

СТРУКТУРА, ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ И ДИФФУЗИЯ

УДК 669.3'5:539.89

ВЛИЯНИЕ ГОРЯЧЕЙ ПРОКАТКИ НА ФАЗОВЫЙ СОСТАВ, СТРУКТУРУ И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МЕТАСТАБИЛЬНОГО ($\alpha+\beta$)-СПЛАВА НА ОСНОВЕ Cu–41 мас.% Zn С ЭФФЕКТОМ ПАМЯТИ ФОРМЫ

© 2024 г. А. Э. Свирид^{а,*}, В. Г. Пушин^а, Н. Н. Куранова^а, С. В. Афанасьев^а,
Д. И. Давыдов^а, Л. А. Сташкова^а

^аИнститут физики металлов УрО РАН, ул. С. Ковалевской, 18, Екатеринбург, 620108 Россия

*e-mail: svirid@imp.uran.ru

Поступила в редакцию 14.03.2024 г.

После доработки 20.05.2024 г.

Принята к публикации 04.06.2024 г.

Выполнено комплексное исследование влияния горячей прокатки на структурно-фазовые превращения и физико-механические свойства метастабильного ($\alpha+\beta$)-сплава с эффектом памяти формы Cu–41 мас.%Zn. Структурно-фазовые превращения были изучены методами оптической и электронной микроскопии, рентгенофазового анализа и дифференциальной сканирующей калориметрии (при нагреве). Обнаружено, что в сплаве происходит промежуточное бейнитное превращение наряду с образованием мартенситных фаз. Установлены особенности механического поведения сплава при испытаниях методом одноосного растяжения образцов после горячей прокатки и последующих термических обработок. Установлено, что горячая прокатка с суммарным обжатием на 90% и последующая термическая обработка приводят к увеличению пластичности сплава до 48%.

Ключевые слова: медные сплавы, горячая прокатка, микроструктура, механические свойства, мартенсит, эффект памяти формы

DOI: 10.31857/S0015323024090044, **EDN:** KFAXXR

ВВЕДЕНИЕ

Сплавы с одно- или многократно циклически обратимыми эффектами памяти формы (ЭПФ), гигантской сверхупругостью и демпфированием, обусловленными термоупругим мартенситным превращением (ТМП), представляют особый класс новых практически важных интеллектуальных конструкционных полифункциональных материалов [1–7]. Известно, что они обладают гигантскими калорическими эффектами, включающими магнитокалорические, электрокалорические, барокалорические, эластокалорические, которые могут быть востребованы в эффективных экологических термо-холодильных технологиях [8–11]. В различных сплавах с ЭПФ калорические эффекты могут быть реализованы за счет внешних температурных, силовых, магнитных и электрических воздействий, обеспечивающих ТМП. Весьма перспективными являются медные β -сплавы с

ТМП и ЭПФ систем Cu–Zn, Cu–Zn–Al, Cu–Zn–Sn, Cu–Al–Ni и других, которые отличаются гораздо меньшей стоимостью, лучшими тепло- и электропроводностью, технологической обрабатываемостью по сравнению с теми же сплавами никелида титана [1–4]. Медные сплавы в монокристаллическом состоянии демонстрируют превосходные характеристики ЭПФ. Однако в обычном крупнозернистом состоянии сплавы разрушаются при незначительных нагрузках, что, очевидно, препятствует реализации ЭПФ [2, 3, 8, 12]. И одной из ключевых причин, препятствующих практическому использованию данных медных сплавов с ЭПФ, является их интеркристаллитная хрупкость.

В предпочтительных для практического применения двухкомпонентных сплавах Cu–Zn, с концентрацией цинка, соответствующей области составов β -фазы, ТМП происходит при низких температурах. В β -сплавах Cu–Zn, как и в β -сплавах Cu–Al–Ni, кинетику распада высоко-

температурной β -фазы можно контролировать за счет концентрации легирующих элементов, применяемой деформации, термической обработки и закалочной среды. При быстром охлаждении неупорядоченная β -фаза испытывает фазовый переход “порядок—беспорядок” с образованием и ростом зерен новой β_2 - или β_1 -фазы с упорядоченной структурой типа $B2$ или $D0_3$ соответственно.

В наших работах [13–17] было установлено существенное упрочнение медных сплавов с ЭПФ за счет радикального уменьшения размера зерен при большой пластической деформации и, соответственно, увеличения протяженности их границ. Различные иные методы модификации сплавов, такие как легирование, термообработка, быстрая закалка, порошковая металлургия и ряд других не обеспечивали заметного измельчения зеренной структуры данных сплавов и улучшения их пластичности [12].

Поэтому целью данной работы является исследование влияния большой пластической деформации методом горячей прокатки на фазовый состав, микроструктуру и механические свойства метастабильного поликристаллического ($\alpha+\beta$)-сплава Cu–41 мас.%Zn с эффектом памяти формы.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Сплав Cu–41%Zn (в мас.%) был выплавлен из высокочистых компонентов Cu, Zn (чистотой 99.99%). Слитки сплава подвергали горячей ковке в прутки сечением 10×10 мм при 800°C и закалке в воде. Затем сплав деформировали прокаткой при высокой температуре. Прокатку выполняли в плоских валках без подогрева, что приводило к остыванию заготовки до температур $600\text{--}700^\circ\text{C}$ при каждом проходе, поэтому заготовку вновь выдерживали при температуре 800°C в печи в течение 3–5 минут. Таким же образом повторяли последующие проходы для достижения суммарного обжатия 90% (10 проходов). После последнего прохода полученную заготовку в виде полосы толщиной 1 мм, шириной 20 мм и длиной 150 мм подвергали нагреву в печи с выдержкой 3 мин при 800°C и закалке в ледяной воде. Дополнительно проводили отжиг ряда образцов при температуре 120°C , 5 мин и при 200°C , 2 ч.

Структуру и фазовый состав изучали методами рентгеновской дифрактометрии (РД), оптической металлографии (ОМ), растровой (РЭМ) и просвечивающей (ПЭМ) электронной микроскопии. РД выполняли на дифрактометре ДРОН

3М в монохроматизированном излучении $\text{Cu } K_\alpha$. Использовали ПЭМ Tescan G² 30 и JEOL 200-CX при ускоряющем напряжении 300 и 200 кВ соответственно, и РЭМ Tescan Mira (Чехия) с полевой термоэмиссионной пушкой при 30 кВ. Данные по дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) были получены с помощью прибора синхронного термического анализа STA 449 F3 Jupiter (Германия) в атмосфере азота при нагреве в интервале температур $20\text{--}500^\circ\text{C}$ со скоростью $20^\circ\text{C}/\text{мин}$. Для обработки ДСК данных использовали программный пакет NETZSCH Proteus Analysis®. Механические свойства плоских образцов измеряли при комнатной температуре на универсальной машине Instron 5982 (Великобритания). Размер образцов для испытаний на растяжение составлял: длина рабочей части 24 мм, ширина 7 мм, толщина 1 мм, радиус закругления 1.5 мм. Скорость растяжения была 1 мм/мин согласно ГОСТ 11701–84. Коэффициент деформационного упрочнения (КДУ) рассчитывали на площадке текучести, определив tg угла наклона кривой в точках пересечения касательных выше предела текучести $\sigma_{0.2}$.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

На рис. 1а приведена рентгеновская дифрактограмма, из которой следует, что закаленный сплав Cu–41%Zn находится в двухфазном α (ГЦК)- и β (ОЦК)-состоянии. Судя по соотношению интенсивностей отражений 111_α и 110_β с близкими углами 2θ , количество α -фазы в сплаве было близко массовой концентрации β -фазы. Параметры элементарных ячеек $a_{\text{ГЦК}}=0.3685$ нм, $a_{\text{ОЦК}}=0.2939$ нм.

Рентгенофазовый анализ сплава Cu–41%Zn после горячей прокатки показал, что в нем практически отсутствовала β -фаза, но присутствовала α (ГЦК)-фаза и бейнитная смесь фаз 3R/9R (рис. 1б). Фазы типа 3R/9R были подробно описаны в работах [18–21].

Дополнительный отжиг при 120°C привел к образованию некоторого количества β -фазы (рис. 1в). Однако отжиг при более высокой температуре 200°C (вместо 120°C) не вызвал появления β -фазы (рис. 1г). Данные особенности изменения соотношения фаз α (ГЦК) + β (ОЦК) обусловлены необычным видом границы растворимости Zn в α -фазе на диаграмме фазовых равновесий системы Cu–Zn, которой вначале в области снижения от высоких температур до температуры Курнакова ($T_K \approx 460^\circ\text{C}$) соответствует рост концентрации Zn, а затем ее резкое уменьшение (от 38 до 30 мас.% при 100°C). Напротив, монотонный ход границы растворимо-

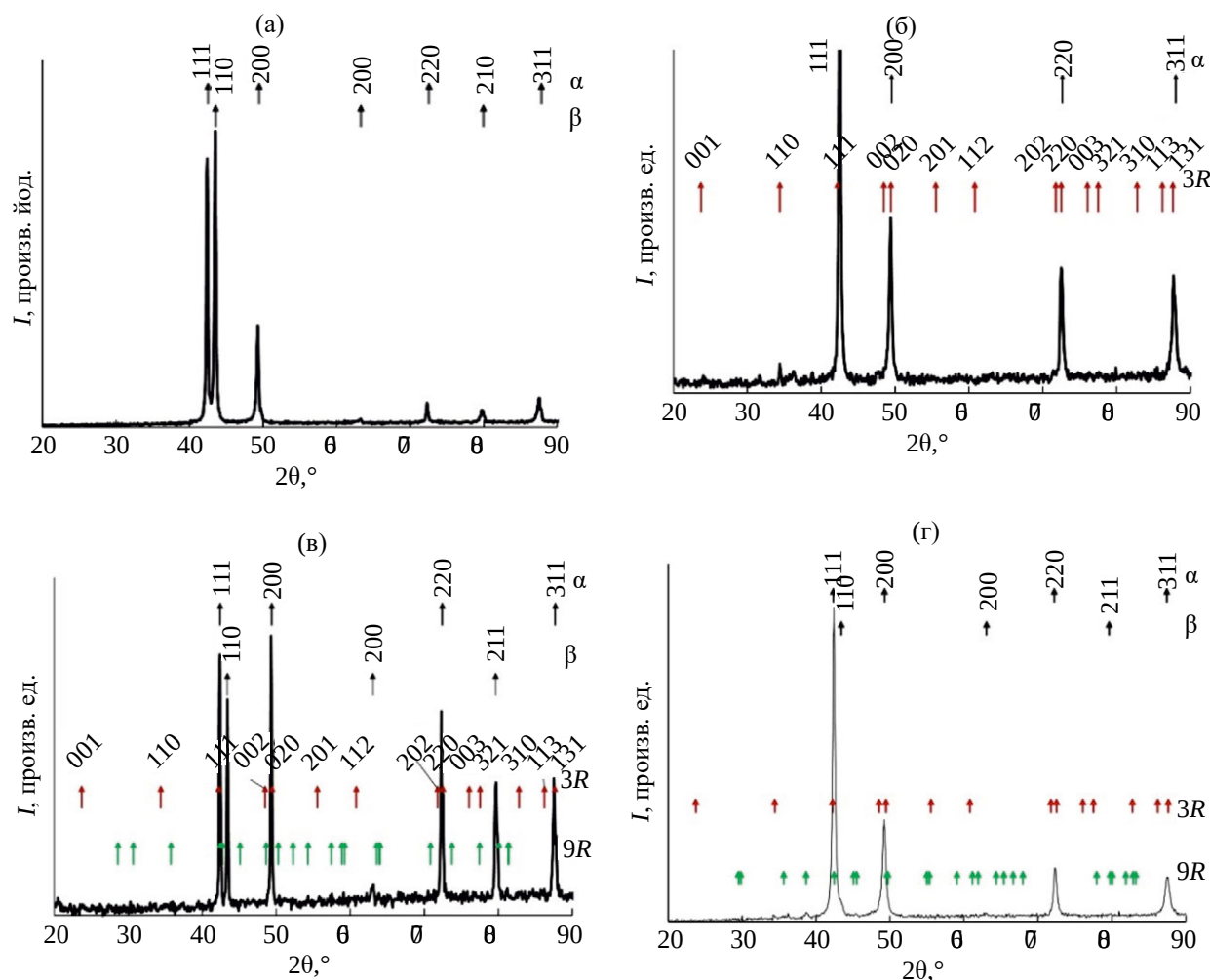


Рис. 1. Рентгеновские дифрактограммы сплава Cu–41%Zn после закалки (а), горячей прокатки с обжатием 90% (б), последующего отжига 120°C, 5 мин (в) или 200°C, 2 ч (г) и соответствующие штрихдиаграммы отражения hkl α (ГЦК), 3R, 9R и β (ОЦК)-фаз.

сти Zn в β -фазе отвечает росту концентрации Zn при уменьшении температуры.

Анализ микроструктуры показал, что α -зерна, вытянутые в направлении прокатки, имели искривленные границы, между которыми по периферии располагалась бейнитная пакетная микроструктура (рис. 2). Бейнит в данных сплавах характеризуется чередованием тонких пластин 3R (с укладкой плотноупакованных плоскостей по типу-ABC) и 9R (с укладкой-ABCBCACBA) [2]. Наличие в сплавах Cu–Zn тонкопластинчатой структуры чередующихся (3R/9R) орторомбической (9R) и тетрагональной (3R) фаз, образующих бейнитные пакеты, согласуется с полученными дифрактограммами (см. рис. 1в, г) и литературными данными [2, 19–21].

Можно отметить основные особенности бейнитной микроструктуры сплава Cu–41%Zn. Бейнит имел однонаправленную структуру параллельных пластин (см. рис. 2г). Зернам α -фа-

зы отвечал более светлый ОМ-контраст, но более темный при РЭМ-анализе при близких линейных размерах зерен. Точечный контраст, особенно четко видимый на изображениях зерен α -фазы при большем увеличении на рис. 2г, может быть обусловлен эффектом визуализации распада α -фазы с выделением изолированных и обогащенных цинком β' -частиц β -фазы.

На рис. 3 представлены типичные кривые растяжения сплава Cu–41%Zn после горячей прокатки. В целом, сплав после горячей прокатки продемонстрировал по сравнению с закаленным состоянием [7] более высокую пластичность $\delta=48\%$ при снижении значений пределов прочности σ_B и текучести $\sigma_{0.2}$ до 330 МПа и 107 МПа соответственно (см. табл. 1). Этот эффект определяет мощный ресурс использования горячей пластической деформации и последующего нагрева в однофазную β -область для обеспечения формоизменения элементов конструкций с

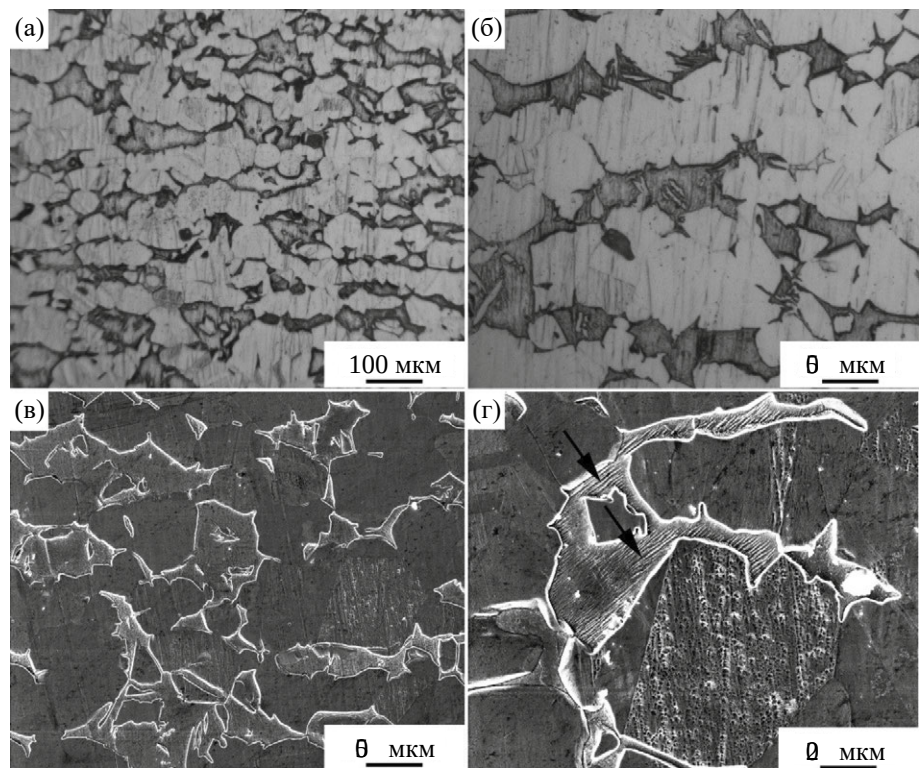


Рис. 2. ОМ- (а, б) и РЭМ- (в, г) изображения микроструктуры сплава Cu–41%Zn после горячей прокатки с обжатием 90% и закалки в воде. На ОМ-изображениях α -зерна более светлые по контрасту. На РЭМ-изображениях α -зерна более темные, а расположенные между ними $3R/9R$ зерна—светлые. Однонаправленная структура бейнита указана стрелками (г).

Таблица 1. Механические свойства сплавов Cu–41%Zn при одноосном растяжении после различных обработок

Обработка	$\sigma_{0.2}$, МПа	σ_B , МПа	δ , %	КДУ, МПа
Закалка [7]	210	420	20	1000
Горячая прокатка 90%	107	330	48	910
Горячая прокатка 90%+отжиг 200°С, 2 ч	120	355	47	1300

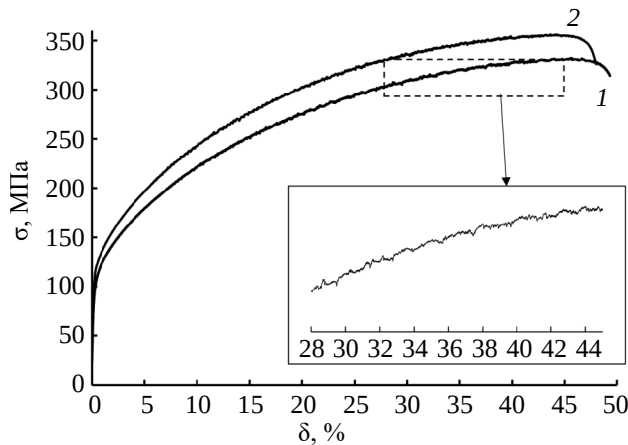


Рис. 3. Кривые деформации σ – δ сплава Cu–41%Zn после горячей прокатки с закалкой (кривая 1) и последующего отжига при 200°С, 2 ч (кривая 2).

ЭПФ. Коэффициент деформационного упрочнения после горячей прокатки немного уменьшается, поскольку σ_B в два раза ниже, чем предел прочности закаленного сплава.

В ходе испытаний на растяжение был обнаружен нетипичный вид кривых деформации. Наблюдаемое “ступенчатое” или “зубчатое” поведение кривой деформации обычно связывают с эффектом двойникования или с эффектом Киркендалла. Подобное явление часто наблюдается в трип-сталях [7], а также мы наблюдали подобный эффект в сплавах Cu–Ni–Al-(B) [22]. Дополнительно проведенный отжиг при температуре 200°С, 2 ч способствовал повышению предела текучести до 120 МПа, предела прочности до 355 МПа и КДУ (см. табл. 1). Такое изменение механических характеристик можно

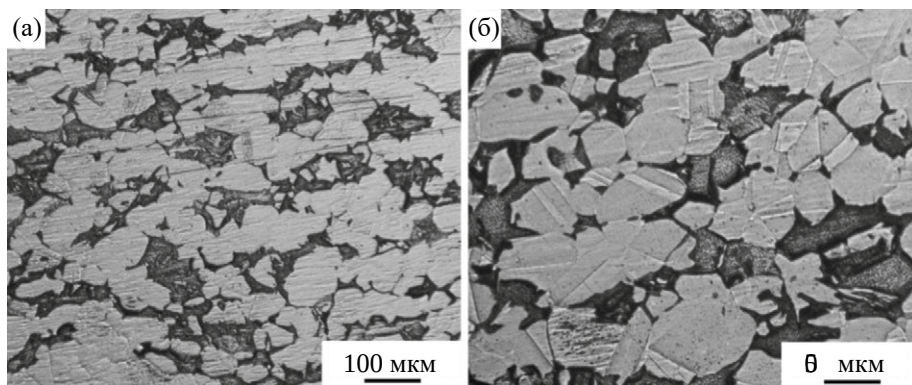


Рис. 4. ОМ-изображения микроструктуры сплава Cu–41%Zn после горячей прокатки с закалкой (а) и отжига при 200°C, 2 ч (б).

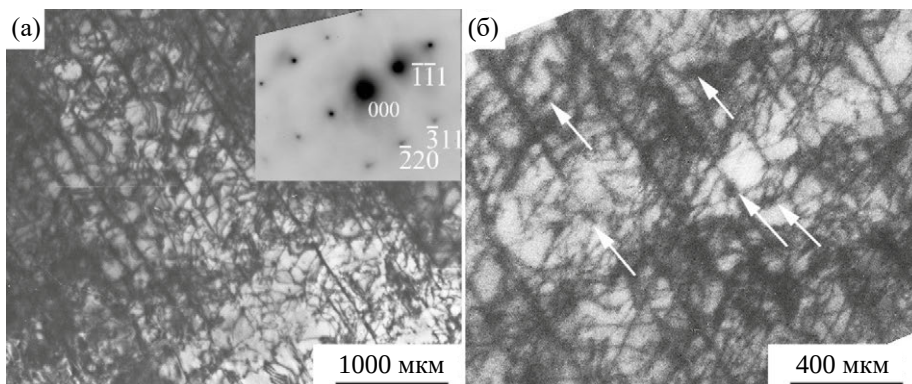


Рис. 5. Светлопольные ПЭМ-изображения (а, б) и соответствующая электронограмма (а — на вставке — ось зоны [112]) α -фазы сплава Cu–41%Zn после горячей прокатки и закалки в воде. Стрелками отмечены β' -частицы β -фазы, обогащенной Zn, на изображениях полос скольжения дислокаций.

объяснить протеканием комплексной реакции частичного распада α -фазы и процесса рекристаллизации бейнитной смеси фаз $3R/9R$ (ср. кривые 1 и 2 на рис. 3), что соответствует и расшифровке дифрактограмм (рис. 1в, г).

Отметим, что глобулярным зернам α -фазы в сплаве после отжига 200°C присуще наличие двойников (рис. 4). Вероятно, в процессе растяжения сплава наряду со скольжением дислокаций осуществлялось передвойникование, что также отвечает ступенчатому поведению на кривой растяжения (см. рис. 3).

На рис. 5 представлена характерная полосовая субструктура со следами скольжения и дислокациями в α -фазе сплава после горячей прокатки, полученная с помощью просвечивающего электронного микроскопа. Исходя из следового анализа можно заключить, что основные более грубые полосы первичного скольжения ориентированы по системе (111)[$\bar{1}\bar{1}0$] ([$\bar{1}\bar{1}0$] — след скольжения). Видны также многочисленные следы поперечного скольжения дислокаций по нескольким системам {111} внутри более грубых первичных полос.

Можно также отметить, что на рис. 5 (особенно на рис. 5б) изображение дислокационной субструктуры содержит также пятнистый контраст на пересечениях дислокационных полос, который может быть обусловлен при отжиге наличием продуктов распада α -фазы в виде β' -частиц.

Для более полного понимания механизмов фазовых превращений в сплаве после термической и термомеханической обработок были проведены ДСК-исследования. Во всех случаях наблюдался λ -образный пик при температурах 459–465°C, который соответствует температуре Курнакова (T_K). Для сплава после закалки отчетливо регистрируется эндотермический минимум при температуре, близкой 170°C, который, по-видимому, связан с началом появления в сплаве бейнита с чередующейся структурой $3R/9R$ (рис. 6, кривая 1). При увеличении температуры выше 310°C выявлен экзотермический пик при 330°C, который связан с завершением процесса рекристаллизации α -ГЦК-фазы после выделения $3R/9R$ бейнита. Тепловые эффекты на кривых ДСК-сплава после горячей прокатки более размыты и слабее (рис. 6, кривая 2).

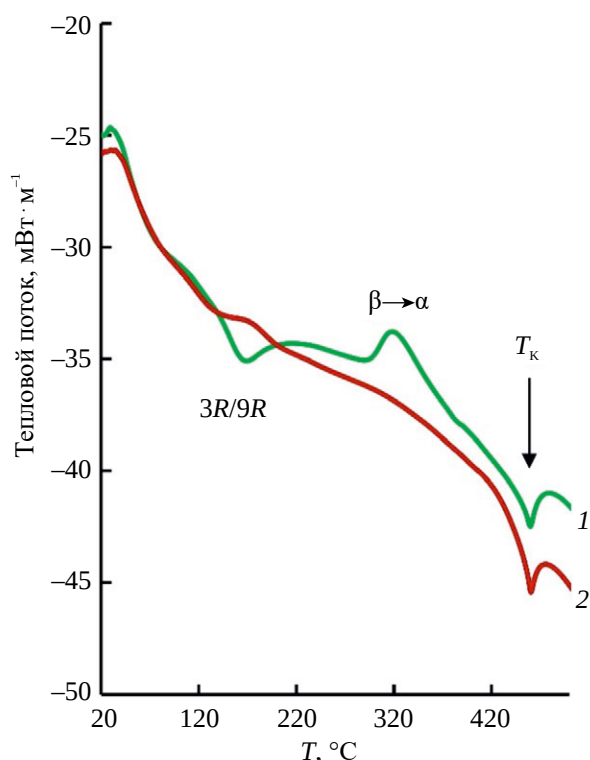


Рис. 6. ДСК-кривые сплава Cu–41%Zn после закалки (кривая 1) и горячей прокатки с закалкой (2).

ВЫВОДЫ

Электронная микроскопия, рентгеноструктурный фазовый анализ, дифференциальная сканирующая калориметрия, а также проведенные механические испытания позволили подробно исследовать влияние термомеханической обработки на фазовый состав, микроструктуру и свойства метастабильного ($\alpha+\beta$)-сплава Cu–41 мас.%Zn. Установлено, что:

1. Термомеханическая обработка сплава прокаткой при температурах существования β -фазы инициирует промежуточное бейнитное превращение β -фазы (вплоть до ее полного исчезновения) с образованием наряду с α -фазой тонкопластинчатой бейнитной фазы 3R/9R.

2. Горячая прокатка обеспечивает существенное повышение пластичности сплава (δ до 48 %), а последующий отжиг при 200°C, 2 часа, способствовал повышению предела текучести до $\sigma_{0.2}=120$ МПа и предела прочности до $\sigma_B=355$ МПа.

3. Проведенная термомеханическая обработка позволяет получить массивные полосы, имеющие комплекс механических свойств, необходимых для конструкций с эффектами памяти формы.

Постановка задачи работы, синтез сплавов, механические свойства и исследования, по-

священные изучению фазовых превращений в сплавах методами оптической и растровой электронной микроскопии, а также рентгеновской дифракции, и обсуждение их результатов, выполнены А.Э. Свиридом при участии Д.И. Давыдова, В.В. Афанасьева за счет средств Российского научного фонда (проект № 22-72-00056, <https://rscf.ru/project/22-72-00056/>, ИФМ УрО РАН).

ПЭМ-исследования и анализ тонкой структуры бейнита сплава выполнены В.Г. Пушиным, Н.Н. Курановой, ДСК – Л.А. Сташковой в рамках государственного задания МИНОБР-НАУКИ России (тема “Структура”, № г.р. № 122021000033-2).

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП “Испытательный центр нанотехнологий и перспективных материалов” ИФМ УрО РАН.

Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Perkins J. (Ed.) Shape Memory Effects in Alloys. Plenum. London: UK, 1975. 583 p.
2. Варлимонт Х., Дилей Л. Мартенситные превращения в сплавах на основе меди, серебра и золота. М.: Наука, 1980. 205 с.
3. Ооцука К., Симидзу К., Судзуки Ю., Сэкигута Ю., Тадаки Ц., Хомма Т., Миядзаки С. Сплавы с эффектом памяти формы. М.: Металлургия, 1990. 224 с.
4. Duering T.W., Melton K.L., Stockel D., Wayman C.M. (Eds.) Engineering Aspects of Shape Memory Alloys. Butterworth-Heinemann: London, UK, 1990.
5. Хачин В.Н., Пушин В.Г., Кондратьев В.В. Никелид титана: Структура и свойства. М.: Наука, 1992. 160 с.
6. Пушин В.Г., Кондратьев В.В., Хачин В.Н. Предпериодические явления и мартенситные превращения. Екатеринбург: УрО РАН, 1998. 368 с.
7. Материалы с эффектом памяти формы: Справ. изд. / Под ред. В.А. Лихачева. Т. 1–4. СПб.: Изд-во НИИХ СПбГУ, 1997, 1998.
8. Bonnot E., Romero R., Mañosa L., Vives E., Planes A. Elastocaloric effect associated with the martensitic transition in shape-memory alloys // Phys. Rev. Lett. 2008. V. 100. P. 125901.
9. Planes A., Mañosa L., Acet M. Magnetocaloric effect and its relation to shape memory properties in ferromagnetic Heusler alloys // J. Phys. Condensed Matter. 2009. V. 21. P. 233201.
10. Cui J., Wu Y., Muehlbauer J., Hwang Y., Radermacher R., Fackler S., Wuttig M., Takeuchi I. Demonstration of high efficiency elastocaloric cooling with large δT using NiTi wires // Appl. Phys. Lett. 2012. V. 101. P. 073904.

11. *Mañosa L., Jarque-Farnos S., Vives E., Planes A.* Large temperature span and giant refrigerant capacity in elastocaloric Cu-Zn-Al shape memory alloys // *Appl. Phys. Lett.* 2013. V. 103. P. 211904.
12. *Dasgupta R.* A look into Cu-based shape memory alloys: Present Scenario and future prospects // *J. Mater. Res.* 2014. V. 29. № 16. P. 1681–1698.
13. *Pushin V., Kuranova N., Marchenkova E., Pushin A.* Design and Development of Ti-Ni, Ni-Mn-Ga and Cu-Al-Ni-based Alloys with High and Low Temperature Shape Memory Effects // *Materials.* 2019. V. 12. P. 2616–2640.
14. *Лукьянов А.В., Пушин В.Г., Куранова Н.Н., Свирид А.Э., Уксусников А.Н., Устюгов Ю.М., Гундеров Д.В.* Влияние термомеханической обработки на структурно-фазовые превращения в сплаве Cu-14Al-3Ni с эффектом памяти формы, подвергнутом кручению под высоким давлением // *ФММ.* 2018. Т. 119. № 4. С. 393–401.
15. *Свирид А.Э., Лукьянов А.В., Пушин В.Г., Белослудцева Е.С., Куранова Н.Н., Пушин А.В.* Влияние температуры изотермической осадки на структуру и свойства сплава Cu-14мас.%Al-4 мас.%Ni с эффектом памяти формы // *ФММ.* 2019. Т. 120. С. 1257–1263.
16. *Свирид А.Э., Пушин В.Г., Куранова Н.Н., Белослудцева Е.С., Пушин А.В., Лукьянов А.В.* Эффект пластификации сплава Cu-14Al-4Ni с эффектом памяти формы при высокотемпературной изотермической осадки // *Письма в ЖТФ.* 2020. Т. 46. С. 19–22.
17. *Свирид А.Э., Лукьянов А.В., Пушин В.Г., Куранова Н.Н., Макаров В.В., Пушин А.В., Уксусников А.Н.* Применение изотермической осадки для мегапластической деформации β -сплавов Cu-Al-Ni // *ЖТФ.* 2020. Т. 90. С. 1088–1094.
18. *Свирид А.Э., Куранова Н.Н., Пушин В.Г., Афанасьев С.В.* Особенности структуры метастабильных сплавов на основе Cu-Zn // *ФММ.* 2024. Т. 125. № 7. С. 821–830.
19. *Kajiwarra S.* Strain-induced martensite structures of a Cu-Zn alloy // *J. Phys. Soc. Japan.* 1971. V. 30. P. 1757.
20. *Hull D.* Spontaneous Transformation of Metastable p-brass in Thin Foils // *Philosophical Magazine.* 1961. V. 7. P. 537–550.
21. *Lohan N.M., Pricop B., Burlacu L., Bujoreanu L.-G.* Using DSC for the detection of diffusion-controlled phenomena in Cu-based shape memory alloys // *J. Therm Anal Calorim.* 2018. V. 131. P. 215–224.
22. *Свирид А.Э., Пушин В.Г., Макаров В.В., Куранова Н.Н.* Влияние высокотемпературной термомеханической обработки на микроструктуру и механические свойства сплава Cu-Al-Ni-(В) с термоупругим мартенситным превращением // *ФММ.* 2023. Т. 124. С. 635–643.

INFLUENCE OF HOT ROLLING ON THE PHASE COMPOSITION, STRUCTURE, AND MECHANICAL PROPERTIES OF METASTABLE ($\alpha+\beta$) ALLOY BASED ON Cu–41 wt % Zn WITH SHAPE MEMORY EFFECT

A. E. Svirid^{1,*}, V. G. Pushin¹, N. N. Kuranova¹, S. V. Afanasiev¹,
D. I. Davydov¹, and L. A. Stashkova¹

¹*Mikheev Institute of Metal Physics of Ural Branch of Russian Academy of Sciences, Ekaterinburg, 620108 Russia*

^{*}*e-mail: svirid@imp.uran.ru*

A comprehensive study of the influence of hot rolling on structural-phase transformations and physical and mechanical properties of a metastable ($\alpha+\beta$) alloy with a shape memory effect Cu–41wt % Zn is carried out. Structural-phase transformations were investigated using optical and electron microscopy, X-ray phase analysis, and differential scanning calorimetry (when heated). It is discovered that intermediate bainitic transformations occur in the alloy along with the formation of martensitic phases. The peculiarities of the mechanical behavior of the alloy are established when testing samples using the uniaxial tensile method after hot rolling and subsequent heat treatments. It has been established that hot rolling with a total reduction of 90% and subsequent heat treatment leads to an increase in the ductility of the alloy up to 48%.

Keywords: copper alloys, hot rolling, microstructure, mechanical properties, martensite, shape memory effect