ИНСТИТУТ ФИЗИКИ МЕТАЛЛОВ ИМЕНИ М.Н. МИХЕЕВА УРАЛЬСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

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

Диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук

> Научный руководитель доктор физико -математических наук, профессор

> > Пушин Владимир Григорьевич

Содержание

Введение	.4
1 Литературный обзор. Фазовые превращения, структура и физико-механические	
свойства сплавов с эффектом памяти формы	9
1.1 Мартенситные превращения	9
1.2 Термоупругие мартенситные превращения	13
1.3 Предмартенситные явления.	17
1.4 Эффект памяти формы и механические свойства сплавов	21
1.5 Сплавы с эффектом памяти формы на основе меди	26
1.6 Влияние легирования на температуры ТМП в медных сплавах	30
1.7 Деформационное поведение сплавов с эффектом памяти формы на основе меди	32
1.8 Постановка задачи	37
2 Материалы и методы исследований	38
2.1 Исследуемые материалы	38
2.1.1 Получение литых сплавов.	38
2.1.2 Получение материалов методом большой пластической деформации кручением под	Į
высоким давлением (КВД).	38
2.2 Методики экспериментального исследования	40
2.2.1 Рентгенодифрактометрический анализ	41
2.2.2 Оптическая микроскопия	41
2.2.3 Электронно-микроскопические исследования	41
2.2.4 Резистометрия	47
2.2.5 Измерение магнитной восприимчивости	47
2.2.6 Методики механических испытаний	48
2.2.7 Дюрометрия	. 53
3 Влияние высокотемпературной термомеханической обработки на механические	
свойства и структурно-фазовые превращения сплавов системы Cu-Al-Ni с эффектом	
памяти формы	55
3.1 Химический, фазовый и микроструктурный анализ сплавов системы Cu-Al-Ni	55
3.2. Механические свойства сплавов системы Cu-Al-Ni.	73
3.3 Влияние двойной закалки и легирования бором на микроструктуру, фазовый состав и	ſ
механические свойства сплавов Cu-Al-Ni	78
Выводы к главе 3	84

4	Влияние мегапластической деформации кручением под высоким давлением на струк	стурно
	фазовые превращения и механические свойства сплавов Cu-Al-Ni	86
4.1.	. Структура, фазовый состав и механические свойства сплавов Cu-Al-Ni	
	после КВД при комнатной температуре	86
4.2	Влияние КВД и термообработки на структуру и механические свойства	
спл	авов Cu-Al-Ni	. 91
4.3	Влияние температуры механических испытаний на структуру и свойства	
	КВД-сплава	106
Выі	воды к главе 4	117
5 П	рименение контролируемой изотермической осадки при пластической деформации	
спл	авов системы Cu-Al-Ni с эффектом памяти формы	118
5.1	Особенности контролируемой изотермической осадки при различных	
тем	пературах	119
5.2	Влияние скорости контролируемой изотермической осадки при различных	
тем	пературах на микроструктуру и механические свойства	125
5.3	Особенности контролируемой высокотемпературной осадки	131
Выі	воды к главе 5	134
Зак.	лючение	136
Спи	исок опубликованных работ автора	138
Спи	исок используемой литературы	140

ВВЕДЕНИЕ

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.

<u>Целью диссертационной работы</u> является установление закономерностей структурнофазовых 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 физикомеханических 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 <u>объектов исследования</u> выбраны эвтектоидные сплавы на основе системы Cu-Al-Ni (с изменяемой концентрацией Al и Ni, а также допированные бором).

<u>Предметом исследования</u> являются фазовые и структурные превращения, микроструктура, физические и механические свойства сплавов.

<u>Научную новизну диссертационной работы</u> 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 зернограничной 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. % А1 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 структуры до ультрамелкозернистого состояния (с размером зерна~1–5 мкм) приводит деформация как кручением под высоким давлением с последующим кратковременным отжигом, так 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 изотермического одноосного сжатия в аустенитном состоянии, а также в мартенситном состоянии в процессе механических испытаний на одноосное растяжение.
- 5. Выявлена корреляция пластичности и механизмов разрушения сплавов системы Cu-Al-Ni: в пластичных сплавах реализуется преимущественно вязкий мелкоямочный внутризеренный механизм разрушения в отличие от зернограничного 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 индустриальных областях.
- 2. Достигнуты высокие прочностные ($\sigma_{\rm B}$ =1600–2000 МПа), пластические (при сжатии в пределах e =1–2, растяжении δ =14–16%) и псевдоупругие ($\epsilon_{\rm пу}$ =2–3 %) 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 использовались высокочувствительные физические методы резистометрия и магнитометрия, для определения химического и фазового состава — элементный спектральный и рентгеновский энергодисперсионный микроанализ, дифракция рентгеновских лучей и электронов. Анализ 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 эвтектоидных 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 эвтектоидной системы Cu-Al-Ni, основанные на легировании, применении высокотемпературной термомеханической обработки с последующей закалкой, мегапластической деформации сдвигом 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 однопакетной морфологией когерентных кристаллов попарно-двойникованного 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 Си-Al-Ni эффектов памяти формы.
- 5. Мелко- и ультрамелкозернистая структура исходного метастабильного аустенита сплавов Cu-Al-Ni обеспечивает однородное распределение нормальных и сдвиговых напряжений в термоупругой мартенситной фазе, обусловливая тем самым смену механизма разрушения с хрупкого зернограничного 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.

<u>Личный вклад автора.</u> 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 изучены 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 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.

<u>Публикации.</u> 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.

<u>Апробация работы.</u> Основные результаты, выводы, положения и рекомендации работы докладывались и обсуждались на следующих российских и международных конференциях:

- 1. Вторая Международная научная конференция «Сплавы с эффектом памяти формы» (Санкт-Петербург, 2016).
- 2. Международный симпозиум «Перспективные материалы и технологии» (Беларусь, Витебск, 2017).
 - 3. XIX Уральская школа-семинар металловедов молодых ученых (Екатеринбург, 2018).
- 4. Третья международная конференция «Сплавы с эффектом памяти формы» (Челябинск, 2018).
- 5. IV Международная школа для молодежи "Материаловедение и металлофизика легких сплавов" (Екатеринбург, 2019).
 - 6. XX Уральская школа-семинар металловедов молодых ученых (Екатеринбург, 2020).
- 7. Международная научная конференция «Актуальные проблемы прочности» (Беларусь, Витебск, 2020).

Связь работы с научными программами и темами. 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.

1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР. ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ, СТРУКТУРА И ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СПЛАВОВ С ЭФФЕКТОМ ПАМЯТИ ФОРМЫ

1.1 Мартенситные превращения

Мартенситное превращение (МП) является наряду с атомным упорядочением и распадом пересыщенных твердых растворов одним из основных видов фазовых превращений как в металлических, так и неметаллических системах и составляет объект многочисленных исследований [1-24]. Под ним понимают бездиффузионное, структурное фазовое превращение Іго рода (или І-го, близкому ко ІІ-му), сопровождаемое внутренними напряжениями и деформацией [1]. Важную роль в становлении проблемы МП как одной из центральных в физике конденсированного состояния сыграла физическая концепция Г.В. Курдюмова, предложенная им в конце 30-х гг. ХХ в., согласно которой их следует рассматривать как фазовые переходы І-го рода в однокомпонентной системе в условиях значительных внутренних напряжений, возникающих при собственной деформации в превращенной области. Например, в стали и МΠ реализуется при охлаждении сплавах железа высокотемпературной у-фазы гранецентрированной (ГЦК) решеткой (аустенита) в α-фазу (мартенсит), имеющую объемноцентрированную (ОЦК) решетку.

Следует выделить ряд основных признаков, характеризующих фазовое МП, такие как: кооперативный, согласованный характер смещений атомов при перестройке одной кристаллической решетки в другую (причем в сравнении с величиной параметра атомнокристаллической решетки эти смещения являются малыми, а соседство атомов при превращении сохраняется); скорость превращения при понижении температуры может быть близкой к скорости звука или, напротив, гораздо меньшей; атермическая или изотермическая кинетика превращения, но при этом диффузионные процессы, как правило, оказываются физически "замороженными"; неизменность химического состава мартенсита, наследуемого от исходной аустенитной фазы; специфическая морфология мартенситных кристаллов, обеспечивающая минимальные упругие искажения, в виде реек, линз или пластин, часто двойниковой ориентации; наличие когерентных и специальных полукогерентных, часто плоских, межкристаллитных и межфазных границ. Образование определенной иерархии морфологии и субструктуры мартенситных кристаллов, содержащей различные структурные дефекты, обусловлено тенденцией к уменьшению вкладов упругой и поверхностной энергии системы и особенностями многозародышевых механизмов зарождения и роста [21, 22]. Наблюдение на специально

приготовленных шлифах образцов выявляет МП по характерному рельефу на их поверхности вследствие макроскопического сдвигового процесса (схема на рисунке 1.1).

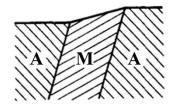


Рисунок 1.1 – Возникновение поверхностного рельефа при МП [11].

Бездиффузионный сдвиговый механизм перестройки в совокупности определяет уникальные закономерности МП, кристаллогеометрические соотношения и размерноориентационную связь между атомно-кристаллическими решетками аустенитной и мартенситной фаз, их структурно-морфологические признаки, такие как форма кристаллов мартенсита, их границы между собой и с аустенитной фазой (или габитусные плоскости), а также внутреннюю структуру фаз. Безусловно, важную роль при этом играют различия удельных атомных объемов аустенитной и мартенситной фаз $\Delta V/V = (V_m - V_a)/V_a$, направления и величины макроскопического (однородного) сдвига, характер и величины неоднородных (перетасовочных) смещений атомов [4,11,17].

Физическая причина МП заключается в нарастании неустойчивости кристаллической решетки аустенита, обусловленной возможностью изменения симметрии и параметров исходной решетки, которые обеспечивают снижение свободной энергии системы [2, 7, 15-17]. Термодинамический анализ МП основан на исследовании температурных зависимостей свободных энергий исходной аустенитной и конечной мартенситной фаз и их разности ΔF=F_m-F_a (рисунок 1.2) [2]. Точка их равенства T₀ определяет температуру равновесия фаз, а ΔF определяют движущие силы МП, прямого или обратного. С компенсацией "нехимических" вкладов (упругого и поверхностного) энергий связаны необходимость переохлаждения или перегрева системы и температурный гистерезис МП или, иначе говоря, межкритический интервал [2]. К физическим причинам потери устойчивости для различных материалов можно отнести, например, явления ферро- или антиферромагнитного упорядочения (в сплавах на основе Fe, Ni, Mn), различия колебательной энтропии высокотемпературной и низкотемпературной фаз (металлы щелочной группы) и т.д. [16, 17].

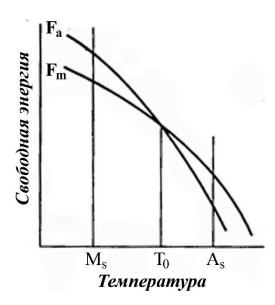


Рисунок 1.2 — Схема зависимости свободных энергий исходной фазы (аустенита) F_a и мартенсита F_m от температуры [2].

По кинетике возникновения мартенситной фазы (зависимости от температуры и времени) все МП подразделяют на два типа: атермические и изотермические [2, 4]. Необходимо также отметить, что был обнаружен ряд сплавов, в которых наблюдаются обе кинетики МП [21]. Протекающее по атермической кинетике МП не зависит от скорости охлаждения в широком диапазоне ее изменения. При понижении температуры происходит увеличение количества мартенситной фазы, а при постоянной температуре превращение быстро останавливается [21, 22].

Атермическое МП имеет четко определяемые критические температуры начала и конца прямого (M_s, M_f) при охлаждении и обратного (A_s, A_f) при нагреве переходов и температурный гистерезис ΔT . Величина гистерезиса ΔT при атермическом МП может колебаться от нескольких сотен градусов, например, в сталях и сплавах на основе железа, до нескольких десятков и единиц градусов, например, в сплавах на основе цветных и благородных металлов [2, 4, 11, 21].

В сталях и сплавах с атермическим (или взрывным) МП, сопровождаемым большими объемными изменениями $\Delta V/V$ (превышающими 1-2 %) и гистерезисом ΔT , мартенситные кристаллы быстро приобретают свои конечные размеры при охлаждении ниже M_s и дальнейшее превращение, которое часто растягивается на значительный интервал температур, происходит в основном путем образования и роста новых кристаллов мартенсита. В сталях МП часто не доходит до конца и тогда сохраняется так называемый остаточный аустенит [18]. При прямом МП с большим $\Delta V/V$ образуются высокодефектные кристаллы мартенсита (с высокой плотностью дислокаций, нанодвойников и дефектов упаковки). В результате обратного МП ревертированная аустенитная фаза может наследовать высокую плотность дефектов и ее исходное состояние (имевшееся до превращения) не полностью восстанавливается. Это явление

в сталях названо фазовым наклепом [4, 18]. Образование аустенита происходит при значительном перегреве выше температуры фазового равновесия Т₀, в основном посредством зарождения в мартенсите, как правило на межкристаллитных границах и субграницах, кристаллов аустенитной фазы и их последующего диффузионно-контролируемого роста при нагреве. Бездиффузионный и диффузионный механизмы могут осуществляться и одновременно, конкурируя между собой. Такой процесс наблюдается при обратном превращении в сталях и титановых сплавах при повышенных температурах [17-19].

Сплавы с изотермической кинетикой МП можно переохладить в аустенитном состоянии до температур, меньших обычно реализуемой M_s . Последующая выдержка при определенной температуре или ее повышение инициирует МП. Такой тип кинетики был обнаружен в сплавах на основе железа, а затем и в некоторых сплавах цветных металлов [21]. Изотермическое МП при постоянной температуре может протекать во времени от нескольких минут до десятков и сотен часов [2, 18, 21]. Кристаллы изотермического мартенсита в целом имеют подобную атермическому мартенситу субструктуру и морфологию, хотя и более дисперсную и несовершенную. Все основные признаки МП для них сохраняются [2, 21]. Нагрев в интервал температур A_s — A_f вызывает обратное превращение и ревертированным аустенитом наследуются дефекты структуры и, прежде всего, дислокации и отдельные двойники [2, 4, 18].

Самосогласованные смещения атомов при МП характеризуются деформацией превращения. В общем случает она описывается однородной деформацией решетки, которая отвечает за изменение формы превращенной области, а также неоднородными и преимущественно сдвиговыми перетасовочными смещениями атомов и атомных плоскостей [2, 17, 20]. Примерами такой деформации являются, например, механическое нанодвойникование и образование дефектов упаковки. В сталях величина однородной деформации составляет примерно 20% [22], а в сплавах In-Tl, Mn-Cu, Ti-Ni ~ 0.2-0.4 % [17].

Образование когерентных и полукогерентных межфазных и межкристаллических границ обусловлено кооперативным типом смещений атомов кристаллической решетки в условиях необходимости понизить упругую энергию системы многочисленных образующихся кристаллов мартенсита [21,23]. Межфазные границы кристаллов мартенсита и аустенита образуют так называемую габитусную плоскость, являющуюся кристаллографической характеристикой данного превращения. Как правило, атомные плоскости и направления при переходе через границу изменяют лишь свое направление. Минимальным упругим искажениям вблизи такой границы соответствует наряду с собственной деформацией наличие деформации с инвариантной решеткой, например двойникованием, которая частично сохраняет ("минимизируя отличия") первоначальную форму и объем превращающегося кристалла. Высокая скорость МП при пониженных температурах, порой имеющего взрывной характер, объясняется сильным

переохлаждением и большой величиной запасенной химической энергии. Поэтому особенностью атермической (взрывной) кинетики является то, что при достижении некоторой температуры (М_s) происходит образование сразу значительной объёмной доли мартенсита. При этом дальнейшее понижение температуры приводит, как правило, к появлению новых мартенситных кристаллов. Понятие когерентной границы для пластинчатых кристаллов тесно связано с определенными ориентационными соотношениями фаз и типами кристаллических решеток. В полукогерентных границах несоответствие между решетками фаз устраняется за счет появления дислокаций и микродвойников. При этом деформация элементарной ячейки отнюдь не обязательно совпадает с макродеформацией превращенной области.

Следует отметить важный этап в изучении термоупругих МП, позволивший существенно продвинуться как в их физическом понимании, так и в плане новых практических приложений. В конце 1940-х гг. Г.В. Курдюмовым и Л.Г. Хандросом в эвтектоидных сплавах на медной основе (Cu-Al-Ni, Cu-Zn) было обнаружено явление термоупругого равновесия фаз при МП [4], определяющего такие уникальные механические свойства сплавов с термоупругим мартенситым превращением $(TM\Pi)$, как эффекты памяти формы $(\Phi\PiE)$ сверхпластичность, сверхэластичность (псевдоэластичность) [10-12, 15-17, 20]. За прошедшие годы были детально изучены ТМП в большой группе сплавов с уникальными псевдоупругими свойствами, благодаря которым их используют в различных областях науки и техники [16].

1.2 Термоупругие мартенситные превращения

В случае ТМП образование и рост мартенситных кристаллов непрерывно следует за понижением температуры, причем при нагреве происходит обратимое изменение объемной доли и размеров кристаллов мартенсита. При этом скорость роста может быть столь малой, что превращение можно наблюдать невооруженным глазом (рисунок 1.3). Такой эффект обусловлен явлением упругого равновесия фаз при заданной температуре. Важно также, что при нагреве происходит обратимый физический и кристаллоструктурный процесс обратимого уменьшения размеров кристаллов мартенсита (вплоть до их исчезновения), а не зарождение и рост новых кристаллов аустенита в низкотемпературной фазе. Указанное ТМП имеет ряд особенностей и играет основную роль в проявлении ЭПФ [10, 11]. Классическими системами, испытывающими структурно-фазовые переходы, имеющие термоупругий механизм и кинетику перехода, являются сплавы на основе Ni-Ti, Cu-Al-Ni, Cu-Zn-Al, Au-Cd и ряд других [10-12, 15-17, 20-46].

На описание стадии упругого равновесия фаз и положения габитусной плоскости были направлены феноменологические представления в рамках термодинамического подхода [11, 21]. При ТМП уменьшение свободной энергии при образовании кристаллов мартенсита расходуется на увеличение упругой энергии и минимальной поверхностной энергии. В результате в

двухфазной системе реализуется термоупругое равновесие, причем запасенная упругая энергия существенно обратима, т.е. при обратном ТМП накопленная упругая энергия его стимулирует, как и химическая, в значительно большей степени, чем при нетермоупругом МП в сталях и сплавах.

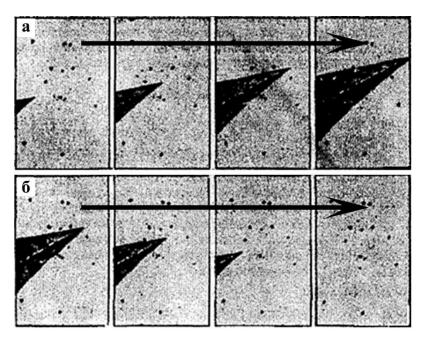


Рисунок 1.3 – Рост (а) и уменьшение (б) кристаллов термоупругого мартенсита в сплавах Cu-Al-Ni при охлаждении и нагреве [11].

Атермическое ТМП в отличие от атермических нетермоупругих МП характеризуется также достаточно малыми $\Delta V/V$ и ΔT [11, 17]. Поэтому, его наиболее существенными признаками являются особое строение кристаллов мартенсита, высокая мобильность межфазных границ мартенситных кристаллов, определяемые их высокой кристаллоструктурной сопряженностью (решеточной когерентностью, не требующей пластической деформации за счет дислокаций «несоответствия») с исходной аустенитной фазой, и, как следствие, существенное накопление упругой энергии в процессе прямого ТМП. При термоупругом равновесии между аустенитной и мартенситной фазами практически выполняется условие баланса между химической движущей силой и возникающей при ТМП упругой энергией [10, 11]:

$$\Delta F_{\text{XMM}} + \Delta F_{\text{ymp}} = 0 \tag{1.1}$$

В химически однородных материалах химическая движущая сила практически постоянна по объему, а распределение запасенной энергии упругих напряжений (упругой энергии) в превращающемся материале существенно неоднородно [23]. Если образование мартенситных кристаллов будет сопровождаться значительной пластической деформацией, происходящей путем образования различных дефектов (дислокаций, двойников и их скоплений), то это может

нарушить баланс химической и упругой энергий в общем изменении энергии (что должно быть учтено в (1.1) добавочным неупругим вкладом [2, 4]). Но такой механизм релаксации напряжений приведет к снижению подвижности межфазной границы. В результате как прямое, так и обратное МП могут перестать быть термоупругими и будут происходить по другому, нетермоупругому конкурирующему механизму гетерогенного зарождения и последующего роста кристаллитов аустенита различных ориентаций внутри мартенситной фазы [18].

Как любой фазовый переход I-го рода МП сопровождаются сильными экзо- и эндотермическими эффектами, а как деформационный процесс — значительными и обратимыми собственной (мартенситной) деформацией и аккомодационными напряжениями и деформациями [2, 4]. В связи с этим параметры температуры, давления, внешних и внутренних напряжений играют большую роль в осуществлении ТМП и определяют закономерности механического поведения сплавов. Выделяют три группы эффектов при воздействии на сплавы температуры, напряжений и деформации, в зависимости от совокупности и последовательности: деформационные $\varepsilon = f(\sigma, T)$, силовые $\sigma = f(\varepsilon, T)$ и температурные $T = f(\sigma, \varepsilon)$ [12].

При ТМП с изменением температуры межфазные границы легко перемещаются, в том числе фронтальным и боковым ростом, как в сторону исходной фазы при охлаждении, так и внутрь мартенситной фазы при нагреве [11, 12, 23]. Достаточно небольшого, в несколько градусов, изменения температуры для того, чтобы границы начали двигаться. Макроскопическая подвижность межфазных границ кристаллов в целом обусловлена их когерентностью, запасаемой при прямом ТМП упругой энергией и существенно низкими упругими модулями [11, 25]. Аналогичным образом влияют приложенные напряжения или магнитное поле: под внешней нагрузкой кристаллы мартенсита растут, при ее снятии - уменьшают свои размеры и полностью исчезают [10-12, 15, 17, 20, 21, 23, 26].

Конкретные проявления деформации, являющейся реакцией твердого тела на механическое воздействие, т.е. функции $\mathcal{E}=f(\sigma, p, T)$, зависят от многих причин, но в первую очередь от поведения кристаллической решетки под действием напряжения, давления и температуры. При этом, помимо упругой деформации также можно выделить три основных механизма деформации твердого тела: скольжением, двойникованием, путем мартенситного превращения [10-12].

Изменение сопротивления пластическому деформированию во время протекания фазовых превращений или в связи с ними, независимо от его конкретной физической природы, принято называть эффектом пластичности превращения [10, 16]. Проявления пластичности превращения на макроскопическом уровне могут быть самыми разнообразными. К категории эффектов механического поведения относятся и эффекты мартенситной неупругости (сверхпластичность, псевдоупругость, эффекты памяти формы и др.) [11, 12]. Такие механические способности

являются физической основой для широкого практического применения данной большой группы материалов [16].

К существенному уменьшению температурного гистерезиса и появлению некоторой "наведенной" термоупругости может привести изменение структурного состояния исходной аустенитной фазы. Так, в сплавах железа с атомноупорядоченным аустенитом или с дисперсными частицами при охлаждении за счет эффекта наследования возникает мартенситная α'-фаза с высокой степенью тетрагональности кристаллической решетки (с/а достигает значений 1,12÷1,17), как следствие, значительно уменьшаются гистерезис ΔT и $\Delta V/V$ при $\gamma - \alpha'$ МП [21, 23]. Полагают, что повышенная тетрагональность решетки мартенсита улучшает адаптивные **V**СЛОВИЯ ДЛЯ сохранения когерентности межлу образующейся аустенитной тонкодвойникованной мартенситной фазами и, тем самым, обеспечивает более высокую подвижность межфазных границ. При увеличении размера выделившихся частиц, когда они теряют когерентность с матрицей, а также при атомном разупорядочении аустенита или мартенсита кристаллическая решетка мартенсита вновь становится ОЦК, а гистерезис теперь уже вновь нетермоупругого по кристалло-структурному механизму МП возрастает до исходного, предшествовавшего старению или упорядочению значения [21].

Установлено, что кристаллы термоупругого мартенсита содержат особые структурные дефекты в виде когерентных нанодвойников и дефектов упаковки, возникающие в результате неоднородного сдвига, обусловленного как собственно самим деформационным механизмом МП, так и механизмом упруго-пластической аккомодационной (или адаптивной) релаксации появляющихся напряжений. Интересно, что они практически полностью обратимо аннигилируют при обратном переходе мартенсита в аустенитную фазу, а наследуемые ревертированным аустенитом дислокации и двойники даже обеспечивают эффект "тренировки", повышая обратимость ТМП и термостабильность ЭПФ [21, 23].

1.3 Предмартенситные явления

Многочисленными исследованиями методами in situ электронной микроскопии, дифракции рентгеновских лучей и нейтронографии было показано, что МП (как прямому, так и обратному) во многих металлических материалах предшествует так называемое предпереходное (или предмартенситное) состояние [17]. Оно отмечается также в аномальном поведении ряда физических свойств: электронных (удельной теплоемкости, магнитной восприимчивости, электросопротивления, оптических свойств) и решеточных (проявляющихся прежде всего в размягчении модулей упругости, внутреннем трении, аномальном поведении дифракционных

эффектов: брэгговских отражений и диффузного рассеяния, твидового контраста на ПЭМ изображениях, упругого и неупругого рассеяния нейтронов и т.д.) [7, 10-12, 14-17, 20, 25].

Упругий характер деформации твердых тел определяется сопротивлением сил межатомного взаимодействия их взаимному удалению, сближению или сдвигу. В области упругих деформаций поведение изотропного поликристаллического твердого тела характеризуется модулями нормальной упругости E, сдвига G, объемного сжатия K и коэффициентом Пуассона μ , связанными между собой соотношениями: $E = 2G(1+\mu) = 3K(1-2\mu)$ [20]. Многочисленные измерения на поликристаллах метастабильных сплавов показали, что при температурах выше точки начала мартенситного перехода M_s модули E и G имеют, как правило, небольшие значения и с понижением температуры испытывают аномальное уменьшение вплоть до M_s , а затем некоторый рост (см. рисунок 1.4) [17, 20].

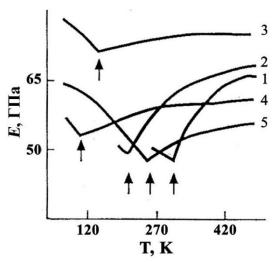


Рисунок 1.4 — Модуль нормальной упругости Е сплавов титана и никелида титана от температуры 1- $Ti_{50}Ni_{50}$, 2- $Ti_{49}Ni_{51}$, 3-Ti-10V-5Al, 4-Ti-15V-10Al, 5-Ti-7Cr-10Al, стрелкой показаны M_s [17, 20].

Измерения на поликристаллических образцах позволили установить лишь общую тенденцию изменения упругих свойств аустенита или мартенсита сплавов в предмартенситном или. соответственно, предаустенитном состоянии. Информацию конкретных кристаллографических системах в кристаллической решетке, по которым уменьшается сопротивление упругим деформациям, как продольным, так и сдвиговым, можно получить при определении модулей упругости на монокристаллах. Модули сдвига кубического кристалла С₄₄, $C' = \frac{1}{2}(C_{11}-C_{12}), C_s = \frac{1}{3}(C_{44}+C')$ являются мерой сопротивления решетки упругим сдвиговым деформациям типа $\{100\}<010>$, $\{110\}<1\overline{1}0>$ и $\{112\}<11\overline{1}>$, соответственно. Сопротивление продольным упругим деформациям вдоль <100>, <110> и <111> описывается модулями C_{11} , $\frac{1}{2}(C_{11}+C_{12}+2C_{44})$, $\frac{1}{3}(C_{11}+2C_{12}+4C_{44})$, соответственно [20]. Относительной мерой упругой анизотропии модулей является их отношение; для кубических кристаллов $A = C_{44}/C'$ [17, 20].

Установлено, что подавляющее большинство метастабильных материалов проявляют в преддверии прямого и обратного МП размягчение модуля сдвига C' и/или рост упругой анизотропии A, или, говоря иначе, "размягчение" решетки преимущественно по одной Зинеровской системе сдвига $\{110\}<1\ \overline{1}\ 0>[17,20]$. Наибольшее размягчение C' обнаруживается в металлических материалах, испытывающих ТМП (рисунок 1.5) [17]. При этом у всех сплавов на медной основе параметр анизотропии A превышает 10-12 единиц (см. рисунок 1.5) [17, 20, 46].

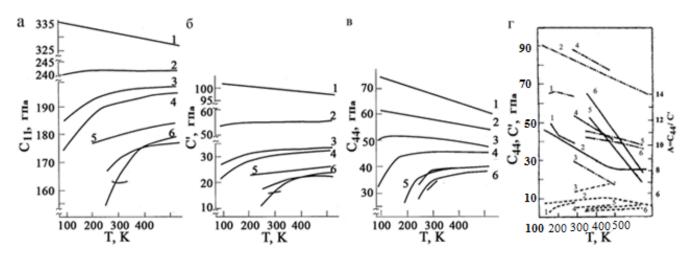


Рисунок 1.5 — Модули упругости C_{11} (а), C' (б) (штрих-пунктирные линии), C_{44} (в) (штриховые) и параметры упругой анизотропии A (сплошные) ОЦК-монокристаллов Ti_{50} - Ni_{50-x} - Fe_x (а-в, x,%=1 – 50, 2 – 25, 3 – 15, 4 – 10, 5 – 5, 6 – 2) и других (г: 1 - AuZnCu, 2 - CuZn, 3 - NiAl, 4 - CuAlZn, 5 – Au - 50 ат.% Cd, 6 – Au - 47,5 ат.% Cd) [17].

Уже первые данные по неупругому рассеянию нейтронов на монокристаллах ряда метастабильных металлов и сплавов показали, что в них происходит размягчение акустических поперечно-поляризованных фононных мод и прежде всего всей ветви $TA_2 < \xi \xi 0 >_k < 1 \ \overline{1} \ 0 >_e$ и это находит соответствие их наклона при $\xi \to 0$ с изменением С'. Важным новым обстоятельством является наличие резкого уменьшения частот акустических фононов в окрестности волновых векторов \mathbf{k} при $\xi \approx 1/3$, а иногда и $\xi \approx 1/2$ при приближении к M_s [17]. В Zr и сплавах Zr и Ti с $\beta \leftrightarrow \infty$ МП частоты имеют минимум и в окрестности ϖ -точки $2/3 < 111 > \equiv 1/3 < 112 > [17].$

Снижение устойчивости решетки к смещениям атомов проявляется в рентгеноструктурных экспериментах in situ в аномальном изменении температурного хода интенсивностей брэгговских отражений, интегральной $I_{\text{инт}}$ и максимальной $I_{\text{макс}}$, их уширении и появлении диффузного рассеяния [17, 20].

Эксперименты методами ПЭМ, в том числе in situ, являясь локальными методами высокого разрешения, позволяют вскрыть кристаллоструктурные аспекты предпереходных состояний в метастабильных материалах [17]. Во-первых, как и рентгенографически, в многочисленных сплавах обнаруживается сложная картина диффузного рассеяния, реконструкция которого в обратном пространстве выявляет наличие, как правило, плоских слоев диффузного рассеяния,

проходящих через рефлексы, исключая центральные плоскости (которые проходят через 000). Распределение интенсивности рассеяния в этих слоях ($\{111\}^*$ в ОЦК, $\{110\}^*$ в ГЦК, $(100)^*$ в ГПУ) неоднородно и закономерно изменяется в зависимости от положения в пространстве обратной решетки (о.р.). Рассеяние более интенсивно вблизи рефлексов (узлов о.р.), чем между ними. Рассеяние отсутствует (за исключением случаев двойной дифракции), когда вектор о.р. д направлен параллельно плоскости диффузного слоя (когда вектор **g** лежит в данных плоскостях, проходящих через начало о.р.). Наиболее интенсивные диффузные тяжи в ОЦК-кристаллах располагаются вдоль $<110>^*$ и $<112>^*$. в ГШК-вдоль $<110>^*$ и $<111>^*$. Особенностью рассеяния при увеличении угла дифракции является то, что по сравнению с брэгговскими рефлексами оно остается достаточно интенсивным. Такое рассеяние имеет место уже при температурах выше $M_{\rm s}$ на 100-150°. При уменьшении температуры или концентрации стабилизаторов аустенитной фазы по мере приближения к M_s интенсивность тяжей по <110>* и <112>* начинает нарастать и, кроме того, во многих сплавах с ТМП на них усиливаются экстра-рефлексы (или сателлиты) в положениях, близких $\pm 1/3 < 110 > *$ и $\pm 1/3 < 112 > *$. В ряде таких сплавов появляются, кроме того, эффекты типа $\approx 1/2 < 110 > *$ и $\approx 1/2 < 112 > *$. В других, напротив, обнаружены лишь сателлиты типа "1/2". Типичные черты наблюдаемого диффузного рассеяния электронов (как и рентгеновских лучей) - его периодичность, закономерные погасания и усиления - дают возможность отождествить его с волнами смещений атомов, достаточно периодически искажающих (модулирующих) исходную кристаллическую решетку [17, 20].

Интерпретация получаемых данных дает возможность построить физическую модель реальной микроструктуры метастабильных сплавов. В металлах, сплавах и соединениях с ОЦК решеткой рассеяние между рефлексами в виде плоских диффузных слоев {111}* обусловлено коротковолновыми акустическими, преобладающими в спектре колебаний, нескоррелированными смещениями плотноупакованных по <111> цепочек атомов. По мере размягчения модулей упругости кристаллов амплитуды и корреляции таких своеобразных линейных дефектов типа смещений нарастают в плотноупакованных плоскостях. Если корреляции смещений атомов в этих плоскостях выше, чем плоскостей друг относительно друга, диффузное рассеяние имеет вид сплошных тяжей. Корреляционная длина, отвечающая протяженности когерентных объектов - плоских слоев по {111}* или {110}*, составляет значения порядка единицы. Такие атомные смещения локализованы в нанообластях, структура и симметрия которых может быть описана ближним порядком смещений атомов (БПС) [17, 20].

При охлаждении сплавов ниже некоторой температуры $T_{\rm HC}$ (стадия несоразмерных сателлитов) дифракционная картина начинает характеризоваться разновидностями сателлитов: в основном типа "1/3" и/или "1/2", соответствующих промежуточным субструктурам сдвига,

названным ПСС-1 (для сателлитов типа "1/3") и ПСС-2 (для сателлитов типа "1/2"). "Сателлитная" стадия выделена как самостоятельное состояние, сменяющее БПС и характеризуемое ПСС. Поскольку существуют все кристаллографически эквивалентные варианты ПСС - нанодоменов (ориентацонных и антифазных), расположенных по объему аустенитной фазы статистически, структура сплавов в среднем сохраняет исходную кубическую симметрию. Внутренняя структура и симметрия ПСС-доменов отличается от исходной и может приближаться, насколько это возможно при сохранении когерентной связи в условиях локальной неустойчивости решетки аустенитной фазы и ее ангармонизма, к структуре будущих мартенситных фаз [17, 20]. Аналогичные процессы имеют место и в метастабильном мартенсите.

В кристаллостуктурном смысле ПСС-домены являются особыми наноструктурными зародышами (со структурой, неидентичной структуре будущей фазы) и могут играть роль возможных физических центров зарождения кристаллов мартенсита. Так, при синхронизации трех поперечных волн статических смещений атомов, описывающих структуру доменов ПСС-1, $1/3 < 110 >_k < 1 \overline{1} 0 >_e$ образуются структуры, которые с учетом атомного упорядочения в гексагональных координатах близки элементарной ячейке R-мартенсита в TiNi и η_2 ' -мартенсита в AuCd [20]. Сочетание соответствующей однородной дисторсии с одной модой периодических перетасовочных смещений типа удвоения $1/2 < 110 >_k < 1 \overline{1} 0 >_e$, формирующих структуру доменов ПСС-2, обеспечивает перестройку $\beta \rightarrow \alpha$ (ГПУ) или $B2 \rightarrow B19$. Сложнее модель перетасовочных атомных смещений для описания $B2 \rightarrow B19$ ' перестройки: она предполагает при совмещении с однородной дисторсией суперпозицию мягких поперечных мод типа удвоения $(01\ \overline{1})[011]$ и (011)[100], характерных для ПСС-2, а также наличие развитой субструктуры ПСС-1 [20].

1.4 Эффект памяти формы и механические свойства сплавов

Как известно, происходящие при механическом нагружении физические процессы и механизмы подразделяют наряду с упругой деформацией на скольжение, двойникование и, затем, разрушение. ТМП являясь фазовым переходом I рода, представляющим собой особый, уникальный вид деформационного поведения (или мартенситной неупругости), которое осуществляется геометрически необходимым и обратимым деформационным механизмом. Поэтому изменения температуры, давления, внешние и внутренние напряжения, оказывающие активное влияние на осуществление ТМП, определяют и закономерности механического поведения таких сплавов. В зависимости от совокупности и последовательности воздействия на сплавы температуры, напряжений, деформации, как уже отмечалось, выделяют три группы эффектов: деформационные $\varepsilon = f(\sigma, T)$, силовые $\sigma = f(\varepsilon, T)$ и температурные $T = f(\sigma, \varepsilon)$ [10-12, 15, 16].

В сплавах с ТМП наиболее яркими и практически важными особенностями механического поведения, отличающими их от обычных металлов и сплавов, являются следующие эффекты [10-12, 15, 16, 20, 21]:

- 1. Эффект памяти формы (ЭПФ) способность сплава при нагреве частично или полностью возвращать приобретенную в мартенситном состоянии деформацию превращения и, соответственно, восстанавливать первоначальную форму (рисунок 1.6).
- 2. Обратимый эффект запоминания формы (ОЭЗФ), возникающий в определенных условиях в ненапряженном (без нагрузки), но предварительно структурно или механически "натренированном" состоянии, при термоциклировании через температурный интервал прямых и обратных ТМП $M_f M_s(A_s) A_f$.
- 3. Эффекты реверсивной памяти формы, сопровождаемые сменой знака деформации формы [16].
- 4. Баромеханические ЭПФ и пластичность превращения [16].
- 5. Эффекты сверхупругости или псевдоупругости (ЭСУ) способность сплава при нагружении испытывать большую (до 10-15%) неупругую деформацию, которая возвращается полностью или в значительной степени при снятии нагрузки (полном или частичном).
- 6. Эффекты сверхпластичности (трип-эффект), заключающиеся в значительном возрастании псевдоупругой и пластической деформации (до 100%) при нагружении в интервале температур $M_s M_d$ [4].
- 7. Высокое внутреннее трение и демпфирование [12].

При T< A_f даже при снятии нагрузки деформация, полученная образцом, полностью не устраняется. Однако остаточная деформация может исчезать полностью при нагреве образца выше A_f . Деформация, показанная на рис. 1.6 стрелкой, и характеризует величину и степень ЭПФ.



Рисунок 1.6 – Диаграмма деформирования «напряжение-деформация», демонстрирующая макроскопическое поведение металлов с односторонним ЭПФ [20].

Это явление впервые наблюдали в начале 50-х гг. на сплаве Au-Cd, затем на сплаве In-Tl, а в 1963 г. – на сплаве Ti-Ni. До 1970 г. считали, что рассматриваемое явление присуще лишь

указанным сплавам и является для них характерным. В 1970 г. аналогичный эффект обнаружили на сплаве Cu-Al-Ni [11]. В итоге оказалось, что это общее свойство сплавов, в которых происходит ТМП. К настоящему времени зарегистрировано огромное количество патентов на сплавы с ЭПФ, устройства и изделия на их основе [16]. Однако фактически пригодны для практического использования из большого числа таких материалов только сплавы никелида титана на основе Ti-Ni и на основе меди, причем если первые имеют комплекс лучших свойств, существенным основанием для применения вторых до сих пор являются значимые экономические предпосылки, обусловленные более низкой стоимостью медных сплавов.

Восстановление формы, обусловленное ЭПФ, завершается при нагреве выше A_f. Его движущей силой является разность свободных энергий исходной и мартенситной фаз при обратном МП. Однако это не означает, что при обратном превращении восстанавливается форма любых образцов. Для ее полного восстановления необходимо, чтобы ТМП являлось физически, кристаллографически и деформационно обратимым. При этом кристаллографическая обратимость ТМП обусловливает восстановление не только кристаллической структуры и микроструктуры, которая зависит ОТ механизма обратного превращения, кристаллографической ориентации исходной фазы, существовавшей перед превращением. Когда образец полностью возвращается в состояние исходной фазы, которое было до охлаждения и деформации, тогда происходит полное восстановление его первоначальной макроскопической формы.

При охлаждении монокристаллических образцов, находящихся в состоянии исходной аустенитной фазы, ниже M_s (M_f) происходит образование мартенситных кристаллов, имеющих, как правило, 24 кристаллографически эквивалентных варианта описания. Эти варианты являются кристаллографически эквивалентными разновидностями с характеристической плоскостью габитуса.

Исходя из макроскопического изменения формы, определяемого экспериментально, невозможно объяснить возникновение реальной решетки мартенситной фазы, хотя при этом в расчетах и принимается во внимание деформация однородного сдвига по плоскости габитуса решетки исходной фазы (рис. 1.7). Это противоречие устраняется только если учесть, в дополнение к деформации сдвига, перетасовочные смещения атомов, в результате которых решетка исходной фазы превращается в решетку мартенситной фазы (рис. 1.7 б), а также возможные скольжение (рис. 1.7 в) или двойникование (рис. 1.7 г) [4].

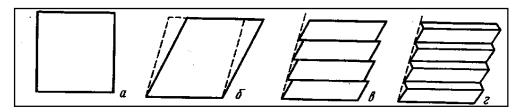


Рисунок 1.7 – Деформация решетки и дополнительная деформация скольжением или двойникованием (штриховой линией показано действительное изменение формы) [4].

Эту дополнительную деформацию (рис. 1.7 в,г) называют деформацией с инвариантной решеткой. С помощью электронного микроскопа можно обнаружить следы такой деформации - дислокации, дефекты упаковки и двойниковые дефекты. Важную роль в механизме ЭПФ играют двойниковые дефекты, тесно связанные с псевдоупругостью двойникования [10-12].

Деформация с инвариантной решеткой при ТМП в сплавах с ОЦК β-фазой также связана с двойниковыми дефектами или дефектами упаковки, как указано ранее. В первом случае каждый кристалл мартенсита с характеристической плоскостью габитуса состоит из двух мартенситных доменов с взаимно двойниковым соотношением ориентировок. Каждый монокристаллический домен имеет кристаллографически эквивалентное ориентационное соотношение решетки с решеткой исходной аустенитной фазы. Во втором случае разновидности кристаллов мартенсита с характеристической плоскостью габитуса образуют монодоменные области мартенсита с внутренними дефектами упаковки, решетка которого также связана с решеткой исходной фазы ориентационными соотношениями.

Мартенсит с длиннопериодной слоистой структурой в сплавах с β – фазой, обладающих ЭПФ, образуется в результате упорядоченного сдвига плоскостей {110} исходной фазы в направлениях <1 $\overline{1}$ 0> (вдоль этих плоскостей, включая перетасовки). Так, схема изменения решетки при превращении D0₃ \rightarrow 18R в сплавах Cu-Al-Ni, происходящем путем сдвига в направлении [011] вдоль плоскости (0 $\overline{1}$ 1)_{D03}, показана на рисунке 1.8 [7, 11].

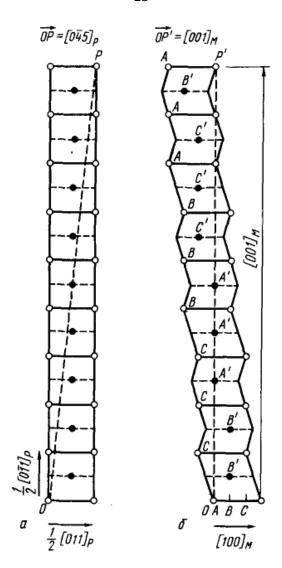


Рисунок 1.8 — Соответствие решеток при превращении $D0_3 \rightarrow 18R$ в сплавах Cu-Al-Ni и кристаллографические соотношения между исходной (P) и мартенситной (M) фазами [11].

Таким образом, механизмы деформации при ТМП различаются в зависимости от того, связана ли деформация с инвариантной решеткой с дефектами упаковки или с двойниковыми дефектами. Известно, что в сплавах Cu-Al-Ni с γ'-мартенситом типа 2H деформация развивается посредством двойникования и, действительно, и внутренние дефекты в них являются двойниковыми дефектами. Однако в сплавах Cu-Zn-Al с β'-мартенситом типа 9R (18R) внутренние периодически расположенные дефекты являются дефектами упаковки и деформация в этих сплавах развивается с учетом их перемещения. В настоящее время установлено, что и перемещение границы раздела между кристаллами мартенсита разных кристаллографических вариантов осуществляется двойникованием (или раздвойникованием).

Следовательно, основным механизмом деформации сплавов с ЭПФ, имеющих полностью мартенситное состояние, независимо от типа внутренних дефектов, является деформация двойникованием. Деформация, которая может быть восстановлена в результате действия ЭПФ, обеспечивается обратимым взаимодействием между двойниковыми доменами.

1.5 Сплавы с эффектом памяти формы на основе меди

Как уже отмечалось, широкое реальное практическое использование сплавов с ЭПФ стало возможным, начиная с 1963 г., когда этот эффект был обнаружен в сплавах Ті-Nі, имеющих комплекс благоприятных и даже рекордных свойств, необходимых для прикладного применения, таких как прочность, пластичность, коррозионная стойкость. Позже ЭПФ был обнаружен во многих других сплавах – Fe₃Pt, Ni-Al, Ni-Mn, Cu-Al-Ni. Однако установлено, что для практического применения необходимы определенные свойства, которыми, наряду со сплавами Ті-Nі, обладают только β - сплавы на основе Си. Широкое использование сплавов с ЭПФ во многих отраслях промышленности предопределяет наличие важного фактора экономичности их производства. В связи с этим для замещения более дорогих сплавов Ті-Nі с ЭПФ необходимо использовать более дешевые и экономически выгодные сплавы, например, такие как сплавы на основе Си с существенно более низкой стоимостью.

В настоящее время изготовление монокристаллов из сплавов на основе Си для лабораторных исследований не вызывает трудностей. ЭПФ и механизмы псевдоупругости достаточно детально и систематически изучены на монокристаллических образцах ряда этих сплавов [11, 16]. Однако, для практического применения необходимы дешевые поликристаллические сплавы, внедрение которых существенно ограничено, что обусловлено низкими усталостной и длительной прочностью, пластичностью, крупнозернистостью, нестабильностью ЭПФ при термическом циклировании из-за влияния старения и ряда других факторов [11].

Базовыми системами для создания медных сплавов с ЭПФ являются двойные системы Cu-Al, Cu-Sn, Cu-Zn. Однако из-за их невысокой термической стабильности (сплавы системы Cu-Al и Cu-Sn) или низких температур реализации ТМП (сплавы системы Cu-Zn) более предпочтительными являются легированные сплавы на основе меди трехкомпонентных или более сложных составов [24]. Сплавы этой группы проявляют все виды ЭПФ и псевдоупругости, но уровень их служебных характеристик и стабильность определяются химическим и фазовым составом и структурой. Из большого количества сплавов на основе меди практический интерес представляют сплавы Cu-Al-Ni и Cu-Zn-Al, а также сложнолегированные сплавы на их основе [11, 16, 24]. Диапазон химических составов сплавов Cu-Al-Ni, проявляющих ЭПФ, располагается в основном в эвтектоидной области диаграммы фазовых равновесий. Добавки 3 - 4,5 масс. % Ni снижают диффузионную подвижность атомов меди и алюминия, сдерживая тем самым эвтектоидный распад высокотемпературной β - фазы при закалке. При этом в процессе охлаждения или термической обработки при температурах выше М_в происходит атомное

упорядочение $A2 \rightarrow B2(\beta_2) \rightarrow D0_3(\beta_1)$. Упорядоченная β_1 - фаза претерпевает ТМП при дальнейшем охлаждении с образованием γ'_1 (2H) или β'_1 (18R) - мартенсита [11], или при деформации [29].

Среди β -сплавов на основе Cu, составляющих большую группу сплавов с ЭПФ, наиболее подробно исследованы трехкомпонентные сплавы систем Cu-Al-Ni [11, 24, 27-89], и Cu-Zn-Al [11, 24, 90-132]. Интервал химических составов сплавов системы Cu-Al-Ni, которые в качестве сплавов с ЭПФ могут применяться практически, определяется областью, в которой при высокой температуре существует β -фаза, т.е. близкой к Cu-14Al-(3-4)Ni (% по массе). Это в атомных процентах близко к составу Cu-25% Al-3% Ni, а в двухкомпонентной системе – соединению Cu₃Al (Cu₇₅Al₂₅) [48]. Первые исследования ТМП проводились именно на этой системе.

На рисунках 1.9 и 1.10 приведены диаграммы фазовых равновесий Cu-Al и Cu-Al-Ni. Начиная от 12 и 13% (по массе) Al, соответственно, при повышении температуры в обеих системах имеется «клинообразная» область β -фазы (с ОЦК-решеткой) [7,11]. При температуре 565 °C и ниже в равновесных условиях происходит эвтектоидный распад β -фазы на α -фазу (а α близок 0.361 нм, с ГЦК –решеткой) и γ_2 -фазу (на основе интерметаллида Cu₉Al₄ с кубической решеткой D8₃, а γ_2 близок 0.870 нм), а также β '2 - B2' (ав₂ близок 0.289 нм в сплавах CuNiAl) в сплавах с никелем, пытаться предотвратить который можно путем закалки из однофазной β -области. Ниже температуры M_s происходит ТМП, которое существенно не отличается в сплавах этих двух систем. В зависимости от концентрации алюминия в сплавах образуются различные двойникованные мартенситные фазы, такие как: β ', β_1 ', и γ_1 '-фазы [11].

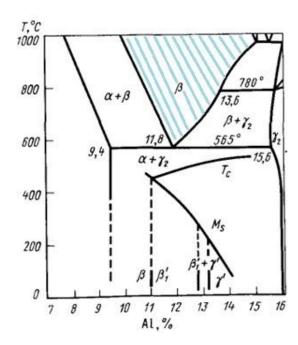


Рисунок 1.9 – Диаграмма фазовых равновесий двухкомпонентной системы Cu-Al [11]. Эвтектоидный состав по алюминию равен ~12 масс.%.

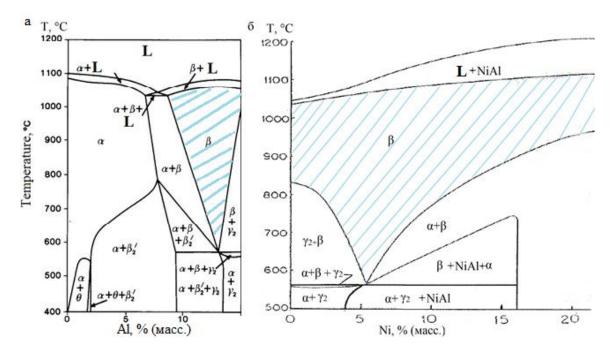


Рисунок 1.10 – Вертикальный разрез трехкомпонентной диаграммы фазовых равновесий (а) Си-Al-3 масс.% Ni [11]. Эвтектоидный состав по алюминию равен ~ 13 масс.% и (б) Сu-14 масс.% Al-Ni.

Превращение высокотемпературной β – фазы с неупорядоченной ОЦК – структурой в β '- фазу с упорядоченной структурой (D0₃ типа Fe₃Al) происходит, если концентрация Al > 11% (по массе), при температуре упорядочения, Курнакова T_c , расположенной ниже температуры эвтектоидного распада и выше M_s (рис. 1.9) [11, 41]. Необходимо отметить, что данный фазовый переход "порядок – беспорядок" не устраняется даже посредством закалки. Наследуя упорядоченность исходной фазы, мартенситная фаза также имеет упорядоченную структуру.

Для сплавов Cu-Al-Ni характерна похожая диаграмма фазовых равновесий. Добавка Ni в бинарную систему Cu-Al позволяет отчасти предотвратить выделение γ_2 -фазы и реализовать ТМП до значительного распада, тогда как с увеличением концентрации алюминия в двухкомпонентной системе Cu-Al даже при закалке с очень высокой скоростью охлаждения предотвратить процессы распада с выделением γ_2 -латуни невозможно. Сравнив разрезы диаграммы трехкомпонентной системы Cu-Al-Ni с разным содержанием Ni, можно отметить, что при увеличении концентрации Ni границы области β -фазы и области (β + γ_2) —фаз смещаются (на 1% Al) в сторону повышенного содержания Al (рисунок 1.9; 1.10). При практическом применении сплавов Cu-Al-Ni возникают определенные трудности, связанные с областью составов по концентрации Al, в которой образуется B2' (или β '2)-фаза на основе (NiAl). В связи с этим можно считать, что Ni, с одной стороны, несколько подавляет диффузию Cu и Al и стабилизирует β -фазу, а с другой — инициирует выделение B2'-фазы, что в итоге указывает на эффективность добавки данного третьего компонента. Термообработка сплавов при повышенных температурах усиливает процесс многофазного распада [30-36, 40-42, 56, 57].

В настоящее время наиболее предпочтительными для практического применения являются сравнительно более пластичные сплавы на основе Cu-Zn [11, 16, 24]. Во-первых, в данных сплавах отсутствует эвтектоидный распад [11]. Как следствие, отмечается, что в этих сплавах более затруднено интеркристаллитное разрушение, что позволяет использовать их в качестве сплавов с ЭПФ. Однако в двухкомпонентной системе Cu-Zn в области составов β—фазы (рисунок 1.11) ТМП происходит при более низких температурах. Но добавка третьих компонентов, таких как Al, Ga, Si, Sn, Mn, позволяет все-таки регулировать температуру ТМП [24].

Из рисунка 1.12 видно, что в результате легирования алюминием в сплаве Cu-Zn-6%Al (по массе), область β-фазы существенно смещается в сторону более низкой концентрации цинка. Увеличение в трехкомпонентном сплаве концентрации алюминия за счет изменения наклона фазовых границ приводит к расширению области температур, в которой происходит распад β - фазы. Во-вторых, существование этой сильно выклинивающейся β - области вызывает изменение характеристик ЭПФ в результате старения при температурах ниже температуры эксплуатации, что является серьезной проблемой, ограничивающей широкое практическое применение этих сплавов [11, 16, 24].

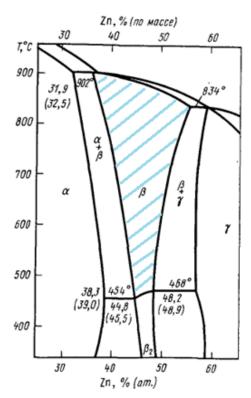


Рисунок 1.11 – Диаграмма состояния двухкомпонентной системы Cu-Zn [11].

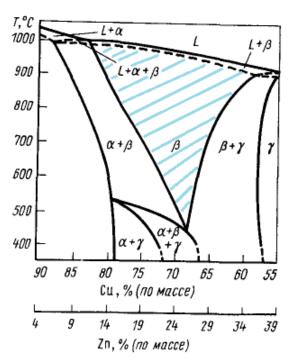


Рисунок 1.12 – Вертикальный разрез трехкомпонентной диаграммы состояния Cu-Zn-6%Al (по массе) [11].

В β - сплавах Cu-Zn-Al, как и в β - сплавах Cu-Al-Ni, кинетикой распада высокотемпературной β -фазы можно управлять, но и при быстром охлаждении неупорядоченная β -фазы испытывает фазовый переход "порядок-беспорядок" с образованием новой β_2 — фазы с упорядоченной структурой типа B2 (или CsCl). При этом, в зависимости от химического состава даже при закалке из области сравнительно высоких температур сплавы могут испытывать переход B2 \rightarrow D0 $_3$ с образованием сверхструктуры более высокого рангом и удвоенным периодом его элементарной ячейки, а уже затем, при охлаждении, сплавы испытывают ТМП β_1 (D0 $_3$) \rightarrow β'_1 (18R) и β_1 (D0 $_3$) \rightarrow γ'_1 (2H) [11, 24, 89-132].

1.6 Влияние легирования на температуры ТМП в медных сплавах

Синтез сплавов с определенной температурой ТМП напрямую зависит от правильного регулирования их химического состава, скорости охлаждения и от самого процесса плавки [11]. Порой незначительное отклонение состава приводит к весьма существенным изменениям температур ТМП. Даже в слитках с одинаковым расчетным составом указанная температура различна из-за его отклонений в каждом слитке. Рисунок 1.13 демонстрирует пример, характеризующий зависимость температуры ТМП от концентрации алюминия в сплавах Cu-Al-Ni после термической обработки[11]. Температура ТМП этих сплавов весьма чувствительна к концентрации алюминия и варьируется от 70 до 500 К [47]. С увеличением концентрации алюминия характеристические температуры ТМП заметно понижаются; влияние никеля менее

существенно, хотя тенденция к их изменению наблюдается. Гистерезис ΔT при ТМП остается почти одинаковым (25 – 30 K).

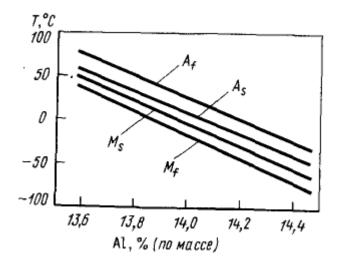


Рисунок 1.13 – Влияние содержания Al на характеристические температуры ТМП в сплавах Си-Al-4%Ni (по массе) от концентрации алюминия (закалка от 1000 °С в ледяной воде, после получения β-твердого раствора) [11].

Следует отметить, что увеличение содержания никеля приводит к некоторому снижению температур ТМП [11]. Так, в соответствии с эмпирическим соотношением [47] температура M_s оценивается как $M_s(^{\circ}C) \approx 2020 - 45 x (\text{масс.\% Ni}) - 134 x (\text{масс.\% Al})$. Это объясняется не столько непосредственным влиянием концентрации Ni на температуру превращения, как тем, что, вопервых, в результате увеличения содержания Ni при постоянной концентрации Al уменьшается относительно содержание Cu в сплавах, а отношение содержания Al к содержанию Cu повышается. Во-вторых, как уже говорилось, никель подавляет диффузию Cu и Al [11]. При низкой концентрации Ni не удается предотвратить выделение γ_2 —фазы, даже повысив температуру охлаждения под закалку. Поэтому Ni оказывает сложное влияние на стабильность медных сплавов [11].

Изменяющаяся растворимость легирующих элементов в β -фазе, эвтектоидное превращение и существенная зависимость характеристических температур ТМП от степени легирования β -фазы позволяют, с одной стороны, изменять температурный интервал реализации ЭПФ с помощью легирования и термической обработки, а с другой, требуют жесткого контроля их условий, подбор которых необходимо осуществлять для каждого конкретного состава. Общая тенденция для рассматриваемых составов такова, что понижение температуры нагрева под закалку или скорости охлаждения при закалке, увеличение температуры или длительности старения приводит к повышению M_s и A_s вследствие выделения промежуточных и равновесных фаз. Однако следует контролировать степень распада при старении, поскольку может произойти ухудшение механических свойств и характеристик ЭПФ или даже полная потеря способности

проявлять ЭПФ [11]. По этой причине, например, максимальная рабочая температура сплавов Cu-Al-Ni ограничена 100 °C.

Составы сплавов системы Cu - Zn - Al, в которых проявляется ЭПФ, как и Cu-Al-Ni, охватывают довольно широкую область концентрации компонентов. Высокотемпературная β - фаза с неупорядоченной OЦK - решеткой при закалке или охлаждении переходит в упорядоченную B2- фазу, которая является основной в этой системе. Однако при увеличении содержания алюминия может происходить следующий переход "порядок — беспорядок" B2 $\leftrightarrow D0_3$. Этим обусловлено, что в сплавах системы Cu-Zn-Al может образовываться β '- мартенсит как 9R, так и 18R и 2H [11, 24, 90, 91].

Характеристические температуры ТМП сплавов системы Cu-Zn-Al существенно зависят от соотношения компонентов в сплаве и могут меняться от -180 до + 170 °C [11]. Заданные температуры обычно получают путем оптимизации химического состава сплава [11]. Термическая обработка также оказывает влияние на температурный интервал проявления ЭПФ, особенно это касается старения, которое протекает многостадийно и сопровождается выделением промежуточных фаз [11, 24, 92-99], а для некоторых составов и переходом $B2 \leftrightarrow D0_3$ или, напротив, разупорядочением [11]. Характеристические температуры ТМП сложным образом изменяются при увеличении температуры и времени старения, хотя в конечном итоге имеет место тенденция к их снижению.

1.7 Деформационное поведение сплавов с эффектом памяти формы на основе меди

В β -сплавах на основе меди в зависимости от содержания алюминия, от режимов предшествующей термической обработки могут образовываться термоупругие атермические мартенситы γ'_1 , β'_1 (18 R) или смесь γ'_1 и β'_1 – фаз, ответственные за ЭПФ и ЭСУ (рисунок 1.14). Мартенсит β'_1 образуется также в процессе нагружения при $T > A_f$, обеспечивая для монокристаллов Cu-Al-Ni проявление сверхупругости, при которой практически не наблюдается гистерезис, в отличие от большого гистерезиса в случае с мартенситной γ'_1 -фазой [11].

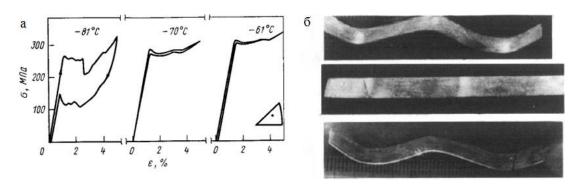


Рисунок 1.14 – Диаграмма деформирования «напряжение-деформация» с ЭСУ [11] (а) монокристаллов сплавов Cu-Al-Ni при температурах $T \le A_f$ и $T > A_f$, ($A_f = 90$ °C) и (б) серия фотографий, демонстрирующих ЭПФ в образце сплава Cu-15Al-4Ni [28].

Максимальная величина обратимой деформации $\varepsilon_{\text{обр}}$ при полном обратном восстановлении ЭПФ, так и при сверхупругости достигается на монокристаллах и составляет ~5% для γ'_1 и ~ 7% для β'_1 - мартенсита [11, 16, 24]. При переходе к поликристаллам величина $\varepsilon_{\text{обр}}$ уменьшается в 2 - 3 раза [16]. Одновременно в 2 раза (с 600 до 300 МПа) уменьшаются напряжения, при которых происходит разрушение образца. Поэтому и величина реактивных напряжений для сплавов Cu-Al-Ni не превышает 200 МПа [11, 16]. Для поликристаллических сплавов системы Cu-Al-Ni проблема низкой трещиностойкости как при термической обработке, так и при циклическом деформировании является основной в плане практического использования этих сплавов [11]. Зарождение трещин и хрупкое разрушение происходит по границам зерен. Попытки избежать хрупкого межзеренного разрушения за счет уменьшения размера зерна путем микролегирования и оптимизацией технологии получения к обработки сплавов хотя и позволили несколько улучшить свойства, но не настолько, чтобы открыть этим сплавам широкую перспективу применения [16, 75, 78, 80, 81, 82, 84].

Поликристаллы Cu-Zn-Al более склонны к пластической деформации путем скольжения при нагружении и термоциклировании, чем Cu-Al-Ni. Поэтому циклирование в интервале M_f - A_f приводит к появлению большого числа дислокаций и стабилизации мартенсита [11]. Однако, при циклическом нагружении даже при температурах выше A_f сверхупругость полностью не реализуется из-за легкости дислокационного скольжения. Но по этой же причине разрушение поликристаллов Cu-Zn-Al при многократном циклировании происходит в основном по телу зерна, что определяет меньшую зависимость всех свойств от размера зерна, чем для сплавов Cu-Al-Ni [11].

Характеристики ЭПФ сплавов Cu-Zn-Al в значительно большей степени определяются химическим составом сплава, чем структурой. Так, в работе [11] показано, что даже в литом состоянии на сплавах, содержащих 14-22 масс. % Zn и 4,8-7,2 масс. % Al, можно получить полное восстановление формы в свободном состоянии при $\epsilon_{\rm ofp}\approx 6\%$, а величина $\sigma_{\rm s}$ может достигать 350 МПа. Применение микролегирования и термомеханической обработки, обеспечивающих измельчение зерна, приводит к увеличению $\epsilon_{\rm B}$ при одностороннем ЭПФ и сверхупругости на ~1% по сравнению с крупнозернистыми образцами [99]. Сплавы Cu-Zn-Al проявляют обратимый ЭПФ [94]. Наиболее полно и стабильно он проявляется при циклировании в нагруженном состоянии в интервале M^{σ}_{κ} - A^{σ}_{κ} [98, 103, 104] Однако, низкая термическая стабильность сплавов ограничивает величину нагрузки, т.к. особенно при температурах выше $100~^{\circ}$ С начинается диффузионно-контролируемый распад и сплавы теряют способность проявлять ЭПФ, а при меньших температурах ЭПФ сплавов постепенно деградируют [11].

При наличии поликристаллической структуры сплавы Cu-Al-Ni являются чрезвычайно хрупкими, после деформации на 2-3% происходит интеркристаллитное разрушение [11, 43].

Полагают, что такой вид разрушения вызван следующими факторами: 1) очень большой упругой анизотропией; 2) крупно- и разнозернистой структурой; 3) сильной зависимостью деформации превращения от ориентировки; 4) сегрегацией и выделением фаз по границам зерен. Из-за высокой упругой анизотропии в данных сплавах (A= 2C₄₄/ (C₁₁ – C₁₂) = 13, C₁₁, C₁₂, C₄₄ – константы упругости) [46], на границах зерен возникает повышенная концентрация напряжений, которая не позволяет обеспечивать непрерывность и эстафетность передачи процесса пластической деформации. Очевидно, что при больших размерах зерен зернограничный эффект охрупчивания увеличивается. Деформация, сопровождающая ТМП, также может быть различной в зависимости от кристаллографической ориентировки, поэтому такая деформация также становится причиной возникновения высокой локализации концентраций напряжений на границах и хрупкости. Как известно, сплавы на основе Сu, как и Ti-Ni, имеют атомноупорядоченную ОЦК решетку и испытывают ТМП. Однако, упругая анизотропия сплавов Ti-Ni очень низкая (A=2) [25].

Рассматривая проблему хрупкого разрушения сплавов Cu-Al-Ni, необходимо указать также на характерное для этих сплавов явление развития закалочных трещин, обусловленное деформацией [11]. Для предотвращения распада в медных сплавах в области промежуточных температур, материал быстро охлаждают из высокотемпературной однофазной β-области. После такой обработки в сплавах Cu-Al-Ni происходит интеркристаллитное разрушение. Температура нагрева под закалку составляет 1000°C, охлаждение может осуществляться в среде с температурами соответственно 15 и 100°С. В связи с этим значения температур М_s могут различаться даже у образцов с одинаковым химическим составом, в то же время трещины в образцах могут присутствовать или отсутствовать. Однако, необходимо отметить, что трещины образуются только при закалке в среде с низкой температурой, в то время как при повышенной температуре закалочной среды в образцах любого состава трещины не обнаруживаются [11]. Таким образом, полагают, что причиной образования закалочных трещин являются термические напряжения, которые возникают и на поверхности, и внутри образцов сплавов из-за разности температуры нагрева под закалку и температуры закалочной среды. При низкой температуре закалочной среды в сплаве с более низким содержанием алюминия Cu-14Al-4Ni трещины не обнаруживаются. И в этом случае, как и в сплавах других составов, должны образовываться высокие термические напряжения, однако для этого сплава температура закалочной среды близка к точке M_s, поэтому при возникновении кристаллов мартенсита происходит компенсационная релаксация термических напряжений, в результате чего предотвращается разрушение [11].

Как уже упоминалось ранее, закалочные трещины не образуются в том случае, когда в образце действуют низкие напряжения или механизмы деформации сопровождаются

релаксацией термических напряжений. Поэтому для предотвращения закалочных трещин в сплавах Cu-Al-Ni целесообразно понизить термические напряжения путем повышения температуры закалочной среды или повышения точки M_s , как например, понизив содержание Al, а также измельчения зеренной структуры [11].

В настоящее время известны различные методы измельчения структуры. С целью подавления роста зерна и увеличения скорости образования зародышей пытаются применять такие способы, как использование легирующих компонентов [11, 24, 54, 84], быстрая закалка из расплава (БЗР) [47, 63, 123], порошковая металлургия [49, 51, 75, 82, 85].

При реализации первого способа получения мелкозернистой структуры в сплавах Cu-Zn-Al или Cu-Al-Ni необходимо учитывать, что вводимые по отдельности или комплексно добавки B, Be, Ni, V, Cr, Mn, Si, Sn, Ga, Ce (мишметалл), Pb и Ni имеют небольшую растворимость по отношению к основным элементам сплава. Одновременно, некоторые из них должны образовывать соединения с основными элементами в виде дисперсных частиц, которые в свою очередь сдерживают рост зерен [11]. После выплавки, горячей деформации и термообработки такие сплавы на основе Cu могут обладать мелкозернистой структурой (до 60 мкм) и это отражается на улучшении механических свойств, а именно, удлинение до разрушения увеличивается на 40-50%, напряжение – почти на 30%, а сопротивление усталости увеличивается в 10-100 раз [11]. Необходимо отметить, что механические свойства сплава с добавкой Се хуже, чем у сплава без нее при одинаковых размерах зерен, и отмеченное выше улучшение механических характеристик обусловлено не самой добавкой, а является следствием измельчения структуры [11].

Установлены попытки измельчения зерен в сплавах Сu-Al-Ni путем легирования титаном, марганцем или ванадием [11, 16]. При добавке Тi и V при кристаллизции в литых сплавах подавляются процессы образования и роста столбчатых кристаллов и разнозернистости, а в то же время интенсивно развивается зона мелких равноосных кристаллов, что приводит к предотвращению образования трещин при кристаллизации и прокатке. Дополнительный эффект влияния Тi и V проявляется при нагреве после деформационных процессов, а именно, предотвращается огрубление структуры и подавляется рост зерен. Мелкозернистые образцы с указанной добавкой при испытаниях на сжатие деформируются на 20% при T> 300 °C, а при испытаниях на растяжение (T=650°C) наблюдается удлинение около 300% [11]. Отмечается, что с введением титана или ванадия сплав, подвергнутый холодной прокатке или волочению, достигает степени деформации около 10%, что невозможно реализовать в тройном сплаве Cu-Al-Ni. Обратимая деформация при ТМП в мелкозернистых образцах, изготовленных таким способом, равна 5%, тогда как псевдоупругая – 5,5%, и на 1-1,5% выше, чем у крупнозернистых образцов тройных сплавов.

Полагают, что бор также является эффективной добавкой для измельчения структуры поликристаллических сплавов Cu-Al-Ni и Cu-Zn-Al [11]. Средний размер зерен таких сплавов после термообработки в однофазной β-области достигал 1 мм (рис. 1.15, а). Легирование 0,01% (по массе) В позволило получить структуру с зернами в 10 раз меньше (рис. 1.15, б), а при добавке 0,025% (по массе) размеры зерен становились менее 50 мкм (рис 1.15, в). Кроме того, в результате введения бора усиливался ЭПФ [11].

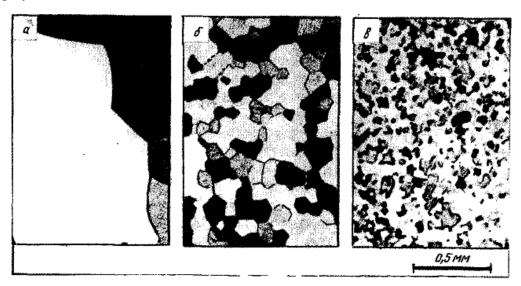


Рисунок 1.15 — Влияние добавки В (масс. %) на измельчение структуры сплавов Cu-Zn-Al: а — без добавки; б — 0,01; в — 0,025 [11].

Способ измельчения зерен методом быстрой закалки из расплава (БЗР), осуществлялся на сплавах Cu-Al-Ni, Cu-Sn, Cu-Zn-Al [47, 63, 123]. Размеры зерен в сплавах Cu-Al-Ni достигают нескольких микрометров, однако пластичность остается на прежнем низком уровне. В сплавах Cu-Sn также удалось получить зерна с размерами порядка нескольких микрометров на массивных образцах в результате быстрой закалки из однофазной β- области (вблизи 15% Sn (ат.)) и обнаружено усиление ЭПФ. Однако, все эти сплавы являются стареющими при комнатной температуре и ЭПФ в значительной степени при вылеживании исчезает. Стоит однако отметить, что в БЗР лентах тех же сплавов в результате старения при комнатной температуре обнаруживается тенденция к достижению стабильности ЭПФ и псевдоупругости, в отличие от массивных образцов. Наибольшую сложность представляет получение БЗР образцов сплава Cu-Zn-Al со стабильными свойствами. Проблема заключается в выделении и осаждении паров цинка на поверхность валков, при этом скорость охлаждения уменьшается и размеры кристаллитов составляют 10-20 мкм. Основным недостатком данного метода для изготовления образцов этих сплавов является ограничение формы полученных изделий только в виде тонкой ленты.

Еще одним, но не использованным для медных β- сплавов с ТМП методом измельчения зеренной структуры являются способы интенсивной пластической деформации, успешно реализованные на сплавах никелида титана [133-143].

1.8 Постановка задачи

Из анализа данных, приведенных в литературном обзоре, следует, что к моменту постановки задачи были комплексно исследованы различные сплавы, в том числе на медной основе, способные испытывать ТМП и обусловленные ими ЭПФ, как бинарные и тройные, так и дополнительно легированные разными химическими элементами. Показано, что для них характерны разнообразные предмартенситные эффекты, а особенностью медных сплавов является высокая анизотропия их упругих модулей вследствие преимущественного размягчения модуля С' [17, 20, 46].

Другой важной особенностью при практическом применении медных сплавов с ЭПФ, как и многих других, является наличие в них не только ТМП, но и предшествующих или одновременно происходящих диффузионно-контролируемых процессов атомного упорядочения и распада твердых растворов (в том числе проэвтектоидного и эвтектоидного распада в сплавах на основе Cu-Al-Ni). Это наряду с упрочнением может оказывать серьезное негативное влияние на физико-механические свойства данных сплавов. Наконец, в сплавах на медной основе в процессе затвердевания происходят химическая ликвация и заметный рост зерен до очень больших размеров, составляющих миллиметры.

В итоге существенной проблемой, исключающей широкое практическое применение особенно крупногабаритных изделий с ЭПФ из сплавов меди, является их повышенная хрупкость и термическая нестабильность физико-механических характеристик (даже при вылёживании при температурах окружающей среды). Поэтому остается остро востребованной разработка физических принципов управления структурно-фазовыми превращениями и пластифицирующих методов измельчения зёренной структуры β-сплавов на медной основе с ТМП и ЭПФ.

В настоящей диссертационной работе было поставлено и выполнено комплексное систематическое физическое исследование ряда перспективных метастабильных β-сплавов на основе системы Cu-Al-Ni, варьируемых по их химическому составу, а также роли термической и термомеханической обработки в применении к данным материалам.

2 МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

2.1 Исследуемые материалы

Для исследования были выбраны три группы сплавов различного химического состава (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 yB (y = 0.02, 0.1, 0.2);

После выплавки сплавов производили аттестацию химического состава методом оптикоэмиссионной спектроскопии с целью отбора образцов для дальнейшего исследования.

Как уже отмечалось в главе 1, в данных сплавах реализуются не только диффузионно контролируемые, но и, прежде всего, бездифузионные мартенситные превращения, в результате которых формируются разнообразные мартенситные и аустенитные фазы, а также фазы про- и эвтектоидного распада.

- 2.1.1 Получение литых сплавов. 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 К \pm 25 К в инертной среде аргона. Слитки, нагретые до 1223 К, проковали в прутки сечением 20x20 мм с последующим охлаждением на воздухе. Закаливали сплавы в воде при комнатной температуре после повторного нагрева прутков при 1223 К в течение 10 мин.
- 2.1.2 Получение материалов методом большой пластической деформации кручением под высоким давлением (КВД). Кручение (сдвиг) под давлением осуществляли в наковальнях Бриджмана в открытых и закрытых бойках (рисунок 2.1). Пластическая деформация образца, имеющего форму диска, осуществлялась под действием момента М и усилия Р. При кручении под давлением эти нагрузки могут передаваться образцу подвижным бойком.

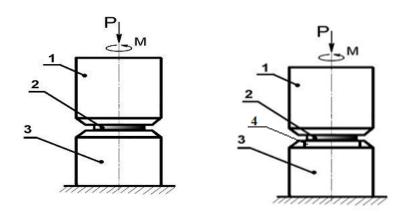


Рисунок 2.1 – Схема кручения диска под давлением в открытых бойках (а), в «канавке» (б), где 1-верхний боек, 2-нижний боек, 3-образец, 4-углубление в нижнем бойке.

Посредством этого давления диск осаживается, при этом испытывая воздействие нормальных и тангенциальных напряжений (напряжений трения) на поверхностях контакта с бойками, и подвергается деформации кручением. Применяемые при кручении давления P=3÷20 ГПа существенно превосходят давления, необходимые для создания вращательного момента, и более высокое давление при кручении используют, преимущественно, для повышения деформируемости металлических материалов и более глубокого измельчения зерен в малопластичных и даже в хрупких материалах.

Для определения величины истинной степени деформации, включающей деформацию сдвига e_{cn} и осадки e_{oc} , при кручении под давлением часто используют формулу [144, 145]:

$$e = e_{\rm c, I} + e_{\rm oc}, \qquad (2.1)$$

где
$$e_{ ext{cg}} = ln\sqrt{1+\left(rac{ heta R}{hk\sqrt{3}}
ight)^2}$$
 , $e_{ ext{oc}} = lnrac{h_0}{h_k}$,

R — радиус диска, h_0 , h_k — начальная и конечная толщина диска, θ — угол относительного поворота наковальни в радианах.

Известны вариации этой формулы, в которых не добавляют слагаемое e_{oc} , а также формулы, в которых угол θ заменен величиной $2\pi n$, (n - число оборотов). Значения накопленных истинных деформаций е, достаточных для измельчения зерен, определенных по этим формулам, составляют $\sim 7\div 9$, в частности, для типичных образцов при R=10мм и h=0,1мм, подвергнутых $3\div 5$ оборотам [145].

Из прутков в поперечном сечении вырезали заготовки в виде дисков $\emptyset 10$ мм и исходной толщиной 0.5 мм. Затем было выполнено КВД на плоских бойках под давлением P=6 Гпа вплоть до 10 оборотов при комнатной температуре, в результате которого были получены цельные образцы конечной толщиной 0.25 мм. Истинная степень деформации e вычислялась по

приведенной формуле, для области 1/2R образцов-дисков и составила 4,65. Именно из этих участков диска были вырезаны заготовки $\emptyset 3$ мм и изготовлены тонкие фольги для проведения микроструктурных исследований.

Однако, получаемые таким образом КВД - образцы имеют весьма ограниченные размеры, что не позволяет изготовить из них образцы для проведения традиционных механических испытаний. Поэтому, с точки зрения технологической целесообразности в рамках настоящего исследования дополнительно был использован метод КВД "в канавке" (углублении в нижнем бойке установки, которое исключает "вытекание" образца и обеспечивает квазигидростатичность давления) (рисунок 2.1, б) на образцах диаметром 20 мм и исходной толщиной 1.2 мм [145]. При КВД были получены образцы больших размеров - диаметром 20 мм и с конечной толщиной 0.5 мм — под давлением Р=6 ГПа на 10 оборотов при комнатной и повышенной температурах. Величина истинной деформации *е* при этом в области 1/2R составила 6. Поскольку ранее было установлено, что в областях диска с 1/2R до R формируется наиболее однородная микроструктура, то изготовление образцов для механических испытаний осуществляли из этих областей вырезкой на электроискровом станке [145].

Аттестацию химического состава образцов и микроструктурные исследования проводили на растровом электронном микроскопе (РЭМ) Quanta-200 Pegasus, оборудованном рентгеновским энергодиперсионным анализатором фирмы EDAX и системой EBSD (ДОРЭ) для структурного и текстурного анализа. Вначале устраняли микрорельеф от электроискровой резки механической шлифовкой на тонкой наждачной бумаге вручную, а также на ручном шлифовально-полировальном станке MetaServ 250 с полуавтоматической насадкой Vector LC 250. Электрохимическое травление шлифов с целью устранения механического наклепа и электрополировку сплавов производили в хлорно-уксусном электролите (80 % - уксусная кислота СН₃СООН, 20 % - хлорная кислота HClO₄) при температуре 2 – 5 °C и напряжении 12 – 15В в течение 10 – 20 с в зависимости от площади поверхности образца. Катод был выполнен из титановой фольги.

Образцы для просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), в том числе из разрывных образцов в виде дисков диаметром 3 мм, вырезали на устройстве Model 170 Ultrasonic Disk Cutter, после этого в образцах формировали лунки на устройстве Model 200 Dimpling Grinder. Фольги для ПЭМ готовили электролитически или методом ионного травления до образования отверстий на установке Fischione Model 1010 Ion Mill.

2.2 Методики экспериментального исследования

Для исследования структуры сплавов и мартенситных превращений были выбраны стандартные методы рентгеновского структурного и фазового анализа (РСФА), оптической

(ОМ), просвечивающей (ПЭМ) и растровой (РЭМ) микроскопии, фрактография, ДОРЭ – анализ, резистометрия.

2.2.1 Рентгенодифрактометрический анализ. РСФА проводили на аппарате ДРОН-3М в медном излучении Си K_{α} , монохроматизированном графитовым кристаллом. Выбор излучения обусловлен большой мощностью трубки с медным анодом, незначительной величиной фона при данной длине волны $\lambda = 0.15418$ нм (1,54178 Å), обеспечивающей возможность регистрации как мало-, так и высокоугловых структурных и сверхструктурных рефлексов. Для работы применяли режим работы аппарата 40 кВ, 30 мА.

Образцы исследовали при комнатной температуре, а также в высокотемпературной камере ГПВТ-2000 (установка высокотемпературная дифрактометрическая, позволяющая проводить исследования образцов в виде порошков или шлифов с рабочей поверхностью до 15×12 мм² при температурах 300-1500 К в вакууме или на воздухе). Заданную температуру обеспечивало ее автоматическое регулирование в пределах $\pm 2^\circ$. Съемку исследуемых образцов производили с нагревом до температуры 673 и 773 К. Дифрактограммы снимали при сканировании в интервале углов $20 \le 20 \le 120$ ° с шагом 0.5 °. Аппаратурная погрешность при этом не превышала половину цены деления. Регистрация данных выполнялась в автоматическом режиме с использованием компьютера. Программное обеспечение компьютера позволяет с высокой степенью точности определить значения максимальной и интегральной интенсивностей брегговских отражений, их относительное уширение, параметры решеток фаз (± 0.0005 нм). Температуры ТМП определяли по появлению отражений мартенситной фазы и исчезновению отражений В2-аустенитной фазы.

- 2.2.2 Оптическая микроскопия. ОМ проводили на пластинах, вырезанных из прутка на электроискровом станке. Шлифование выполняли на наждачной бумаге с разным размером абразива для того, чтобы убрать риски, оставшиеся после электроискровой резки. Затем поверхность образца для металлографических исследований подготовливали полировкой на алмазных пастах 5/3, 3/2, 2/1, 1/0 с постепенным уменьшением размера абразивных частиц. Для выявления микроструктуры использовали химический травитель следующего состава: 3% FeCl3+ 97% C2H5OH. Исследование микроструктуры сплавов проводили на оптическом микроскопе марки АЛЬТАМИ МЕТ 2С. Размеры структурных элементов определяли с помощью программного пакета «GrainSize» методом средних диаметров. Относительная ошибка измерения размера зерен составила не более 5% при доверительной вероятности 95%.
- 2.2.3 Электронно-микроскопические исследования. ПЭМ выполняли на микроскопах JEM-200CX (производства JEOL), Tecnai G² Twin (FEI), CM 30 Super Twin (Phillips), РЭМ на микроскопе Quanta-200 (FEI), оборудованном системами EDS и ДОРЭ. Использовали оборудование отдела электронной микроскопии ЦКП "Испытательный центр нанотехнологий и перспективных материалов" ИФМ УрО РАН.

ПЭМ проводили в режимах светлого и темного полей (амплитудного контраста) и прямого атомного разрешения (фазового контраста). Для идентификации фаз использовали метод микродифракции от выбранного участка. Основными задачами ПЭМ являлись:

- исследование тонкой структуры и морфологии фаз (аустенита, мартенсита) и дефектов кристаллического строения дислокаций, дефектов упаковки, двойников, границ зерен и субзерен и др.;
- выявление и изучение частиц вторых фаз карбидов, нитридов, интерметаллидов, окислов и т.д.

Для наблюдения на ПЭМ изображении дефектов кристаллического строения необходимо возникновение на них дифракционного контраста. Контраст на ПЭМ изображении обусловлен различием в интенсивности пучков электронов, выходящих из соответствующих «колонок» нижней поверхности просвечиваемого образца и проходящих через отверстие апертурной диафрагмы объективной линзы. Основной вклад в контраст на ПЭМ изображении тонких прозрачных для электронов кристаллов вносит упругое когерентное рассеяние электронов, проходящих через образец. Неупруго рассеянные электроны создают диффузный фон, что ухудшает качество изображения и ограничивает толщину прозрачности образца (100 – 200 нм), который можно изучать на просвет. Когерентное упругое рассеяние электронов в кристаллах в основном обусловливает дифракционный контраст на светло- или темнопольном изображении, созданном одним пучком (соответственно, прямым или дифрагированным), проходящим через отверстие апертурной диафрагмы.

На светлопольном изображении темными будут те участки, где благодаря точному выполнению условия дифракции интенсивность всех дифрагированных пучков велика и наблюдается дефицит электронов в пучке малой интенсивности, распространяющиемся вдоль оптической оси. Светлыми будут участки, где нет точного выполнения условия Вульфа-Брэгга 2dsinθ nλ интенсивность дифрагированных пучков И минимальна, пучок, распространяющийся вдоль оптической оси, имеет максимальную интенсивность. Для получения темнопольного изображения через апертурную диафрагму вдоль оптической оси в режиме микродифракции направляют выбранный сфокусированный пучок электронов и формируется изображение данным дифрагированным пучком. При этом светлыми будут те участки объекта, где плоскости $(h_1k_1l_1)$ точно ориентированы под углом θ и дают отражение электронов в рефлекс $H_1K_1L_1$.

Темнопольные ПЭМ изображения используются для изучения объектов, содержащих кристаллиты различных фаз. Так, с помощью темнопольной методики можно идентифицировать изображения различных фаз: как правило, одновременно «светящиеся» в одном рефлексе кристаллы принадлежат к одному типу структуры.

Так как углы Вульфа-Брэгга для дифракции электронов на металлах малы (менее 0.5 °), то велика вероятность, что при любой ориентировке кристалла падающий пучок будет отражаться от какого-либо семейства плоскостей под углом θ. Поэтому в некоторых областях объекта электроны будут дифрагировать слабо, а в местах точного выполнения условия Вульфа-Брэгга — дифрагировать сильнее, что приводит к изменению контраста. Это позволяет легко наблюдать дефекты кристаллического строения: зерна, субзерна, выделения вторых фаз двойники, дислокации и т.д., благодаря различию их локальной ориентировки по отношению к падающему лучу.

На рисунке 2.2 представлены фотографии просвечивающих электронных микроскопов, на которых исследовали сплавы, представленные в диссертационной работе.

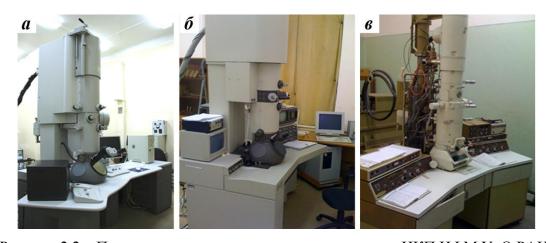


Рисунок 2.2 – Просвечивающие электронные микроскопы ЦКП ИФМ УрО РАН: FEI Tecnai G^2 30 Twin (a), Phillips CM 30 SuperTwin (б), JEM 200 CX (в).

Изображения на микроскопах СМ 30 SuperTwin и Tecnai G^2 30 Twin получали при ускоряющем напряжении до 300 кВ и при увеличении до 1 млн. крат (рисунок 2.2, а, б). Максимальное ускоряющее напряжение микроскопа JEM 200 СХ - 200 кВ. На данных микроскопах исследования проводятся в режиме амплитудного контраста светлого и темного полей, прямого разрешения при фазовом контрасте, а также микродифракции электронов от выбранного участка. Теспаі G^2 30 также оборудован приставкой для энергодисперсионного химического анализа EDAX. При этом латеральное сечение зонда пучка электронов составляет 2-10 нм.

Метод РЭМ был использован для изучения микроструктуры поверхности объемных образцов, их микроанализа и текстурно-структурного анализа. На рисунке 2.3 а представлена фотография РЭМ Quanta 200 Pegasus, на котором были исследованы сплавы. РЭМ работает при напряжениях 15 – 30 кВ, так как такой диапазон обеспечивает оптимальное разрешение. Важным узлом в камере образцов является детектор эмитированных электронов (рисунок 2.3, б), состоящий из электростатического фокусирующего электрода, сцинтиллятора, имеющего

положительный потенциал и оптически соединенного светопроводом с фотоумножителем. Основная часть детектора – сцинтиллятор, 5, в котором при попадании электронов с высокой энергией (10 – 15 КэВ) генерируется световое излучение. Сцинтиллятор размещен внутри коллектора, закрытого в передней части сеткой, 4, потенциал которой относительно образца, 3, можно менять от минус 50 до плюс 250 В и, тем самым, регулировать соотношение формирующих изображение *отраженных* (BSE, backscattered electrons) и *вторичных* (SE, secondary electrons) электронов. Положительный потенциал служит для сбора вторичных электронов. Поскольку энергия вторичных электронов недостаточна для активации сцинтиллятора, то они ускоряются под действием высокого напряжения, равного 12 кВ. Световое излучение, создаваемое в материале сцинтиллятора, проходит по световоду, 6, и попадает на фотоумножитель, 7, где преобразуется в электрический сигнал. Сигнал от фотоумножителя поступает в предусилитель, а оттуда, уже смешанный с постоянной составляющей (0 – 5 В), подается на вход видеоусилителя по кабелю.

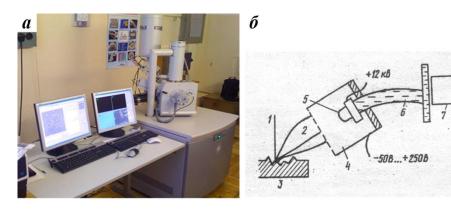


Рисунок 2.3 – Растровый электронный микроскоп ЦКП УрО РАН (а), схема детектора эмитированных электронов (б): 1 – электронный зонд; 2 – поток электронов, эмитированных поверхностью образца; 3 – образец; 4 – коллектор, состоящий из сетки и металлического стакана; 5 – сцинтиллятор; 6 – световод; 7 – фотоумножитель.

Изображение объекта в РЭМ может быть сформировано на мониторах персональных компьютеров, один из которых предназначен для визуального наблюдения, а второй, имеющий иные характеристики и работающий в других режимах сканирования, - для фотографического воспроизведения. Блок визуального наблюдения используется в тех случаях, когда нужно быстро выбрать нужную область поверхности и определить увеличение, информативность и качество изображения данного образца. При этом нет необходимости в большом числе строк в кадре и строгом соблюдении соотношения между шириной строк и диаметром зонда, а также в том, чтобы при использовании диаметра электронного зонда и увеличении разрешались самые тонкие локальные неоднородности поверхности. Под действием электростатического поля траектории низкоэнергетических вторичных электронов отклоняются, обеспечивая большой телесный угол сбора вторичных электронов, в том числе из затененных участков (глубоких впадин на

поверхности и т.д.). Это позволяет выявлять больше деталей на поверхности и определяет получение полутонов на изображениях во вторичных электронах.

Топографический контраст обусловлен изменением интенсивности эмиссии вторичных электронов и коэффициента отражения для отраженных электронов, угла наклона элемента поверхности к первичному пучку. Характерная черта топографического контраста в РЭМ — повышенная яркость изображения острых вершин и выступов рельефа (краевой эффект), вызванная увеличением выхода электронов с этих участков. Снижение разрешающей способности и потеря отдельных деталей изображения усугубляются при этом за счет более эффективного улавливания коллектором электронов, вылетающих из выступов рельефа.

Существует очевидное сходство изображений, получаемых в световом и растровом микроскопах (при использовании отраженных электронов впадины кажутся темными, выступы светлыми и отбрасывающими тени), несмотря на существенные различия в механизме формирования контраста.

Топографический контраст активно используется для фрактографических исследований, т.е. для изучения картины и характера разрушения на поверхности излома образца.

Композиционный контраст возникает при сканировании электронным зондом объектов с локальными изменениями химического состава при изменении коэффициентов вторичной эмиссии и отражения электронов. Эффективность отражения зависит от атомного номера мишени сильнее, чем эмиссия вторичных электронов, поэтому использование отраженных электронов в этом случае предпочтительнее. С увеличением атомного номера элемента, бомбардируемого первичными электронами, коэффициент отражения электронов растет, поэтому места, обогащенные более тяжелыми элементами, отражают больше электронов и выглядят на изображении более светлыми. Из-за низкой интенсивности потока отраженных электронов этот режим используется сравнительно редко, однако в определенных случаях с его помощью можно получить значительную информацию.

РЭМ Quanta 200 оборудован рентгеновским элементным микроанализатором фирмы EDAX. Основная идея метода электронного зонда состоит в том, что пучок электронов (диаметром около 0,5 мкм в данном случае) попадает на поверхность образца и, взаимодействуя с его атомами, генерирует рентгеновское излучение. Измеряя длину волны и интенсивность этого излучения, можно определить, какие элементы присутствуют в образце и каковы их относительные концентрации.

Реальная площадь, в объеме в пределах которой происходит генерация рентгеновских лучей, может значительно превосходить видимую площадь поперечного сечения падающего электронного пучка, поскольку электроны способны преодолевать в образце довольно большие расстояния, прежде чем они, взаимодействуя с атомами, возбудят рентгеновские лучи. Область

возбуждения рентгеновского излучения не менее чем в три раза превышает размеры зонда и зависит от ряда факторов (рабочего напряжения, потенциала возбуждения серии, атомного номера материала образца и его плотности).

В образце могут происходить два типа взаимодействий электронов:

- 1. Упругие, в процессе которых электроны в поле ядер атомов изменяют направления своего движения, но не свою энергию. Некоторые электроны, взаимодействуя с атомами в тонком поверхностном слое образца, отклоняются более чем на 90° и покидают образец, не возбуждая рентгеновского излучения. Этот эффект рассеяния электронов в обратном направлении усиливается с ростом атомного номера рассеивающего элемента и может быть использован для получения информации о составе зондируемого образца.
- 2. Неупругие, в процессе которых падающие электроны, взаимодействуя через фотоэффект с электронными оболочками атома, вызывают появление рентгеновских лучей. Взаимодействие с электронами в основном внутренних оболочек порождает непрерывный спектр рентгеновского излучения и K, L и M спектры характеристического рентгеновского излучения при условии, что энергия падающих электронов достаточно велика.

Метод дифракции обратнорассеянных электронов (ДОРЭ) становится все более популярным для исследования микроструктуры сплавов. Микроскоп Quanta 200 Pegasus оборудован приставкой ДОРЭ- анализа EDAX. Для получения ДОРЭ-изображений полированный образец на предметном столике в камере РЭМ наклоняют под углом около 70 градусов по отношению к горизонтали. Электронный зонд направляют в интересующую точку, расположенную на поверхности образца. Упругое рассеяние падающего пучка электронов от кристаллических плоскостей приводит к их отклонению ниже этой точки непосредственно на поверхности образца. В случаях, когда удовлетворяется условие дифракции Брэгга для плоскостей атомов решетки кристалла, образуются 2 конусообразных ПО пучка дифрагированных электронов для каждого семейства кристаллических плоскостей. Эти конусы распределения электронов можно сделать видимыми, поместив на их пути фосфоресцирующий экран, а вслед за ним высокочувствительную камеру для фиксации (например, цифровую ССО камеру). Там, где конусообразные пучки электронов пересекаются с флуоресцентным экраном, они проявляются в виде тонких полос, называемых полосами Кикучи. Каждая из этих полос соответствует определенному семейству кристаллических плоскостей. Результирующие картины ДОРЭ состоят из множества полос Кикучи. С помощью специальных компьютерных программ автоматически определяется положение каждой из полос Кикучи, производится сравнение с теоретическими данными о соответствующей кристаллической фазе и вычисляется трехмерная кристаллографическая ориентация.

Это наиболее распространенный подход в анализе образцов методом ДОРЭ. Электронный зонд последовательно перемещается по регулярной сетке точек, для каждой точки формируется картина ДОРЭ, компьютерная программа индексирует ее и сохраняет информацию об ориентации и фазовом составе. Полученная информация затем используется для реконструкции микроструктуры в виде ориентационных или фазовых карт, представляющих полную характеристику микроструктуры образца.

РЭМ Quanta позволяет получать изображения различных объектов с латеральным увеличением до 5 нм, увеличением до 1000000 крат, с большим числом элементов разложения (пикселей). Прибор предназначен для выполнения различных исследований с минимальными затратами времени на препарирование объектов, обеспечивая их наблюдение с исключительной глубиной резкости. Микроскоп может работать в трёх режимах вакуума в зависимости от вида изучаемых объектов. Высокий вакуум - режим, обычный для любого РЭМ. Два других режима низкого вакуума и режим естественной среды (ESEM). При работе в этих режимах в колонне поддерживается высокий вакуум, а в камере объектов давление можно изменять в пределах от 13 до 4000 Па (0,1 – 30 Торр). Для этого в нее можно ввести водяной пар из резервуара (или другой газ по усмотрению пользователя) через специальный впускной патрубок. В режимах низкого вакуума и естественной среды можно изучать "газящие" или заряжающиеся неметаллические объекты без напыления проводящего покрытия, что обычно необходимо для просмотра таких объектов в режиме высокого вакуума.

- 2.2.4 Резистометрия. Для определения температур начала и конца фазовых превращений, величины температурного гистерезиса в сплавах систем Cu-Al-Ni применяли метод резистометрии, т.е. определяли температурную зависимость электросопротивления $\rho(T)$. Измерения проводили потенциометрическим четырехконтактным методом по схеме двойного моста при постоянном токе в интервале температур от 100 до 1170 К. Температуры структурных превращений были установлены по методу двух касательных, в соответствии с которым они определяются В точке ИΧ пересечения. Изучение температурной зависимости электросопротивления сплавов проводили совместно с д-ром физ.-мат. наук, гл. науч. сотр. Н.И. Коуровым в лаборатории низких температур ИФМ УрО РАН. Максимальная относительная погрешность, обусловленная в основном погрешностью определения геометрических размеров рабочего участка, не превышала 3 %.
- 2.2.5 Измерение магнитной восприимчивости. Температурную зависимость магнитной восприимчивости $\chi(T)$ образцов определяли индукционным методом в синусоидальном магнитном поле с амплитудой 1,2 кА/м и частотой 80 Гц. Измерения проводили совместно с канд. физ.-мат. наук, в. н. с., руководителем отдела магнитных измерений А.В. Королевым в ЦКП ИФМ

УрО РАН. Магнитную восприимчивость определяли на установках MPMS и PPMS-9 фирмы Quantum Design. Погрешность χ не превышала 1 %.

2.2.6~ Методики механических испытаний. Испытания на растяжение заключаются в одноосной деформации растяжением образца с построением графика зависимости удлинения образца (Δ I) от прилагаемой нагрузки (P), с последующим перестроением этой диаграммы в диаграмму условных напряжений (σ - ε). Испытания на растяжение и определение механических свойств образцов проводятся по ГОСТ 1497.

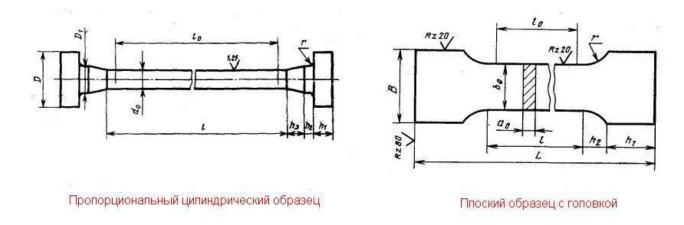


Рисунок 2.4 – Схематическое изображение образцов для испытания на растяжение.

Как уже говорилось выше, при испытаниях строится диаграмма растяжения металла. На ней есть несколько характерных участков:

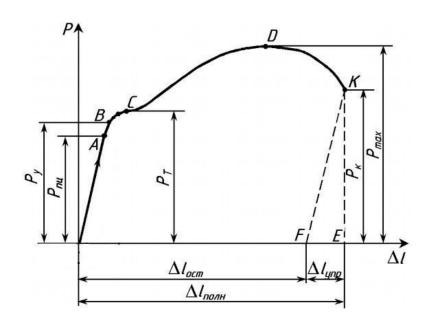


Рисунок 2.5 – Кривая растяжения металлического образца.

- 1. Участок ОА участок пропорциональности между нагрузкой Р и удлинением Δl. Это участок, на котором сохраняется закон Гука. Данная пропорциональность была открыта Робертом Гуком в 1670 г. и в дальнейшем получила название закона Гука.
- 2. Участок OB участок упругой деформации. Т.е., если к образцу приложить нагрузку, не превышающую P_y , а потом разгрузить, то при разгрузке деформация образца будет уменьшаться по тому же закону, по которому она увеличивались при нагружении.

Выше точки В диаграмма растяжения отходит от прямой — деформация начинает расти быстрее нагрузки, и диаграмма принимает криволинейный вид. При нагрузке, соответствующей $P_{\scriptscriptstyle T}$ (точка C), диаграмма переходит в горизонтальный участок. В этой стадии образец получает значительное остаточное удлинение практически без увеличения нагрузки. Получение такого участка на диаграмме растяжения объясняется свойством материала деформироваться при постоянной нагрузке. Это свойство называется текучестью материала, а участок диаграммы растяжения, параллельный оси абсцисс, называется площадкой текучести.

После появления площадки текучести, материал снова приобретает способность сопротивляться растяжению и диаграмма поднимается вверх. В точке D усилие достигает максимального значения P_{max} . При достижении усилия P_{max} на образце появляется резкое местное сужение — шейка. Уменьшение площади сечения шейки вызывает падение нагрузки и в момент, соответствующий точке K диаграммы, происходит разрыв образца.

Прилагаемая нагрузка для растяжения образца зависит от геометрии этого образца. Чем больше площадь сечения, тем более высокая нагрузка необходима для растяжения образца. По этой причине, получаемая машинная диаграмма не дает качественной оценки механических свойств материала. Чтобы исключить влияние геометрии образца, машинную диаграмму перестраивают в координатах $\sigma - \varepsilon$ путем деления ординат P на первоначальную площадь сечения образца A_0 и абсцисс Δl на l_0 . Перестроенная таким образом диаграмма называется инженерной кривой или диаграммой условных напряжений. Уже по этой новой диаграмме определяют механические характеристики материала.

Предел пропорциональности $\sigma_{nц}$ — наибольшее напряжение, после которого нарушается справедливость закона Гука σ = E ϵ , где E — модуль продольной упругости, или модуль упругости первого рода. При этом E = σ/ϵ = tg α , т. е. модуль E это тангенс угла наклона прямолинейной части диаграммы к оси абсцисс.

$$\sigma_{\text{пц}} = \frac{P_{\text{пц}}}{A_0},\tag{2.2}$$

Предел упругости σ_y — условное напряжение, соответствующее появлению остаточных деформаций определенной заданной величины (0,05; 0,001; 0,003; 0,005%); допуск на остаточную деформацию указывается в индексе при σ_y

$$\sigma_{\mathbf{y}} = \frac{P_{\mathbf{y}}}{A_0},\tag{2.3}$$

Предел текучести σ_{T} – напряжение, при котором происходит увеличение деформации без заметного увеличения растягивающей нагрузки. Также выделяют условный предел текучести $\sigma_{0.2}$ — это условное напряжение, при котором остаточная деформация достигает определенной величины (обычно 0,2% от рабочей длины образца; тогда условный предел текучести обозначают как $\sigma_{0,2}$). Величину $\sigma_{0,2}$ определяют, как правило, для материалов, у которых на диаграмме отсутствует площадка или зуб текучести

Предел прочности (временное сопротивление разрыву) $\sigma_{\text{в}}$ – напряжение, соответствующее наибольшей нагрузке P_{max} , предшествующей разрыву образца

$$\sigma_{\rm B} = \frac{P_{\rm B}}{A_0}.\tag{2.4}$$

Кроме характеристик прочности материала, при испытании на растяжение определяют также характеристики пластичности – относительное удлинение δ и относительное сужение ψ

$$\delta = \frac{l_{\kappa} - l_0}{l_0} \cdot 100\%, \tag{2.5}$$

где l_0 – первоначальная расчетная длина образца, а l_k – конечная расчетная длина образца,

$$\psi = \frac{A_0 - A_{\kappa}}{A_0} \cdot 100\% \tag{2.6}$$

где $A_0 = \frac{\pi d_0^2}{4}$ — начальная площадь поперечного сечения образца; $A_{_{\rm K}} = \frac{\pi d_{_{\rm K}}^2}{4}$ — площадь поперечного сечения в наиболее тонком месте шейки после разрыва.

Механические испытания на растяжение стандартных образцов проводили при постоянных скоростях $1x10^{-3}$ 1/сек и $1x10^{-4}$ 1/сек при комнатной температуре. Механические испытания на

растяжение малогабаритных образцов после КВД и осадки проводили в УГАТУ на автоматизированной установке, изображение которой представлено на рисунке 2.6.



Рисунок 2.6 – Установка для механических испытаний на растяжение малогабаритных образцов.

Нагружение образца создавали шаговым двигателем, который позволял поддерживать скорость перемещения траверсы с точностью 5%. Для проведения испытания использовали микрообразцы с геометрией, как показано на рисунке 2.7. Предварительно перед испытанием образцы шлифовали на наждачной бумаге для снятия оксидного слоя, затем полировали на алмазной пасте АСМ 1/0 НОМГ до толщины 0.25 мм.

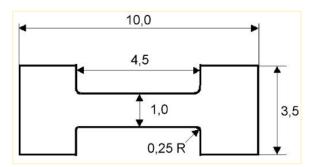


Рисунок 2.7 – Схематическое изображение микрообразца (и его характеристики) для испытания на растяжение, толщина 0.25 мм, ширина 1.0 мм, рабочая длина 4.5 мм.

В ходе испытаний на одноосное сжатие (осадку) определяются модуль нормальной упругости при сжатии E, предел пропорциональности при сжатии $\sigma_{\text{пц}}$, условный предел текучести при сжатии $\sigma_{0,2}$, предел прочности при сжатии $\sigma_{\text{в}}$. Также при испытании металлов на сжатие определяются относительное укорочение образцов δ (ϵ) и относительное уширение ϕ . Эти характеристики принимаются в качестве характеристик деформации сплава.

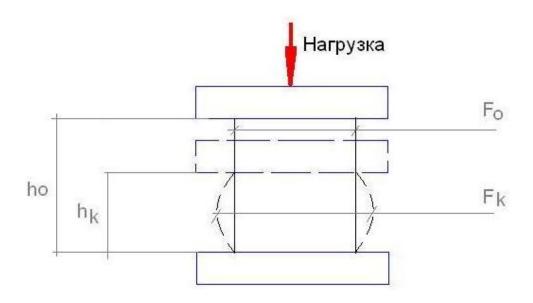


Рисунок 2.8 – Схема одноосного нагружения образца.

$$\mathbf{\Phi} = \frac{F_k - F_0}{F_0} \cdot 100\% \qquad \qquad \mathbf{\varepsilon} = \frac{h_0 - h_k}{h_0} \cdot 100\% \tag{2.7},$$

где h и F – соответсвенно, исходные (0) и конечные (k) высота и площадь образца.

В стандартных испытаниях применяются цилиндрические или призматические образцы с с гладкими торцами I-III типов и торцевыми выточками типа IV. При сжатии на торцевых поверхностях образцов возникают силы трения, препятствующие деформации в горизонтальном направлении. Это нарушает однородность распределения напряжений в поперечном сечении и соответственно накладывает некоторые погрешности при определении механических характеристик сплавов. Испытания производятся на машинах типа ГМС. При этом используются дополнительные устройства, обеспечивающие устойчивость образца и его центровку. В отличие от испытаний на растяжение, при сжатии удается довести до разрушения далеко не все материалы. Например достаточно пластичные материалы, при сжатии, расплющиваются в очень тонкие пластины.

Деформацию осадкой проводили при T = 20 и в диапазоне температур 400 - 900 °C (с шагом 100 °C), с разными скоростями перемещения траверсы: 0,5, 1, 5 мм/мин на универсальном динамометре Instron 8862 (рисунок 2.9). Для предотвращения процессов распада твердого раствора образцы после деформации были подвергнуты закалке в воде. Погрешность при механических испытаниях не превышала 3-5%.



Рисунок 2.9 – Универсальная испытательная машины Instron 8862.

2.2.7. Дюрометрия. Определение твердости вдавливанием специального индентора является наиболее простым и распространенным видом механических испытаний материалов. Оно заключается в том, что в испытуемый материал под действием нагрузки, действующей определенное время, вдавливается индентор (наконечник) в форме шарика, конуса или пирамиды [148]. При испытании на твердость деформируется некоторый объем материала. Чем меньше прилагается нагрузка, тем меньше деформируемый объем, тем точнее выявляется распределение свойств материала. При испытаниях на микротвердость размер отпечатка настолько мал, что появляется возможность определять твердость отдельных зерен или структурных составляющих материала. Поэтому определение микротвердости является важным методом физико-[149]. Измерения микротвердости проводили химического анализа материалов микротвердомере Buehler «Місготе 5101» (рисунок 2.10), 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.

Исследуемый объект, микротвердость которого нужно определить, помещают на предметный столик. Вращением микрометрических винтов можно передвигать верхнюю плиту столика в одном из двух взаимно перпендикулярных направлений. Это дает возможность осмотреть под микроскопом поверхность испытуемого объекта и выбрать на ней участок для вдавливания индентора. Длина хода столика в каждом направлении составляет 10 – 12 мм. Цена деления шкалы на микрометрических винтах равна 0,01 мм.



Рисунок 2.10 – Микротвердомер Buehler «Micromet 5101».

Испытание на микротвердость проводят следующим образом. Исследуемый объект помещают под объектив микроскопа. Сфокусировав микроскоп на резкость изображения и осмотрев участок, предназначенный для испытания, выбирают место для определения микротведости. Затем поворотом столика подводят это место под индентор. После вдавливания индентора поворачивают столик в обратном направлении и измеряют диагонали отпечатка окуляр-микрометром.

Для определения микротвердости применялся метод восстановленного отпечатка. Согласно ГОСТ 9450-76 для четырехгранной пирамиды с квадратным основанием число микротвердости (HV) вычисляют по формуле:

$$HV = \frac{F}{S} = \frac{2F \cdot \sin d/2}{d^2} = 1,854 \frac{F}{d^2},$$
 (2.8)

где F – нормальная нагрузка, приложенная к индентору, Н,

S – условная площадь боковой поверхности отпечатка, мм²,

d – среднее арифметическое длин обеих диагоналей квадратного отпечатка, мм.

Погрешность не превышает ±3%.

3 ВЛИЯНИЕ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ТЕРМОМЕХАНИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ НА МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И СТРУКТУРНО-ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ СПЛАВОВ СИСТЕМЫ Cu-Al-Ni C ЭФФЕКТОМ ПАМЯТИ ФОРМЫ

3.1 Химический, фазовый и микроструктурный анализ сплавов Cu-Al-Ni

В согласии с известными данными, приведенными в литературном обзоре, было установлено, что все исследованные β -сплавы при охлаждении на воздухе в литом состоянии или после горячей ковки в пруток от 1173 К испытывали частичный распад в соответствии с диаграммами фазовых равновесий (рисунок 1.10), сопровождавшийся образованием фаз $\alpha, \beta_2, \gamma_2$, где α — трехкомпонентный ГЦК(A1) твердый раствор, обогащенный медью по сравнению с β_1 (D0₃)—матрицей (период решетки a_{α} близок 0.365 нм), β_2 — фаза ОЦК(B2) на основе Ni-Al-Cu (период решетки a_{B2} близок 0.289 нм), γ_2 — фаза на основе интерметаллида Cu₉Al₄ с кубической решеткой типа $D8_3$, легированная также никелем (период решетки $a_{\gamma 2}$ близок 0.8709 нм) (рисунок 3.1 а). Это привело к подавлению ТМП и связанных с ними ЭПФ. Вместе с тем, в результате закалки в воде от 1223 К после гомогенизирующей процедуры, включающей ковку в пруток и отжиг, по данным рентгеновского фазового анализа при комнатной температуре (рисунок 3.1 б) 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, β =91,0°) и γ'_1 -2H (с параметрами орторомбической решетки, близкими a=0.4390 нм, b=0.5190 нм, c=0.4330 нм).

Поэтому в дальнейшем при исследовании зеренной микроструктуры в изучаемых сплавах была использована указанная высокотемпературная термомеханическая обработка (ВТМО) слитков, которая включала два этапа: горячую ковку от 1173 К в пруток с охлаждением на воздухе и последующий отжиг в течение 10 минут при 1223 К с закалкой в воде. Оказалось, что в зависимости от химического состава в квазибинарных сплавах с фиксированным содержанием Ni, составляющим 3 масс.%, подвергнутых ВТМО, изменялись размеры их зеренной структуры: от мелкозернистой (МЗ), со средними размерами зерен порядка 60-100 мкм при концентрации алюминия в пределах 9-10 масс.% (рисунок 3.2), среднезернистой (СЗ), с размерами от 100 до 500 мкм при концентрации алюминия от 10 до 12 масс.% (рисунок 3.3), вплоть до крупнозернистой (КЗ), с размерами зерен от 0.5 до 1 мм и более при концентрации алюминия в пределах от 12 до 14 масс.% (рисунок 3.4).

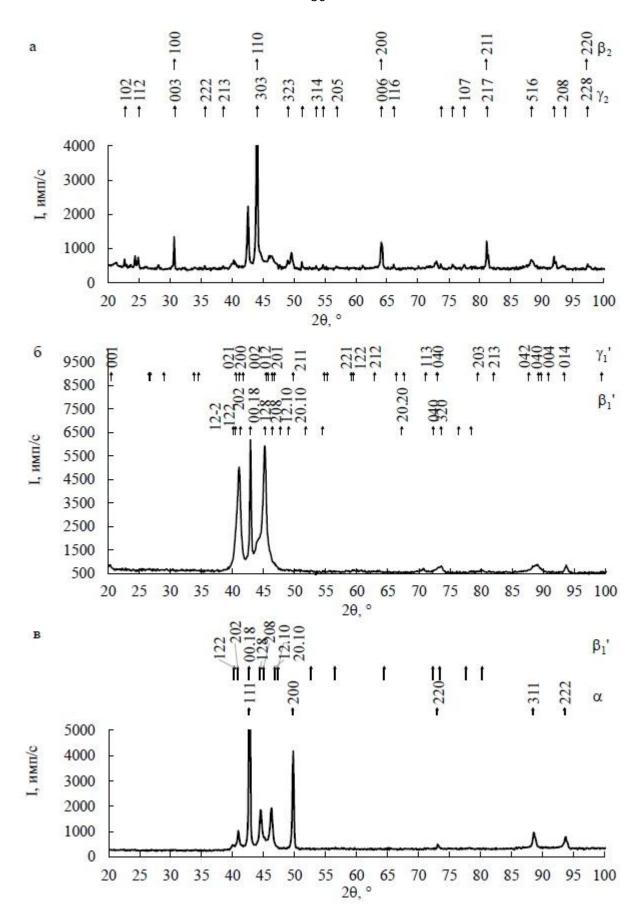


Рисунок 3.1 — Рентгеновские дифрактограммы литого сплава после ковки Cu-14Al-3Ni (a), а также данного сплава (б) и сплава Cu-7.5Al-4.5Ni (в) после BTMO с закалкой от 1223 K, 10 минут, в воде.

Таким образом, в результате растворения избыточных фаз и рекристаллизации при термообработке и последующей закалки на твердый раствор сплавы были получены практически в однофазном состоянии β_1 (DO_3) — аустенита, который при охлаждении до критических температур, различных для сплавов разного состава, оказался способным испытывать ТМП.

В целом полученные рентгеновские данные о фазовом составе закаленных сплавов и микроструктурные наблюдения, выполненные методами оптической (ОМ), растровой (РЭМ) и просвечивающей (ПЭМ) электронной микроскопии согласуются между собой с учетом микроскопически фиксируемой возможности появления некоторого количества высокодисперсных частиц γ_2 и β_2 -фаз, особенно на границах зерен. Действительно, на рисунках 3.2-3.4 можно увидеть особенности контраста, идентифицируемые как изображения частиц избыточных дисперсных фаз.

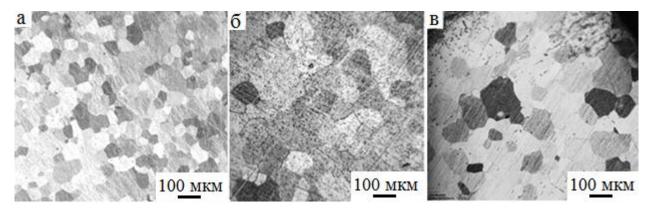


Рисунок 3.2 – ОМ-изображения микроструктуры сплава Cu-9.2Al-3Ni (a), Cu-9.5Al-3Ni (б) Cu-10Al-3Ni (в) после BTMO с закалкой от 1223 K, 10 минут, в воде.

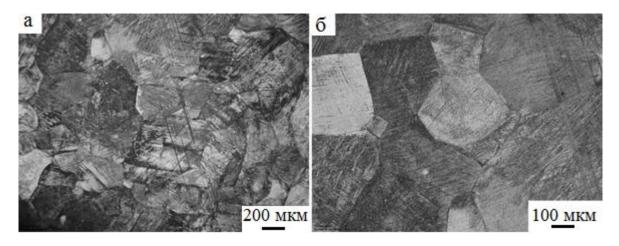


Рисунок 3.3 – ОМ-изображения микроструктуры сплава Cu-10.5Al-3Ni (a) и Cu-12Al-3Ni (б) после ВТМО с закалкой от 1223 K, 10 минут, в воде.

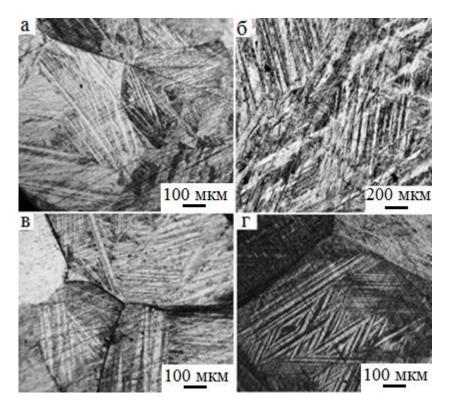


Рисунок 3.4 – ОМ-изображения микроструктуры сплава Cu-12.5Al-3Ni (а, б) и Cu-14Al-3Ni (в, г) после BTMO с закалкой от 1223 K, 10 минут, в воде.

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 (рисунок 3.4 – 3.6). Внутри пластинчатых кристаллов попарно двойникованной пакетной субструктуры аналогичных пластин в клино- и линзовидных кристаллах присутствовали тонкие вторичные нанодвойники, обусловливающие наличие на микроэлектронограммах тонких штрихов диффузного рассеяния, ориентированных вдоль <110>* обратной решетки β_1 -D03.

Плоские границы первичных попарно двойниково-ориентированных кристаллов с кристаллографическими габитусами, близкими {110}_{β1}, и ориентационные соотношения по типу Бейна являются основными кристаллоструктурными характеристиками пакетной морфологии мартенсита (рисунки 3.5, 3.6). Как известно, наблюдаемая пакетно-фермообразная морфология мартенсита в целом типична и для ТМП в монокристаллических сплавах тех же составов.

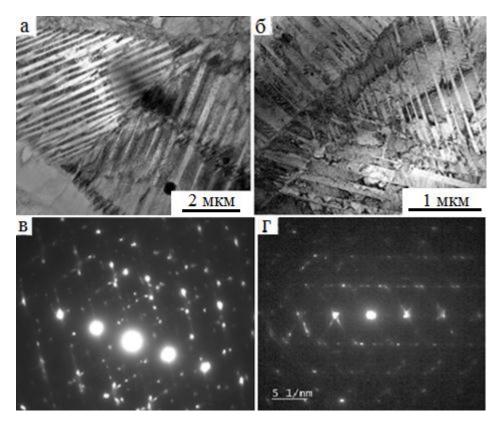


Рисунок 3.5 — Электронномикроскопические изображения на просвет (ПЭМ) β'_1 (а, в) и γ'_1 (б, г)-мартенсита в сплавах Cu-9.5Al-3Ni после BTMO с закалкой от 1223 K, 10 минут, в воде.

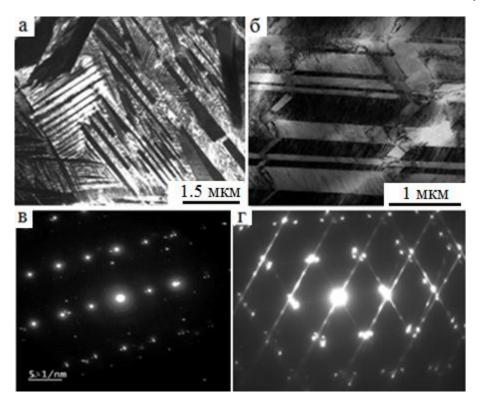


Рисунок 3.6 – ПЭМ-изображения γ'_1 (а, в) и β'_1 (б, г) - мартенсита в сплавах и Cu-14Al-3Ni после ВТМО с закалкой от 1223 K, 10 минут, в воде.

Микроструктурное изучение сплавов иных химических составов, близких Cu-Al-4.5масс. %Ni, методами оптической и электронной микроскопии и рентгеновской дифрактометрии

показало следующее (см. рисунки 3.7-3.15). В сплавах с содержанием алюминия 7,5 и 8,0 масс.% образуется двухфазная (α + β) МЗ микроструктура, в которой при закалке от 1223 К, 10 мин., исходный метастабильный аустенит испытал ТМП (рисунок 3.7, 3.8). 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, $\beta = 90.5^{\circ}$ (рисунок 3.1, в). Тонкие пластины мартенсита отчетливо наблюдались на изображениях микроструктуры как внутри бывших β -зерен аустенита, так и на их прежних границах между α -зернами в виде кристаллитов продолговатой формы (в том числе более светлых по цвету на ОМ-изображениях).

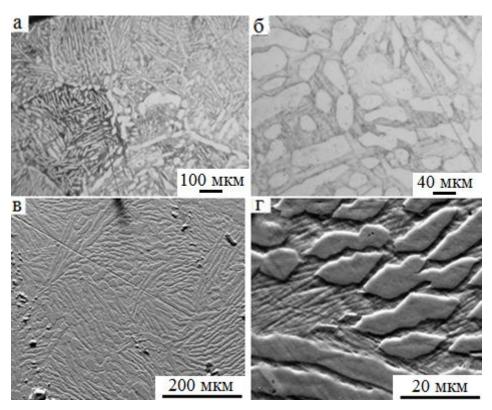


Рисунок 3.7 – ОМ- (а, б) и РЭМ-(в, г) изображения микроструктуры сплава Cu-7.5Al-4.5Ni после BTMO с закалкой от 1223К, 10 минут, в воде.

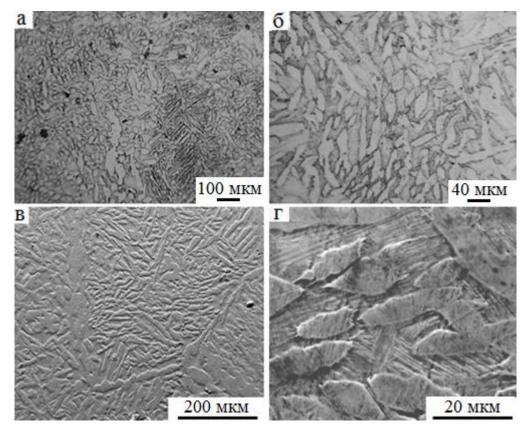


Рисунок 3.8 – OM- (a, б) и РЭМ-(в, г) изображения микроструктуры сплава Cu-8Al-4.5Ni после BTMO с закалкой от 1223 К, 10 минут, в воде.

И только при увеличении содержания алюминия от 8,5 масс.% и выше удается избежать образования α (ГЦК)—латуни в сплавах при закалке как от 1223 К, так и от 1323 К и получить мартенсит при комнатной температуре (рисунок 3.9-3.13). Размеры зерен их бывшей аустенитной КЗ фазы, предшествовавшей ТМП, достигали 0.5-1 мм.

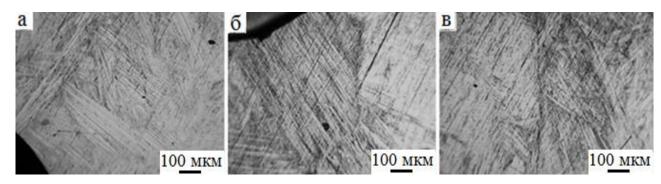


Рисунок 3.9 – ОМ-изображения микроструктуры сплава Cu-8.5Al-4.5Ni после BTMO с закалкой от 1223K, 10 минут, в воде.

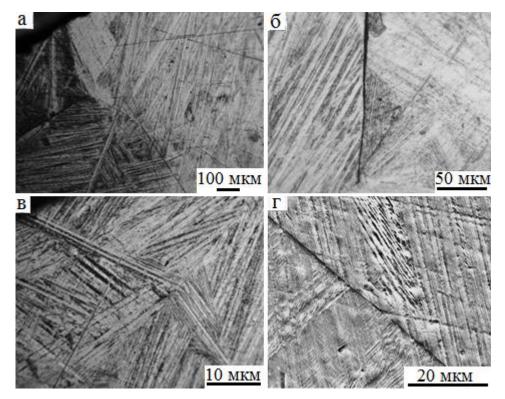


Рисунок 3.10 – OM- (а-в) и РЭМ-(г) изображения микроструктуры сплава Cu-9Al-4.5Ni после ВТМО с закалкой от 1223К, 10 минут, в воде.

Образующийся мартенсит также характеризовался и крупнопакетной морфологией попарно-двойникованных протяженных пластинчатых кристаллов. Как и в других сплавах пакеты кристаллов β' и γ' мартенситных фаз, чередуясь, имели неправильную огранку и разнообразные форму и размеры.

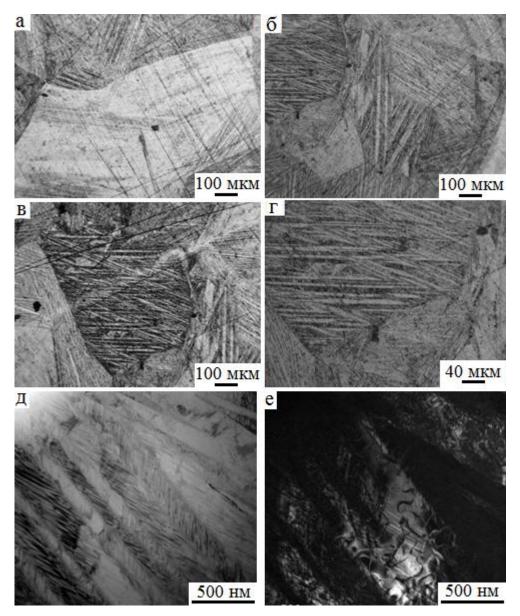


Рисунок 3.11 – ОМ- (а, г) и ПЭМ-(д, е) изображения микроструктуры сплава Cu-10Al-4.5Ni после BTMO с закалкой от 1223К, 10 минут, в воде.

Напротив, границы бывших крупных β_1 -зерен, как правило, имели плоскую форму, а зерна полиэдрическую огранку, но для более мелких зерен была возможна их извилистая геометрия. ПЭМ-изображения (рисунок 3.11, д, е) показывают наличие тонких вторичных нанодвойников (рисунок 3.11, д) и антифазных границ (АФГ) в пластинах мартенсита (рисунок 3.11, е). Наследуемые от β_1 - аустенита АФГ являются следствием многозародышевого механизма атомного упорядочения $\beta(A2)$ в $D0_3$ -сверхструктуру. Закалка от более высокой температуры 1323 К привела к аналогичным характерным особенностям структурно-фазового состояния КЗ сплавов (см. рисунки 3.12, 3.13).

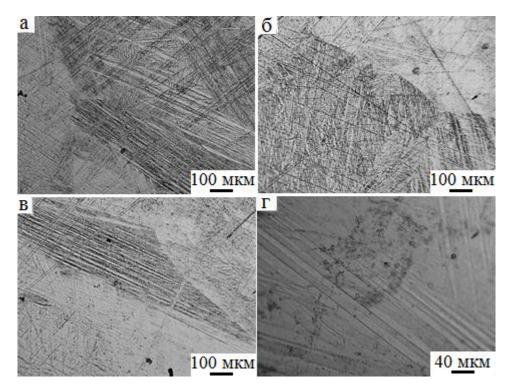


Рисунок 3.12 — ОМ-изображения микроструктуры сплава Cu-8.5Al-4.5Ni после BTMO с закалкой от 1323K, 10 минут, в воде.

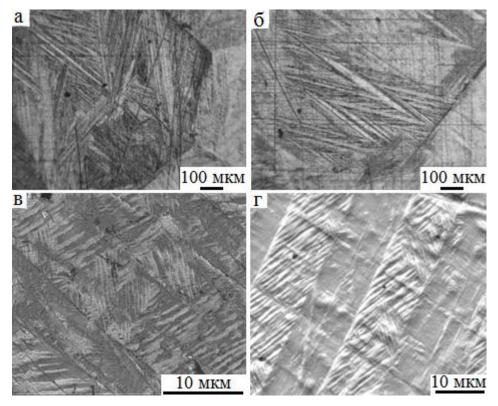


Рисунок 3.13 – ОМ- (а, б) и РЭМ-(в, г) изображения микроструктуры сплава Cu-10Al-4.5Ni после ВТМО с закалкой от 1323К, 10 минут, в воде.

Дополнительный отжиг 573 К, 1 час, после закалки практически не изменяет микроморфологию мартенситной субструктуры сплавов (рисунок 3.14, 3.15).

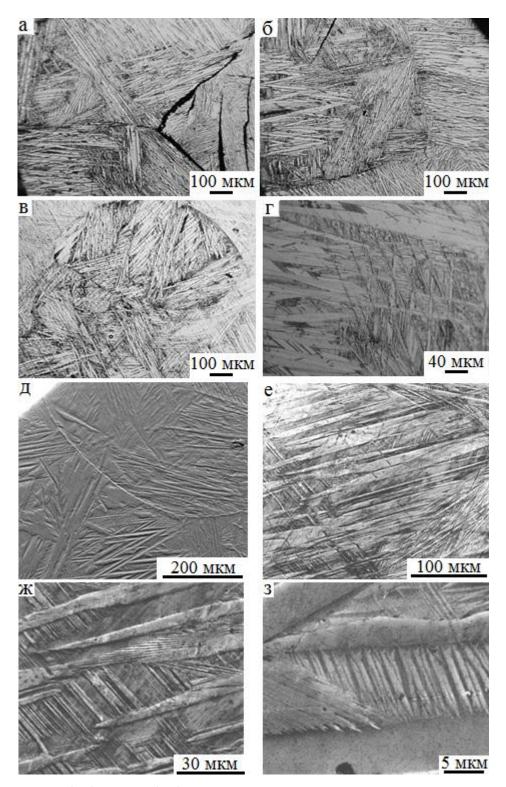


Рисунок 3.14 – ОМ- (а-г) и РЭМ-(д-з) изображения микроструктуры сплава Cu-8Al-4.5Ni после ВТМО с закалкой от 1223K, 10 минут, в воде и отжига 573K, 1 час.

Растравы границ на ряде рисунков (3.14, а, б, 3.15, а, б) при травлении в процессе пробоподготовки образцов для микроструктурных исследований сплавов являются следствием их химической и фазовой неоднородности, а ступенчатость границ (см. рисунок 3.15, ж) – результатом кооперативной передачи однородного сдвига при ТМП через границу.

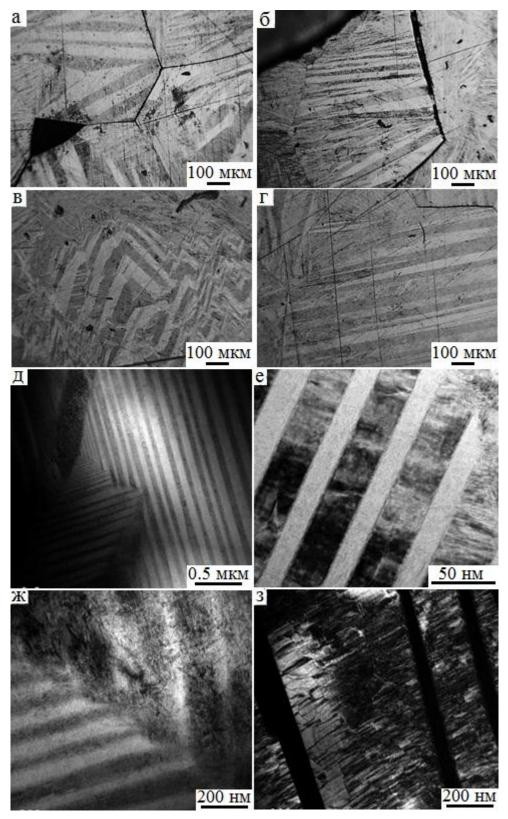


Рисунок 3.15 – ОМ- (а-г) и ПЭМ-(д-з) изображения микроструктуры сплава Cu-10Al-4.5Ni после ВТМО с закалкой от 1223K, 10 минут, в воде и отжига 573K, 1 час.

В согласии с диаграммами фазовых равновесий (рисунок 1.10) и выполненными РЭМ исследованиями в мартенсите или аустените (в зависимости от температур ТМП) закаленных сплавов Cu-Al-Ni при термообработке в диапазоне температур 573–873 К происходил проэвтектоидный и затем, вплоть до 838 К эвтектоидный распад по схеме β' + γ' \rightarrow $(\beta'$ + $\gamma')$ + γ_2 \rightarrow

α+γ2. Так, в частности нагрев при температуре 573 К вызывает как гомогенный, так и гетерогенный распад заэвтектоидных сплавов с образованием дисперсных γ2-выделений кубоидной морфологии (рисунок 3.16 а, б). В приграничных областях возле тройного стыка и плоских границ можно наблюдать области, свободные от γ2-выделений, выявляемые при специальных условиях травления. При повышении температуры нагрева до 873 и 1073 К процессы распада могут охватывать весь объем материала, а старых границ аустенитных зерен уже практически не видно (рисунок 3.16 в, г). Изменилась и форма γ2-частиц от кубоидной к реечной, причем рейки имеют разнонаправленные ориентировки, параллельные определенным кристаллографическим направлениям в матрице, формируя таким образом характерный узор "корзиночного плетения". В доэвтектоидных сплавах, соответственно, распад происходил вначале с образованием кристаллов α-фазы. В таблице 3.1 приведен локальный химический состав сплава Сu-14Al-3Ni, подвергнутого вышеуказанным термическим обработкам по данным энергодисперсионного химического микроанализа (ЭДМА).

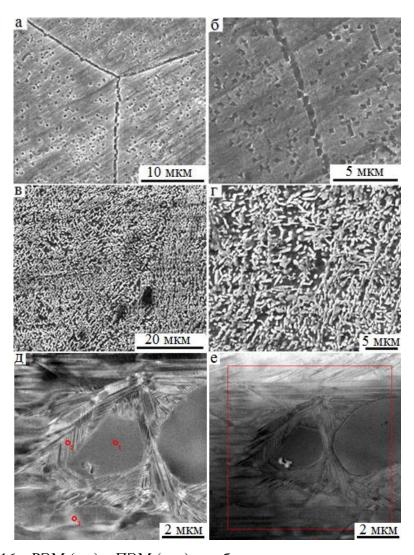


Рисунок 3.16 – РЭМ (а-г) и ПЭМ (д, е)- изображения микроструктурных областей сканирования, обозначенных точками и квадратом сплава Cu-14Al-3Ni после BTMO с закалкой от 1223 K, 10 мин, и отжигов при 573 K, 30 мин (а, б), 873 K, 30 мин (в, г) 1073 K, 30 мин (д, е).

Таблица 3.1 – Локальный химический состав (по данным ЭДМА ПЭМ) элементов Al, Ni, Cu в сплаве Cu-14масс.%Al-3масс.%Ni (приложение к рисунку 3.16, д, е).

Химический элемент, масс.%	В точке 2	В точке 3	В области квадрата
Al	13.6	14.4	13.9
Ni	3.0	1.4	3.1
Cu	83.4	84.2	83.00

Температурные измерения физических свойств — магнитной восприимчивости $\chi(T)$ и электрического сопротивления $\rho(T)$ — являются, как известно, высокочувствительными к фазовым превращениям в цветных сплавах [147] и были также использованы в настоящем исследовании (рисунки 3.17-3.19).

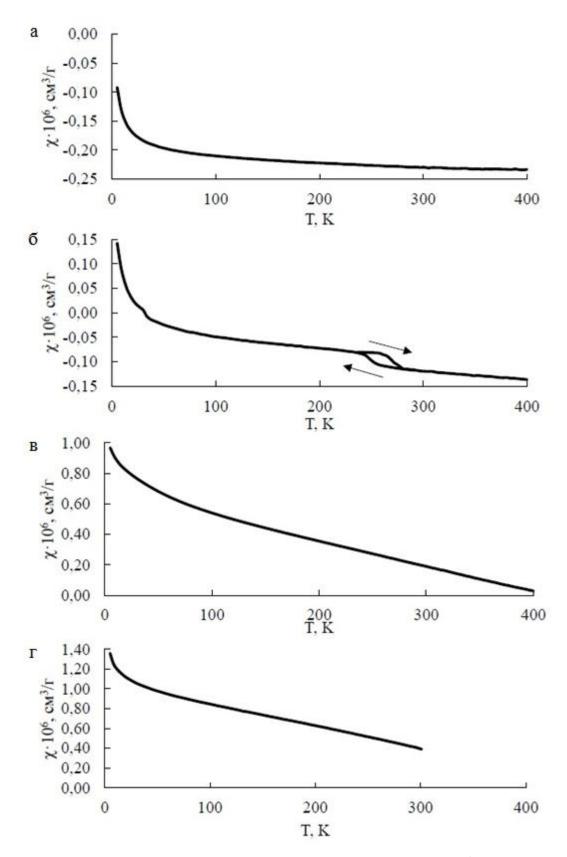


Рисунок 3.17 — Температурные зависимости магнитной восприимчивости $\chi(T)$ сплавов после BTMO с закалкой от 1223К в воде: Cu-13Al-3Ni (a), Cu-14Al-3Ni (б), Cu-13.5-3.5Ni (в), Cu-10Al-4.5Ni (г) в цикле измерений: $300K \rightarrow 4.2K \rightarrow 400K \rightarrow 300K$ (а-в) или $300K \rightarrow 4.2K \rightarrow 300K$ (г).

Зависимости $\chi(T)$ демонстрируют в виде подъема кривых чувствительность к концентрации магнитного химического компонента, каким является никель, особенно в низкотемпературной

области (рисунок 3.17). При этом, если сплав в интервале измерений испытывал ТМП, то регистрировалась так называемая петля гистерезиса (см. рисунок 3.17 б), по которой можно определить достаточно точно температуры начала (M_s , A_s) и конца (M_f , A_f), прямого (M_s , M_f) и обратного (A_s , A_f) ТМП.

Аналогичные зависимости $\rho(T)$ тех же сплавов представлены на рисунке 3.18. Можно видеть, что по мере изменения химического состава и снижения температуры кривые $\rho(T)$ практически линейно снижались, а при наличии ТМП (кривая 4) в цикле измерений при охлаждении и затем нагреве выявлялась петля гистерезиса, практически совпадающая по критическим температурам с данными, полученными по $\chi(T)$ методом двух касательных. Исходя из наших данных и известных в научной литературе, были построены обобщенные графические зависимости температур ТМП для изучаемых сплавов разреза Cu-х, масс.%Al-3 масс.%Ni для интервала $9.0 \le x \le 14.0$ при погрешностях ± 10 K, $\pm (0.1-0.2$ масс.% Al и Ni) (рисунок 3.24, таблица 3.3).

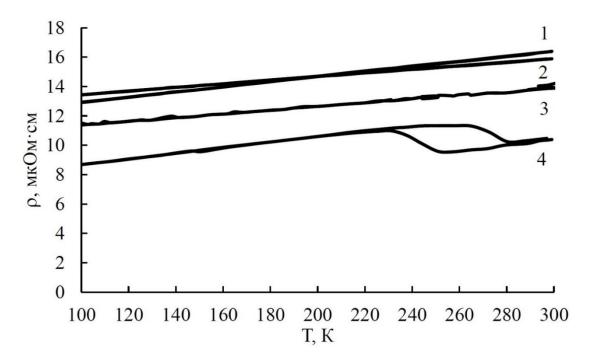


Рисунок 3.18 — Температурная зависимость электросопротивления $\rho(T)$ сплавов после BTMO с закалкой от 1223 К в воде: Cu-13Al-3Ni (кривая 1), Cu-13.5Al-3.5Ni (2), Cu-10Al-4.5Ni (3), Cu-14Al-3Ni (4) в цикле измерений: $300K \rightarrow 90K \rightarrow 300K$.

Можно заключить, что меньшим значениям $\rho(T)$ при одинаковых температурах отвечают более гомогенные твердорастворные состояния, поскольку суммарное количество легирующих элементов (Al и Ni) в них практически близко.

На рисунке 3.19 приведены зависимости $\rho(T)$ при более сложных циклах измерений, сначала в криогенной области ниже комнатной температуры (~300 K), а затем в области температур до 900 K. Во-первых, ход кривых $\rho(T)$ в данной области температур ниже

эвтектоидной температуры 838 К иллюстрирует стадийность процесса проэвтектоидного распада сплавов: первую – сопровождающуюся вначале линейным ростом $\rho(T)$, вторую, при 600-700 К – более ускоренным ростом $\rho(T)$, а затем от 700 К, третью, с постепенным замедлением роста и даже некоторым снижением при приближении к 838 К. Цикл охлаждения сопровождался практически линейным снижением $\rho(T)$ до 300 К. Но петля гистерезиса $\rho(T)$ вследствие ТМП не выявлялась в результате подавляющего его процесса распада во всех изученных сплавах, несмотря на наличие микроструктурных и дифракционных доказательств наличия ТМП.

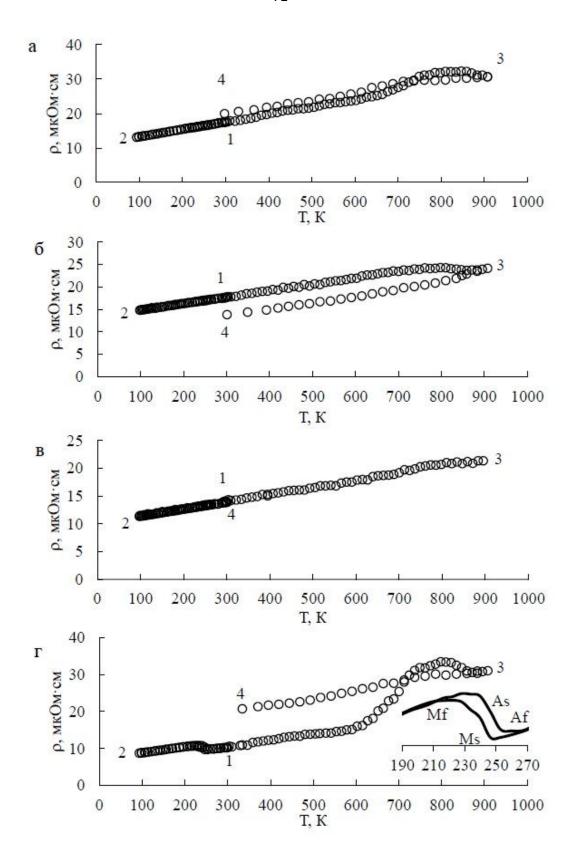


Рисунок 3.19 — Температурная зависимость электросопротивления $\rho(T)$ сплавов Cu-13Al-3Ni (a), Cu-13.5Al-3.5Ni (б), Cu-10Al-4.5Ni (в), Cu-14Al-3Ni (г) после BTMO с закалкой от 1223 К в воде (кривые а-в) или с двойной закалкой от 1273 К в воде (г). На вставке увеличенный фрагмент петли гистерезиса с обозначенными критическими температурами ТМП. Цикл измерения: 300 К (1) \rightarrow ж/а (2) \rightarrow 900 К (3) \rightarrow 300 К (4).

3.2 Механические свойства сплавов системы Cu-Al-Ni

В монокристаллах низкомодульных цветных сплавов с ЭПФ именно формирование термоупругого мартенсита с установленными структурно-морфологическими и размерно-ориентационными характеристиками ответственно за их высокую структурно-фазовую термомеханическую обратимость при ЭПФ и высокую сверхупругость при реализации ТМП под влиянием температуры или внешней нагрузки. Однако, высокая хрупкость данных сплавов в поликристаллическом состоянии затрудняет практическую реализацию в них данных термомеханических эффектов. Так, 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 механических испытаний на растяжение при комнатной температуре ряда образцов изученных поликристаллических сплавов, подвергнутых ВТМО, в качестве примера приведены на рисунках 3.20 и в таблицах 3.2 и 3.3. Из их анализа следует, что формирование более однородной равноосной МЗ структуры в сплавах оказывает положительное влияние на механические свойства, предел прочности $\sigma_{\rm B}$, предел фазовой текучести $\sigma_{\rm M}$ и относительное равномерное удлинение δ , которые устанавливаются на сравнительно благоприятных уровнях после данной ВТМО для сплавов с меньшим содержанием Al. Наилучшие свойства по пластичности продемонстрировали двухфазные (α + β) МЗ сплавы с 7.5 и 8.0 масс.% Al при 4.5 масс.% Ni (при δ = 14-15%) и МЗ сплавы с 9.2 и 9.5 масс.% Al при 3 масс.% Ni (δ = 9-10%). Их химический состав близок к границе растворимости между фазовыми полями (α + β) 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 (рисунок 3.21 a), а в МЗ сплавах с пониженным содержанием Al (9.2 и 9.5 масс.%), он становился вязким (ср. с рисунком 3.21 б). В СЗ сплавах с промежуточным содержанием Al (в пределах 10-12 масс.%), механизм разрушения был смешанным вязко-хрупким (рисунок 3.21, в-д).

Можно сделать вывод, что образование МЗ структур β-аустенита в сплавах было обусловлено барьерным эффектом торможения роста зерен β-аустенита за счет химических неоднородностей и избыточных фаз, локализующихся на их мигрирующих границах. Данный эффект практически гораздо слабее и не работал в сплавах системы Cu-Al-Ni, наиболее гомогенных по химическому составу, удаленному от указанной границы раздела фазовых

состояний (α + β) и β . Но в этом случае происходил заметный рост зерен β -фазы при кристаллизации и последующих высокотемпературных термических обработках или BTMO.

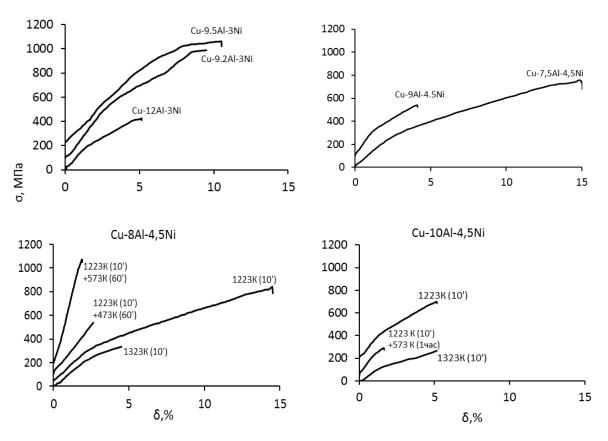


Рисунок 3.20 – Кривые «напряжение-деформация» растяжения образцов сплавов Cu-Al-Ni (указаны режимы закалки, отжига и массовые составы).

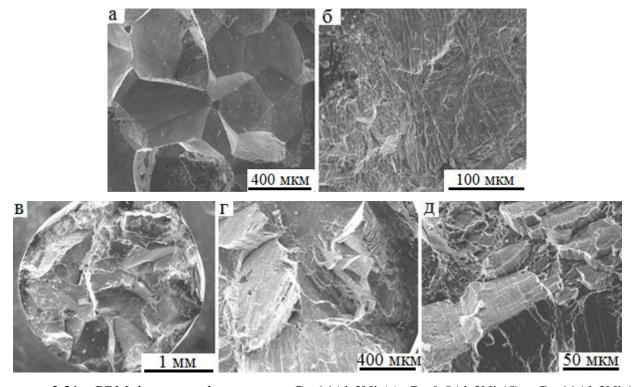


Рисунок 3.21 – РЭМ-фрактография сплавов Cu-14Al-3Ni (a), Cu-9.5Al-3Ni (б) и Cu-11Al-3Ni (в-д), предварительно подвергнутых ковке и закалке от 1223 K, 10 минут, в воде.

Таблица 3.2 – Механические свойства (временное сопротивление σ_B , предел фазовой текучести σ_M и относительное удлинение δ) сплавов Cu-xAl-4.5 масс.%Ni после различных BTMO.

		Термообработка							
	1223К,10мин. в воду		1223 К, 10мин в воду+473К 1час	1223К,10 воду+573	Í		.0мин., в Эду		
х, масс.% Al	7,5	8,0	9,0	10,0	8,0	8,0	10	8,0	10,0
σ _В , МПа	760	840	400	480	470	880	180	300	265
σ _{0.2} , 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 3.3 — Механические свойства (временное сопротивление σ_B , предел фазовой текучести $\sigma_{0.2}$ и относительное удлинение δ), средний размер зерна <d> и температуры A_s и A_f ТМП сплавов Cu-xAl-3 масс.%Ni после BTMO ($\Delta T = \pm 5 K$).

х, масс.%	σв, МПа	σ _{0.2} ,	δ, %	<d>,мкм</d>	$A_{s,}K$	$A_{f,}K$	M _s , K	M _f , K
		МПа						
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	-	ı	-	-
14.0	250	120	3.5	1000	260	280	250	230

Ряд тройных сплавов Cu-Al-3 масс.%Ni с изменяемым содержанием Al в пределах от 9 до 14 масс.% (при фиксируемой концентрации Ni) был выбран для более подробного исследования взаимосвязи химического и фазового состава, ТМП и механических свойств (таблица 3.3). Для гомогенизации отобранные по химическому составу сплавы подвергали трехкратным переплавам с последующим длительным отжигом в среде аргона при 1173 К. При уменьшении содержания меди и, соответственно, повышении содержания алюминия, в сплавах понижались критические температуры ТМП, а также наряду с присутствием β'1-мартенсита постепенно увеличивалось количество γ'1-мартенсита. Приведены критические температуры М_s, A_s, M_f, A_f ТМП с привлечением литературных данных (таблица 3.3). Вместе с тем, хотя закалка сплавов в воде от 1223 К, 10 минут, после первоначальной гомогенизирующей процедуры посредством ВТМО практически предотвратила в них фазовый распад, но она не смогла устранить химическую ликвацию, наблюдаемую по данным ОМ и РЭМ (рисунки 3.22, 3.23). В таблицах 3.4 и 3.5 в качестве примера для двух из изученных сплавов с Cu- 13 масс.% Al и 14 масс.%Al, соответственно, приведены данные интегрального спектрального анализа и рентгеновского

энергодисперсионного микроанализа в РЭМ с латеральной локализацией последнего в пределах 0.5 мкм для двух или трех соседних областей шлифа сплавов (рисунок 3.23). Из таблиц следует, что имеет место ликвация химического состава сплавов по всем трём легирующим элементам, возникшая, очевидно, еще в процессе их кристаллизации и не устраняемая использованной ВТМО.

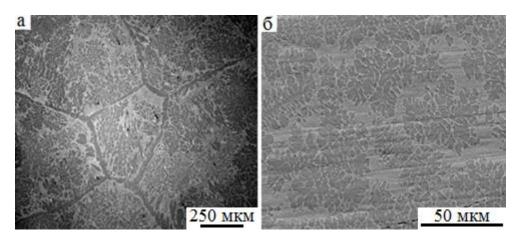


Рисунок 3.22 – ОМ (а) и РЭМ (б) - изображения микроструктуры сплава Cu-14Al-3Ni после BTMO с закалкой от 1223 K, 10 минут, в воде.

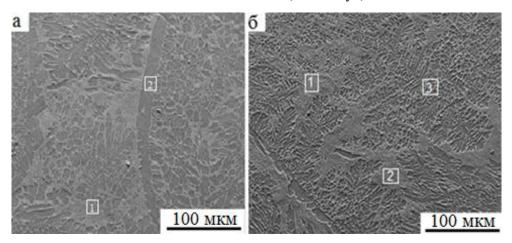
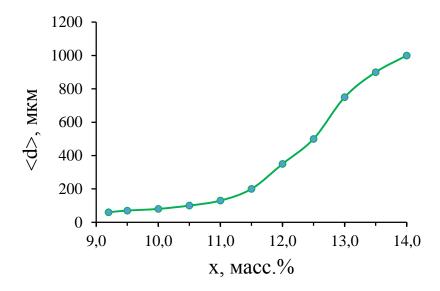


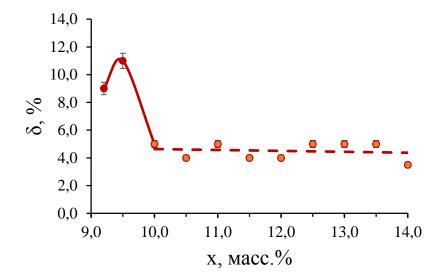
Рисунок 3.23 – РЭМ-картина химической ликвации в литых сплавах Cu-14Al-3Ni (a) и Cu-13Al-3Ni (б) после ВТМО с закалкой от 1223 К, 10 минут, в воде.

Таблица 3.4 – Данные рентгеновского энергодисперсионного химического микроанализа (РЭМ) сплава Cu-13 масс.%Al-3 масс.%Ni после BTMO с закалкой от 1223 K, 10 минут, в воде.

Элемент	Интегральный	Матрица,	Область 1,	Область 2,	Область 3,
	состав, масс.%	масс.%	масс.%	масс.%	масс.%
Алюминий	13,0	13,2	10,3	10,1	9,6
Никель	3,0	2,9	2,7	2,1	4,0
Медь	84,0	83,9	87,0	87,8	86,4

Графические зависимости среднего размера зерна, удлинения и предела прочности, а также температур A_s и A_f обратного ТМП, от концентрации Al в квазибинарных сплавах Cu-хAl-3 масс.%Ni приведены на рисунке 3.24.





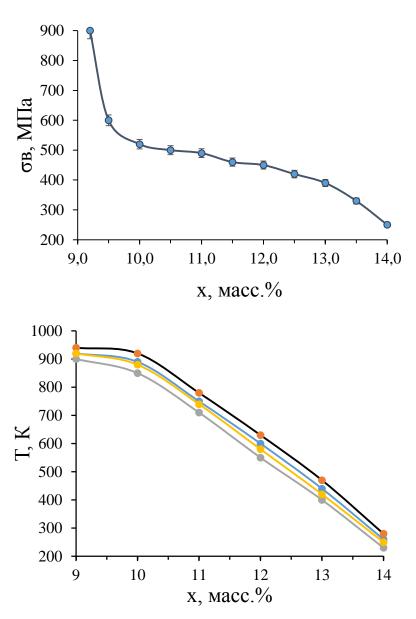


Рисунок 3.24 — Графики зависимостей среднего размера зерна (а), удлинения (б), предела прочности (в) и температур начала и конца прямого и обратного ТМП (г) от содержания алюминия в сплавах Cu-xAl-3 масс.% Ni.

3.3 Влияние двойной закалки и легирования бором на микроструктуру, фазовый состав и механические свойства сплавов Cu-Al-Ni

Для микроструктуры горячекованного сплава Cu-14масс.%Al-3масс.%Ni 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 горячей ковки β -сплав Cu-14Al-3Ni испытывал при охлаждении на воздухе частичный эвтектоидный 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 $a_{\gamma 2}$, близким 0.8709 нм). По данным тройной диаграммы фазовых равновесий сплавов Cu-Al-Ni (глава 1), неупорядоченная ОЦК β -фаза существует при температурах выше 838К (565°C). При температурах ниже 838К в сплавах может происходить эвтектоидное превращение

по реакции $\beta \rightarrow \alpha + \gamma_2$. Кроме того, β фаза последовательно испытывает два превращения "беспорядок-порядок" β (A2) $\rightarrow \beta_2$ (B2) и β_2 (B2) $\rightarrow \beta_1$ (D0₃) в процессе термообработки при температурах выше эвтектоидного распада.

Поскольку охлаждение на воздухе сплава после ковки не позволило предотвратить его эвтектоидный распад, нами была выполнена процедура закалки в воде от 1223К с предварительной выдержкой 10 минут. Тем не менее, как уже отмечалось, по данным химического микроанализа оказалось, что в закаленном КЗ сплаве (рисунок 3.4, в, г), очевидно вследствие ликвации еще в процессе кристаллизации, различные по контрасту области, наблюдаемые на ОМ и РЭМ изображениях (рисунки 3.22, 3.23, а) отличались по элементному составу и имели либо повышенное содержание Си, либо были обогащены АІ и Ni (таблица 3.5). Но в этом случае по данным структурных исследований сплав при охлаждении до комнатной температуры уже испытывал ТМП.

Таблица 3.5 – Данные рентгеновского ЭДМА в РЭМ сплава Cu-14масс.%Al-3масс.%Ni, подвергнутого ВТМО с последующей закалкой от 1223K, 10 мин, а также повторной закалке от 1273K, 30 мин, в воде.

Химический	Зака	Повторная закалка		
элемент	По площади зерна	В точке 1	В точке 2	1273 К, 30 мин
Al	13.9	10.9	14.5	14.0
Ni	3.1	3.9	5.4	3.0
Cu	83.0	85.2	80.1	83.0

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. Химический анализ показал, что после проведенной термообработки в сплаве установился однородный химический и фазовый состав. Также было обнаружено заметное измельчение зеренной структуры. Изображения микроструктуры сплава после повторной закалки представлены на рисунке 3.25. 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 [4, 18, 22].

Результатом существенного, почти на порядок, измельчения зерен сплава стало значительное изменение его механических свойств и особенно улучшение пластичности после

повторной закалки: $\sigma_B = 400$ МПа, $\sigma_M = 60$ МПа, $\delta = 12\%$, $\varepsilon_M = 2\%$. (Для удобства обсуждения наши инженерные кривые при испытаниях на растяжение данного сплава Cu-14Al-3Ni после различных ТМО приведены в следующей главе).

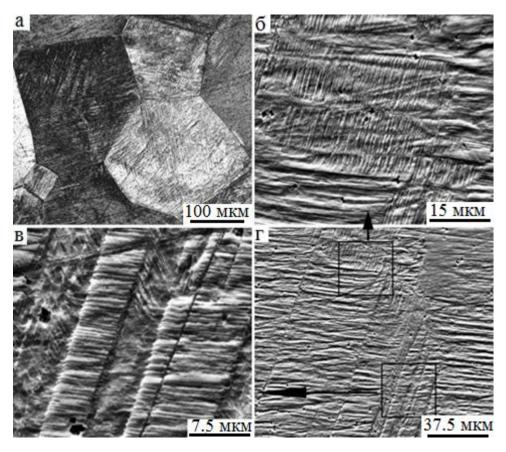


Рисунок 3.25 – ОМ (а) и РЭМ (б-г) изображения пакетной микроструктуры мартенсита сплава Cu-14Al-3Ni после повторной закалки от 1273 K, 30 мин. Стрелками показано размещение увеличенных фрагментов на соседних изображениях.

По данным рентгеноструктурного фазового анализа при комнатной температуре в сплаве после одинарной и двойной закалки были выявлены две мартенситные фазы: β'_1 (параметры ее длиннопериодной решетки 18R с малым моноклинным искажением близки а=0.443 нм, b=0.533 нм, c=3.819 нм, β =89.0°) и γ'_1 – 2H (параметры ее орторомбической решетки близки а=0.440 нм, b=0.534 нм, c=0.424 нм).

Микроструктурное исследование повторно закаленного сплава также показало, что произошло измельчение типичной для его мартенситной структуры пакетной морфологии попарнодвойникованных кристаллов с пластинчатой или зигзагообразной клиновидной геометрией (рисунки 3.25, 3.26). Основными кристаллоструктурными характеристиками пакетов первичных двойниково-ориентированных являлись плоские границы кристаллов кристаллографическими габитусами, близкими {110}В, и ориентационными соотношениями по Бейновских. По данным микродифракции клиновидную морфологию тонкодвойникованный в'і-мартенсит, а пластинчатую пакетную морфологию - у'і-мартенсит,

которые также содержат тонкие вторичные нанодвойники (рисунок 3.26). Как уже отмечалось, наблюдаемая иерархия микроструктуры мартенсита является в целом типичной для мартенсита в поли- и монокристаллических сплавах близких и иных составов этой системы Cu-Al-Ni.

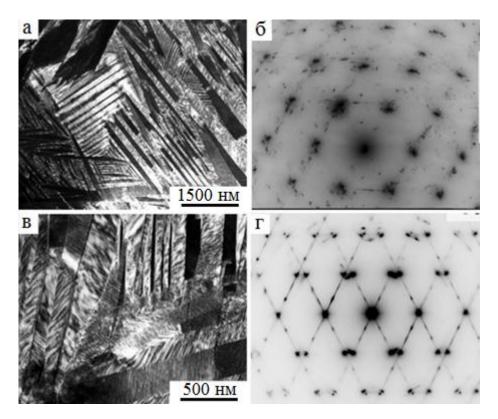


Рисунок 3.26 — Темнопольные ПЭМ- изображения (а, в) и соответствующие микродифракции (б, г) γ'_1 (а, б) и β'_1 (в, г) мартенситов в сплаве Cu-14Al-3Ni после повторной закалки от 1273 K, 30 мин.

Характер смешанного вязко-хрупкого разрушения МЗ сплава Cu-14Al-3Ni после повторной закалки иллюстрируют результаты фрактографии, представленные на рисунке 3.27. Отчетливо видны плоские сколы по границам пакетов мартенсита, волокнистые гребнеобразные и мелкоямочные вязкие зоны отрыва при разрушении.

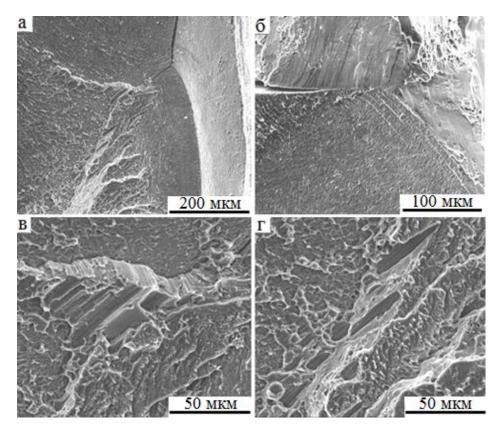


Рисунок 3.27 – Фрактография сплава Cu-14Al-3Ni после повторной закалки от 1273K, 30 мин.

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 (рисунок 3.28). Их механические свойства приведены в таблице 3.6.

Легирование бором привело к образованию при BTMO боридов алюминия в форме кубоидов и параллелепипедов с плоской огранкой, достаточно редко расположенных в сплавах.

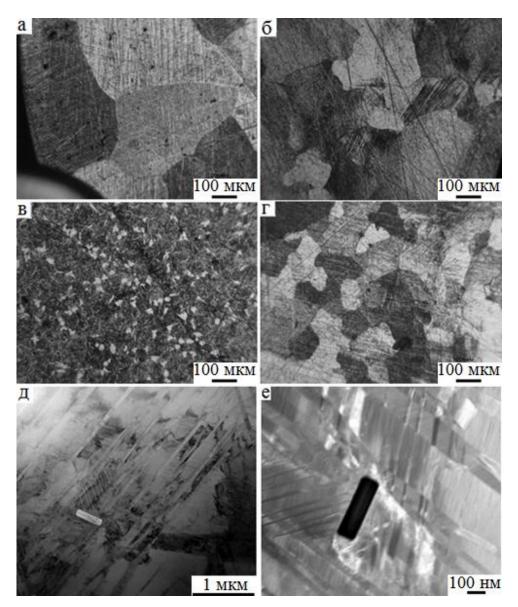


Рисунок 3.28 — ОМ- (а-г), светло-(д) и темнопольное (е) ПЭМ-изображения микроструктуры сплавов Cu-10Al-4.5Ni-0.02B (а), Cu-10Al-4.5Ni-0.2B (б), Cu-8Al-4.5Ni-0.1B (в), Cu-14Al-3Ni-0.2B (г), Cu-8.5Al-4.5Ni-0.2B (д, е) после ВТМО с закалкой от 1223K, 10 минут, в воде.

Таблица 3.6 – Механические свойства сплавов, легированных бором.

Сплав	σ _в , МПа	σ _{0.2} , ΜΠα	δ, %	<d>, мкм</d>
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

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 ($\sigma_{\rm B}$, $\sigma_{0.2}$, δ).

В заключение данной главы продемонстрируем один из типичных экспериментов на закаленных сплавах системы Cu-Al-Ni, иллюстрирующий реализацию ЭПФ (рисунок 3.29).

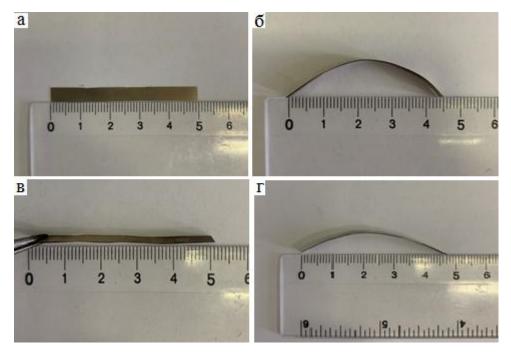


Рисунок 3.29 — Фотографии демонстрации ЭПФ в закаленном сплаве Cu-14Al-3Ni, подвергнутом охлаждению в ж/а (а), изгибу (б), восстановительному в исходную прямолинейную форму за счет ЭПФ отогреву до комнатной температуры (в) и, наконец, охлаждению в ж/а с реализацией обратимого ЭПФ (г).

Выводы к главе 3

Итак, в настоящей главе были установлены основные особенности влияния легирования Al и Ni на структурно-фазовые превращения и физико-механические свойства сплавов системы Cu-(7.5-14) масс.%Al-Ni двух разрезов с фиксированным содержанием Ni (3 и 4.5 масс.%) и бором (0.02, 0.05, 0.1 и 0.2 масс.%), подвергнутых высокотемпературной термомеханической обработке, включающей горячую ковку, последующий гомогенизирующий отжиг при 1223К, 10 мин, с закалкой в воде и повторный отжиг при 1273К, 30 мин, с закалкой в воде:

1. В сплавах в исходном литом состоянии или после горячей ковки в пруток (от 1173 К) при охлаждении на воздухе происходил частичный проэвтектоидный распад, сопровождающийся образованием фаз α , β_2 , γ_2 в соответствии с известными диаграммами фазовых равновесий, что исключило возможность осуществления в них термоупругих мартенситных превращений и, соответственно, обусловленных ими эффектов памяти формы.

- 2. Высокотемпературная термомеханическая обработка, включающая горячую ковку и последующий гомогенизирующий и рекристаллизационный отжиг с закалкой в воде, практически обеспечила формирование однофазного состояния β_1 (D0₃)-аустенита, способного испытывать ступенчатые узкогистерезисные (с гистерезисом критических температур 50-80 K) термоупругие мартенситные превращения в последовательности $\beta_1 \rightarrow \beta'_1 \rightarrow \gamma'_1$ при увеличении содержания алюминия (от 7.5 до 14 масс.%) при снижающихся температурах в интервале от 900 K до 250 K.
- 3. Показано, что преимущественной для термоупругого мартенсита являлась пакетно-пирамидальная и пакетно-фермообразная морфология, сформированная попарнодвойникованными пластинчатыми кристаллами с внутренними вторичными нанодвойниками с габитусами, ориентированными по различным кристаллографическим системам типа $\{110\} < 1\overline{1}\ 0 >$ мягкого сдвига исходного $D0_3$ -аустенита.
- 4. С увеличением содержания алюминия в пределах от 9 до 14 масс.% в закаленных сплавах наряду с существенным возрастанием размера зерен снижались их прочностные и пластические свойства, а характер разрушения при растяжении изменялся от вязкого внутризеренного к хрупкому зернограничному. Наилучшие свойства по прочности и пластичности, и вязкое разрушение продемонстрировали мелкозернистые двухфазные (α + β) сплавы Cu-(7.5-8.0) масс.%Al-4.5Ni и β -сплавы Cu-(9.0-9.5) масс.%Al-3Ni с высокотемпературными термоупругими мартенситными превращениями: $\sigma_{0.2} = 260 \div 380$ МПа, $\sigma_{\rm B} = 600 \div 880$ МПа, $\delta = 9 \div 14\%$.
- 5. Эффективное измельчение зеренной структуры сплава Cu-14масс.%Al-3масс.%Ni (среднего размера зерен от 1 мм до 200 мкм) и, как следствие, возрастание вдвое-втрое относительного удлинения (до 12%) обнаружено после повторного гомогенизирующего рекристаллизационного отжига при повышенной температуре 1273K, 30 мин, с последующей закалкой в воде. При этом основными структурно-морфологическими признаками пакетной субструктуры мартенсита стало её измельчение, а также практическое отсутствие в мартенсите избыточных фаз, в том числе и на границах зерен. При этом, в тех же сплавах изменился механизм разрушения от хрупкого зернограничного к смешанному вязко-хрупкому по границам пакетов мартенсита и вязкому по телу мартенситных кристаллов.
- 6. Легирование бором до 0.2 масс.% также позволило обеспечить значительное измельчение зеренной структуры (от 1 мм до 50-150 мкм) и возрастание всех механических характеристик (σ_B , $\sigma_{0.2}$, δ) исследованных закаленных сплавов, особенно при $8.0\div8.5$ масс.%Al и $0.1\div0.2$ масс.%B.

4 ВЛИЯНИЕ МЕГАПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ КРУЧЕНИЕМ ПОД ВЫСОКИМ ДАВЛЕНИЕМ НА СТРУКТУРНО-ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СПЛАВОВ Cu-Al-Ni

Как уже отмечалось, одной из специфических причин хрупкости медных сплавов является высокая анизотропия упругих модулей, которая в метастабильных по отношению к ТМП медных сплавах $A=C_{44}/C$ ' близка 12-13 [17, 46], тогда как, например, для упругоизотропных и пластичных сплавов никелида титана A составляет 1-2 [26]. Если в сплавах при ТМП реализуются высокоанизотропные упругие объемные и сдвиговые напряжения, они в следствие низкомодульности термоупругого механизма превращения концентрируются, прежде всего, на границах зерен, подчас радикально ослабляя их. К очевидным причинам охрупчивания относятся также высокая локализация на границах зерен примесей и выделений избыточных фаз, и, как правило, крупно- и разнозернистость сплавов на основе меди, в том числе и с ТМП.

Известен эффективный способ измельчения зеренной структуры сплавов с ЭПФ на основе никелида титана до мелко- (МЗ) и ультрамелкозернистых (УМЗ) (в том числе субмикро- (СМК) и нанокристаллических, НК) состояний посредством интенсивной пластической деформации (ИПД) [133-146]. При этом наиболее подробно изучено использование двух методов ИПД: равноканального углового прессования и кручения под высоким давлением (КВД). Ранее методы ИПД не применялись для получения в сплавах системы Сu-Al-Ni с ЭПФ УМЗ-структуры и улучшения их конструкционных и функциональных характеристик. Можно полагать, что измельчение зеренной структуры метастабильного аустенита является для данных сплавов ключевым способом их пластифицирования, одновременно благоприятно влияющим на все четыре указанных фактора охрупчивания.

4.1 Структура, фазовый состав и механические свойства сплавов Cu-Al-Ni после КВД при комнатной температуре

Для измельчения микроструктуры β -сплавов на основе Cu был впервые применен метод КВД в плоских бойках или «в канавке». Сплавы номинального состава Cu-14масс.%Al-3масс.%Ni (Cu-14Al-3Ni) и Cu-13.5 масс.%Al-3.5 масс.%Ni были выплавлены из высокочистых компонентов (чистотой 99.99%), 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. Величина истинной деформации *е* 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.

Поскольку полученные диски имели небольшие по диаметру размеры, это исключало изготовление из них плоских образцов для достоверных механических испытаний на растяжение. Поэтому 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 величина истинной деформации *е* в области образца 1/2R была близка 6. Образцы с рабочей частью 1х0.25х3 мм для механических испытаний вырезали электроискровым методом из кольцевой области (1/2R – R) после шлифовки дисков.

В таблицах 4.1 и 4.2 представлены результаты измерений микротвердости по Виккерсу (HV) обоих сплавов, подвергнутых одинарной закалке от 1223 К, 10 минут, в воде или двойной закалке (с применением повторной закалки от 1273 К, в воде, после выдержки 30 минут), обозначенной как «Зак. 1273К, 30 мин.», и последующему КВД при n=1 и 5 оборотов. Измерения проводили на дисках (с 2R=10 мм) в центре, на 1/2R и на краю диска (R). Видно, что повторная закалка обеспечила лучшую гомогенизацию твердого раствора сплавов, чем одинарная и это, как следствие, привело к меньшим значениям микротвердости исходных закаленных сплавов. Несколько меньшие значения HV сохранились и после применения КВД, особенно в областях дисков в центре и на 1/2R после КВД, n=1 оборот. Различия HV уже практически отсутствовали в периферийных областях дисков (особенно на краю), поскольку с учетом погрешности измерений HV, составляющей ±5%, эти различия HV в зависимости от типа закалки пренебрежимо малы. Результаты измерений механических свойств на растяжение после КВД на 10 оборотов сплава Cu-14Al-3Ni приведены на рисунке 4.11.

Таблица 4.1 – Зависимость микротвердости HV сплава Cu-14Al-3Ni от числа оборотов, n, после кручения под высоким давлением (погрешность менее 3%).

Область	HV сплава Cu-14Al-3Ni, МПа					
измерений	Зак. 1223К, 10 мин	Зак. 1273К, 30 мин				
	4700	4220				
	Зак.+КВД, n=1	Зак.+ КВД, n=1				
Центр	5100	4600				
0,5R	5350	5100				
Край (R)	5460	5460				
	Зак.+КВД, n=5	Зак.+КВД, n=5				
Центр	5140	5100				
0,5R	5430	5390				
Край (R)	5590	5450				

Таблица 4.2 – Зависимость микротвердости HV сплава Cu-13.5Al-3.5Ni от числа оборотов, n, после кручения под высоким давлением (погрешность менее 3%).

Область	HV сплава Cu-13.5Al-3.5Ni, МПа					
измерений	Зак. 1223К, 10 мин	Зак. 1273К, 30 мин				
	4880	4460				
	Зак.+КВД, n=1	Зак.+ КВД, n=1				
Центр	5220	5170				
0,5R	5450	5220				
Край (R)	5580	5430				
	Зак.+КВД, n=5	Зак.+КВД, n=5				
Центр	5350	5160				
0,5R	5440	5330				
Край (R)	5500	5470				

Результаты РЭМ после КВД на n=5 оборотов для обоих сплавов приведены на рисунках 4.1 (а, б). Можно отметить прогрессирующее развитие фрагментации зеренной структуры сплавов. Влияние КВД на зеренную структуру было исследовано также при использовании ПЭМ на сплаве Cu-14Al-3Ni.

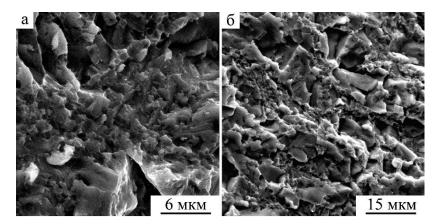


Рисунок 4.1 – РЭМ изображения изломов сплава Cu-14Al-3Ni (a) и Cu-13.5Al-3.5Ni (б) после КВД, n=5 оборотов.

Данные ПЭМ показали, что в результате КВД до 10 оборотов в мартенситном сплаве Си-14Al-3Ni сформировалась нанокристаллическая структура, на что указывает кольцевое распределение рефлексов на микроэлектронограммах (рисунок 4.2, 4.3). На рисунке 4.2 для сравнения представлены, соответственно, темнопольные изображения и картины микродифракции электронов после КВД 10 оборотов "в канавке" или на плоских бойках.

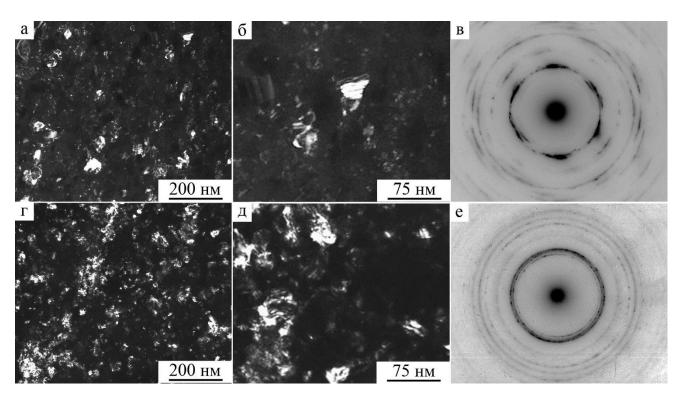


Рисунок 4.2 – ПЭМ - темнопольные изображения микроструктуры (а-д) и соответствующие картины микродифракции электронов (в, е) сплава Cu-14Al-3Ni после повторной закалки от 1273К и КВД на 10 оборотов в плоских бойках (а, б) или "в канавке" (г, д).

Из анализа темнопольных ПЭМ-изображений и картин микродифракции электронов сплава после КВД на 10 оборотов, представленных на рисунке 4.2 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 микроэлектронограммах (схема на рисунке 4.3 в) свидетельствует, что в сплаве получена нанокристаллическая преимущественно (β_1 '+ γ_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 (см. рисунки 4.2 б, д).

По данным химического микроанализа КВД сплав имел состав, соответствующий исходному, при практически однородном пространственном распределении составляющих его химических элементов. Таким образом, КВД предотвратило процесс распада сплава или, возможно, и растворило уже имевшиеся в сплаве выделения избыточных проэвтектоидных дисперсных фаз.

По данным рентгенофазового анализа в согласии с данными ПЭМ сплав после КВД на 10 оборотов имеет основное состояние, характеризуемое наличием мартенситных фаз β_1 ' и γ_1 ' (рисунок 4.4). При этом наблюдаемые брэгговские отражения существенно уширены (при полуширине до 2 град.), совпадают с наиболее сильными линиями обеих мартенситных фаз и, наконец, имеется сильно выраженная кристаллографическая текстура деформации осевого коаксиального типа $<110>D0_3/B2$.

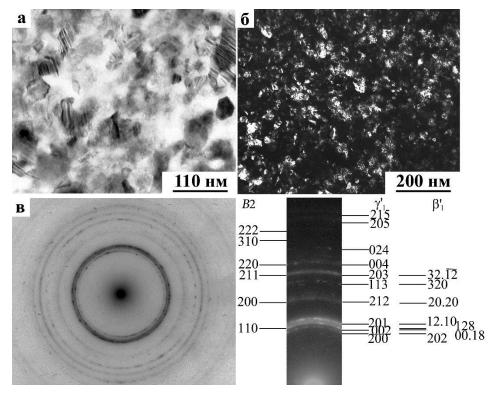


Рисунок 4.3 — Светло - (а) и темнопольное (б) ПЭМ - изображения и соответствующая микродифракция (в) со схемой расшифровки сплава Cu-14Al-3Ni после КВД на 10 оборотов.

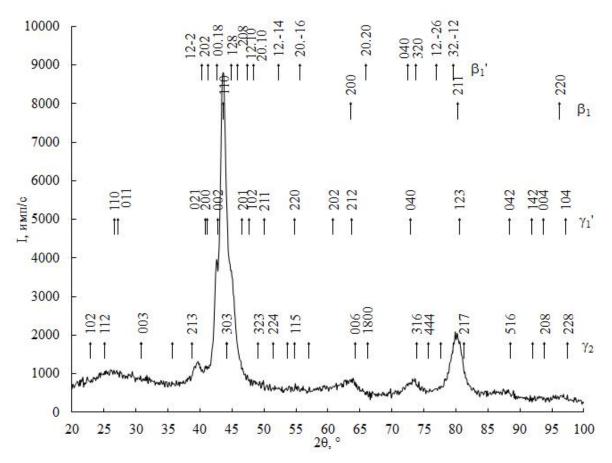


Рисунок 4.4 – Рентгеновская дифрактограмма сплава Cu-14Al-3Ni после КВД на 10 оборотов.

4.2 Влияние КВД и термообработки на структуру и механические свойства сплавов Cu-Al-Ni

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.

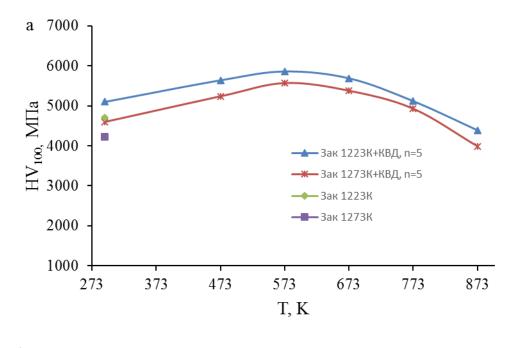
Данные измерений микротвердости HV на 1/2R КВД-образцов в зависимости от температуры отжига в течение 30 мин в температурном диапазоне (373–873) К иллюстрируют таблицы 4.3, 4.4 и рисунок 4.5 а, б. Результаты микроструктурных исследований после КВД, 10 оборотов, и изохронного отжига при температурах в интервале 373 – 873 К представлены на рисунках 4.6, 4.7, а в таблице 4.5 приведены в виде измерений среднего размера зерен после данных отжигов методами ПЭМ и РЭМ.

Таблица 4.3 – Зависимость величины микротвердости HV сплава Cu-14Al-3Ni от температуры отжига в течение 30 минут после закалки и затем КВД на 5 оборотов.

Температура	HV, МПа					
отжига, К	Зак. 1223К	Зак. 1273К				
-	4700	4220				
	Зак.+КВД, n=5	Зак.+КВД, n=5				
-	5100	4600				
473	5650	5250				
573	5850	5550				
673	5700	5400				
773	5100	4900				
873	4400	4000				

Таблица 4.4 – Влияние температуры отжига (30 мин.) на величину микротвердости HV сплава Cu-13.5Al-3.5Ni, подвергнутого КВД на 10 оборотов после закалки от 1273K, 30 мин, в воде.

T, K	HV, МПа
290	5000
373	5000
473	5000
523	5300
573	5500
623	5900
673	6000
723	5900
773	5500
823	5000
873	4000



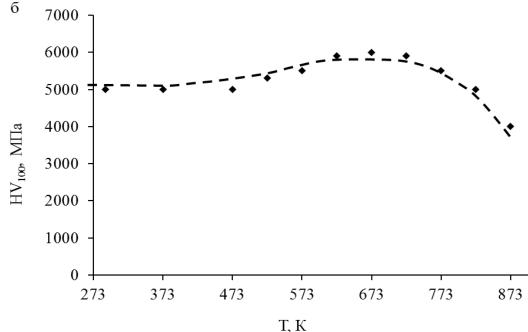


Рисунок 4.5 – Влияние температуры изохронного отжига (30 мин), на величину микротвердости HV в сплавах Cu-14Al-3Ni (a) и Cu-13.5Al-3.5Ni (б).

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 обеспечил начало процесса рекристаллизации. На светлопольных ПЭМ-изображениях можно было видеть, как формируются и растут наследуемые мартенситом зародыши новых зерен, свободных от дефектов (средний размер таких зерен достигал 100 нм, рисунок 4.6 а, б). При этом сохранившиеся в деформированных нерекристаллизованных областях кристаллиты мартенситной фазы остались практически неизменными. Следует отметить, что рефлексы на картинах микродифракции электронов имели

сильные размытия в радиальном и азимутальном направлениях, что говорит о наличии большой доли малоугловых границ и наследуемых после КВД значительных микроискажений кристаллической решетки мартенситных фаз.

Увеличение температуры отжига до 673 К привело к полной первичной рекристаллизации и формированию однородной нанозеренной структуры при выросшем среднем размере 150 нм. При этом границы зерен оставались округлыми и искривленными, а в структуре еще сохранялась повышенная плотность дефектов (рисунок 4.6 в, г). Кольцевой характер однородного распределения точечных рефлексов на картинах микродифракции сплава после КВД, n=10, и отжига при 673К свидетельствует о наличии в сплаве как малоугловых, так и большеугловых случайных разориентировок НК-зерен мартенсита.

После отжига при еще более высокой температуре 773 К наблюдалось интенсивное укрупнение сформированных зерен при их среднем размере, близком 350 нм, а после отжига при 873 К – до 400 нм (рисунок 4.6, д-3). На картинах микродифракции электронов уже видны «острые» точечные мартенситные рефлексы практически без азимутального и радиального размытия, что свидетельствует о значительной релаксации внутренних напряжений и искажений в решетке образующихся кристаллитов. Изображения границ зерен становятся более четкими и плоскими, виден контраст «полос смещения», плотность дефектов в теле и на границах зерен заметно снижается. Иногда видны двойниковые границы, что подтверждается сравнением картин микродифракции электронов после отжигов при 773 и 873 К. Таким образом, в результате проведенных исследований установлено, что изохронные отжиги, начиная от температур в диапазоне от 573 до 873 К, приводят к рекристаллизации D03-аустенита в КВД-сплаве и формированию достаточно однородных УМЗ состояний, наследуемых мартенситом, средние размеры зерен которого возрастают в интервале от 30 до 400 нм, соответственно (таблица 4.5). На вставке к таблице 4.5 представлены также примеры гистограмм частотных распределений зерен по размеру для образцов после отжигов при: а)673, б)773, в)873 К (30 мин.). Во всех случаях, начиная от низкотемпературного отжига при 373 – 473 К и, особенно, при 573 – 873 К сплав наряду с рекристаллизацией испытывал частичный проэвтектоидный распад с выделением которых присутствуют полученных дисперсных частиц γ_2 рефлексы на всех микроэлектронограммах (см. вставки на рисунках 4.6).

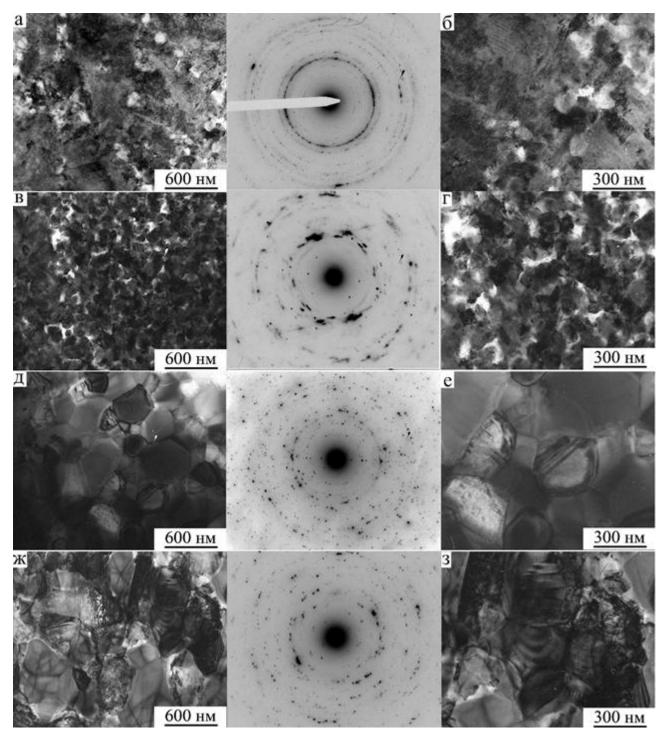
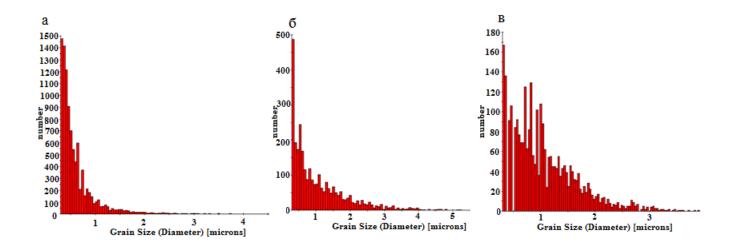


Рисунок 4.6 — Светлопольные ПЭМ - изображения микроструктуры и на вставках соответствующие микроэлектронограммы сплава Cu-14Al-3Ni после КВД, 10 оборотов и изохронных отжигов (в течение 30 мин.) при: 573К (а,б); 673К (в,г); 773К (д,е); 873К (ж,з).

Таблица 4.5 – Средний размер зерен после отжига (в течение 30 минут) для сплава Cu-14Al-3Ni, подвергнутого КВД, 10 оборотов, по данным ПЭМ.

Обработка сплава	Средний размер
	зерна, нм
КВД, n = 10 оборотов	30
КВД + 373К, 30 мин	30
КВД + 473К, 30 мин	30
КВД + 573К, 30 мин	100
а) КВД + 673К, 30 мин	150
б) КВД + 773К, 30 мин	350
в) КВД + 873К, 30 мин	400



Данные РЭМ подтвердили, что отжиги в диапазоне температур 573 – 873 К (30 мин) привели к интенсификации процессов рекристаллизации и обеспечили процесс формирования однородных УМЗ состояний в сплаве (рисунок 4.7). На рисунках 4.8 и 4.9 представлены более подробно результаты исследований РЭМ-методами ДОРЭ (EBSD) дифракции обратно рассеянных электронов сплава Си-14Al-3Ni после КВД, n=10 оборотов, и отжигов при 473 и 873 К в течение 60 минут.

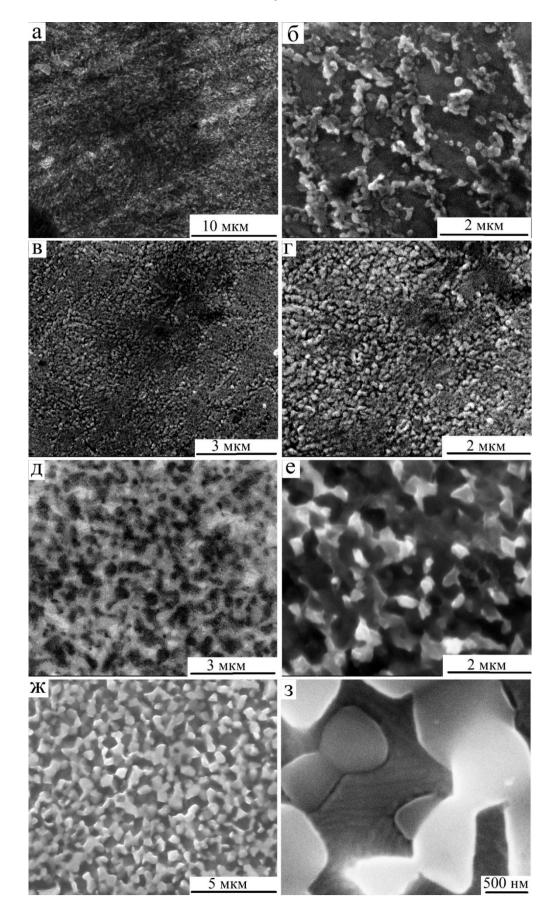
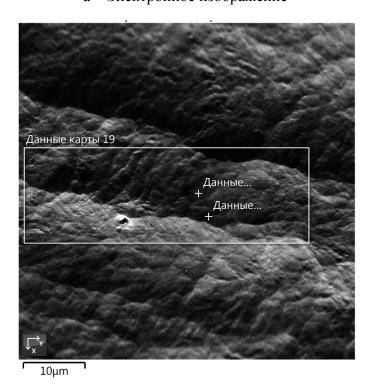
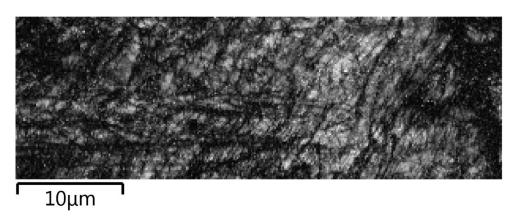


Рисунок 4.7 – РЭМ - изображения микроструктуры сплава Cu-14Al-3Ni после КВД, 10 оборотов, и изохронных отжигов (в течение 30 мин.) при: 573K (a, б); 673K (в, г); 773K (д, е); 873K (ж, 3).

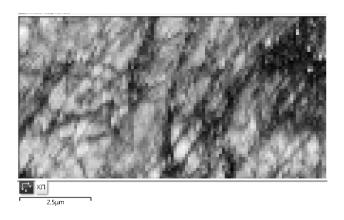
Данные EBSD-анализа сплава Cu-14Al-3Ni после КВД и отжига 473K, 1 час а – Электронное изображение



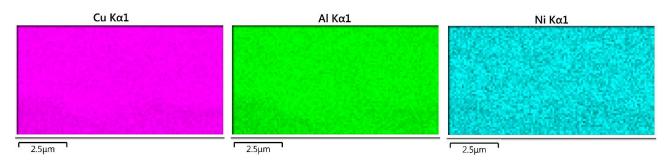
б – Контраст полос

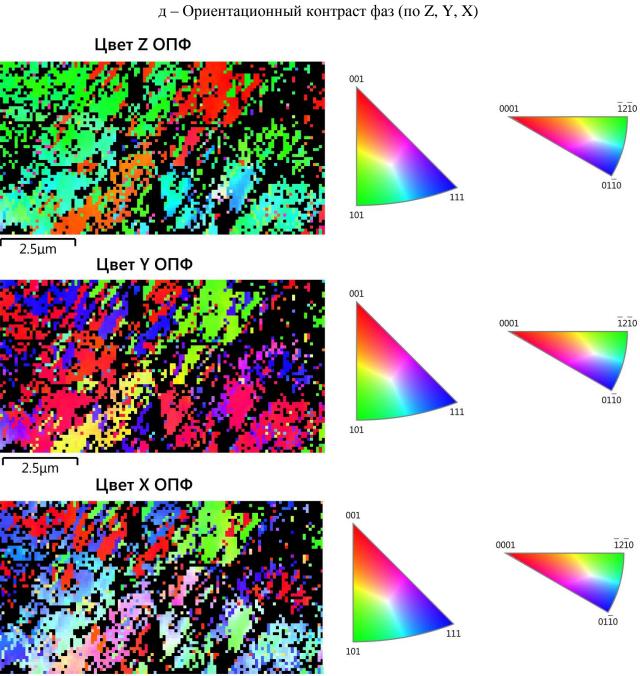


в – Многослойное изображение



г – Изображение в характеристическом излучении





2.5µm

е – Фазовый контораст

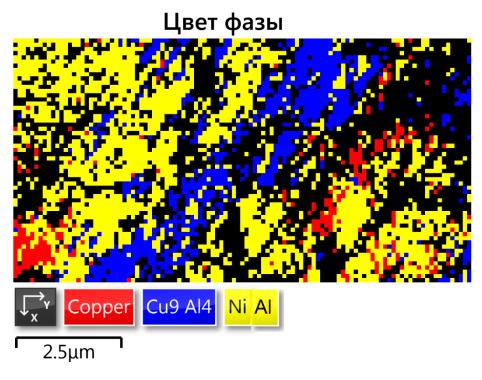
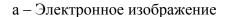
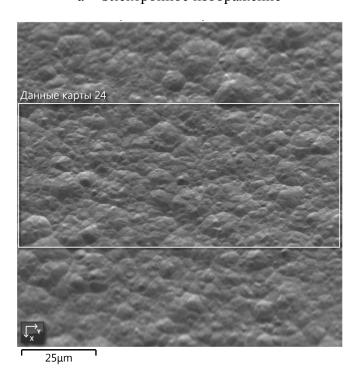


Рисунок 4.8 — Различные виды РЭМ-изображений при ДОРЭ сплава Cu-14Al-3Ni после КВД, n=10 оборотов, и отжига 473 K, 60 минут электронный (а), контраст полос (б), многослойный (в), в характеристическом излучении основных химических элементов (г), ориентационный (д), фазовый (е).

Данные EBSD-анализа сплава Cu-14Al-3Ni после КВД и отжига 873K, 60 минут

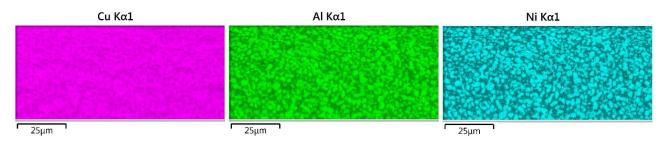




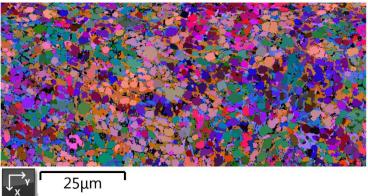
б – Многослойное изображение ЭДС



в - Изображение в характеристическом излучении

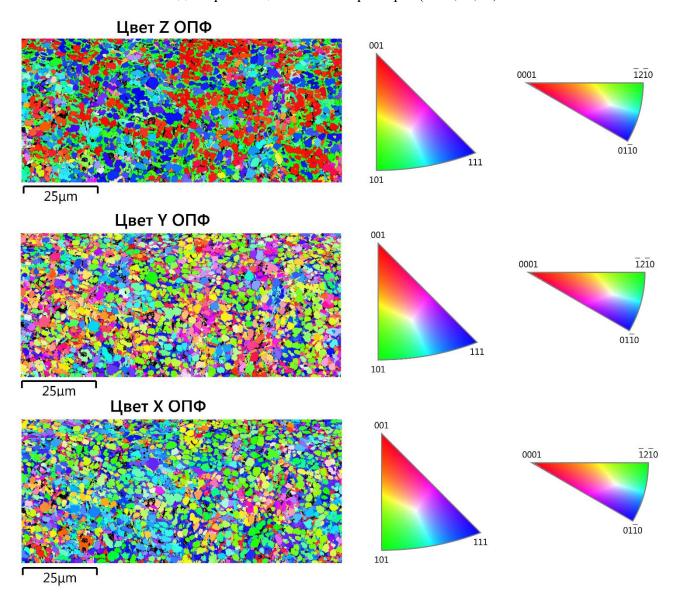


Цвет Эйлера



Фаза	Цвет	Доля, %	Количество	Средний КП	Среднее СУО
Cu ₉ Al ₄	Синий	48.14	112103	152.43	0.29
NiAl	Зеленый	4.6	10707	261,85	0.32
Copper	Сиреневый	38.36	89326	153.46	0.34
Нулевые решения	Черный	8.91	20747	86.35	-

д – Ориентационный контраст фаз (по Z, Y, X)



е – Фазовый контораст

Цвет фазы

Cu9 Al4 NiAl Copper

25µm

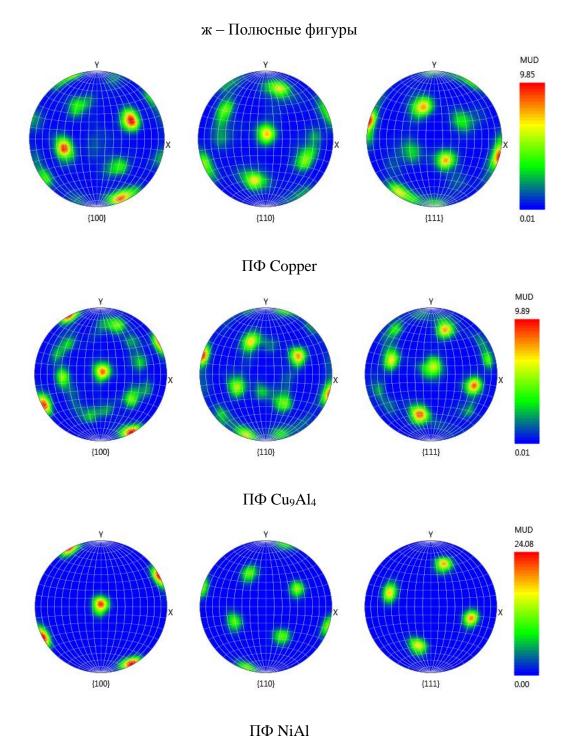


Рисунок 4.9 – Различные виды РЭМ-изображений при ДОРЭ сплава Cu-14Al-3Ni после КВД, n=10 оборотов, и отжига 873 К, 60 минут.

С учетом полученных данных о распаде сплава (рисунок 4.9) и с целью формирования оптимальных свойств и зеренной структуры после КВД был также опробован кратковременный нагрев сплава в область β-фазы при 1073 К в течение 10 секунд с последующей закалкой в воде (рисунок 4.10).

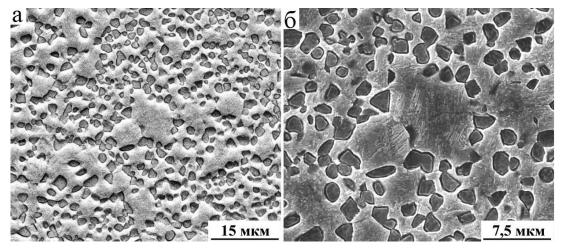


Рисунок 4.10 – РЭМ - изображения микроструктуры сплава Cu-14Al-3Ni после КВД, 10 оборотов, и отжига 1073 К, 10 с, при разных увеличениях.

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 обеспечила подавление процесса распада β-твердого раствора по достижении интервала его ТМП.

Сравнительные результаты измерений механических свойств на растяжение при комнатной температуре представлены на рисунке 4.11 и в таблице 4.6. Испытания показали, что закаленный КЗ сплав имел временное сопротивление ($\sigma_{\rm B}$) 620 МПа, критическое напряжение мартенситного сдвига ($\sigma_{\rm M}$) 160 МПа и величину относительного удлинения до разрушения (δ) 7% (рисунок 4.11, кривая 1). Повторная закалка при некотором разупрочнении сплава привела к росту относительного удлинения 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).

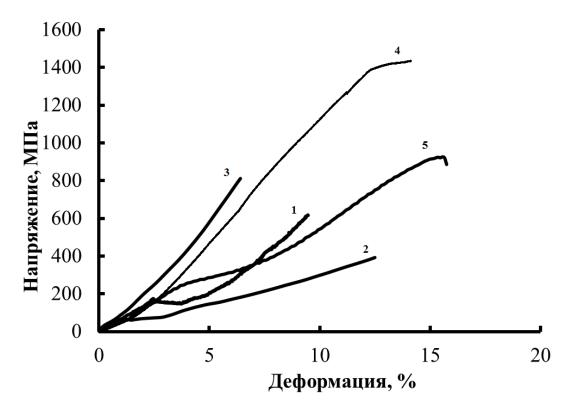


Рисунок 4.11 — Кривые "напряжение-деформация" при испытаниях на растяжение сплава Си-14Al-3Ni после различных деформационно-термических обработок: 1) ковка + закалка от 1223K; 2) повторная закалка от 1273K; 3) КВД, n=10, при 293K; 4) КВД, n=10, при 423K; 5) КВД, n=10, при 293K + 1073K, 10 сек.

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 до разрушения (δ=12%).

Изменения в механическом поведении сплава Cu-14Al-3Ni наблюдались после КВД на 10 оборотов и варьировании режимов отжигов в диапазоне температур от 573 до 1073 К с различным временем выдержки (от 10 секунд до 30 минут) при образовании УМЗ структуры (в диапазоне от 100 до 1000 нм). Последеформационные отжиги сформировали структуры, способные испытывать деформационно-индуцированные ТМП в широком диапазоне напряжений мартенситного течения $\sigma_{\text{м}}$ от 50 до 350 МПа (таблица 4.6). В целом, мартенситная деформация,

включая раздвойникование и переориентацию мартенситных кристаллов в направлении действующих сил, вносит ощутимый вклад в способность сплава испытывать пластическую деформацию. Так, например, сплав Cu-14Al-3Ni после КВД 10 оборотов и кратковременного отжига при температуре 1073 К в течение 10 сек имел относительно высокое δ (13%), что обусловлено комбинацией фазовой текучести ($\epsilon_{\rm M}$) и протяженной стадии последующей пластической деформации мартенсита (рисунок 4.11, кривая 5). После достижения величины $\sigma_{\rm B}$ = 900 МПа наступала локализация деформации с развитием небольшого сужения.

Таблица 4.6 – Результаты механических испытаний на растяжение сплава Cu-14Al-3Ni после различных деформационно-термических обработок.

№	Обработка	σм, МПа	σ _в , МПа	ε _м , %	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	1	820	-	4
4	КВД 10 об., при Т= 423 К	1	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

4.3 Влияние температуры механических испытаний на структуру и свойства КВДсплава

В настоящем разделе приведены данные механических испытаний НК-сплава Cu-14Al-3Ni, полученного КВД, впервые выполненных при повышенных температурах 423 - 673K, с уникальными для данного сплава результатами. Измерения показали, что при температурах испытаний 423 и 473K существенных изменений в его механическом поведении не произошло, по сравнению с испытаниями при 293K. Тем не менее, на кривых " σ - ϵ " можно было наблюдать площадку фазовой текучести при значениях $\sigma_{\rm M}$ 100 и 200 МПа, соответственно (рисунок 4.12, 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 (рисунок 4.12, кривые 3 и 4). Если при комнатной температуре НК-сплав Сu-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 инженерных кривых растяжения стал аналогичен виду кривых растяжения обычных НК-металлов и сплавов после КВД при подобных

температурах (рисунок 4.12, 4.13). При этом при повышенных температурах у НК-сплава Си-14Al-3Ni растет величина сосредоточенной деформации δ_c и, напротив, снижается величина равномерной составляющей пластической деформации δ_p (таблица 4.7).

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/c, поскольку деформация проходит уже при температуре деформационно-стабильного аустенита (значительно выше температуры A_{κ}) и не способна инициировать ТМП (рисунок 4.12, кривые 3 и 4), в отличие от испытаний при большей скорости (см. рисунок 4.13, кривые 1,2).

Стоит отметить, что НК-сплав в процессе растяжения при температуре 573К (1×10⁻⁴ 1/c) также демонстрирует достаточно высокую пластичность при повышенном напряжении течения и менее интенсивное падение напряжения на стадии локализации деформации. Возможно, это связано со специфическим осуществлением механизмов зернограничного проскальзывания в НК-сплаве Cu-14Al-3Ni в более длительном интервале времени испытаний при относительно пониженных температурах (и, что очень важно, ниже температуры эвтектоидного распада). Повидимому, зернограничное проскальзывание, являющееся необходимым условием сверхпластичности, в этом случае при возможном зернограничном проэвтектоидном распаде затрудняется. Снижение скорости деформации с 1×10^{-3} 1/с до 1×10^{-4} 1/с привело к уменьшению величины предела текучести и пластичности практически в 2 раза (таблица 4.7). Это можно связать как с влиянием скорости деформации, так и с большей длительностью испытаний при температурах проэвтектоидного распада.



Рисунок 4.12 — Кривые "напряжение-деформация" сплава Cu-14Al-3Ni полученные при скорости испытаний 1×10^{-4} 1/с и при различных температурах: 423К (кривая 1); 473К (кривая 2); 573К (кривая 3); 673К (кривая 4).

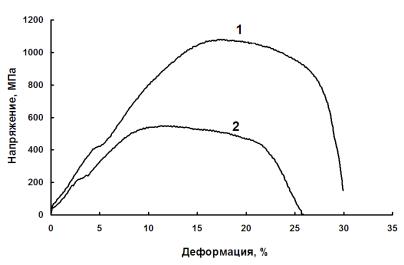


Рисунок 4.13 — Кривые "напряжение-деформация" сплава Cu-14Al-3Ni полученные при скорости испытаний 1×10^{-3} 1/с и при различных температурах: 573К (кривая 1);673К (кривая 2).

Таблица 4.7 – Результаты механических испытаний на растяжение при повышенных температурах сплава Cu-14Al-3Ni, полученного при КВД, n=10.

Т испытания, К	Скорость, 1/с	σ _в , МПа	σ _{0.2} , ΜΠα	σм, 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

На наш взгляд, природа высокой пластичности в НК-сплаве Cu-14Al-3Ni, проявленная им в процессе деформации при повышенных температурах, представляет особый научный интерес. Была изучена микроструктура образца, подвергнутого КВД, 10 оборотов, после растяжения при 673 К. Размер рабочей базы образцов составил 1×0.25×4.5 мм. Изучение микроструктуры после растяжения проводили в области локализации деформации (далее "шейка") образца (рисунок 4.14, область 1) и в области его равномерной деформации (область 2).

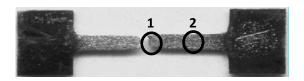


Рисунок 4.14 — Общий вид рабочей части образца с исходной базой 1×0.25×4.5 мм после механических испытаний Cu-14Al-3Ni: 1) область шейки; 2) область равномерной деформации.

При комнатной температуре НК-сплав после КВД 10 оборотов и отжига при 673 К имел средний размер зерен 150 нм (рисунок 4.15, а). В результате пластической деформации при повышенной температуре в микроструктуре сплава произошло огрубление зеренной структуры. В образце сплава после испытаний в области равномерной деформации можно наблюдать как

достаточно крупные отдельные зерна размером до 500 нм, так и наиболее часто встречающиеся мелкие, со средним размером порядка 200 нм, образовавшиеся в результате динамической рекристаллизации (рисунок 4.15, б). Границы зерен были искривлены и не имели правильной полиэдрической формы.

После более значительной пластической деформации в образце сплава в области шейки произошли существенные количественные и качественные изменения в микроструктуре: исчезла разнозернистость, свойственная начальной стадии динамической рекристаллизации, а границы зерен приобрели более четкие полиэдрические и/или равноосные очертания (рисунок 4.15, в). Средний размер зерен, сформированных в результате динамической рекристаллизации, произошедшей при растяжении образца при 673 К, оказался близок 250 нм, что почти в 2 раза выше, чем после статической рекристаллизации при изохронном отжиге при данной температуре в течение 30 минут.

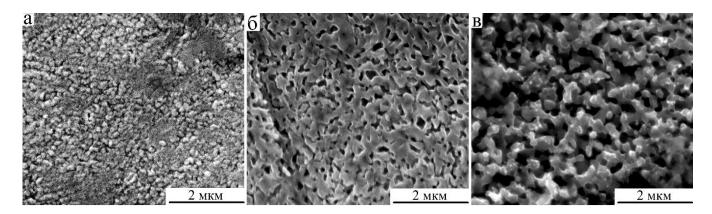


Рисунок 4.15 – РЭМ-изображения микроструктур сплава Cu-14Al-3Ni после изохронного отжига при 673 K, 30 минут (а), после деформации растяжением при температуре 673 K со скоростью деформации 10^{-4} 1/c в области равномерной деформации (б) и в области локализации деформации (в).

Результаты микроструктурных исследований хорошо согласуются с данными измерений микротвердости HV в соответствующих областях после растяжения. На выбранных образцах после механических испытаний растяжением были проведены измерения микротвердости после статического отжига (на «захватах» образцов для испытаний) и после деформации растяжением при аналогичных температурах (на «шейке» образца после разрушения) (таблица 4.8). Для сравнения проведены измерения HV образцов данных состояний до и после растяжения при комнатной температуре. Из таблицы 4.8 видно, что после растяжения сплава Cu-14Al-3Ni при комнатной температуре микротвердость «шейки» образца больше, чем в области захватов, т.е. в сплаве произошли процессы упрочнения. При повышении температуры испытания до 673К в НКсплаве Cu-14Al-3Ni микротвердость в области шейки становится значительно меньше по сравнению с HV в области захватов и, следовательно, дефекты в сплаве интенсивно

аннигилировали, а зерна укрупнялись. Это обусловлено тем, что при наложении деформации при повышенной температуре в шейке активизируется процесс динамической рекристаллизации, что собственно и приводит к интенсивному росту зерен. На возможность протекания динамической рекристаллизации указывает и «пилообразный» (осциллирующий) вид кривых на стадии пластического течения КВД-сплава при повышенных температурах (рисунки 4.12, 4.13).

Таблица 4.8 – Значения микротвердости HV сплава, подвергнутого КВД, n=10, в различных структурных состояниях после статического отжига («захваты») и после деформации растяжением при температуре испытаний («шейка»).

Обработка	Т исп., К	έ, c ⁻¹	HV, МПа		
Обработка			Захваты	Шейка	
Закалка	293	10-3	3300	3450	
КВД			5650	6550	
КВД +1073 K, 10 c.			2600	2950	
КВД			4600	3800	

Фрактографические исследования поверхностей изломов образцов после растяжения показали, что в КЗ горячекованном, закаленном от 1223 К в воде сплаве разрушение происходило хрупко преимущественным сколом по границам зерен и крупных пакетов мартенситных кристаллов (рисунок 4.16 а). В МЗ-сплаве после повторной закалки излом имел смешанный вязко-хрупкий характер (рисунок 4.16 б). Формирование НК-зеренно-субзеренной структуры в результате КВД на 10 оборотов радикально изменило вид излома и характер разрушения образцов. На поверхности разрушения наблюдалось множество центров локализации деформации при образовании мелких плоских ямок и, соответственно, невысоких гребней отрыва на поверхности разрушения, что характерно для вязкого внутризеренного механизма разрушения с низкой энергией. Однако, средний размер ямок составил 2-5 мкм, что значительно, более чем на порядок, превышало размер зеренно-субзеренных элементов наноструктуры сплава после КВД и, следовательно, свидетельствует о преимущественно межкристаллитном механизме его разрушения, по видимому, в основном по большеугловым границам ансамблей зерен с НК- и СМК-структурой близкой малоугловой разориентации. Вместе с тем, более чем на два порядка меньше стал размер элементарных фрагментов разрушения по сравнению с размером зерен в исходном КЗ-сплаве (рисунок 4.16 а).

Совершенно иной характер разрушения проявлялся в КВД-сплаве после постдеформационного отжига в однофазную β-область при температуре 1073 К, 10 сек (рисунок 4.16 г). При этом формируется структура с размером зерен 1-10 мкм. Как уже говорилось ранее, данное структурное состояние проявляет как высокие прочностные, так и повышенные пластические характеристики. Как результат на поверхности излома можно наблюдать характерные признаки вязкого разрушения при наличии ячеек отрыва и ступенек, размеры

которых значительно меньше размеров зерен, что свидетельствует о внутризеренном механизме разрушения.

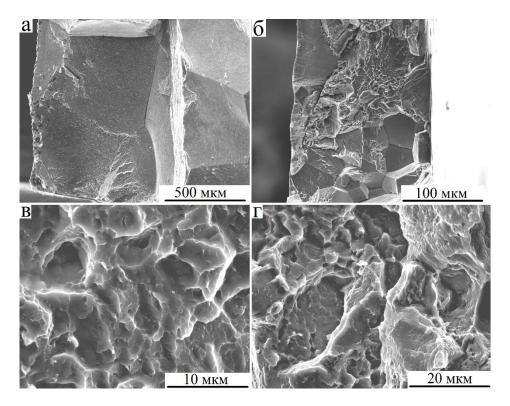


Рисунок 4.16 — РЭМ-изображения изломов сплава Cu-14Al-3Ni после различных деформационно — термических обработок: а) Закалка 1223 K; б) Закалка 1273 K; в) КВД, 10 оборотов при 293 K; г) КВД, n=10, + отжиг 1073 K, 10 сек.

Отжиги в диапазоне температур 573 – 873 К после КВД на 10 оборотов, как уже говорилось выше, не привели к повышению пластичности и, как следствие, на макро- изображениях изломов можно было наблюдать соответствующие «ручьистые узоры» и сколы (рисунок 4.17 а, в, д, ж). По РЭМ изображениям видно, что по мере эволюционирования микроструктуры после изохронных отжигов в диапазоне температур 573 – 873 К после КВД также трансформируются и микропараметры рельефа разрушения. После отжига гребнеобразные области локализации деформации образуют микрополосы деформационного происхождения длиной до десятка микрон. Концентрируется микродеформация в равноосных ячеистых субмикрофрагментах. Размер таких ячеек (ямок) отрыва составляет порядка 300-500 нм и сопоставим с размерами зерен.

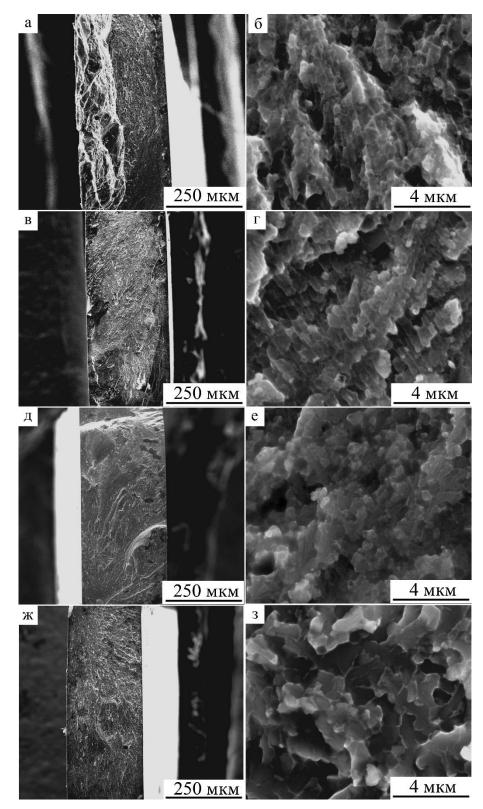


Рисунок 4.17 – РЭМ-изображения изломов сплава Cu-14Al-3Ni после КВД и последующих отжигов, 30 мин: а, б) 573 К; в, г) 673 К; д, е) 773 К ж, з) 873 К.

Повышение температуры деформации меняет характер разрушения: по деформационному и микроструктурному признаку он трансформируется в вязкий (рисунок 4.18). Было обнаружено интересное явление: разрушение при испытаниях при повышенных температурах сопровождается формированием лезвийного мелкоямочного излома во всех структурных

состояниях. Во всех изломах в области отрыва можно наблюдать глубокие равноосные и продолговатые ямки микронных размеров. Также поверхность образцов после растяжения в области локализации деформации состоит из равномерно распределенных полос скольжения, выходящих на боковые поверхности образца (рисунок 4.18).

Таким образом, можно заключить, что характер разрушения по деформационному и структурному признакам зависит от структурного состояния: оно является хрупким в крупнозернистом состоянии, квазихрупким (хрупко-вязким) в субмикрокристаллическом и ультрамелкозернистом состоянии и становится вязким при повышении температуры деформации.

В заключение рассмотрим результаты измерений физических свойств $\chi(T)$ и $\rho(T)$ сплава Си-14Al-3Ni, подвергнутого КВД на 10 оборотов при комнатной температуре (рисунок 4.19). Зависимости $\chi(T)$ сплава (рисунок 4.19 г) после двойной закалки 1273 K, 30 мин (кривая 1) и КВД-сплава (кривая 2) в интервале температур 4.2 К – 420 К при идентичных циклах измерений выявили наличие петли гистерезиса ТМП (близкой с данными петли сплава того же состава после ТМП с одинарной закалкой от 1223 K, 10 мин, в воде) со сдвинутыми на 10-20 К в крио- область критическими температурами ТМП. Это явилось, следствием очевидно, большей химической однородности сплава после двойной закалки. Зависимость $\chi(T)$ КВД сплава отличает две особенности: отсутствие петли гистерезиса ТМП и более низкие значения при одних и тех же температурах, что можно объяснить деформационно-индуцированной механогомогенизацией сплава.

Аналогичные зависимости ρ (T) того же сплава, представленные на рисунке 4.19 (а- в) , полученные при различных циклах измерений, показали следующее. На рисунке 4.19 а при укороченном цикле по нагреву (до 450 K) видно, что КВД сплав испытывает обратное ТМП лишь при нагреве выше 300 K, в интервале A_s (380 K) – A_f (420 K), а затем при охлаждении от (450 K) – прямое ТМП в интервале M_s (320 K) – M_f (300 K) демонстрируя широкую петлю гистерезиса ТМП (A_f – M_f \approx 120 K). При повторном цикле нагрева от 300 K до 573 K происходит обратное ТМП в близком диапазоне температур (A_s \approx 380 K, A_f \approx 470 K), но при обратном охлаждении после нагрева до более высокой температуры (573 K) аномалий ρ (T) обусловленных ТМП, не было обнаружено, что обусловлено стабилизацией сплава в результате проэвтектоидного распада с выделением дисперсных частиц γ_2 –фазы. Эти данные согласуются с результатами измерений ρ (T) в большом температурном цикле 90 – 900 K (рисунок 4.19 в) и совпадают с ранее представленными в главе 3 измерениями ρ (T) ряда сплавов Cu-Al-Ni.

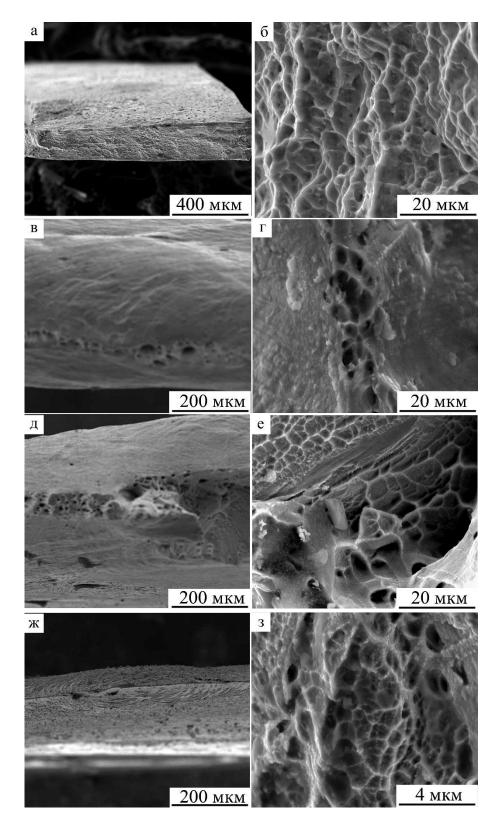


Рисунок 4.18 — РЭМ-изображения поверхности изломов сплава Cu-14Al-3Ni после растяжения со скоростью деформации 10^{-4} 1/c при различных температурах и разных увеличениях: (a, б) — 423 K; (в, г) — 473 K, (д, е) — 573 K, (ж, з) — 673 K.

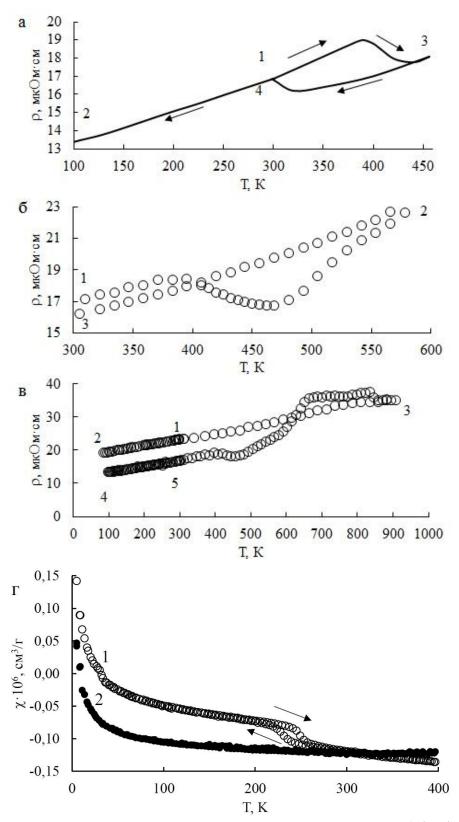


Рисунок 4.19 — Температурные зависимости электросопротивления $\rho(T)$ /а-в/ и магнитной восприимчивости $\chi(T)$ /г/ сплава Cu-14Al-3Ni, подвергнутого КВД на 10 оборотов при комнатной температуре. Циклы измерений $\rho(T)$: а- 300К (1) \rightarrow Ж/а (2) \rightarrow 450К (3) \rightarrow 300К (4); б-300К (1) \rightarrow 573К (2) \rightarrow 300К (3); в-300К (1) \rightarrow Ж/а (2) \rightarrow 900К (3) \rightarrow Ж/а (4) \rightarrow 300К (5); $\chi(T)$: 300К \rightarrow 4.2К \rightarrow 400К для КВД -сплава (кривая 2), и сплава после двойной закалки 1273К, 30 мин, в воде (кривая 1).

Выводы к главе 4

В данной главе были установлены ключевые закономерности влияния мегапластической деформации кручением под высоким давлением на структурно-фазовые превращения и физикомеханические свойства двух сплавов Cu-14 масс.% Al-3 масс.%Ni и Cu-13.5 масс.% Al-3.5 масс.%Ni

- 1. Кручение под высоким давлением 6 ГПа (с числом оборотов от 1 до 10) обеспечило формирование ультрамелкозернистой структуры мартенситных β'_1/γ'_1 сплавов при наличии аксиальной текстуры деформации типа <110> D0₃, ответственной за их высокие микротвердость и прочностные свойства.
- 2. Изохронный (в течение 30 мин) отжиг при температурах в интервале (573–873 К) привел к процессу первичной рекристаллизации, сопровождаемой проэвтектоидным γ_2 распадом с сохранением однородной ультрамелкозернистой структуры и уровней микротвердости сплавов.
- 3. Наибольшие прочностные (σ_B до 1400 МПа) и улучшенные пластические (δ =12-13%) свойства были получены в ультрамелкозернистых мартенситных сплавах при использовании после КВД на 10 оборотов кратковременного отжига при 1073 K, 10 сек, или за счет повышения температуры КВД до 423 K (150 °C).
- 4. Повышение (от 423 К до 673 К) температуры механических испытаний сплавов, подвергнутых КВД на 10 оборотов, привело к значительному росту степени пластической деформации, как равномерной, так и, особенно, сосредоточенной ($\delta \approx 23-37\%$).
- 5. При сопоставлении данных микротвердости и микроструктурных исследований разрывных образцов в области захватов и «шейки» установлено, что увеличение пластичности при повышенных температурах испытаний обусловлено эффектом динамической рекристаллизации.
- 6. По данным фрактографических исследований сплавы в ультрамелкозернистом состоянии отличал вязко-хрупкий характер разрушения с высокой дисперсностью ямок отрыва по большеугловым границам ансамблей нанозерен с близкой малоугловой разориентацией. При повышенных температурах разрушение ультрамелкозернистых сплавов приобретало вязкий характер.

Результаты, представленные в главе 4, опубликованы в работах [А2, А11].

5 ПРИМЕНЕНИЕ КОНТРОЛИРУЕМОЙ ИЗОТЕРМИЧЕСКОЙ ОСАДКИ ПРИ ПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ СПЛАВОВ СИСТЕМЫ Cu-Al-Ni C ЭФФЕКТОМ ПАМЯТИ ФОРМЫ

В главе 3 было показано, что β-сплавы системы Cu-Al-Ni, способные испытывать ТМП и связанные с ними ЭПФ, как правило, отличаются низкой пластичностью и хрупким Полученные результаты согласуются зернограничным разрушением. известными литературными данными, в соответствии с которыми одной из основных специфических причин хрупкости метастабильных по отношению к ТМП медных β- ОЦК сплавов является высокая анизотропия упругих модулей A = C44/C', близкая 12 - 13 [46], в отличие, например, от упругоизотропных и пластичных сплавов никелида титана, для которых A=1 - 2 [25]. Когда в сплавах вследствие ТМП накапливаются высокоанизотропные упругие напряжения, они локализуются, прежде всего, на границах зерен, радикально ослабляя их, особенно в крупнозернистых сплавах [11]. Очевидными сопутствующими причинами охрупчивания являются высокая локализация на границах зерен примесных химических элементов и выделений избыточных фаз, а также, как правило, крупно - и разнозернистость медных сплавов [11, 24].

В главе 4 было также установлено, что эффект химической ликвации при кристаллизации, наследуемый при закалке не только литых, но и подвергнутых предварительной ковке сплавов, может быть ликвидирован, например, за счет двойной закалки, обеспечивающей процесс статической рекристаллизации сплавов. Это позволяет измельчить зеренную структуру и улучшить пластические свойства данных сплавов.

Как известно, контролируемая высокотемпературная деформация сжатием титановых сплавов [146] также может обеспечить накопление высокой степени деформации и формирование МЗ и УМЗ структур в сплавах. Основной задачей в применении к медным сплавам становится поиск и исследование режимов деформирования, обеспечивающих способность материала к пластическому течению без заметного роста зерен или, еще лучше, их уменьшению без охрупчивания или разупрочнения при заданных температурно-скоростных условиях. В результате будут установлены оптимальные способы получения и обработки медных сплавов с ЭПФ, предназначенных для практического применения, с повышенными механическими и функциональными свойствами. В настоящем разделе с данной целью был впервые использован для сплава системы Cu-Al-Ni с ТМП и ЭПФ метод контролируемой осадки по схеме одноосной деформации сжатием в изотермических условиях при различных скоростях V=0.5; 1; 5 мм/мин.

5.1 Особенности контролируемой изотермической осадки при различных температурах

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.) после ковки сплав Cu-14Al-4Ni (Cu-14 масс.% Al – 4 масс.% Ni) в исходном состоянии способен испытывать достаточно большую пластическую деформацию до разрушения, ε =22%, при высоких напряжениях предела текучести $\sigma_{0.2}$ и временного сопротивления $\sigma_{\rm B}$, близких 400 и 1150 МПа, соответственно (рисунок 5.1 а). Кривая "напряжение – деформация" имела классический вид, на ней можно выделить четыре основные стадии деформации, различающиеся механизмами и коэффициентами деформационного упрочнения: 1 стадию упругой деформации; 2 и 3 стадии деформационного упрочнения, отличающиеся коэффициентами упрочнения; 4 стадию локализации деформации, завершающейся разрушением. На вставке к рисунку 5.1 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 θ = $d\sigma$ / $d\varepsilon$ (~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%.

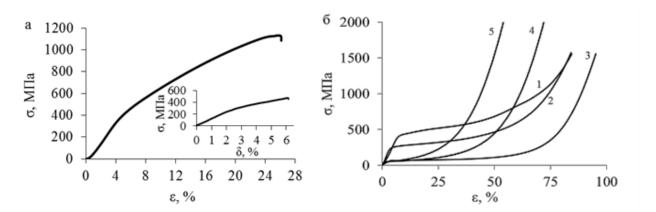


Рисунок 5.1 – Кривые "напряжение σ -деформация ϵ " сплава Cu-14Al-4Ni, полученные при механических испытаниях на сжатие, V=1 мм/мин (на вставке – на одноосное растяжение): а – при 293 K, δ – при 673 (1); 773 (2); 873 (3); 973 (4); 1073 K (5).

На рисунке 5.2 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.

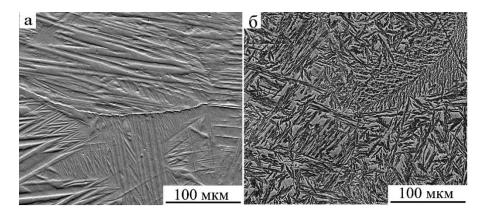


Рисунок 5.2 – РЭМ–изображения во вторичных электронах микроструктуры сплава Cu-14Al-4Ni после механических испытаний на одноосное растяжение (а) и сжатие (б), при 293 К.

Типичные изображения поверхности разрушения, полученные при фрактографическом анализе образцов после растяжения или сжатия при 293 К, приведены на рисунке 5.3 а-г. Из РЭМ-изображений следует, что в мартенситном состоянии при растяжении происходило хрупкое межзеренное и вязко-хрупкое внутризеренное разрушение преимущественно по границам пакетов двойниково ориентированных кристаллов мартенсита. При сжатии чаще формируются участки с мелкоямочным внутризеренным изломом, свидетельствуя о повышенной деформируемости сплава с преобладанием вязкого механизма разрушения (ср. рисунки 5.3 а, б и 5.3 в, г).

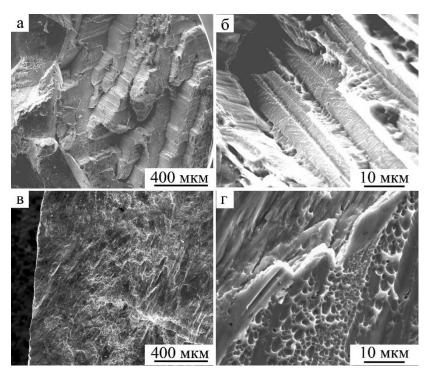


Рисунок 5.3 – РЭМ– изображения поверхности разрушения образцов сплава Cu-14Al-4Ni после механических испытаний на одноосное растяжение (а, б) и сжатие (в, г) при 293 К.

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, в этом случае теплой деформации подвергался сплав в аустенитном состоянии. Измерения показали, что рост температуры испытаний приводит, вопервых, к изменению стадийности и характера пластической деформации по сравнению с испытаниями при комнатной температуре (рисунок 5.1 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 $\theta_1 = d\sigma_1/d\epsilon$ (2), но затем, напротив, переходную стадию нарастания (3) и, наконец, стадию высокого коэффициента упрочнения $\theta_2 = d\sigma_2/d\epsilon$ (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 ов (см. таблицу 5.1). 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 $\sigma_{\rm B}$, 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.

На рисунке 5.4 приведена зависимость $\sigma_{0.2}$ от температуры осадки. Представленный график иллюстрирует, что величина $\sigma_{0.2}$ с увеличением температуры сначала сохраняется на уровне 400 МПа (при температуре деформации 673 K), затем убывает в интервале 673-873 K и далее остается неизменной в интервале 873 -1073 K. Такое немонотонное поведение механических свойств может быть обусловлено нарастанием деформационно-индуцированного процесса распада в сплаве Cu-14Al-4Ni в интервале температур 873 -673 K.

Таблица 5.1 – Механические свойства сплава Cu-14Al-4Ni при испытаниях на одноосное сжатие (V=1 мм/мин).

Т исп., К	ε, %	σ _{0.2} , МПа	σ₃, 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

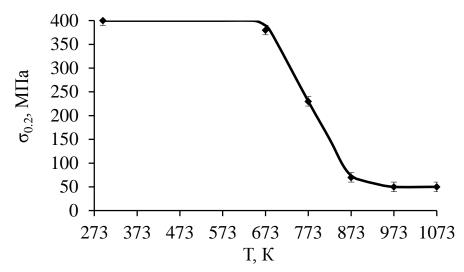


Рисунок 5.4 — Зависимость изменения предела текучести $\sigma_{0.2}$ от температуры деформации Т при постоянной скорости осадки сплава Cu-14Al-4Ni (V=1 мм/мин).

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'+ α + γ_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 $\sigma_{\rm B}$ β_1 -сплава, повидимому, связано в основном с деформационно-индуцированным процессом протекающей в процессе сжатия динамической рекристаллизации наряду с выделением γ_2 -фазы.

Для уточнения реальных изменений микроструктуры и фазового состава сплава в результате осадки были проведены РЭМ и ПЭМ — исследования и рентгенофазовый анализ. Оказалось, что после осадки при 673 – 773 К в сплаве сформировалась наиболее дисперсная УМЗ структура, которая по сравнению с исходной КЗ структурой имеет на 2-3 порядка более дисперсные зерна-кристаллиты, с преобладающим размером 1-2 мкм (рисунок 5.5). Осадка при 873 К сопровождалась появлением смеси УМЗ и МЗ структур с несколько более крупными (до 3-5 мкм) β_1 - зернами (рисунок 5.6). Образование в процессе данной теплой осадки такой структуры, по-видимому, обеспечило их высокую способность к развитой пластической деформации, предотвратив преждевременное разрушение.

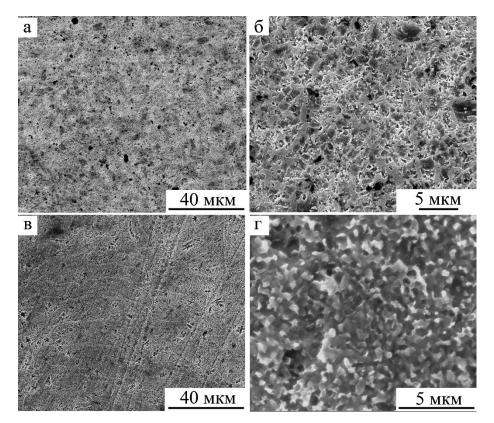


Рисунок 5.5 – РЭМ–изображения УМЗ структуры сплава после осадки при 673 К (а, б) и при 773 К (в, г).

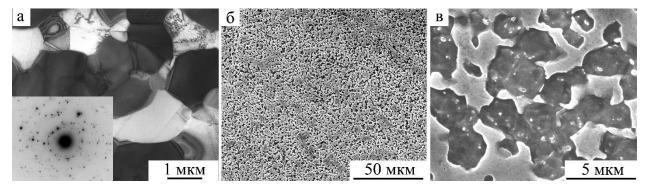


Рисунок 5.6 – ПЭМ (а- изображение УМЗ структуры, на вставке - соответствующая картина микродифракции электронов) и РЭМ (б, в) – изображения УМЗ структуры сплава после осадки при 873 К.

Деформация со скоростью V=1 мм/мин при более высоких температурах (973-1073 К), вопервых, также интенсифицировала процесс динамической рекристаллизации в сплаве. На РЭМ изображениях видны на порядок более дисперсные, чем в исходном крупнозернистом сплаве (~1 мм), равноосные мелкие зерна (МЗ) в основном размером 80-120 мкм (рисунок 5.7 а-в), возникшие, очевидно, в результате динамической рекристаллизации. Деформация при 1173 К, несколько ускорив рост зерен, привела к формированию более крупного зерна в сплаве (рисунок 5.7 в, г). Вместе с тем, наблюдались не только мартенситные кристаллы пакетной морфологии, но и следы повышенной травимости их тонкодвойниковой субструктуры (рисунок 5.7 г).

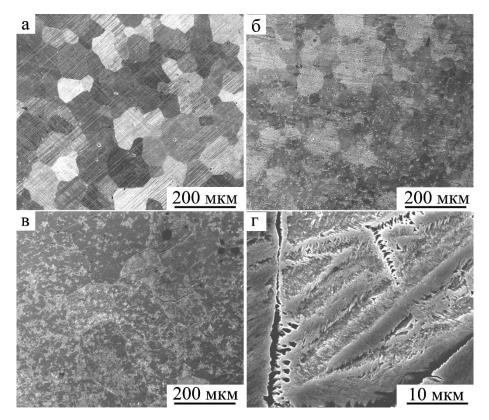


Рисунок 5.7 – РЭМ–изображения микроструктуры сплава после горячей осадки при 973 К (а), 1073 К (б) и 1173 К (в, г).

По данным рентгеновской дифрактометрии в сплаве присутствовали две мартенситные фазы (в основном β ' типа 18R и γ ' типа 2H), а также следы выделений γ_2 и α — фаз и возможно B2' после осадки (рисунок 5.8). Отчетливо проявилась осевая аксиальная деформационнорекристаллизационная текстура аустенита типа $<110>_{D03}$, наследуемая при охлаждении до комнатной температуры мартенситными фазами, что привело к существенному увеличению интенсивности их двух близко расположенных дифракционных пиков в интервале углов 2θ 42- 45° .

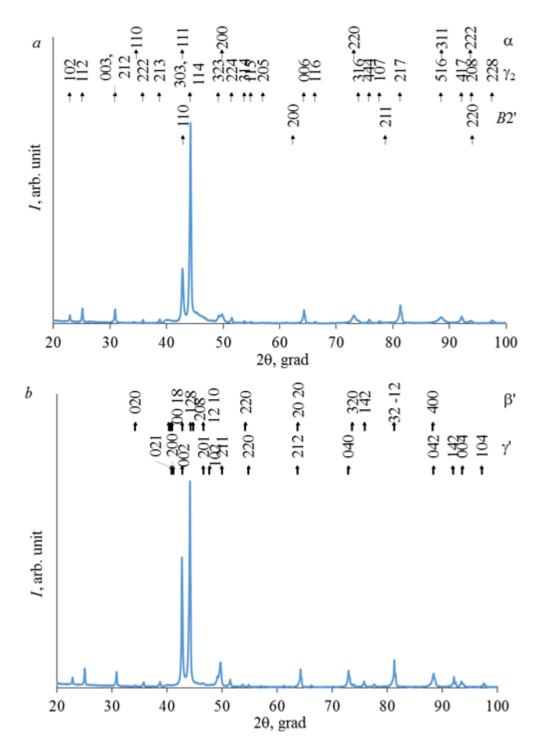


Рисунок 5.8 — Рентгеновские дифрактограммы сплава Cu-14Al-4Ni при комнатной температуре после осадки со скоростью V=1 мм/мин при 673 К (а) и 873 К (б) и соответствующая штрихдиаграмма.

Итак, в результате изотермической осадки со скоростью V=1 мм/мин при температурах, изменяющихся в широком диапазоне, в сплаве Cu-14Al-4Ni была сформирована УМЗ и МЗ структура с преобладающими размерами кристаллитов в пределах нескольких единиц и ста микрометров, соответственно. Наличие подобных смешанных УМЗ и МЗ структур привело к наблюдаемому необычному сочетанию умеренных или даже низких $\sigma_{0.2}$ и одновременно высоких величин $\sigma_{\rm B}$ и пластичности ε .

5.2 Влияние скорости контролируемой изотермической осадки при различных температурах на микроструктуру и механические свойства

Измерения механических свойств при контролируемой осадке с различной скоростью (V=0.5; 1 и 5 мм/мин) при 673, 773 и 873 К показали, что сплав Cu-14Al-4Ni способен испытывать большую пластическую деформацию при одноосном сжатии при всех выбранных скоростях без разрушения вплоть до высоких значений временного сопротивления $\sigma_{\text{в}}$, которые достигали 1600 МПа (рисунок 5.9). На регистрируемых инженерных кривых "напряжение σ – деформация ε" четыре четкие стадии деформации, различающиеся механизмами присутствуют коэффициентами деформационного упрочнения. Как уже отмечалось, можно выделить стадию упругой деформации; стадию легкой установившейся равномерной деформации, отличающуюся в зависимости от температуры и скорости величиной предела текучести $\sigma_{0.2}$ и коэффициентами упрочнения ($\theta_1 = d\sigma_1/d\epsilon$); переходную стадию нарастающего деформационного упрочнения; и наконец, стадию сильного упрочнения ($\theta_2 = d\sigma_2/d\epsilon$) при завершающейся вплоть до разрушения деформации.

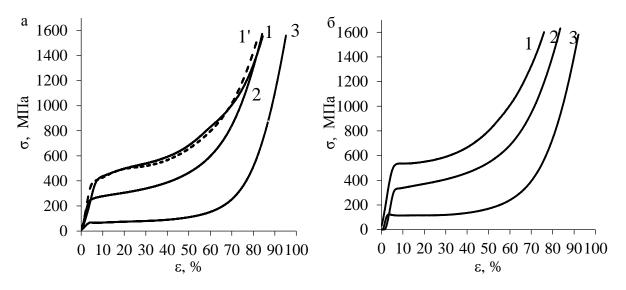


Рисунок 5.9 – Кривые "напряжение σ –деформация ϵ " сплава Cu-14Al-4Ni при осадке: a - V= 0.5 мм/мин (пунктирная линия) и 1 мм/мин (сплошная линия), δ - V=5 мм/мин (при температурах 1, 1' – 673 K; 2–773 K; 3–873 K).

Из сравнения приведенных на рисунке 5.9 а, б данных, полученных при разных скоростях V (0.5; 1; 5 мм/мин), следует, что при достаточно близких величинах коэффициента деформационного упрочнения θ_2 и большого по величине накопленного относительного сжатия ε , в пределах 75 – 85% (или, соответственно, его высокой истинной величины $e=\ln(h_0/h_\tau)$, близкой 1.12-1.47, таблица 5.2) осадка сплава с большей скоростью практически не приводит к более высоким прочностным характеристикам σ_B (в пределах 1550 – 1620 МПа (см. таблицу 5.2)). Однако при этом было обнаружено сильное влияние скорости и температуры деформации на напряжение начала пластического течения $\sigma_{0.2}$ (рисунок 5.10). Так, повышение V от 1 до 5 мм/мин

привело к росту величины $\sigma_{0.2}$ от 380 до 530 МПа при температуре деформации 673 K, от 250 до 310 МПа при 773 K и от 70 до 120 МПа при 873 K. Несколько меньше отличались значения накопленного относительного сжатия ε .

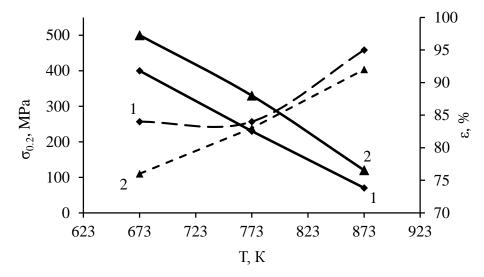


Рисунок 5.10 — Зависимость величин предела текучести $\sigma_{0.2}$ (сплошная линия) и сжатия ϵ (пунктирная линия) от температуры деформации T при разной скорости осадки сплава Cu-14Al-4Ni: кривая 1-V=1 мм/мин, кривая 2-V=5 мм/мин.

Таблица 5.2 – Механические свойства сплава Cu-14Al-4Ni при испытаниях на одноосное изотермическое сжатие при различных температурах, скоростях и времени осадки.

Осадка	σ _{0.2} , MPa	σ _в , MPa	ε, %	e	θ ₁ , ΓΠ a	θ2, ГПа	τ, мин
673 K, V=0.5 мм/мин	360	1550	82	1.34	0.80	5.3	14
673 K, V=1 мм/мин	380	1550	84	1.38	0.64	5.7	9
673 K, V=5 мм/мин	530	1580	76	1.12	0.13	4.6	2
773 K, V=1 мм/мин	250	1550	84	1.47	0.32	6.3	8
773 K, V=5 мм/мин	310	1620	83	1.34	0.34	5.9	2
873 K, V=1 мм/мин	70	1550	95	1.95	0.20	8.0	10
873 K, V=5 мм/мин	120	1550	92	1.81	0.11	8.1	2

Это свидетельствует о преобладании структурно-деформационных процессов упрочнения при увеличении скорости и снижении температуры деформации по сравнению с компенсирующими процессами термического разупрочнения, напротив, прогрессирующими при осадке с увеличением температуры, снижением скорости деформации и, соответственно, ростом времени испытания τ . Вместе с повышением величины $\sigma_{0.2}$ несколько снижалась пластичность

сплава є при увеличении скорости и уменьшении температуры деформации (рисунок 5.10, таблица 5.2).

Как уже указывалось, исследуемые сплавы ниже $838 \, \mathrm{K} \, (565^{\circ} \mathrm{C})$ согласно диаграмме фазовых равновесий испытывают эвтектоидный распад атомноупорядоченного $\beta \, (\mathrm{D0_3})$ -твердого раствора. При этом в β_1 -матрице образуются кубические интерметаллидные фазы B2' на основе Ni-Al-Cu (параметр решетки a близок $0.289 \, \mathrm{нм}$), $\gamma_2 - \mathrm{D8_3}$ типа $\mathrm{Cu_9Al_4} \, (a$ близок $0.870 \, \mathrm{нм}$), а также обедненная алюминием α - $A1 \, (\Gamma \coprod \mathrm{K}, a$ близок $0.361 \, \mathrm{нм})$. Можно полагать, что в сплаве Cu-14Al-4Ni происходила интенсификация деформационно-индуцированного распада в процессе механической осадки с меньшей скоростью при повышенных температурах $873 - 673 \, \mathrm{K}$ (рисунок 5.11-5.13).

Приведенные на рисунках 5.11-5.14 РЭМ изображения УМЗ и МЗ структур сплава в мартенситном состоянии свидетельствуют об их наследовании от исходного $D0_3$ аустенита после ТМП. МЗ зерна после осадки при 673 К содержат гораздо более мелкие кристаллиты размерами 1-2 мкм, идентифицируемые по особенностям химического состава как α и γ_2 фазы. Размеры зерен и обнаруживаемых выделений несколько возрастали при увеличении температуры и времени осадки. Обращает внимание, что при такой теплой осадке имел место преимущественный гетерогенный распад γ_2 фазы по границам аустенитных $D0_3$ зерен, а уже затем происходило непрерывное внутризеренное выделение γ_2 и α фаз.

Рисунки 5.11 г, 5.15 и 5.16 демонстрируют также ПЭМ изображения тонкой структуры сплава после осадки при 673, 773 и 873 К. Как следует из их анализа, зерна-кристаллиты α фазы в процессе осадки испытывали пластическую деформацию с образованием сетчато-ячеистой дислокационной и двойниковой субструктур (см. рисунок 5.15 а, б), в отличие от кристаллитов более хрупкой, твердой и часто двойникованной γ₂ фазы (см. рисунок 5.15 в, г). Кроме того, наблюдались выделения В2' фазы на основе системы Ni-Al, которые имели гораздо меньшие размеры, не превышающие 100 нм, округлую форму и образовались в исходной аустенитной матрице, на границах и внутри α и γ₂ кристаллитов (см. рисунок 5.11 г, 5.15).

Таким образом, во-первых, было обнаружено, что при осадке в сплаве имеет место процесс динамической рекристаллизации (в отличие от первичной статической рекристаллизации после горячей ковки при последующем нагреве под закалку), в результате которого сформировалась однородная по размерам МЗ структура $D0_3$ аустенита, на порядок более дисперсная, чем в исходном сплаве. Во-вторых, в течение осадки при 873 К и выше в $D0_3$ аустените в соответствии с диаграммой фазовых равновесий индуцировался частичный (проэвтектоидный) распад с гетерогенным выделением элементов 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 проведенных обработок (см. рис. 5.11-5.15).

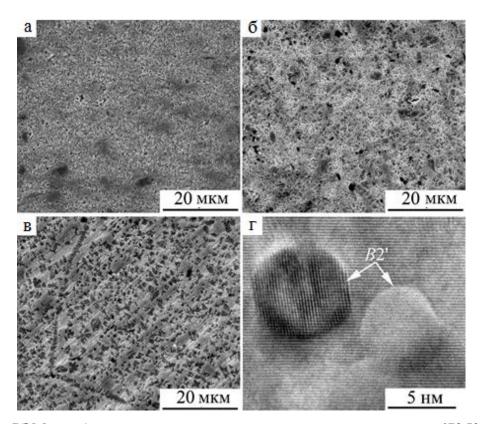


Рисунок 5.11 – РЭМ- изображения микроструктуры сплава после осадки при 673 К (а - V=5 мм/мин, б - V=1 мм/мин, в - V=0.5 мм/мин) и ПЭМ изображения двух частиц В2' фазы Ni-Al-Cu (Γ).

Также очевидно, что измельчение зерен происходило в результате динамической рекристаллизации, которая 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 однопакетной морфологии в пределах исходных аустенитных зерен. Мартенсит пакетной морфологии лучше визуализировался методом РЭМ после специального травления на выявление зеренной структуры (рисунок 5.14). А изображения его тонкой структуры, полученные методами ПЭМ, представлены на рисунке 5.16.

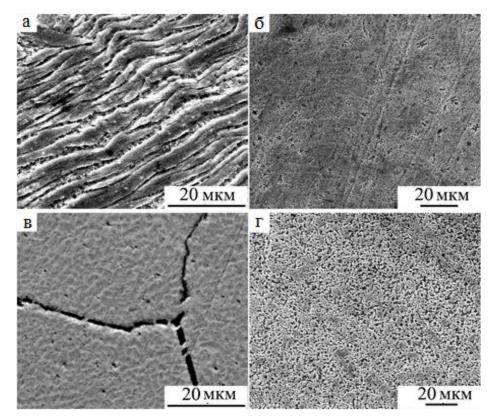


Рисунок 5.12 — РЭМ-изображения микроструктуры сплава после осадки при 773 К (а - V=5 мм/мин, б - V=1 мм/мин) и 873 К (в - V=5 мм/мин, Γ – V=1 мм/мин).

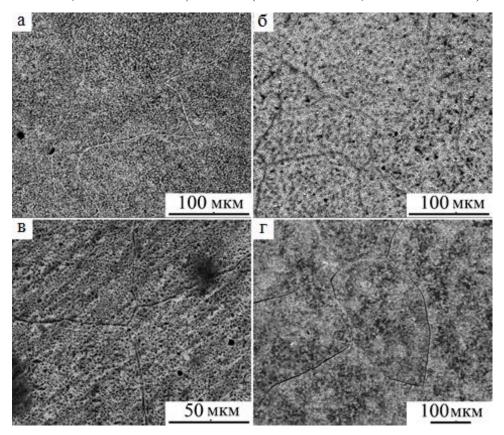


Рисунок 5.13 – РЭМ-изображения МЗ микроструктуры сплава после осадки при 673К (а - V=5 мм/мин, б - V=1 мм/мин, в - V=0.5 мм/мин) и при 873 К (г - V=5 мм/мин).

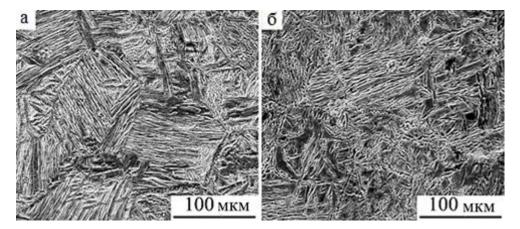


Рисунок 5.14 - PЭМ-изображения пакетной микроструктуры мартенсита сплава после осадки при 773 К (а - V=5 мм/мин, б - V=1 мм/мин).

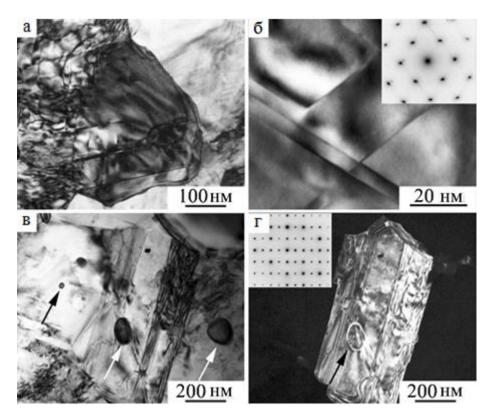


Рисунок 5.15 — Светло- (а-в) и темнопольное (г) ПЭМ- изображения микроструктуры α (а, б), γ_2 и В2' (в, г) фаз в сплаве после осадки при 773 К. Стрелками отмечены изображения частиц В2'- фазы Ni-Al-Cu. На вставках приведены микроэлектронограммы двойниковых α фазы (б, ось зоны отражающих плоскостей [110]) и γ_2 фазы (г, ось зоны [112]).

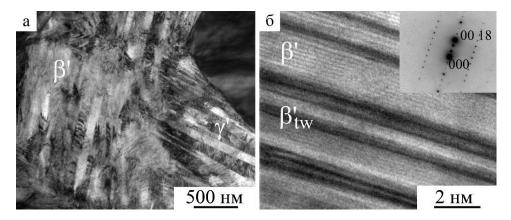


Рисунок 5.16 — Светлопольные ПЭМ-изображения (а) микроструктуры β' и γ'-мартенсита и прямого разрешения β'-мартенсита (б) в сплаве после осадки при 873 К (соответствующая микроэлектронограмма приведена на вставке).

5.3 Особенности контролируемой высокотемпературной осадки

При испытаниях механических свойств в процессе изотермического сжатия в аустенитном состоянии при 873, 973 и 1073 К были установлены высокие механические характеристики сплава (рисунок 5.17 a, таблица 5.3). Начиная от низких напряжений предела текучести $\sigma_{\rm M}$ (50-70 МПа), сплав испытывал равномерную деформацию ε_p (до 50% при 873 К), а затем на завершающей стадии пластической деформации вплоть до разрушения є (до 95%) сильное деформационное упрочнение при высоких значениях предела прочности $\sigma_{\rm B}$. При сжатии имели место специфические процессы динамической рекристаллизации под действием нагрузки, которая была вначале минимальной на установившейся стадии равномерного пластического течения, а затем резко возростала (до 2 ГПа). Это в итоге привело к формированию в исходном КЗ сплаве равноосной МЗ структуры, размеры зерна которой оказались по данным РЭМ на порядок меньшими и составили 200-300 и 100-120 мкм после испытаний осадкой при температурах 873 К и 973 – 1073 К (см. рисунок 5.18 а, б). При охлаждении до комнатной температуры в МЗ сплаве происходило ТМП с появлением тонкопластинчатого мартенсита, как правило, однопакетной морфологии в пределах зерен (рисунок 5.18 попарнодвойникованной структуры пакетного мартенсита следует из анализа данных ПЭМ (рисунок 5.18 в).

Таблица 5.3 – Механические свойства сплава Cu-14Al-4Ni при испытаниях на одноосное сжатие при температурах 873, 973 и 1073 К.

T, K	σ₃, МПа	σ _{0.2} , ΜΠα	ε _p , %	ε, %
873	1600	70	50	95
973	2000	50	20	70
1073	2000	50	10	55

Результаты последующих испытаний механических свойств в процессе растяжения сплава Cu-14Al-4Ni уже в мартенситном состоянии приведены на рисунке 5.17 б. Были измерены свойства M3 сплава после осадки при 973 и 1073 K, а также для сравнения K3 сплава в исходном состоянии после BTMO с закалкой от 1223 K в воде при комнатной температуре (таблица 5.4).

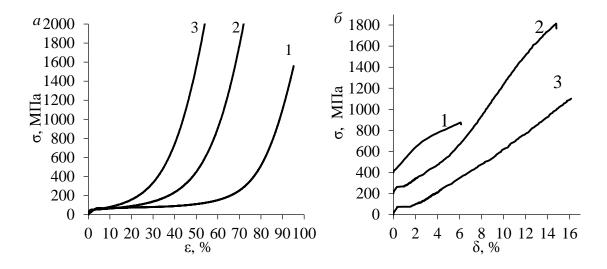


Рисунок 5.17 – Кривые "напряжение σ – деформация ε, δ" сплава Cu-14Al-4Ni, полученные при механических испытаниях на сжатие (а) при 873 К (кривая 1), 973 К (2), 1073 К (3) и при последующем растяжении при комнатной температуре (б) после закалки при 293 К (1) или после осадки при 973 К (2) и 1073 К (3).

Уникальной особенностью механического поведения МЗ сплава при растяжении после осадки стало появление стадии фазовой мартенситной псевдоупругой деформации, величина которой $\epsilon_{\text{пу}}$ составила 2-3%, при низком напряжении старта переориентации двойниковой мартенситной структуры ($\sigma_{\text{м}}$ <100 MPa). При дальнейшем увеличении нагрузки деформация осуществлялась в условиях сильного упрочнения, завершающегося разрушением образцов при высоких значениях $\sigma_{\text{в}}$ после значительной для данных сплавов пластической деформации (δ =14-16%) (кривые 2 и 3 на рисунке 5.17 б). Кривая 1 на рисунке 5.17 б иллюстрирует, напротив, низкие прочностные и пластические свойства исходного КЗ сплава.

Таблица 5.4 – Механические свойства на растяжение сплава Cu-14Al-4Ni при комнатной температуре.

Обработка	σ _в , МПа	σм, МПа	δ, %	εпу, %
Закалка от 1223К	500	300	6	-
Осадка при 973К	1600	80	14	3
Осадка при 1073К	1100	80	16	2

Итак, 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). Это в итоге привело к формированию в исходном КЗ сплаве равноосной МЗ структуры, размеры зерен в 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 5.18).

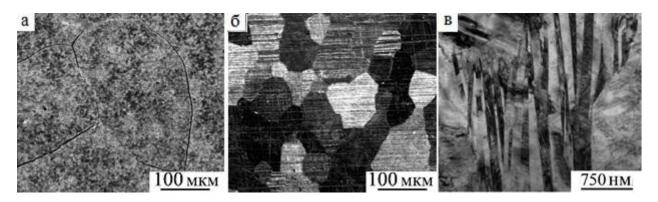


Рисунок 5.18 – РЭМ (а, б) и ПЭМ (в) изображения микроструктуры сплава Cu-14Al-4Ni после горячей осадки при 873 К (а) и 973 К (б, в).

Типичные фрактографические картины изломов после испытаний сплава на растяжение представлены на рисунке 5.19. Несмотря на достаточно большую пластическую деформацию и равномерное относительное удлинение (14-16%) по виду поверхностей изломов можно заключить, что в основном происходило внутризеренное разрушение по вязкому и квазивязкому механизмам. На поверхности изломов разрывных образцов после осадки были видны чашечко- и гребнеобразные зоны вязкого разрушения и гладкие сколы и трещины по границам дисперсных пакетов мартенсита. В данном случае линейные размеры плоских элементов поверхностей изломов были более чем на порядок меньше размеров зерен, из чего следует, что квазивязкое разрушение происходило по границам раздела дисперсных пакетов мартенсита.

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. Очевидно, что наличие подобных структур с оптимальным распределением равноосных ультра-и мелкодисперсных зерен-кристаллитов может привести к наблюдаемым необычным сочетаниям умеренных по величине $\sigma_{0.2}$ и одновременно высоких $\sigma_{\rm B}$ и пластичности.

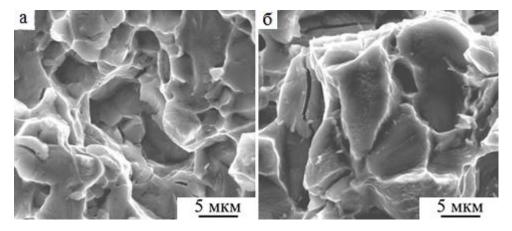


Рисунок 5.19 — РЭМ-изображения поверхности квазихрупкого разрушения после механических испытаний на растяжение сплава Cu-14Al-4Ni, подвергнутого осадке при температурах 973 К (а) и 1073 К (б).

Выводы к главе 5

Таким образом, в данной главе были установлены основные закономерности структурнофазовых превращений и формирования механических свойств сплава Cu–14 масс.%Al–4 масс.%Ni при контролируемой изотермической осадке в испытательной машине с различной скоростью испытаний (0.1; 1; 5 мм/мин) в интервале температур от комнатной до 1073 K:

- 1. Холодная изотермическая осадка закаленного сплава, не изменив размеры зерен, обеспечила образование мелкокристаллической структуры пакетного мартенсита. Это привело к повышенным значениям прочностных и одновременно пластических свойств в условиях сжатия (σ_B =1150 МПа, $\sigma_{0.2}$ =400 МПа, ϵ =22%) за счет эффективного перераспределения и адаптации по объему сплава упругих нормальных и сдвиговых напряжений, обусловленных ТМП.
- 2. Обнаружено радикальное измельчение (в пределах до 1-5 мкм) субструктуры и образование мелкозернистой (до 300 мкм) структуры в исходно закаленном $D0_3$ -аустените за счет динамической рекристаллизации в процессе изотермического осадки при 673–873 К, контролируемой скоростью деформации, прикладываемым напряжением и степенью одноосного сжатия. При 673 и 773 К (то есть ниже температуры эвтектоидного распада) в сплаве образовывались ультрадисперсные выделения γ_2 и α фаз и B2'-NiAlCu. При охлаждении до комнатной температуры предшествующая микроструктура метастабильного $D0_3$ -аустенита наследовалась при ТМП образующимися мартенситными β' и γ' фазами.
- 3. Показано, что формирование мелкозернистой структуры (с размером зерен 100-200 мкм) в сплаве было обеспечено динамической рекристаллизацией $D0_3$ -аустенита при осадке в диапазоне температур 973–1073 К и также сопровождалось развитием аксиальной деформационно-рекристаллизационной текстуры по типу $<110>_{D03}$. При этом при 873-1073 К

одновременно происходил частичный распад с выделением частиц γ_2 - фазы, также наследуемых β' и γ' - мартенситом.

- 4. Установлено, что при одноосном сжатии при повышенных температурах (673–1073 К) сплав в высокопрочном аустенитном состоянии обладал высокой способностью к пластической деформации (σ_B =1550÷2000 МПа, $\sigma_{0.2}$ =380÷50 МПа, ϵ =58÷95%). Обнаруженный эффект пластификации при контролируемой высокотемпературной изотермической осадке обусловлен динамической рекристаллизацией сплава с формированием мелко- и ультрамелкозернистой структуры аустенита, способного к развитой пластической деформации.
- 5. Образование смеси МЗ и УМЗ структур частично состаренного D0₃-аустенита в процессе комплексной реакции динамической рекристаллизации и проэвтектоидного (выше 838 К) или эвтектоидного (ниже 838 К) распада определило необычное сочетание высокой прочности и пластичности деформируемого сплава. Измерения механических свойств при контролируемом одноосном сжатии продемонстрировали одновременно высокие пластические и прочностные характеристики сплава в процессе осадки при 673–1073 К: мегапластическую деформацию (при величине истинной деформации *е* в пределах 1-2) и напряжения до разрушения $\sigma_{\rm B}$, достигающие 1600–2000 МПа. При этом после сжатия реализовался преимущественно мелкоямочный вязкий внутризеренный механизм разрушения.
- 6. Последующее охлаждение сплава после осадки при повышенных температурах, не изменив УМЗ или МЗ структуры, привело к появлению мартенсита, в основном, с однопакетной морфологией. Можно полагать, что это в совокупности обеспечило однородное распределение по объему сплава дисперсных попарно-двойникованных мартенситных кристаллов и благоприятную взаимную аккомодацию упругих нормальных и сдвиговых напряжений, обусловленных ТМП. Поэтому одноосное растяжение МЗ сплава в мартенситном состоянии происходило путем развития стадий фазовой текучести, затем значительного упрочнения и пластической деформации, которые завершились разрушением по мелкоямочному вязкому и квазивязкому (по границам дисперсных пакетов) внутризеренным механизмам, определив тем самым его повышенную прочность и пластичность ($\sigma_{\rm B} = 1100-1600~{\rm M}\Pi$ a, $\sigma_{\rm M} = 80~{\rm M}\Pi$ a, $\varepsilon_{\rm ny} = 2 \div 3\%$, $\delta = 14-16\%$).

Результаты, представленные в главе 4, опубликованы в работах [А4, А5, А6, А8, А9].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, в результате выполнения настоящей диссертационной работы была достигнута цель и решены все поставленные задачи. При проведении комплексных исследований структурно-фазовых превращений и формирования физико-механических свойств эвтектоидных сплавов системы Cu-Al-Ni с варьируемым химическим составом по Al (7.5 – 14 масс.%), Ni (3 и 4.5 масс.%), и B (в пределах 0.02–0.2 масс.%) получены следующие основные новые научные результаты, сформулированы выводы и практические рекомендации:

- 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 зернограничной хрупкости являются крупно- и разнозернистость 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 $D0_3$, способного испытывать ступенчатые термоупругие мартенситные превращения с узким температурным гистерезисом ($50 \div 70~$ K) в последовательности $\beta_1 \rightarrow \beta'_1 \rightarrow \gamma'_1$ (с преобладанием пакетнопирамидальной морфологии попарнодвойникованного мартенсита) температуры которых понижаются в интервале (900-250~K) 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: σ_{0.2} = 260÷380 МПа, σ₈ = 600÷880 МПа, δ = 9÷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 Сu-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 (δ =12-13%) свойства были получены в ультрамелкозернистых сплавах при использовании после кручения под высоким давлением на 10 оборотов кратковременного отжига при 1073 K, 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 (δ ≈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 мм) состояния в исходно закаленном сплаве Сu-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 γ₂, α и B2'-NiAlCu, наследуемые образующимися мартенситными β' и γ' фазами. Формирование мелкозернистой структуры (с размером зерен 0.1-0.2 мм) 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 *е* в пределах 1-2) и напряжения до разрушения $\sigma_{\rm в}$, достигающие 1600-2000 МПа. При этом после сжатия реализовался преимущественно мелкоямочный 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 мелкоямочному вязкому и квазивязкому (по границам дисперсных пакетов) внутризеренному механизму, определив тем самым повышенную прочность и пластичность сплава в мартенситном состоянии ($\sigma_{\rm B} = 1100-1600~{\rm M}\Pi{\rm a},~\sigma_{\rm M} = 80~{\rm M}\Pi{\rm a},~\sigma_{\rm my} = 2\div3\%,~\delta = 14-16\%$).

Список опубликованных работ автора

Статьи в журналах, определенных Перечнем ВАК:

- А1. 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.
- А2. Влияние термомеханической обработки на структурно-фазовые превращения в сплаве Си-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.
- А3. 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.
- А4. 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 металловедение. 2019. Т. 120. C. 1257 1263.
- А5. 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.
- А6. Применение изотермической осадки для мегапластической деформации beta-сплавов Cu-Al-Ni / A.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.

Статьи в журналах, не входящих в перечень ВАК:

- A7. 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. Kuranova, A.V. Luk'yanov, A.V. Pushin, A.N. Uksusnikov, Y.M. Ustyugov // Materials Today: Proceedings. 2017. V. 4. P. 4758 4762.
- А8. 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.
- А9. 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:

- А10. 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.
- А11. Актуальные проблемы прочности / В.А. Андреев [и др.] ; под ред. В.В. Рубаника. Молодечно : ОАО «Типография «Победа», 2020. 453 с.

СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Курдюмов, Г.В. Явления закалки и отпуска / Г.В. Курдюмов. М.: Металлургиздат, 1960. 64 с.
- 2. Кауфман, Л. Термодинамика и кинетика мартенситных превращений / Л. Кауфман, М. Коэн // Успехи физики металлов. 1961. Т. 4. С. 192 289.
- 3. Садовский, В.Д. Структурная наследственность в стали / В.Д. Садовский. М.: Металлургия, 1967. 205 с.
- 4. Курдюмов, Г.В. Превращения в железе и стали / Г. Курдюмов, Л. Утевский, Р. Энтин. М.: Наука, 1977. 238 с.
- 5. Корнилов, И.И. Никелид титана и другие сплавы с "эффектом памяти" / И. Корнилов, О. Белоусов, Е. Качур. М.: Наука, 1977. 179 с.
- 6. Гуревич, А.С. Эффект памяти формы в сплавах / Под ред. В.А. Займовского. Пер. с англ. М.: Металлургия, 1979. 472 с.
- 7. Варлимонт, X. Мартенситные превращения в сплавах на основе меди, серебра и золота / X. Варлимонт, Л. Дилей. M.: Наука, 1980.-205 с.
- 8. Лахтин, Ю.М. Материаловедение и термическая обработка металлов: учебник для студентов металлургических специальностей вузов / Ю.М. Лахтин. 3-е изд. М.: Металлургия, 1983. 359 с.
- 9. Гуляев, А.П. Металловедение: учеб. для вузов / А.П. Гуляев. 6-е изд. доп. и перераб. М.: Металлургия, 1986. 544 с.
- 10. Лихачев, В.А. Эффект памяти формы / В. Лихачев, С. Кузьмин, З. Каменцева. Ленинград: ЛГУ, 1987. 218 с.
- 11. Сплавы с эффектом памяти формы / К. Ооцука, К. Симидзу, Ю. Судзуки, Ю. Сэкигути, Ц. Тадаки, Т. Хомма, С. Миядзаки; под ред. Х. Фунакубо. Пер. с японск. М.: Металлургия, 1990. 224 с
- 12. Хачин, В.Н. Никелид титана: структура и свойства / В. Хачин, В. Пушин, В. Кондратьев. М.: Наука, 1992. 160 с.
- 13. Кащенко, М.П. Волновая модель роста мартенсита при $\gamma \alpha$ превращении в сплавах на основе железа / М.П. Кащенко. Екатеринбург.: УИФ «Наука», 1993. 224 с.
- 14. Ильин, А.А. Механизм и кинетика фазовых и структурных превращений в титановых сплавах / А.А. Ильин. М.: Наука, 1994. –304 с.
- 15. Otsuka, K. Shape memory materials / K. Otsuka, C. Wayman. Cambridge University Press, 1998. 284 p.

- 16. Материалы с эффектом памяти формы: Справ изд. / Под ред. В.А. Лихачева. Т.1 4. СПб.: Изд-во НИИХ СПбГУ, 1997, 1998.
- 17. Пушин, В.Г. Предпереходные явления и мартенситные превращения / В. Г. Пушин, В. В. Кондратьев, В. Н. Хачин. Екатеринбург: УрО РАН, 1998. 368 с.
- 18. Смирнов, М.А. Основы термической обработки стали: учебное пособие / М. Смирнов, В. Счастливцев, Л. Журавлев. М.: «Наука и технологии», 2002. 519 с.
- 19. Попов, А.А. Теория превращений в твердом состоянии / А.А. Попов. Екатеринбург: ГОУ ВПО УГТУ-УПИ, 2004. –168 с.
- 20. Сплавы никелида титана с памятью формы. Ч. 1. Структура, фазовые превращения и свойства / В.Г. Пушин, С.Д. Прокошкин, Р.З. Валиев и др. Екатеринбург: УрО РАН, 2006. 438 с.
- 21. Любодюк, В.А. Мартенситные превращения / В.А. Лободюк, Э. Эстрин. М.: Физматлит, 2009. 352 с.
- 22. Сагарадзе, В.В. Упрочнение и свойства аустенитных сталей / В.В. Сагарадзе, А.И. Уваров. Екатеринбург: УрО РАН, 2013. – 720 с.
- 23. Лободюк, В.А. Кристаллоструктурные особенности предпереходных явлений и термоупругих мартенситных превращений в сплавах цветных металлов / В.А. Лободюк, Ю.Н. Коваль, В.Г. Пушин // ФММ. 2011. Т. 111, № 2. С. 169 194.
- 24. Dasgupta, R. A look into Cu-based shape memory alloys: Present scenario and future prospects / R. Dasgupta // J. Mater. Res. 2014. Vol. 29, N 16. P. 1681 1698.
- 25. Аномалии упругих свойств монокристаллов TiNi-TiFe / В.Н. Хачин, С.А. Муслов, В.Г. Пушин, Ю.И. Чумляков // ДАН СССР. 1987. Т. 295, № 3. С. 606 609.
- 26. Ферромагнетики с памятью формы / А.Н. Васильев, В.Д. Бучельников, Т.Тагаки, В.В. Ховайло, Э.И. Эстрин // УФН. 2005. Т. 175. № 6. С. 577 608.
- 27. Otsuka, K. Memory effect and thermoelastic martensite transformation in Cu-Al-Ni alloy / K. Otsuka, K. Shimizu // Scripta Metallurgica. 1970. Vol. 4. P. 469 472.
- 28. Sarma, B. On the shape memory effect in a Cu-Al-Ni Alloy / B. Sarma, K.K. Ray, V. Balasubramanian // Scripta metallurgica. 1972. Vol. 6. P. 869 874.
- 29. Shimizu, K. Phase diagram associated with Stress-induced Martensitic Transformations in a Cu-Al-Ni alloy / K. Shimizu, H. Sakamoto, K. Otsuka // Scripta metallurgica. 1978. Vol. 12. P. 771 776.
- 30. Decomposition of a β_1 phase Cu-Al-Ni alloy at elevated temperature / M.A. Dvorack, N. Kuwano, S. Polat, H. Chen, C.M. Wayman // Scripta metallurgica. 1983. Vol. 17. P. 1333 1336.

- 31. Singh, J. Decomposition of the γ_2 phase in a Cu-Al-Ni shape memory alloy at elevated temperatures / J. Singh, H. Chen, C.M. Wayman // Scripta metallurgica. 1985. Vol. 19. P. 887 890.
- 32. Ichinose, S. Type II deformation twinning in γ'_1 martensite in a Cu-Al-Ni alloy / S. Ichinose, Y. Funatsu, K. Otsuka // Acta metal. 1985. Vol. 33, N 9. P. 1613 1620.
- 33. Singh, J. Precipitation behavior of a Cu-Al-Ni shape memory alloy at elevated temperatures / J. Singh, H. Chen, C.M. Wayman // Scripta metallurgica. 1985. Vol. 19. P. 231 234.
- 34. Sun, Y.S. Microstructure and its development in Cu-Al-Ni alloys / Y.S. Sun, G.W. Lorimer, N. Ridley // Met. Trans. A. -1990. Vol. 21A. P. 585 588.
- 35. Rodriguez, P. Thermal aging behavior and origin of a Cu-Al-Ni shape memory alloy / P. Rodriguez, G. Guenin // // Materials Science and Engineering A. 1990. Vol. 129. P. 273 277.
- 36. Morawiec, H. Effect of ageing on shape recovery in Cu-Al-Ni alloy with Ti + B additions / H. Morawiec, M. Gogla // Acta metal. mater. 1994. Vol. 42, N 8. P. 2683 2686.
- 37. Sakamoto, H. Effect of Ni content on the phase stability of martensites in β phase Cu-Al-Ni shape memory alloys / H. Sakamoto, M. Yoshikawa, K. Shimizu // Advanced materials. 1994. Vol. 18B. P. 931 934.
- 38. Peloshin, A. Structural and mechanical spectroscopy study of the β'_1 martensite decomposition in Cu 12% Al 3%Ni(wt.%) alloy / V. Peloshin, A. Riviere // J. of Alloys and Compounds. 1998. Vol. 268. P. 166 172.
- 39. Dependence of the martensitic transformation characteristics on concentration in Cu-Al-Ni shape memory alloys / V. Recarte, R.B. Perez-Saez, E.H. Bocanegra, M.L. Nó, J San Juan // Mater. Science and Engineering A. 1999. Vol. 273-275. P. 380 384.
- 40. Covarel, G. Influence of annealings on CuAlNi martensite studied by internal friction / G. Covarel, V. Pelosin, A. Riviere // Scripta materialia. 2002. Vol. 46. P. 319 324.
- 41. Chen, C.H. Phase transformations in a Cu-14.2Al-15.0Ni Alloy / C.H. Chen, T.F. Liu // Materials Chemistry and Physics. 2002. Vol. 78. P. 464 473.
- 42. Effect of thermal treatments on transformation behavior in shape memory Cu-Al-Ni alloys / F. Dagdelen, T. Gokhan, A. Aydogdu, Y. Aydogdu, O. Adiguzel // Materials Letters. 2003. Vol. 57. P. 1079 1085.
- 43. Loughran, G.M. Fracture of shape memory CuAlNi single crystals / G.M. Loughran, T.W. Shield, P.H. Leo // Int. J. of Solids and Structures. 2003. Vol. 40. P. 271-294.
- 44. Thermodynamics of thermally induced martensitic transformations in Cu-Al-Ni shape memory alloys / V. Recarte, J.I. Perez-Landazabal, P.P. Rodriguez, E.H. Bocanegra, M.L. Nó, J. San Juan // Acta materialia. 2004. Vol. 52. P. 3941 3948.

- 45. Thermodynamical aspects of martensitic transformations in CuAlNi single crystals / R. Gastien, C.E. Corbelliani, M. Sade, F.C. Lovey // Scripta materialia. 2004. Vol. 50. P. 1103 1107.
- 46. Elastic constants of bcc austenite and 2H orthorhombic martensite in CuAlNi shape memory alloy / P. Sedlak, H. Seiner, M. Landa, V. Novák, P. Šittner, L. Mañosa // Acta Mater. 2005. Vol. 53. P. 3643–3661.
- 47. Microstructure of rapidly solidified Cu-Al-Ni shape memory alloy ribbons / G. Lojen, I. Anzel, A. Kneissi, A. Križman, E. Unterweger, B. Kosec, M. Bizjak // J. of Mater. Processing Technology. 2005. Vol. 162-163. P.220 229.
- 48. Miscibility gap of B2 phase in NiAl to Cu₃Al section of the Cu-Al-Ni system / R. Kainuma, X.J. Liu, I. Ohnuma, S.M. Haob, K. Ishidaa // Intermetallics. 2005. Vol. 13. P.655 661.
- 49. "In situ" and "Post-mortem" TEM study of the super-elastic effect in Cu-Al-Ni shape memory alloys / A. Ibarra, J. San Juan, E.H. Bocanegra, D. Caillard, M.L. No // Mater. Science and Engineering A. 2006. Vol. 438-440. P. 787 790.
- 50. Генерация и релаксация реактивных напряжений в сплаве Cu-Al-Ni с эффектом памяти формы / C.A. Пульнев, В.И. Николаев, Г.А. Малыгин, С.Л. Кузьмин, В.В. Шпейзман, С.П. Никаноров // Журнал технической физики. 2006. Т. 76, № 8. С. 42-45.
- 51. Thermo-mechanical characterization of Cu-Al-Ni shape memory alloys elaborated by powder metallurgy / A. Ibarra, J. San Juan, E.H. Bocanegra, M.L. No // Mater. Science and Engineering A. 2006. Vol. 438-440. P. 782 786.
- 52. Experimental and theoretical study of mechanical stabilization of martensite in Cu-Al-Ni single crystals / C. Picornell, V.A. L'vov, J. Pons, E. Cesari // Mater. Science and Engineering A. 2006. Vol. 438-440. P. 730 733.
- 53. The specific heat of Cu-Al-Ni shape memory alloys / I. Ruiz-Larrea, A. Lopez-Echarri, E.H. Bocanegra, M.L. No', J.M. San Juan // Mater. Science and Engineering A. 2006. Vol. 438-440. P. 779 781.
- 54. Cu-Al-Ni-Mn shape memory alloy processed by mechanical alloying and powder metallurgy / Z. Li, Z.Y. Pan, N. Tang, Y.B. Jiang, N. Liu, M. Fang, F. Zheng // Mater. Science and Engineering A. 2006. Vol. 417. P. 225 229.
- 55. Determination of the equilibrium transformation temperature (T_0) and analysis of the non-chemical energy terms in a CuAlNi single crystalline shape memory alloy / Z. Palanki, L. Daroczi, C. Lexcellent, D.L. Beke // Acta materialia. 2007. Vol. 55. P. 1823 1830.
- 56. Suresh, N. Effect of aging on mechanical behavior of single crystal Cu-Al-Ni shape memory alloys / N. Suresh, U. Ramamurty // Mater. Science and Engineering A. 2007. Vol. 454 455. P. 492 499.

- 57. Suresh, N. Aging response and its effect on the functional properties of Cu-Al-Ni shape memory alloys / N. Suresh, U. Ramamurty // J. of Alloys and Compounds. 2008. Vol. 449. P. 113 118.
- 58. Sari, U. Effect of deformation on microstructure and mechanical properties of a Cu-Al-Ni shape memory alloy / U. Sari, T. Kirindi // Mater. Characterization. 2008. Vol. 59. P. 920 929.
- 59. Mechanical behavior and fracture characterization of a monocrystalline Cu-Al-Ni subjected to thermal cycling treatments under load / L.A. Matlakova, E.C. Pereira, A.N. Matlakov, S.N. Monteiro, R. Toledo // Mater. Characterization. 2008. Vol. 59. P. 1630 1637.
- 60. Creuziger, A. Grain boundary fracture in CuAlNi shape memory alloys / A. Creuziger, W.C. Crone // Mater. Science and Engineering A. 2008. Vol. 498. P. 404 411.
- 61. Stress-induced martensitic transformations in a Cu-Al-Ni shape memory alloy studied by in situ transmission electron microscopy / N. Zarubova, J Gemperlova, V. Gärtnerova, A. Gemperle // Mater. Science and Engineering A. 2008. Vol. 481 482. P. 457 461.
- 62. Twinning processes in Cu-Al-Ni martensite single crystals investigated by neutron single crystal diffraction method / P. Molnar, P. Sittner V. Novak, P. Lukas // Mater. Science and Engineering A. 2008. Vol. 481 482. P. 513 517.
- 63. Shape memory effect in thin films of a Cu-Al-Ni alloy / F.C. Lovey, A.M. Condo, J. Guimpel, M.J. Yacaman // Mater. Science and Engineering A. 2008. Vol. 481 482. P. 426 430.
- 64. Temperature memory effect in Cu-Al-Ni shape memory alloys studied by adiabatic calorimetry / J. Rodriguez-Aseguinolaza, I. Ruiz-Larrea, M.L. No, A. Lo'pez-Echarri, J. M. San Juan // Acta materialia. 2008. Vol. 56. P. 3711 3722.
- 65. No, M.L. A TEM study of martensite habit planes and orientation relationships in Cu-Al-Ni shape memory alloys using a fast Δg -based method / M.L. No, D. Caillard, J. San Juan // Acta materialia. 2009. Vol. 57. P. 1004 1014.
- 66. Cheniti, H. High temperature decomposition of the β_1 phase in a Cu-Al-Ni shape memory alloy / H. Cheniti, M. Bouabdallah, E. Patoor // J. of Alloys and Compounds. 2009. Vol. 476. P. 420 424.
- 67. In situ TEM observation of stress-induced martensitic transformations and twinning processes in CuAlNi single crystals / N. Zarubova, J. Gemperlova, A. Gemperle, Z. Dlabacek, P. Sittner, V. Novak // Acta materialia. 2010. Vol. 58. P. 5109 5119.
- 68. Quantitative analysis of stress-induced martensites by in situ transmission electron microscopy superelastic tests in Cu-Al-Ni shape memory alloys / M.L. No, A. Ibarra, D. Caillard, J. San Juan // Acta materialia. 2010. Vol. 58. P. 6181 6193.
- 69. Effect of nickel content on the electrochemical behavior of Cu-Al-Ni alloys in chloride free neutral solutions / W.A. Badawy, M.M. El-Rabiee, N.H. Helal, H. Nady // Electrochimica Acta. 2010. Vol. 56. P. 913 918.

- 70. Kinetic effects in the mixed β to $\beta'_3+\gamma'_3$ martensitic transformation in a Cu-Al-Ni shape memory alloy / J. Rodriguez-Aseguinolaza, I. Ruiz-Larrea, M.L. No, A. Lopez-Echarri, J. San Juan // Acta materialia. -2010. Vol. 58. P. 692 701.
- 71. Thermal history effects of Cu-Al-Ni shape memory alloys powder particles compared with single crystals behavior / J. Rodriguez-Aseguinolaza, I. Ruiz-Larrea, M.L. No, A. López-Echarri, E. H. Bocanegra, J. Juan [et al.] // Intermetallics. 2010. Vol. 18. P. 2183 2190.
- 72. Chang, S.H. Influence of chemical composition on the damping characteristics of Cu-Al-Ni shape memory alloys / S.H. Chang // Mater. Chemistry and Physics. 2011. Vol. 125. P.358 363.
- 73. Wu, J. Comment on "A TEM study of martensite habit planes and orientation relationships in Cu-Al-Ni shape memory alloys using a fast Δg -based method" / J. Wu, W.Z. Zhang // Scripta materialia. 2011. Vol. 64. P. 474 477.
- 74. Electrochemical and microstructural study of Cu-Al-Ni shape memory alloy / M. Gojic, L. Vrsalovic, S. Kozuh, A. Kneissl, I. Anzel, S. Gudic, B. Kosec, M. Kliski // J. of Alloys and Compounds. 2011. Vol. 509. P. 9782 9790.
- 75. Vajpai, S.K. Microstructure and properties of Cu-Al-Ni shape memory alloy strips prepared via hot densification rolling of argon atomized powder preforms / S.K. Vajpai, R.K. Dube, S. Sangal // Mater. Science and Engineering A. 2011. Vol. 529. P. 378 387.
- 76. Wang, Z. Effect of solidification parameters on microstructure and mechanical properties of continious columnar-grained Cu-Al-Ni alloy / Z. Wang, X.F. Liu, J.X. Xie // Progress in Natural Science: Mater. Int. 2011. Vol. 21. P. 368 374.
- 77. Wang, Z. Effect of γ_2 phase evolution on mechanical properties of continuous columnar-grained Cu-Al-Ni alloy / Z. Wang, X.F. Liu, J.X. Xie // Mater. Science and Engineering A. 2012. Vol. 532. P. 536 542.
- 78. San Juan, J. Superelastic cycling of Cu-Al-Ni shape memory alloy micropillars / J. San Juan, M.L. No, C.A. Schuh // Acta materialia. 2012. Vol. 60. P. 4093 4106.
- 79. The role of Ni content on the stability of Cu-Al-Ni ternary alloy in neutral chloride solutions / H. Nady, N.H. Helal, M.M. El-Rabiee, W.A. Badawy // Mater. chemistry and physics. 2012. Vol. 134. P. 945 950.
- 80. Shape memory properties of highly textured Cu–Al–Ni–(Ti) alloys / C.E. Sobrero, P. La Roca, A. Roatta, R.E. Bolmaroa, J. Malarría // Mater. Science and Engineering A. 2012. Vol. 536. P. 207 215.
- 81. Lojen, G. Continuously cast Cu–Al–Ni shape memory alloy–Properties in as-cast condition / G. Lojen, M. Gojic, I. Anzel // J. Alloys and Compounds. 2013. Vol. 580. P. 497 505.

- 82. Vajpai, S.K. Application of rapid solidification powder metallurgy processing to prepare Cu-Al-Ni high temperature shape memory alloy strips with high strength and high ductility / S.K. Vajpai, R.K. Dube, S. Sangal // Mater. Science and Engineering A. 2013. Vol. 570. P. 32 42.
- 83. Взрывной характер термоупругой деформации памяти формы в кристаллах сплава Cu-Al-Ni / В.И. Николаев, П.Н. Якушев, Г.А. Малыгин, А.И. Аверкин, А.В. Чикиряка, С.А. Пульнев // Письма в журнал технической физики. − 2014. − Т. 40, №. 3. − С. 57 − 63.
- 84. Correlation of microstructural and corrosion characteristics of quaternary shape memory alloys Cu-Al-Ni-X (X=Mn or Ti) / S.N. Saud, E. Hamzah, T. Abubakar, H.R. Bakhsheshi-Rad // Trans. Nonferrous Met. Soc. China. 2015. Vol. 25. P. 1158 1170.
- 85. Severe plastic deformation on powder metallurgy Cu-Al-Ni shape memory alloys / G.A. Lopez, I. Lopez-Ferreno, A.R. Kilmametov, T. Breczewski, B.B. Straumal, B. Baretzky, M.L. Nó, J. San Juan // Materials Today: Proceedings 2S. 2015. Vol. 2. P. S747 S750.
- 86. Dar, R.D. Grain boundary engineering of Co-Ni-Al, Cu-Zn-Al, and Cu-Al-Ni shape memory alloys by intergranular precipitation of a ductile solid solution phase / R.D. Dar, H. Yan, Y. Chen // Scripta materialia. 2016. Vol. 115. P. 113 117.
- 87. Enchanced mechanical properties of polycrystalline Cu-Al-Ni alloy through grain boundary orientation and composition control / H. Fu, S. Song, L. Zhuo, Z. Zhang, J. Xie // Mater. Science and Engineering A. 2016. Vol. 650. P. 218 224.
- 88. Relationship between grain size and thermal hysteresis of martensitic transformations in Cu-based shape memory alloys / P. La Roca, L. Isola, Ph. Vermaut, J. Malarria // Scripta materialia. 2017. Vol. 135. P. 5 9.
- 89. Gastien, R. The relevant role of dislocations in the martensitic transformations in Cu-Al-Ni single crystals / R. Gastien, M. Sade, F.C. Lovey // Shap. Mem. Superelasticity. 2018. Vol. 4. P. 5 10.
- 90. Tolley, A. 18R to 2H transformations in Cu-Zn-Al alloys / A. Tolley, D. Rios Jara, F.C. Lovey // Acta metall. 1989. Vol. 37, N 4. P. 1099 1108.
- 91. Substructure and boundary structure of deformed 18R martensite in a Cu-Zn-Al alloy / J.X. Zhang, Y.F. Zheng, Y.C. Luo, L.C. Zhao // Acta mater. 1999. Vol. 47, N 12. P. 3497 3506.
- 92. Garcia, J. Stabilization of martensite in Cu-Zn-Al shape memory alloys: effects of γ precipitates and thermal cycling / J. Garcia // Scripta mater. 2000. Vol. 42. P. 531 536.
- 93. Study of γ precipitates induced by the stabilized stress-induced martensite (SSIM) training method in Cu-Zn-Al Alloys / X.M. Zhang, J.M. Guilemany, J. Fernandez, M. Liu, L. Liu // Intermetallics. $2000. \text{Vol}.\ 8. \text{P}.703 707.$
- 94. Datta, S. Two way shape memory loss in Cu-Zn-Al alloy / S. Datta, A. Bhunya, M.K. Banerjee // Mater. Science and Engineering A. 2001. Vol. 300. P. 291 298.

- 95. Torra, V. Guaranteed behavior in shape memory alloys. Short-and long-time effects related to temperature and phase coexistence / V. Torra, A. Isalgue, F.C. Lovey // J. of Thermal Analysis and Calorimetry. -2001. Vol. 66. P.7 16.
- 96. Stress-indeced martensitic transformations in Cu-Al-Zn-Mn polycrystal investigated by two in-situ neutron diffraction techniques / P. Sittner, P. Lukas, D. Neov, M.R. Daymond, V. Novak, G.M. Swallowe // Mater. Science and Engineering A. 2002. Vol. 324. P. 225 234.
- 97. Influence of martensite stabilization on the low-temperature non-linear anelasticity in Cu-Zn-Al shape memory alloys / S. Kustov, S. Golyandin, K. Sapozhnikov, E. Cesari, J. V. Humbeeck, R. De Batist // Acta materialia. 2002. Vol. 50. P. 3023 3044.
- 98. Kim, H.W. Two-way shape memory effect of Cu-Zn-Al alloys induced by a constrained heating method / H. W. Kim // J. of Materials Science Letters. 2003. Vol. 22. P. 1233 1235.
- 99. Arneodo Larochette, P. Grain-size dependence of the two-way shape memory effect obtained by stabilisatin in Cu-Zn-Al crystals / P. Arneodo Larochette, M. Ahlers // Mater. Science and Engineering A. 2003. Vol. 361. P. 249 257.
- 100. Pelegria, J.L. Influence of a constant stress during isothermal β phase ageing on the martensitic transformation in a Cu-Zn-Al shape memory alloy / J.L. Pelegria, M. Ahlers // Scripta materialia. 2004. Vol. 50. P. 423 427.
- 101. Hysteretic behavior of a Cu-Zn-Al single crystal during superelastic shear deformation / L. Orgeas, A. Vivet, D. Favier, C. Lexcellent, Y. Liu // Scripta materialia. 2004. Vol. 51. P. 297 302.
- 102. Cuniberti, A. Differential scanning calorimetry study of deformed Cu-Zn-Al martensite / A. Cuniberti, R. Romero // Scripta materialia. 2004. Vol. 51. P. 315 320.

103. To simulate the behavior of shape memory alloys under thermomechanical cycling / J.J. Zhu, Q.Y.

- Liu, W.M. Huang, K.M. Liew // Mater. Science and Engineering A. 2004. Vol. 365. P. 298 301. 104. Kim, H.W. A study of the two-way shape memory effect in Cu-Zn-Al alloys by the thermomechanical cycling method / H. W. Kim // J. of Materials Pricessing Thechnology. 2004. Vol. 146. P. 326 329.
- 105.Lexcellent, C. Phase transformation yield surface determination for some shape memory alloys / C. Lexcellent, P. Blanc // Acta materialia. 2004. Vol. 52. P. 2317 2324.
- 106. Peng, X. A comprehensive description for shape memory alloys with a two-phase mixture model incorporating the conventional theory of plasticity / X Peng, H Li, W Chen // Smart Mater. Struct. -2005. Vol. 14. P. 425 433.
- 107. Furlani, A.M. Phase decomposition in a β Cu-Zn-Al-Ti-B shape memory alloy / A.M. Furlani, M. Stripcich, R. Romero // Mater. Science and Engineering A. 2005. Vol. 392. P. 386 393.

- 108. On the degradation of shape memory effect in trace Ti-Added Cu-Zn-Al alloy / A.K. Bhuniya, P.P. Chattopadhyay, S. Datta, M.K. Banerjee // Materials Science and Engineering A. 2005. Vol. 393. P. 125 132.
- 109. Atom exchange of martensite in Cu-13Zn-15Al alloy during non-isothermal aging / Li Zhou, X. Zhu, B. Ji-qing, XU Gen-ying, ZHENG Feng // Trans. Nonferrous Met.Soc. China. 2006. Vol. 16. P. 1064 1068.
- 110. On the stability of the martensitic phase in Cu-Zn-Al, and its relationship with the equilibrium phases / P. Arneodo Larochette, A.M. Condo, J.L. Pelegrina, M. Ahlers // Mater. Science and Engineering A. -2006. Vol. 438-440. P. 747-750.
- 111. Stupkiewicz, S. Finite-strain micromechanical model of stress-induced martensitic tranformations in shape memory alloys / S. Stupkiewicz, H. Petryk // Mater. Science and Engineering A. -2006. Vol. 438 440. P. 126 130.
- 112. Finite element simulation of martensitic transition based on thermo-mechanical model / J.Y. Liu, H. Lu, J.M. Chen, Z. Zhang // Mater. Science and Engineering A. 2007. Vol. 448. P. 204 209.
- 113. Araujo, C.J. On two-step strain-temperature behavior in Cu-Zn-Al shape memory alloy wire actuators / C. J. Araujo, C. H. Gonzalez // Smart Mater.Struct. 2007. Vol. 16. P. 884 890.
- 114. Study of the shape memory effect in lamellar helical springs made from Cu-Zn-Al shape memory alloy / V. Dia, L.G. Bujoreanu, S. Stranciu, C. Munteanu // Mater. Science and Engineering A. 2008. Vol. 481 482. P. 697 701.
- 115. Bujoreanu, L.G. On the influence of austenization on the morphology of α -phase in tempered Cu-Zn-Al shape memory alloys / L.G. Bujoreanu // Mater. Science and Engineering A. 2008. Vol. 481 482. P. 395 403.
- 116. Micromechanical analysis of precipitate effects in shape memory alloys behaviour / C. Colland, T.B. Zineb, E. Patoor, M.O. Ben Salah // Mater. Science and Engineering A. 2008. Vol. 481 482. P. 366 370.
- 117. Learning through cycling in martensitic phase transitions / E. Bonnot, E. Vives, L. Manosa, A. Planes // Mater. Science and Engineering A. 2008. Vol. 481 482. P. 223 226.
- 118. The physics of the boson peak in Cu-based shape-memory alloys / A. Planes, L. Manosa, R. Romero, Marcelo Stipcich, J.C. Lashley, J.L. Smith // Mater. Science and Engineering A. 2008. Vol. 481-482. P. 194-196.
- 119. Asnovic, V. A study of transformations of β-phase in Cu-Zn-Al hape memory alloys / V. Asnovic, K. Delijic, N. Jaukovic // Scripta materialia. 2008. Vol. 58. P. 599 601.
- 120. Mallik, U.S. Influence of quaternary alloying additions on transformation temperatures and shape memory properties of Cu-Al-Mn shape memory alloy / U.S. Mallik, V. Sampath // J. of Alloys and Compoudns. -2009. Vol. 469. P. 156 163.

- 121. Study of the transitory formation of α_1 bainite, as a precursor of α -phase in tempered SMAs / L.G. Bujoreanu, S. Stranciu, P. Barsanescu, N.M. Lohan // Advanc. Topics in Optoelectronics, Microelectronics and Nanotechnologies IV. 2009. Vol. 7297. P. 72970B-1 72970B-4.
- 122. Mechanical properties of martensitic Cu-Zn-Al foams in the pseudoelastic regime / G. Bertolino, P. Arneodo Larochette, E.M. Castrodeza, C. Mapelli, A. Baruj, H.E. Troiani // Materials Letters. 2010. Vol. 64. P. 1448 1450.
- 123.Development and characterization of shape memory Cu-Zn-Al thin films / N. Haberkorn, F.C. Lovey, A.M. Condo, J. Guimpel // Mater. Science and Engineering B. 2010. Vol. 170. P. 5 8.
- 124. Avalanche criticality in the martensitic transition of $Cu_{67.64}Zn_{16.71}Al_{15.65}$ shape-memory alloy: A calorimetric and acoustic emission study / M.C. Gallardo, J. Manchado, F.J. Romero, Jaime del Cerro // Physical Review B. -2010. Vol. 81. P. 174102-1 174102-7.
- 125. Thermal memory degradation in a Cu-Zn-Al shape memory alloy during thermal cycling with free air cooling / L.G. Bujoreanu, N.M. Lohan, B. Pricop, N. Cimpoesu // J. of Materials Engineering and Performance. 2011. Vol. 20, N 3. P. 468 475.
- 126. Temperature controur maps at the strain-induced martensitic transition of a Cu-Zn-Al shape-memory single crystal / E. Vives, S. Burrows, R.S. Edwards, S. Dixon, A. Planes, R. Romero // Applied Physics Letters. 2011. Vol. 98. P. 011902-1 011902-3.
- 127. Ueland, S. M. Superelasticity and fatigue in oligocrystalline shape memory alloy microwires / S. M. Ueland, C. A. Schuh // Acta materialia. 2012. Vol. 60. P. 282 292.
- 128. Large temperature span and giant refrigerant capacity in elastocaloric Cu-Zn-Al shape memory alloys / L. Manosa, S Jarque-Farnos, E. Vives, A. Planes // Applied Physics letters. 2013. Vol. 103. P. 211904-1 211904-4.
- 129. Ueland, S. M. Transition from many domain to single domain martensite morphology in small-scale shape memory alloys / S. M. Ueland, C. A. Schuh // Acta materialia. -2013. Vol. 61. P. 5618 5625.
- 130. Ueland, S. M. Surface roughness-controlled superelastic hysteresis in shape memory microwires / S. M. Ueland, C. A. Schuh // Scripta materialia. 2014. Vol. 82. P. 1 4.
- 131. Thermodynamics and characterization of shape memory Cu-Al-Zn alloys / L. Gomidzelovic, E. Pozega, A. Kostov, N. Vucovic, V. Krstic, D. Zivkovic, L. Balanovic // Trans. Nonferrous Met. Soc. China. 2015. Vol. 25. P. 2630 2636.
- 132. Elastocaloric effect in CuAlZn and CuAlMn shape memory alloys under compression / S. Qian, Y. Geng, Y. Wang et al. // Phil. Trans. R. Soc. 2016. Vol. A374, N 12. P. 20150309.
- 133. О природе аномально высокой пластичности высокопрочных сплавов никелида титана с эффектами памяти формы. Исходная структура и механические свойства / В.Г. Пушин, А.И. Лотков, Ю.Р. Колобов, Р.З. Валиев, Е.Ф. Дударев // ФММ. 2008. Т. 106, № 5. С. 537-547.

- 134. О природе аномально высокой пластичности высокопрочных сплавов никелида титана с эффектами памяти формы. Особенности механизмов пластической деформации при изотермическом нагружении / Е.Ф. Дударев, Р.З. Валиев, Ю.Р. Колобов, А. И. Лотков*, В. Г. Пушин, Г. П. Бакач, Д. В. Гундеров, А. П. Дшпин, Н. Н. Куранова // ФММ. 2009. Т.107, №3. С. 316-330.
- 135. Features of structure and phase transformations in shape memory TiNi-based alloys after severe plastic deformation / V.G. Pushin, V.V. Stolyarov, R.Z. Valiev, N.I. Kourov // Ann. Chim. Sci. Mat. − 2002. − Vol. 27, №3. − P. 77 − 88.
- 136. Development of methods of severe plastic deformation for the production of high-strength alloys based on titanium nickelide with a shape memory effect / V.G. Pushin, V.V. Stolyarov, R.Z. Valiev, N. I. Kourov, N. Kuranova, E. A. Prokof'ev, L. I. Yurchenko // Phys. Met. Metallography. 2002. Vol. 94, Suppl 1. P. S54 S68.
- 137. Nanostructured TiNi-based shape memory alloys processed by severe plastic deformation / V.G. Pushin, V.V. Stolyarov, R.Z. Valiev, T.C. Lowe, Y. T. Zhu // Mater. Science and Engineering: A. 2005. Vol. 410. P. 386 389.
- 138. Nanostructuring of TiNi alloy by SPD processing for advanced properties / R. Valiev, D. Gunderov, E. Prokofiev, V. Pushin, Y. Zhu // Mater. Transaction. − 2008. − Vol.49, №1. − P. 97 − 101.
- 139. Применение интенсивной пластической деформации кручением для формирования аморфного и нанокристаллического состояния в большеразмерных образцах сплава TiNi / Д.В. Гундеров, Н.Н. Куранова, А.В. Лукьянов, А. Н. Уксусников, Е. А. Прокофьев, Л. И. Юрченко, Р. 3. Валиев, В. Г. Пушин // ФММ. 2009. Т. 108, № 2. С. 139 146.
- 140. Влияние термообработки на структурные и фазовые превращения и механические свойства сплава ТiNi, подвергнутого интенсивной пластической деформации кручением / Н.Н. Куранова, Д.В. Гундеров, А.Н. Уксусников, А. В. Лукьянов, Л. И. Юрченко, Е. А. Прокофьев, В. Г. Пушин, Р. 3. Валиев // ФММ. − 2009. − Т. 108, № 6. − С. 589 − 601.
- 141. Фазовые и структурные превращения в сплаве с эффектом памяти формы $Ti_{49.5}Ni_{50.5}$, подвергнутом кручению под высоким давлением / 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. − 2012. − Т. 113, N 3. − C. 271−285.
- 142. Mechanical behavior of nanocrystalline TiNi alloy produced by SPD / R.Z. Valiev, D.V. Gunderov, A.V. Lukyanov, V.G. Pushin // Journal of Materials Science. -2012. Vol. 47, №22. P. 7848 7853. 143. Формирование наноструктурных состояний в тройных сплавах с эффектами памяти формы на основе TiNiFe при мегапластической деформации и последующей термообработке / Н.Н. Куранова, А.В. Пушин, В.Г. Пушин, А.Н. Уксусников, Н.И. Коуров // ЖТФ. -2014. T. 84, № 5. C. 55 61.

- 144. Эволюция структуры ГЦК монокристаллов при больших пластических деформациях / Н.А. Смирнова, В.И. Левит, В.П. Пилюгин, Р.И. Кузнецов, Л.С. Давыдова, В.А. Сазонова // ФММ. 1986. Т. 61, № 6. С. 1170–1777.
- 145. Валиев, Р.3. Наноструктурные материалы, полученные интенсивной пластической деформацией / Р.3. Валиев, И.В. Александров. М.: Логос, 2000. 272 с.
- 146. Влияние тёплой деформации методом abc-прессования на механические свойства никелида титана / А.И. Лотков, В.И. Гришков, А.А. Батурин, Е.Ф. Дударев, Д.Ю. Жапова, В.Н. Тимкин // Письма о материалах. 2015. Т. 5, №2. С. 170 174.
- 147. Электрические и магнитные свойства сплавов $Ti_{50}Ni_{50-x}Mn_x$ / Н.И. Коуров, А.В. Королев, В.Г. Пушин, Л.И. Юрченко, К.А. Юрченко / ФММ. 2002. Т. 94, № 3. С. 51 55.
- 148. Харитонов, Л.Г. Определение микротвердости / Л.Г. Харитонов. Брошюра. М.: Металлургия, 1967. 48 с.
- 149. ГОСТ 9450 76 Измерение микротвердости вдавливанием алмазных наконечников. Переиздание с дополнениями. М.: Издательство стандартов, 1993. 35 с.