроэлектроннограмма приведена на вставке).

Уникальной особенностью механического поведения МЗ сплава при растяжении после осадки стало появление стадии фазовой мартенситной псевдоупругой деформации, величина которой $\epsilon_{пу}$ составила 2-3%, при низком напряжении старта переориентации двойниковой мартенситной структуры ($\sigma_m < 100$ МПа). При дальнейшем увеличении нагрузки деформация осуществлялась в условиях сильного упрочнения, завершающегося разрушением образцов при высоких значениях σ_b после значительной для данных сплавов пластической деформации ($\delta=14-16\%$) (кривые 2 и 3 на рисунке 21 б). Кривая 1 на рисунке 21 б иллюстрирует, напротив, низкие прочностные и пластические свойства исходного КЗ сплава.

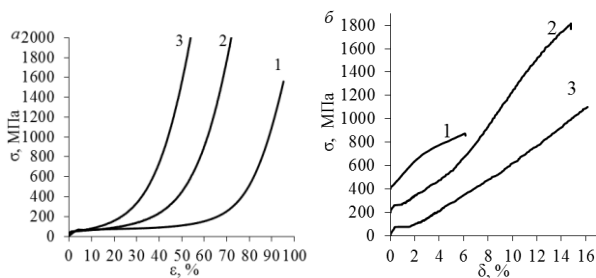


Рисунок 21 – Кривые "напряжение σ – деформация ϵ , δ " сплава Cu-14Al-4Ni, полученные при механических испытаниях на сжатие (а) при 873 К (кривая 1), 973 К (2), 1073 К (3) и при последующем растяжении при комнатной температуре (б) после закалки при 293 К (1) или после осадки при 973 К (2) и 1073 К (3).

Можно заключить, что при высокотемпературном сжатии имеют место специфические процессы непрерывной динамической рекристаллизации под действием нагрузки, которая была вначале минимальной на установившейся стадии пластического течения, а затем резко возросла (до 2 ГПа) (см. рисунок 21 а). Это в итоге привело к формированию в исходном КЗ сплаве равноосной МЗ структуры, средние размеры которой оказались на порядок меньшими и составили 100 и 120 мкм после испытаний осадкой при 973 и 1073 К, соответственно. Было установлено также, что при охлаждении до комнатной температуры в данных образцах происходило ТМП с появлением тонкопластинчатого двойникового мартенсита в основном однопакетной морфологии в пределах зерен (см. рисунок 22).

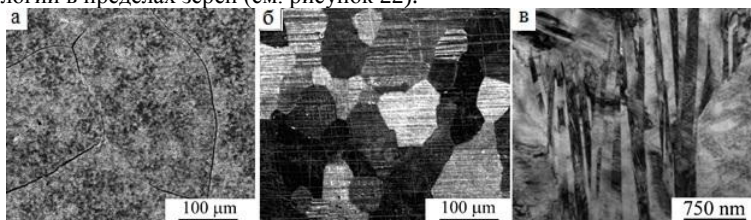


Рисунок 22 – РЭМ (а, б) и ПЭМ (в) изображения микроструктуры сплава Cu-14Al-4Ni после горячей осадки при 873 К (а) и 973 К (б, в).

Таким образом, в результате изотермической осадки при температурах в широком диапазоне в сплаве Cu-14Al-4Ni была сформирована разнообразная УМЗ или МЗ структура с преобладающими размерами зерен вначале в пределах порядка единиц, затем ста микрометров. Наличие подобных структур с оптимальным распределением равноосных ультра- и мелкодисперсных зерен-кристаллитов, привело к наблюдаемым необычным сочетаниям умеренных или даже низких по величине σ_m и одновременно высоких σ_b и пластичности.

Основные результаты и выводы

В результате выполнения комплексных исследований структурно-фазовых превращений и формирования физико-механических свойств эвтектидных сплавов системы Cu-Al-Ni с варьируемым химическим составом Al (7.5 – 14 масс.%) и Ni (3 и 4.5 масс.%), а также допированием бором (в пределах 0.02–0.2 масс.%) получены следующие результаты и сделаны выводы:

1. Установлено, что основными причинами подавления термоупругих мартенситных превращений и эффектов памяти формы в эвтектоидных сплавах системы Cu-Al-Ni и развития в них катастрофической зернограницной хрупкости являются крупно- и разнотернистость β_1 – аустенита, его высокая упругая анизотропия и эвтектоидный распад с образованием фаз α , β_2 и γ_2 как в исходном литом состоянии, так и после горячей деформации ковкой. Показано, что высокотемпературная термомеханическая обработка с закалкой в воде обеспечивает формирование однофазного состояния β_1 – аустенита, упорядоченного по типу D0₃, способного испытывать ступенчатые термоупругие мартенситные превращения с узким температурным гистерезисом (50÷70 К) в последовательности $\beta_1 \rightarrow \beta'_1 \rightarrow \gamma'_1$ (с преобладанием пакетно-пирамидальной морфологии попарнодвойникового мартенсита) температуры которых понижаются в интервале (900-250 К) при увеличении содержания Al от 7.5 до 14 масс. %.

2. Выявлено, что эффективное измельчение зеренной структуры (среднего размера зерна от 1 мм до 0.15-0.2 мм) и возрастание вдвое-втрое относительного удлинения (до 14%) сплавов может быть достигнуто путем легирования 7.5÷9.5 масс. % Al, 0.1–0.2 масс. % В, или повторного рекристаллизационного отжига с последующей закалкой в воде, или контролируемого изотермического сжатия при температурах выше эвтектоидной. В мелкозернистых сплавах уменьшаются геометрические размеры пакетов и образующих их пластинчатых двойникованных кристаллов мартенсита, более однородным по объему становится распределение нормальных и сдвиговых напряжений, обусловленных термоупругим мартенситным превращением, снижается количество и размеры избыточных проэвтектоидных фаз, особенно на границах «бывших» аустенитных зерен. Разрушение более прочных мелкозернистых сплавов при одноосном растяжении происходит после значительной псевдоупругой (за счет фазовой мартенситной текучести) и пластической деформации по внутризеренному вязкому механизму. При этом достигнуты свойства: $\sigma_{0.2} = 260 \div 380$ МПа, $\sigma_b = 600 \div 880$ МПа, $\delta = 9 \div 14\%$.

3. Обнаружено, что мегапластическая деформация кручением под высоким давлением 6 ГПа (с числом оборотов от 1 до 10) приводит к созданию деформационно-индуцированной ультрамелкозернистой структуры мартенсита, ответственной за высокие прочностные свойства сплавов Cu-14Al-3Ni и Cu-13.5Al-3.5Ni при одноосном растяжении. Последующий отжиг (в течение 30 мин) при температурах в интервале (573–873) К обеспечил сохранение ультрамелкозернистой структуры и упрочнения сплавов за счет первичной рекристаллизации мартенсита в сочетании с проэвтектоидным γ_2 - распадом. Наибольшие прочностные (σ_b до 1400 МПа) и улучшенные пластические ($\delta=12-13\%$) свойства были получены в ультрамелкозернистых сплавах при использовании после кручения под высоким давлением на 10 оборотов кратковременного отжига при 1073 К, 10 сек, или за счет повышения температуры кручения до 423 К. К значительному росту степени пластической деформации, как равномерной, так и, особенно, сосредоточенной в шейке образцов ($\delta \approx 23-27\%$), привело повышение температуры механических испытаний от 423 К до 673 К вследствие эффекта динамической рекристаллизации.

4. Установлено, что холодная деформация сжатием закаленного сплава Cu-14Al-4Ni, не изменив размеры зерен, также обеспечивает образование мелкодисперсной структуры пакетного мартенсита. Это определило повышенные значения прочностных и одновременно пластических свойств в условиях сжатия за счет эффективного перераспределения и адаптации по объему мартенситной структуры сплава упругих нормальных и сдвиговых напряжений.

5. Обнаружено радикальное измельчение (в пределах до 1-5 мкм) внутризеренной субструктуры и образование мелкозернистого (до 0.3 мкм) состояния в исходно закаленном сплаве Cu-14Al-4Ni в процессе изотермического сжатия в интервале температур 673-873 К вследствие динамической рекристаллизации. При этом ниже температуры эвтектоидного распада в сплаве выделяются ультрадисперсные частицы фаз γ_2 , α и B2'-NiAlCu, наследуемые образующимися мартенситными β' и γ' фазами. Формирование мелкозернистой структуры (с размером зерен 0.1-0.2 мкм) в сплаве было обеспечено динамической рекристаллизацией D0₃-аустенита, а при деформации сжатием в диапазоне температур 973 – 1073 К с последующим при охлаждении - частичным проэвтектоидным распадом, также наследуемым β' и γ' - мартенситом.

6. Обнаружен эффект пластификации при контролируемом высокотемпературном изотермическом одноосном сжатии, обусловленный формированием мелко- и ультрамелкозернистой структуры аустенита в процессе комплексной реакции динамической рекристаллизации и проэвтектоидного (выше 838 К) или эвтектоидного (ниже 838 К) распада, что определило необычное сочетание высоких значений прочности и пластичности деформируемого при осадке сплава: мегапластическую деформацию (при истинной деформации ϵ в пределах 1-2) и напряжения до разрушения σ_b , достигающие 1600-2000 МПа. При этом после сжатия реализовался преимущественно мелкоячеичный вязкий внутризеренный механизм разрушения.

7. Показано, что последующее охлаждение сплава после осадки при повышенных температурах, не изменив размеры зерен ультрамелкозернистой или мелкозернистой структуры, приводит к появлению мартенсита, в основном, с однопакетной субструктурой. Это обеспечивает однородное распределение по объему мартенсита дисперсных попарно-двойникованных мартенситных кристаллов и возникающих упругих нормальных и сдвиговых напряжений. Поэтому в мелкозернистых сплавах в мартенситном состоянии при одноосном растяжении реализовывались стадии фазовой текучести, затем пластической деформации и значительного упрочнения. Разрушение происходило по мелкоячеичному вязкому и квазивязкому (по границам дисперсных пакетов) внутризеренному механизму, определив тем самым повышенную прочность и пластичность сплава в мартенситном состоянии ($\sigma_b = 1100-1600$ МПа, $\sigma_m = 80$ МПа, $\epsilon_{пл} = 2\div 3\%$, $\delta = 14-16\%$).

Список работ, опубликованных автором по теме диссертации

Статьи, опубликованные в рецензируемых журналах, входящих в перечень ВАК

1. Влияние термомеханической обработки на структурно-фазовые превращения и механические свойства сплавов Cu-Al-Ni с памятью формы / А.Э. Свирид, Н.Н. Куранова, А.В. Лукьянов, В.В. Макаров, Н.В. Николаева, В.Г. Пушин, А.Н. Уксусников // Известия высших учебных заведений. Физика. – 2018. – Т. 61. – С. 114 – 119.
2. Влияние термомеханической обработки на структурно-фазовые превращения в сплаве Cu-14Al-3Ni с эффектом памяти формы, подвергнутом кручению под высоким давлением / А.В. Лукьянов, В.Г. Пушин, Н.Н. Куранова, А.Э. Свирид, А.Н. Уксусников, Ю.М. Устюгов, Д.В. Гундеров // Физика металлов и металловедение. – 2018. – Т. 119. – С. 393 – 401.
3. Влияние легирования алюминием на структуру, фазовые превращения и свойства сплавов Cu-Al-Ni с Эффектом памяти формы / А.Э. Свирид, А.В. Лукьянов, В.В. Макаров, В.Г. Пушин, А.Н. Уксусников // Челябинский физико-математический журнал. – 2019. – Т. 4. – С. 108 – 117.

4. Влияние температуры изотермической осадки на структуру и свойства сплава Cu–14 мас. % Al–4 мас. % Ni с эффектом памяти формы / А.Э. Свирид, А.В. Лукьянов, В.Г. Пушин, Е.С. Белослудцева, Н.Н. Куранова, А.В. Пушин // Физика металлов и материаловедение. – 2019. – Т. 120. – С. 1257 – 1263.
5. Эффект пластификации сплава Cu–14Al–4Ni с эффектом памяти формы при высокотемпературной изотермической осадке / А.Э. Свирид, В.Г. Пушин, Н.Н. Куранова, Е.С. Белослудцева, А.В. Пушин, А.В. Лукьянов // Письма в ЖТФ. – 2020. – Т. 46. – С. 19 – 22.
6. Применение изотермической осадки для мегапластической деформации beta-сплавов Cu–Al–Ni / А.Э. Свирид, А.В. Лукьянов, В.Г. Пушин, Н.Н. Куранова, В.В. Макаров, А.В. Пушин, А.Н. Уксусников // Журнал технической физики. – 2020. – Т. 90. – С. 1088 – 1094.

Другие публикации автора

Статьи в журналах, не входящих в перечень ВАК:

1. The structure–phase transformations and mechanical properties of the shape memory effect alloys based on the system Cu–Al–Ni / A.E. Svirid, V.G. Pushin, N.N. Kurano-va, A.V. Luk'yanov, A.V. Pushin, A.N. Uksusnikov, Y.M. Ustyugov // Materials Today: Pro-ceedings. – 2017. – V. 4. – P. 4758 – 4762.
2. Высокопрочные и пластичные мелкозернистые сплавы Cu–Al–Ni с эффектом памяти формы, полученные изотермической осадкой / А.Э. Свирид, Н.Н. Куранова, В.В. Макаров, А.В. Пушин, В.Г. Пушин// Физика и техника высоких давлений. – 2020. – Т. 30. – С. 30 – 41.
3. О возможности пластификации поликристаллических сплавов системы Cu–Al–Ni с эффектом памяти формы при высокотемпературной изотермической осадке на большие степени / В.Г. Пушин, Н.Н. Куранова, А.В. Пушин, А.Э. Свирид, Ю.М. Устюгов // Физика и техника высоких давлений. – 2020. – Т. 30. – С 73 – 80.

Главы в монографиях:

1. Перспективные материалы и технологии : монография в 2-х т. Т. 1 / В.А. Андреев [и др.] ; под ред. В.В. Клубовича. – Витебск: УО «ВГТУ», 2017. – 467 с.
2. Актуальные проблемы прочности / В.А. Андреев [и др.] ; под ред. В.В. Рубаника. – Молодечно : ОАО «Типография «Победа», 2020. – 453 с.

Материалы и тезисы конференций:

опубликованы тезисы 10 докладов на всероссийских и международных конференциях и симпозиумах.