

МРНТИ 31.25.01

В.А. Лободюк¹, К.М. Мукашев², Д.Е. Толен³

¹Институт металлофизики им. Г.В. Курдюмова НАН Украины, Киев,
Украина

^{2,3}Казахский национальный университет им. аль-Фараби, Алматы,
Казахстан

ВЛИЯНИЕ ПРИМЕСЕЙ Al и Mn НА ПРОЦЕССЫ СТРУКТУРНЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ В СПЛАВАХ МЕДИ

Аннотация. В работе на конкретных примерах с привлечением реальных сплавов на основе меди, содержащего 14 вес.%Al и 3вес.%Mn, описываются результаты исследования процесса восстановления формы материала, который подвергался деформации по схеме трехточечного изгиба. Исследования проводились методом измерения изменения температурной зависимости электросопротивления и прогиба образца, а также путем получения микроэлектроннограмм с помощью электронного микроскопа. Поскольку сплавы с ЭПФ работают в условиях обязательного термоциклирования, выяснение термостабильности этих материалов имеет важный практически интерес. Установлено, что в мартенситных кристаллах, возникающих в закаленных образцах, наблюдаются высокая плотность дефектов упаковки и тонкие двойники, образующиеся на плоскости (121) γ' . Одной из важных особенностей мартенситного механизма является обязательное образование мартенсита с дефектами, представляющего тонкую структуру. Путем сопоставления кривых электросопротивления и прогиба было установлено, что температурный интервал возрастания прогиба при охлаждении совпадает с интервалом температур прямого мартенситного превращения. Кроме дефектов упаковки в мартенситных кристаллах наблюдаются и тонкие двойники толщиной 0,01-0,04 мкм. При анализе было установлено, что двойникование в мартенсите происходит по плоскости 121 γ' . Показано, что возникающая при мартенситных превращениях полосчатость обусловлена дефектами упаковки, которые лежат в плоскости 121 при высокой плотности дефектов упаковки.

Ключевые слова: сплав меди, трехточечный изгиб, микроэлектроннограмма, термоциклирование, мартенситный механизм.

Андатпа. Бұл жұмыста құрамында 14 сал.% Al және 3сал.% Mn бар мыс негізіндегі нақты қорытпаларды қолдана отырып, нақты мысалдарды қолдана отырып, үш нүктелік иілу схемасы бойынша деформацияға ұшыраған материалдың пішінін қалпына келтіру процесін зерттеу

нәтижелері сипатталған. Зерттеулер үлгінің электр кедергісі мен ауытқуының температураға тәуелділігінің өзгеруін өлшеу, сондай-ақ электронды микроскоптың көмегімен электрондардың дифракциялық заңдылықтарын алу арқылы жүргізілді. ПСК қорытпалары міндетті жылу циклі жағдайында жұмыс істейтін болғандықтан, бұл материалдардың жылулық тұрақтылығын түсіндіру практикалық қызығушылық тудырады. Сөндірілген үлгілерде пайда болған мартенсит кристалдары қабаттасудың үлкен тығыздығын және $\{121\} \gamma'$ жазықтықта пайда болған жұқа егіздерді көрсететіні анықталды. Мартенситтік механизмнің маңызды ерекшеліктерінің бірі - бұл ақаулары бар мартенситтің міндетті түрде түзілуі, ол ұсақ құрылым болып табылады. Электр кедергісі мен ауытқу қисықтарын салыстыра отырып, салқындату кезінде ауытқудың жоғарылауының температуралық диапазоны тікелей мартенситтік түрленудің температуралық диапазонымен сәйкес келетіндігі анықталды. Мартенситтік кристалдардағы қаптаманың ақауларынан басқа, қалыңдығы 0,01-0,04 мкм болатын қабаттасқан жұқа өрімдерде байқалады. Талдау кезінде мартенситтегі қосарлану $\{121\} \gamma'$ жазықтығында жүретіні анықталды. Мартенситтік түрленулер кезінде пайда болатын жолақ қаптаманың ақауларының жоғары тығыздығымен $\{121\}$ жазықтығында орналасқан қаптаманың ақауларына байланысты екендігі көрсетілген.

Түйін сөздер: мыс қорытпасы, үш нүктелік иілу схемасы, электрондардың дифракциялық үлгісі, жылу циклі, Мартенситтік механизм.

Abstract. In the work on specific examples involving real copper-based alloys containing 14 weight.%Al and 3 weight.%Mn, describes the results of a study of the process of restoring the shape of a material that was deformed according to the three-point bending scheme. The studies were carried out by measuring changes in the temperature dependence of the electrical resistance and deflection of the sample, as well as by obtaining microelectronograms using an electron microscope. Since SME alloys operate under conditions of mandatory thermal cycling, the elucidation of the thermal stability of these materials is of practical interest. It is established that martensitic crystals that occur in hardened samples have a high density of packing defects and thin twins formed on the $\{121\} \gamma'$ plane. One of the important features of the martensitic mechanism is the obligatory formation of martensite with defects, which is a fine structure. By comparing the curves of the electrical resistivity and the deflection, it was found that the temperature range of the increase in the deflection upon cooling coincides with the temperature range of the direct martensitic transformation. In addition to stacking faults, thin twins with a thickness of 0.01-0.04 microns are also observed in martensite crystals. It was found in the analysis that twinning in martensite occurs along the $\{121\} \gamma'$ plane. It is shown that the streakiness

arising during martensitic transformations is caused by stacking faults, which lie in the {121} plane at a high density of stacking faults.

Keywords: copper-based alloys, three-point bending, microelectronograms, thermal cycling, martensitic mechanism.

Введение

Предсказанное в свое время Г.В. Курдюмовым [1,21с.] и обнаруженное позже на сплавах CuAlNi явление термоупругого мартенситного превращения [2, 713с., 3, 170с.] привели к появлению множества работ, посвященных изучению различных аспектов этого уникального явления. К наиболее интересным и имеющим важное научно-прикладное значение относятся эффект памяти формы (ЭПФ), сверхупругость и двусторонняя (обратимая) память формы. Сущность эффекта памяти формы заключается в следующем. Нагружение образца материала в интервале температур мартенситного превращения приводит к его деформации в виде растяжения, изгиба и др. Эту деформацию можно «снять» посредством нагрева выше температуры конца обратного превращения. При этом деформация образца осуществляется за счет направленного роста мартенситных кристаллов под действием приложенных напряжений. Подобный процесс наблюдается во всех материалах, в которых происходит обратимое мартенситное превращение. Различие может быть лишь в степени восстановления исходной формы, существовавшей до превращения. Следует отметить, что в сплавах с термоупругим мартенситным превращением происходит полное восстановление исходной формы. В материалах с большим гистерезисом процесса прямого-обратного превращения наблюдается частичное восстановление исходной формы, в результате чего часть деформации, полученная при охлаждении под нагрузкой, сохраняется [4, 748с.; 5, 174с.].

За истекшее время выполнено значительное число работ, посвященных изучению явления, связанного с мартенситным превращением. Тем не менее, существует ряд не решенных до сих пор проблем, в том числе отсутствует единого мнения относительно условий существования полного восстановления исходной формы при нагреве материала после деформации. Определение этих условий крайне важно при выборе материалов с ЭПФ, используемых в устройствах, предназначенных для решения различных конструкционных и многофункциональных задач. Вкратце поясним сущность мартенситного превращения.

Мартенситное превращение – это подвид полиморфного превращения, при котором изменение взаимного расположения составляющих кристалл атомов происходит путём их упорядоченного перемещения. При этом относительные смещения соседних атомов малы по сравнению с межуатомным расстоянием. Перестройка

кристаллической решётки в микрообластях обычно сводится к деформации её ячейки, и конечная фаза мартенситного превращения может рассматриваться как однородно деформированная исходная фаза. Значение деформации мала (порядка 1-10 %) и соответственно мала по сравнению с энергией связи в кристалле. Микроструктура мартенсита имеет игольчатый (пластинчатый) или реечный (пакетный) вид. Его можно наблюдать в закалённых металлических сплавах и в некоторых чистых металлах, которым свойственен полиморфизм. Мартенсит — основная структурная составляющая закалённой стали. Для стали он представляет собой упорядоченный пересыщенный твёрдый раствор углерода в α -железе такой же концентрации, как у исходного аустенита. С превращением мартенсита при нагреве и охлаждении связан эффект памяти металлов и сплавов. Свое название он получил в честь немецкого металловеда Адольфа Мартенса, с именем которого связано открытие данного явления [6, 22с.].

Одной из важных особенностей мартенситного механизма является обязательное образование мартенсита с дефектами, представляющего тонкую структуру [6, 22с.]. Последнее оказывает определенное влияние на ряд свойств материалов, в том числе на упрочнение и на параметры ЭПФ. Меняя концентрацию одного из элементов в сплаве, можно получить мартенсит с различной субструктурой при неизменных механических свойствах всей системы. Кроме того, поскольку сплавы с ЭПФ работают в условиях обязательного термоциклирования, выяснение термостабильности этих материалов имеет важный практически интерес. В связи с этим в данной статье будут рассмотрены некоторые экспериментальные результаты исследования ЭПФ в тех случаях, когда мартенситное превращение протекает с различным гистерезисом, а сам мартенсит имеет разную тонкую структуру.

Тонкая структура мартенсита и эффект памяти в сплаве на основе меди

Для исследования восстановления формы при протекании обратного превращения образцы сплава были приготовлены в следующем составе: Cu+14вес.% Al+3вес.% Mn с $M_n = 10^\circ\text{C}$. Образцы деформировали по схеме трехточечного изгиба. Нагружение производили выше точки A_k [6, 177с.]. Нагрузку подбирали таким образом, чтобы максимальные напряжения, возникающие в образце, оказывались значительно ниже предела текучести высокотемпературной β_1 -фазы. При охлаждении в некоторой области температур прогиб образца резко увеличивается (рис.1б). Из сопоставления кривых электросопротивления (рис.1а) и прогиба (рис.1б) видно, что температурный интервал возрастания прогиба при охлаждении совпадает с интервалом температур прямого мартенситного превращения.

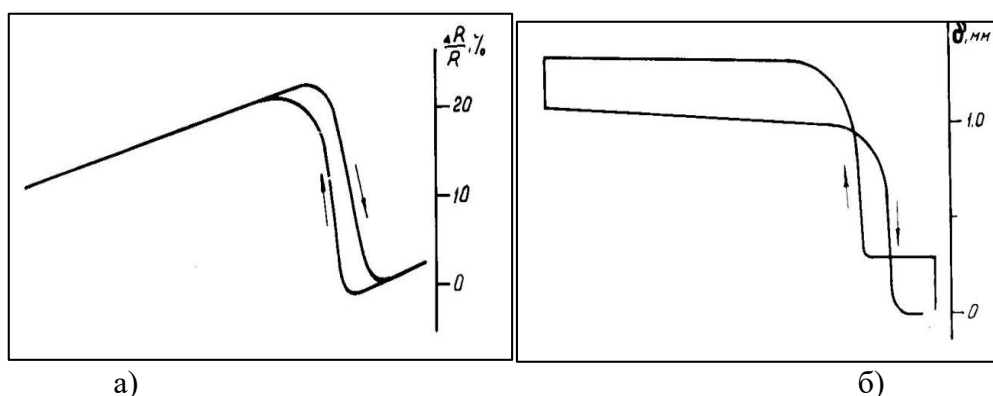


Рис.1- Температурные зависимости электросопротивления ($\Delta R/R$) и прогиба (δ) сплава CuAlMn

После снятия нагрузки при температуре жидкого азота, восстановление формы при нагреве происходит в интервале обратного мартенситного превращения (рис.1 а,б). Если максимальные приложенные до нагружения напряжения не превышают предела текучести, то полное выпрямление при нагреве наблюдается даже в том случае, когда перед нагревом образец не разгружается и он, разгибаясь, совершает работу против внешней силы. При этом интервал температуры восстановления формы несколько смещается в сторону более высоких температур по сравнению со случаем, когда нагрузка не препятствует восстановлению формы. Следует отметить, что кривые температурной зависимости электросопротивления при нагреве под нагрузкой остаются практически неизменными. Это происходит, вероятно, потому, что количество мартенситной фазы, обуславливающее изменение формы, находится на уровне порога чувствительности резистометрической методики. Полное восстановление исходной формы при нагреве наблюдали также после пластической деформации при -196°C . Однако в этом случае для получения такого же остаточного прогиба, как при охлаждении под грузом, требуются нагрузки в 10-15 раз большие.

В процессе закалки в исследованном сплаве в исходной β - фазе происходит упорядочение и образуется β_1 – фаза с параметром в 2 раза большим, чем параметр β – фазы. На микроэлектронограммах от упорядоченной β_1 – фазы видны сверхструктурные рефлексы, а на микрофотографиях – изогнутые антифазные границы (рис.2). В образцах при комнатной температуре сохраняется некоторое количество мартенситных кристаллов. γ' -фаза также упорядочена, однако антифазные домены в мартенсите имеют меньшие размеры, чем в исходной фазе.

Мартенситные кристаллы, возникающие в закаленных образцах, чаще всего состоят из двух половин, разделенных средней плоскостью. В

каждой половине кристалла наблюдается полосчатость, приводящая к появлению тяжей на микроэлектронограммах,



Рис.2 - Антифазные границы в β_1 - фазе сплава CuAlMn

полученных от таких участков. Тяжи всегда расположены перпендикулярно полосчатости на микрофотографиях. Полосчатость обусловлена дефектами упаковки, которые лежат в плоскости $\{121\}$. Плотность дефектов упаковки достаточно высока. На рисунке 3 приведены микрофотографии участка мартенситного кристалла с полосчатостью в светлом и темном поле.

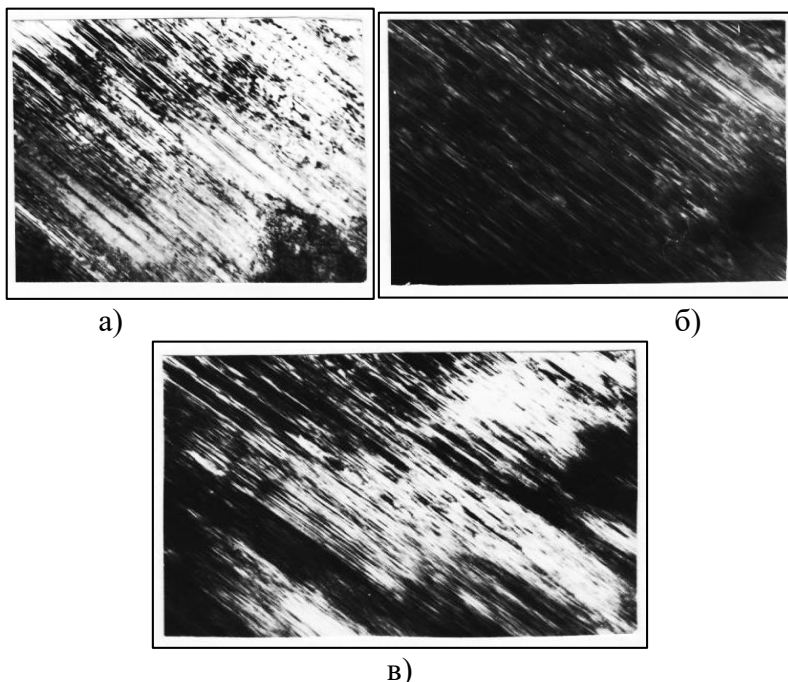


Рис.3 - Участок мартенситного кристалла сплава CuAlMn с дефектами упаковки: а) светопольное изображение; б) изображение в рефлексе $(100)\gamma'$; в) изображение в рефлексе $(200)\gamma'$.

Кроме дефектов упаковки в мартенситных кристаллах наблюдаются и тонкие двойники толщиной 0,01-0,04 мкм. При анализе было установлено, что двойникование в мартенсите происходит по плоскости $\{121\}\gamma'$. Микрофотография участка мартенситного кристалла с тонкими двойниками приведена на рис.4. Внутри более широких двойниковых участков также наблюдается полосчатость, обусловленная дефектами упаковки. В исходной β_1 – фазе после закалки плотность дислокации низкая, наблюдаются лишь одиночные дислокации. После $\beta_1 \rightarrow \gamma'$ превращения в мартенситных кристаллах также были обнаружены участки с высокой плотностью дислокации.

Кроме тонких двойников в γ' - фазе были обнаружены и сравнительно широкие (до 1мкм) двойниковые участки. Границы таких двойников чаще всего прямые. Эти двойники могли образовываться за счет напряжений, возникающих при мартенситном превращении (наблюдались после окончания $\beta_1 \rightarrow \gamma'$ превращения при данной температуре) или в

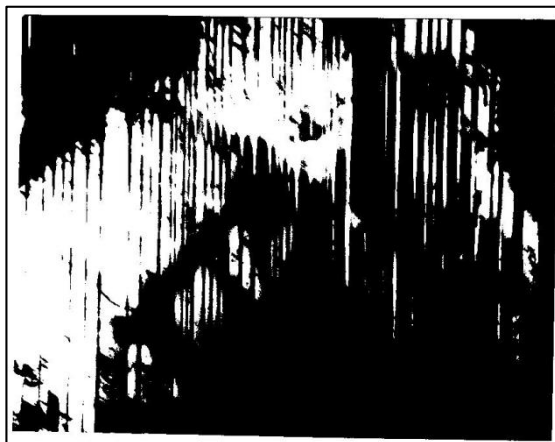


Рис.4 - Тонкие двойники в γ' - фазе сплава CuAlMn при ориентировке $[111]$.

результате появления в тонких пленках при их просмотре в электронном микроскопе локальных термических напряжений (двойники образовывались в процессе наблюдения). В передвойниковых участках меняется направление полосчатости (рис.5). Было установлено, что и в этом случае двойникование происходит по плоскости $\{121\}\gamma'$.

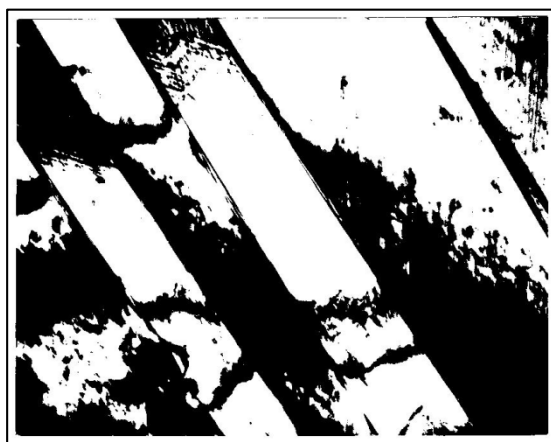


Рис.5 – Двойниковые участки сплава CuAlMn в γ' –фазе при ориентировке [010].

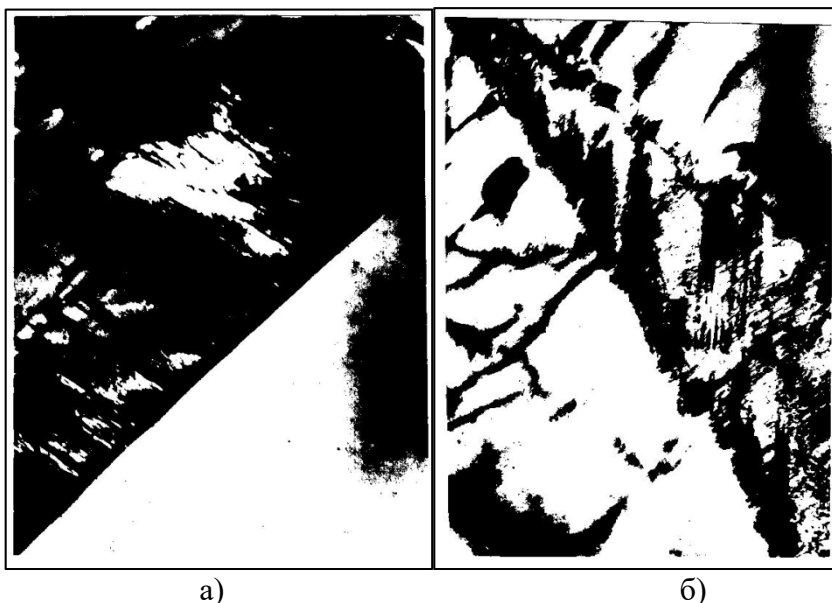


Рис.6 – Мартенситные кристаллы сплава CuAlMn с ровными (а) и зубчатыми (б) границами.

При охлаждении образуются мартенситные кристаллы или пластины как с ровными, так и с зубчатыми границами (рис.6). Деформация сжатием (2%) приводит к появлению пластин мартенсита с полосчатостью и переориентированных участков шириной примерно (0,2-0,4) мкм. Границы этих участков расположены в плоскостях $\{121\}\gamma'$ и $\{101\}\gamma'$. В некоторых участках повышается плотность дислокаций в мартенсите. Следует отметить, что после деформации чаще появляются мартенситные кристаллы с зубчатыми межфазными границами.

Заключение

Исследования влияния примесей Al и Mn на процессы структурных превращений в сплавах меди, подвергнутой пластической деформации по схеме трехточечного изгиба методом измерения температурной зависимости электросопротивления показали практическую неизменность данной зависимости. Основной причиной этого процесса, вероятно, является то, что концентрация мартенситной фазы, образованной в сплаве в результате пластической деформации, не превышает порога чувствительности метода, основанного на измерении электросопротивления. Однако при условии повышения действующей на образец нагрузки более чем в 10 раз при температуре – 196°С можно добиться полного восстановления исходной формы материала. По данным электронно-микроскопических исследований основными структурными нарушениями, возникающими при этом представляют собой дефекты упаковки высокой плотности и тонкие двойники, размеры которых не превышают 0,01-0,04 мкм по толщине. Установлено, что преимущественное образование последних происходит на плоскости (121) γ' .

Список использованной литературы

- 1 Курдюмов Г.В. Явления закалки и отпуска стали. М., 1960. – 64 с.
- 2 Пилюгин В.П., Пацелов А.М., Дегтярев М.В. и др. Влияние предварительной деформации аустенита в железоникелевом сплаве на мартенситное превращение при охлаждении // Физика металлов и металловедение. 2012. – Т.113. – Вып.7, – С.711–721.
- 3 Бойко В.С., Гарбер Р.И., Косевич А.М. Обратимая пластичность кристаллов. – М.: Наука, 1991. – 280 с.
- 4 Лободюк В.А. , Эстрин Э.И. Изотермическое мартенситное превращение // УФН, 2005. 175, Вып.7 – С. 745–765.
- 5 Зотов О.Г., Кисельников В.В., Кондратьев С.Ю. Физическое металловедение. СПбГТУ, 2001. – 266 с.
- 6 Лободюк В.А., Эстрин Э.И. Мартенситные превращения. – М.: Физматлит. 2009. – 352 с.