

PACS: 61.50.Ks, 62.20.-x

В.Г. Пушин, Н.Н. Куранова, А.В. Пушин, А.Э. Свирид, Ю.М. Устюгов

## О ВОЗМОЖНОСТИ ПЛАСТИФИКАЦИИ ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СПЛАВОВ СИСТЕМЫ Cu–Al–Ni С ЭФФЕКТОМ ПАМЯТИ ФОРМЫ ПРИ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ИЗОТЕРМИЧЕСКОЙ ОСАДКЕ НА БОЛЬШИЕ СТЕПЕНИ

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

Статья поступила в редакцию 10 декабря 2019 года

*Установлено, что деформация сплава Cu–14 mass% Al–4 mass% Ni, испытывающего термоупругие мартенситные превращения (ТМП) и связанные с ними эффекты памяти формы (ЭПФ), на большие степени по схеме одноосного сжатия при одновременном измерении механических свойств в изотермических условиях при 600–800°C обеспечивает значительное измельчение его зеренной структуры и, как следствие, приводит к повышению его пластичности. С использованием методов растровой и просвечивающей электронной микроскопии и рентгенофазового анализа изучена структура сплава, а также его механические свойства.*

**Ключевые слова:** сплав Cu–Al–Ni, изотермическая осадка, термоупругие мартенситные превращения, мелкозернистая структура, механические свойства, эффект памяти формы

### Введение

Одним из практически важных научных событий XX-го в. явилось открытие советскими учеными Г.В. Курдюмовым и Л.Г. Хандросом в цветных сплавах на основе Cu–Al–Ni высокообратимых ТМП [1,2]. С реализацией ТМП связаны наблюдавшиеся в разных сплавах ЭПФ (однократные и термоциклически многократно обратимые, гигантская псевдоупругость, высокое демпфирование и ряд других) [1–6]. 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 и применяются лишь бинарные композиции [1–6]. Вместе с тем их использование в обычном поликристаллическом состоянии или после традиционных термических и термомеханических обработок далеко не всегда обеспечивает физико-механические и служебные параметры материалов, которые требуются в практике.

Медные сплавы, такие как Cu–Al–Ni, Cu–Zn–Al, Cu–Zn–Sn, имеют гораздо меньшую стоимость, лучшую тепло- и электропроводность, технологичны при синтезе и обработке и демонстрируют высокие характеристики ЭПФ в монокристаллическом состоянии [1,2]. Однако большинство цветных

сплавов с ЭПФ, включая и  $\beta$ -сплавы на основе меди, в поликристаллическом состоянии имеют, в отличие от никелида титана, низкие пластичность, циклическую прочность и долговечность, что не позволяет реализовать присутствующие им ЭПФ [1–3].

Одной из причин высокой хрупкости медных сплавов является сильная анизотропия упругих модулей, которая в метастабильных по отношению к ТМП медных сплавах  $A = C_{44}/C'$  близка к 12–13 [7,8], тогда как для упругоизотропных и пластичных сплавов никелида титана  $A$  составляет 1–2 [8,9]. К очевидным причинам их охрупчивания относятся также локализация на границах зерен примесей и выделений избыточных фаз и, как правило, крупно- и разноточность сплавов на основе меди, в том числе и с ТМП [1,3]. Наконец, если в сплавах при ТМП реализуются высокоанизотропные упругие объемные и сдвиговые напряжения, они концентрируются прежде всего на границах зерен, дополнительно их ослабляя.

За счет уменьшения размеров зерен и соответственно увеличения протяженности границ зерен можно существенно повысить прочностные и пластические свойства сплавов никелида титана [10,11]. Измельчение зеренной структуры в медных сплавах пытались осуществить, используя различные способы легирования и обработки: термическую обработку и умеренную деформацию (сжатием на 5–10%) [12,13], термоциклирование под нагрузкой [14], непрерывную быструю разливку расплава [15,16]. Легированием сплавов Cu–Al–Ni, например, Ti или Mn в оптимальных количествах также можно реализовать некоторое измельчение зерен [17].

Эффективным способом измельчения зеренной структуры сплавов с ЭПФ на основе никелида титана до мелко- и ультрамелкозернистых состояний являются методы интенсивной мегапластической деформации [18–28]. При этом наиболее подробно изучено использование двух методов такой деформации: равноканального углового прессования и кручения под высоким давлением.

Разработка и исследование принципов деформирования под давлением, обеспечивающих способность материала к пластическому течению с существенным уменьшением размеров зерна без охрупчивания или разупрочнения, при варьировании температурно-скоростных условий являются важной научной и практически ориентированной физической задачей, особенно для медных сплавов. Ожидалось, что при этом могут быть установлены способы получения медных мелкозернистых сплавов с ЭПФ, обладающих повышенными механическими и функциональными свойствами. В настоящей работе с данной целью впервые для сплава Cu–Al–Ni с ТМП и ЭПФ была использована теплая контролируемая осадка при повышенных температурах 600–800°C.

### Материал и методики эксперимента

Сплав Cu–13.95 mass% Al–3.98 mass% Ni (Cu–14Al–4Ni) был получен из Cu, Al, Ni (99.99%). Слиток подвергали гомогенизации при  $(900 \pm 25)^\circ\text{C}$ , затем при  $950^\circ\text{C}$  проковывали в прутки сечением  $20 \times 20$  mm. Закалку сплава

выполняли после повторного нагрева при 950°C в течение 10 min в воде при комнатной температуре. Пластическую деформацию сплава одноосным сжатием проводили в электромеханической измерительной системе Instron 8862, оснащенной электропечью, в изотермических условиях при 600, 700 и 800°C. Испытывали цилиндрические образцы сплава диаметром  $d_0 = 7.5$  mm и высотой  $h_0 = 9.2$  mm (согласно ГОСТ 25.503-80) при скорости испытаний, близкой 1 mm/min. Механические испытания на растяжение при комнатной температуре проводили на плоских образцах с рабочей частью размерами  $1 \times 0.2 \times 3$  mm. Образцы для всех исследований, в том числе и для механических испытаний, вырезали из заготовок сплава методом электроискровой резки. На исходном литом крупнозернистом (с размерами зерен до 1 mm) и полученных в результате осадки мелкозернистых образцах были аттестованы спектральный химический состав и фазовый состав (рентгенодифрактометрически). Микроструктурные исследования выполняли методами оптической (ОМ) и растровой электронной микроскопии (РЭМ) на микроскопе Quanta 200 при ускоряющем напряжении 30 kV, а также просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) на микроскопе Теспаі G2 30 при 300 kV, которыми оборудован отдел электронной микроскопии ЦКП ИФМ УрО РАН (г. Екатеринбург). Механические испытания проводили на испытательных машинах ЦКП Научно-образовательного центра «Наноструктурные материалы и высокие технологии» (г. Уфа).

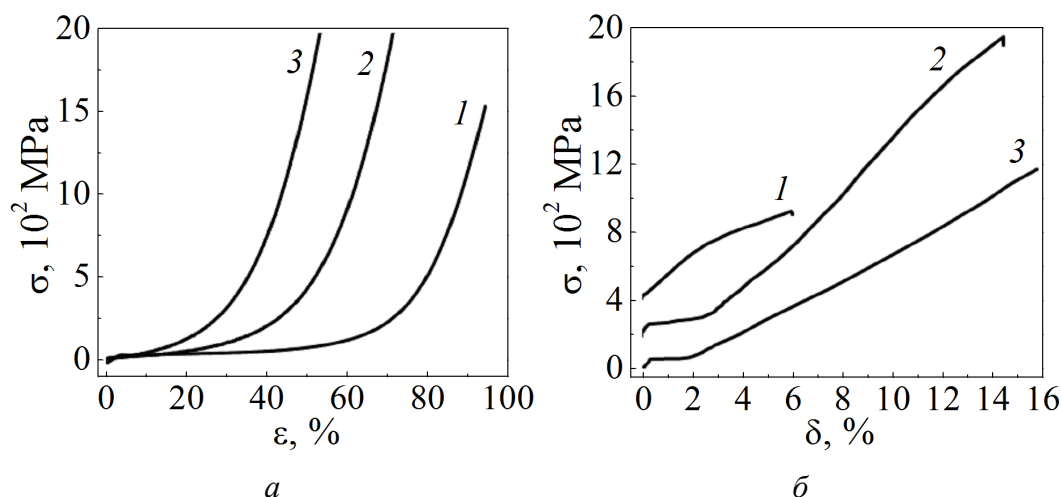
### Результаты и их обсуждение

При испытаниях механических свойств в процессе изотермической осадки в аустенитном состоянии при 600, 700 и 800°C были обнаружены высокие механические характеристики сплава (рис. 1,а, табл. 1). Сплав испытал разрушение при больших значениях предела прочности  $\sigma_u$ , продемонстрировав перед этим при низких напряжениях предела текучести  $\sigma_y$  (менее 100 МПа) стадию значительной установившейся равномерной деформации  $\epsilon_{st}$  (до 50%), а затем – сильное деформационное упрочнение на следующей стадии пластической деформации вплоть до разрушения  $\epsilon_f$  (до 95%). Очевидно, что при высокотемпературном сжатии имеют место специфические процессы непрерывной динамической рекристаллизации под действием нагрузки, которая

Таблица 1

**Механические свойства при испытаниях на одноосное сжатие при температурах 600, 700 и 800°C**

$T, ^\circ\text{C}$	$\sigma_u$	$\sigma_y$	$\epsilon_{st}$	$\epsilon_f$
	МПа		%	
600	1600	70	50	95
700	2000	50	20	70
800	2000	50	10	55



**Рис. 1.** Инженерные кривые напряжение–деформация сплава Cu–14Al–4Ni, полученные при механических испытаниях образцов: *а* – на сжатие при 600 (кривая 1), 700 (2) и 800°C (3); *б* – на последующее растяжение при комнатной температуре после осадки при комнатной температуре (1), 700 (2) и 800°C (3)

была вначале минимальной на установившейся стадии пластического течения, а затем резко возросла (до 2 GPa). Это обеспечило формирование в исходном крупнозернистом сплаве равноосной мелкозернистой структуры, средние размеры которой по данным ОМ и РЭМ оказались на порядок меньшими и составили соответственно 200 и 100  $\mu\text{m}$  после испытаний осадкой при 600, 700 или 800°C (рис. 2,а,б,з). Методами ПЭМ было установлено также, что при охлаждении до комнатной температуры в данных образцах происходило ТМП с появлением тонкопластинчатого двойникового мартенсита в основном однопаquetной морфологии в пределах зерен (рис. 2,в).

Результаты последующих испытаний механических свойств в процессе растяжения при комнатной температуре сплава уже в мартенситном состоянии представлены на рис. 1,б. Были измерены свойства образцов мелкозернистого сплава после осадки при 700 и 800°C, а также для сравнения крупнозернистого сплава в исходном состоянии послековки при 950°C и закалки (табл. 2). Уникальной особенностью его механического поведения при растяжении после осадки явилось наличие стадии мартенситной неупругой псевдотекучести ( $\varepsilon_m \leq 4\%$ ) при низком напряжении старта переориентации двойниковой мартенситной структуры в направлении действующей растягивающей силы ( $\sigma_m < 100$  MPa). Затем происходило сильное деформационное упрочнение, завершающееся разрушением образцов при высоких значениях  $\sigma_u$  после значительной для данных сплавов пластической деформации ( $\delta_f = 14\text{--}16\%$ ) (см. кривые 2 и 3 на рис. 1,б). Кривая 1 на рис. 1, б иллюстрирует, напротив, низкие прочностные и пластические свойства обычного крупнозернистого сплава.

Результаты фрактографического изучения изломов после испытаний сплава на растяжение представлены на рис. 3. Несмотря на достаточно большую пластическую деформацию и равномерное относительное удлинение (14–16%), по виду поверхностей изломов можно заключить, что разрушение

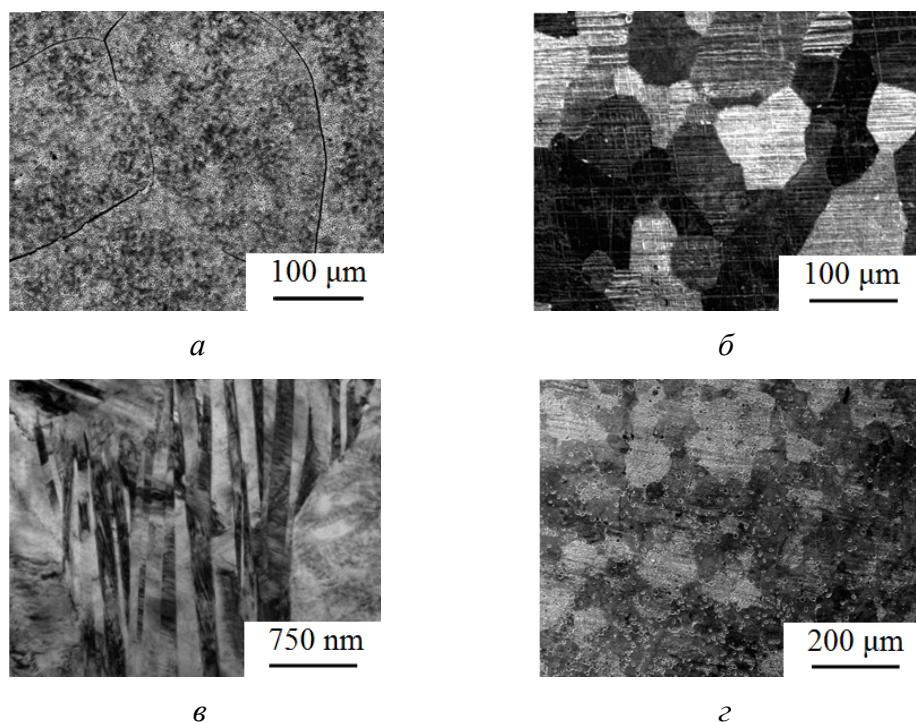


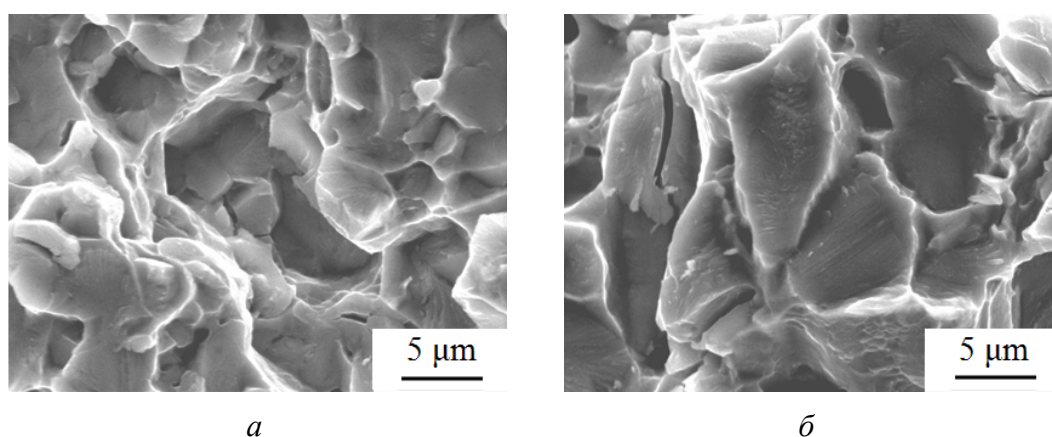
Рис. 2. РЭМ (*а,б,г*) и ПЭМ (*в*) изображения мелкозернистой микроструктуры сплава после горячей осадки при 600 (*а*), 700 (*б, г*) и 800°C (*в*)

Таблица 2

**Механические свойства на растяжение сплава при комнатной температуре**

Обработка	$\sigma_u$	$\sigma_m$	$\delta_f$	$\varepsilon_m$
	МПа		%	
Закалка от 950°C	500	300	6	–
Осадка при 700°C	1600	80	14	3
Осадка при 800°C	1100	80	16	2

происходило одновременно по вязкому и квазихрупкому механизмам. На поверхности изломов разрывных образцов после осадки присутствовали чашечко- и гребнеобразные зоны вязкого разрушения и гладкие сколы и трещины, возможные по границам как зерен, так и дисперсных пакетов мартенсита (рис. 3). Но в данном случае линейные размеры плоских элементов поверхностей изломов более чем на порядок меньше размеров зерен. Это убедительно характеризует происхождение сформировавшихся субзеренных структурных элементов, ответственных за указанные особенности механизма вязко-хрупкого внутризеренного разрушения. Очевидно, что квазихрупкое разрушение происходило прежде всего по границам раздела дисперсных пакетов мартенсита, не исчезающим, по-видимому, при деформации вплоть до разрушения.



**Рис. 3.** РЭМ-изображения поверхности квазихрупкого разрушения после механических испытаний на растяжение сплава, подвергнутого осадке при температурах 700 (а) и 800°C (б)

### Выводы

Таким образом, в настоящей работе были установлены основные закономерности структурно-фазовых превращений и формирования механических свойств сплава Cu–13.95 mass% Al–3.98 mass% Ni при контролируемом одноосном сжатии в испытательной машине в интервале температур 600–800°C. Обнаруженный эффект пластификации сплава при контролируемой высокотемпературной изотермической осадке обусловлен его динамической рекристаллизацией, которая обеспечивает формирование мелкозернистой структуры аустенита, способной к развитой пластической деформации. Последующее охлаждение до комнатной температуры без изменения структуры привело к появлению субструктуры в основном однофазного мартенсита. Можно полагать, что однородное распределение по объему мелкозернистого сплава дисперсных попарно двойникованных мартенситных кристаллов сопровождалось при этом благоприятной аккомодацией упругих объемных и сдвиговых напряжений, обусловленных ТМП. Поэтому разрушение мелкозернистого сплава при одноосном растяжении происходило после значительного упрочнения и пластической деформации по мелкоячмочному вязкому и вязко-хрупкому (по границам дисперсных пакетов) внутризерненным механизмам разрушения, предопределяя тем самым его повышенную пластичность и в мартенситном состоянии.

Работа выполнена в рамках государственного задания Минобрнауки России (тема «Структура», № АААА-А18-118020190116-6), совместной лаборатории ИФМ УрО РАН и УрФУ.

1. К. Ооцука, К. Симидзу, Ю. Судзуки, Ю. Сэкигути, Ц. Тадаки, Т. Хомма, С. Миядзакки, Сплавы с эффектом памяти формы, Металлургия, Москва (1990).
2. Материалы с эффектами памяти формы, В.А. Лихачев (ред.), НИИХ СПбГУ, СПб (1997), (1998).

3. *X. Варлимонт, Л. Дилей*, Мартенситные превращения в сплавах на основе меди, серебра и золота, Наука, Москва (1980).
4. *В.Н. Хачин, В.Г. Пушин, В.В. Кондратьев*, Никелид титана: Структура и свойства, Наука, Москва (1992).
5. *K. Otsuka, C.M. Wayman*, Shape memory materials, Cambridge University Press (1998).
6. *В.Г. Пушин, В.В. Кондратьев, В.Н. Хачин*, Предпереходные явления и мартенситные превращения, УрО РАН, Екатеринбург (1998).
7. *P. Sedlák, H. Seiner, M. Landa, V. Novák, P. Šittner, L.I. Mañosa*, Acta Mater. **53**, 3643 (2005).
8. *В.А. Лободюк, Ю.Н. Коваль, В.Г. Пушин*, ФММ **111**, 169 (2011).
9. *В.Н. Хачин, С.А. Муслов, В.Г. Пушин, Ю.И. Чумляков*, ДАН СССР **295**, 606 (1987).
10. *В.Г. Пушин, А.И. Лотков, Ю.Р. Колобов, Р.З. Валиев, Е.Ф. Дударев, Н.Н. Куранова, А.П. Дюпин, Д.В. Гундеров, Г.П. Бакач*, ФММ **106**, 537 (2008).
11. *Е.Ф. Дударев, Р.З. Валиев, Ю.Р. Колобов, А.И. Лотков, В.Г. Пушин, Г.П. Бакач, Д.В. Гундеров, А.П. Дюпин, Н.Н. Куранова*, ФММ **107**, 316 (2009).
12. *А.В. Лукьянов, В.Г. Пушин, Н.Н. Куранова, А.Э. Свирид, А.Н. Уксусников, Ю.М. Устюгов, Д.В. Гундеров*, ФММ **119**, 393 (2018).
13. *А.Э. Свирид, Н.Н. Куранова, А.В. Лукьянов, В.В. Макаров, Н.В. Николаева, В.Г. Пушин, А.Н. Уксусников*, Известия ВУЗов. Сер. Физика **61**, № 9, 114 (2018).
14. *L.A. Matlakova, E.C. Pereira, A.N. Matlakov, S.N. Monteiro, R. Toledo*, Mater. Characterization **59**, 1630 (2008).
15. *Z. Wang, X.F. Liu, J.X. Xie*, Mater. Sci. Eng. **A532**, 536 (2012).
16. *G. Lojen, M. Gojić, I. Anžel, J. Alloys Compd.* **580**, 497 (2013).
17. *S.N. Saud, E. Hamzah, T. Abubakar, H.R. Bakhsheshirad*, Trans. Nonferrous Met. Soc. China **25**, 1158 (2015).
18. *V.G. Pushin, V.V. Stolyarov, R.Z. Valiev, N.I. Kourov, N.N. Kuranova, E.A. Prokofiev, L.I. Yurchenko*, Ann. Chim. Sci. Mat. **27**, № 3, 77 (2002).
19. *V.G. Pushin, V.V. Stolyarov, R.Z. Valiev, N.I. Kourov, N.N. Kuranova, E.A. Prokofiev, L.I. Yurchenko*, Phys. Metals Metallography **94**, Suppl 1, S54 (2002).
20. *V.G. Pushin, V.V. Stolyarov, R.Z. Valiev, T.C. Lowe, Y.T. Zhu*, Mater. Sci. Eng. **A410–411**, 386 (2005).
21. *R. Valiev, D. Gunderov, E. Prokofiev, V. Pushin, Yu. Zhu*, Mater. Trans. **49**, 97 (2008).
22. *Д.В. Гундеров, Н.Н. Куранова, А.В. Лукьянов, А.Н. Уксусников, Е.А. Прокофьев, Л.И. Юрченко, Р.З. Валиев, В.Г. Пушин*, ФММ **108**, 139 (2009).
23. *Н.Н. Куранова, Д.В. Гундеров, А.Н. Уксусников, А.В. Лукьянов, Л.И. Юрченко, Е.А. Прокофьев, В.Г. Пушин, Р.З. Валиев*, ФММ **108**, 589 (2009).
24. *В.Г. Пушин, Р.З. Валиев, Э.З. Валиев, Н.И. Коуров, Н.Н. Куранова, В.В. Макаров, А.В. Пушин, А.Н. Уксусников*, ФММ **113**, 271 (2012).
25. *R.Z. Valiev, D.V. Gunderov, A.V. Lukyanov, V.G. Pushin*, J. Mater. Sci. **47**, 7848 (2012).
26. *Н.Н. Куранова, А.В. Пушин, В.Г. Пушин, А.Н. Уксусников, Н.И. Коуров*, ЖТФ **84**, № 5, 55 (2014).
27. *Н.Н. Куранова, А.В. Пушин, А.Н. Уксусников, Е.С. Белослудцева, Н.И. Коуров, Т.Э. Кунцевич, В.Г. Пушин*, ЖТФ **87**, 1177 (2017).
28. *А.В. Пушин, В.Г. Пушин, Т.Э. Кунцевич, Н.Н. Куранова, В.В. Макаров, А.Н. Уксусников, Н.И. Коуров*, ЖТФ **87**, 1844 (2017).

*V.G. Pushin, N.N. Kuranova, A.V. Pushin, A.E. Svirid, Yu.M. Ustyugov*

## ON THE POSSIBILITY OF PLASTIFICATION OF POLYCRYSTALLINE ALLOYS OF THE Cu–Al–Ni SYSTEM WITH SHAPE MEMORY EFFECT AT HIGH-TEMPERATURE ISOTHERMAL UPSETTING TO HIGH DEGREES

It is found that high degree deformation according to the scheme of uniaxial compression with simultaneous measurement of mechanical properties under isothermal conditions at 600–800°C provides a significant refinement of the grain structure of the Cu–14 mass% Al–4 mass% Ni alloy experiencing thermoelastic martensitic transformations (TMT) and related shape memory effects (SME), and results in an increase in plasticity, as a consequence. The structure of the alloy was studied using the methods of scanning and transmission electron microscopy and X-ray phase analysis, as well as measurement of mechanical properties.

**Keywords:** Cu–Al–Ni alloy, isothermal upsetting, thermoelastic martensitic transformations, fine grain structure, mechanical properties, shape memory effect

**Fig. 1.** Engineering stress–strain curves of the Cu–14Al–4Ni alloy obtained during mechanical tests: *a* – compression at 600 (curve 1), 700 (2), 800°C (3); *b* – subsequent tensile tests at room temperature after upsetting at room temperature (1), 700 (2) and 800°C (3)

**Fig. 2.** SEM (*a, b, c*) and TEM (*e*) images of the fine-grained alloy microstructure after upsetting at 600 (*a*), 700 (*b, c*), and 800°C (*e*)

**Fig. 3.** SEM images of quasi-brittle fracture of surface after mechanical tensile tests of the alloy subjected to upsetting at 700 (*a*) and 800°C (*b*)