

УДК 539.32+669.35'24
PACS number(s): 61.72.Cc

ВПЛИВ ТЕРМІЧНОЇ ОБРОБКИ НА СТРУКТУРУ І ВЛАСТИВОСТІ СПЛАВУ Cu – 10 ат.% Ni

В. Усов, Н. Шкатуляк, А. Тітенков, Д. Мамай

*Південноукраїнський державний педагогічний університет ім. К.Д. Ушинського
вул. Старопортофранківська, 26, Одеса 65020, Україна
e-mail: valentin_usov50@mail.ru.*

Проведене комплексне дослідження кристалографічної текстури, ширини рентгенівських дифракційних ліній, електроопору, модуля пружності і мікротвердості вальцьованих листів сплаву Cu-10 ат. % Ni після відпалу в інтервалі температур від 100 до 700⁰C. Механізми відновлення фізико-механічних властивостей сплаву охоплюють відпочинок, зумовлений міграцією вакансій, розшарування твердого розчину та рекристалізацію у відповідних інтервалах температур відпалу.

Ключові слова: відпал, відпочинок, розшарування твердого розчину, рекристалізація.

Під час відпалу заздалегідь деформованих чистих металів відновлення фізико-механічних властивостей відбувається у декілька стадій залежно від температури відпалу [1]. Звичайно простежено дві стадії структурної релаксації: відпочинок, зумовлений міграцією вакансій і рекристалізація [2]. Унаслідок відбувається відновлення фізико-механічних властивостей, до значень, властивих металу до деформації.

Наявність домішок у матеріалі, а тим більше макролегування може значною мірою змінити механізми структурної релаксації, пов'язані з процесами залікування дефектів кристалічної будови [2]. Раніше В. Кестер [3] з'ясував, що в деформованих сплавах системи Cu - Ni із змістом нікелю від 20 до 80% (мас.) за відпалу спостерігаються процеси впорядкування–розупорядкування. Проте тверді розчини нікелю в міді у області малих атомних концентрацій нікелю досліджені недостатньо.

Мета цієї статті – дослідження механізмів відновлення фізико-механічних властивостей під час відпалу деформованого сплаву Cu – 10 ат.% Ni з гране-центрованої кубічної (ГЦК) ґратки.

Заготівку сплаву діаметром 50 і завдовжки 120 мм піддавали куванню при 700⁰C і подальшому вальцюванню за кімнатної температури до товщини 3 мм, а потім відпалювали у вакуумі з тиском залишкових газів 26,6 мПа при 780⁰C протягом години, що призвело до рекристалізації прокатаних смуг. Структура сплаву характеризувалася при цьому рівноосьовими зернами з середнім розміром 40 мкм. Одержані таким чином смуги сплаву вальцювали малими обтисненнями за

прохід ($\sim 3\text{--}5\%$) без реверсу за кімнатної температури на лабораторному стані з діаметром валків 180 мм до 20, 40, 60 і 89% деформації за товщиною, що відповідало істинному відносному логарифмічному ступеню деформації 0,22; 0,51; 0,92 і 2,21.

Механізми структурної релаксації вивчали за допомогою комплексу методів: рентгенографічним (досліджували кристалографічну текстуру і розширення дифракційних ліній), вимірювання електроопору, мікротвердості, модуля Юнга.

З початкових і вальцьованих смуг було вирізано прямокутні зразки розміром 90×8 мм через кожні 18°C від напрямку вальцювання (НВ) до поперечного напрямку (ПН). Зразки піддавали ізохронному (тривалістю 1 година) вакуумному відпалу через кожні 50°C в інтервалі температур від 100 до 700°C . Після кожного відпалу вимірювали: модуль Юнга (E) динамічним методом за частотою власних вигинистих коливань [4], питомий електроопір (ρ) методом чотирьох зондів за схемою подвійного моста [5], мікротвердість H_μ під час навантаження 2 Н за допомогою мікротвердоміра ПМТ-3. Значення E і ρ одержували усереднюванням даних вимірювань зразків, вирізаних у різних напрямках для кожного обтиснення. Похибка вимірювань E і ρ не перевищувала 0,5%. Значення ширини дифракційної лінії набуто як середньоарифметичне ширини ліній $\{111\}$ $\{222\}$ $\{200\}$ $\{400\}$, $\{113\}$, $\{622\}$, $\{733\}$ для кожної температури відпалу.

Визначено, що після вальцювання сплав знаходився в неупорядкованому стані з параметром кристалічної ґратки 0,36065 нм. Кристалографічна текстура початкових рекристалізованих смуг характеризувалася слабкими орієнтуваннями $\{011\}$ $\langle 211 \rangle$ + $\{001\}$ $\langle 100 \rangle$. Зі збільшенням ступеня деформації текстура поступово загострювалася і після деформації на 60% і вище наближалася до типової текстури деформації ГЦК-металів $\{011\}$ $\langle 211 \rangle$ + $\{112\}$ $\langle 111 \rangle$. При відпалі тип текстури майже не змінювався.

Результати дослідження E ρ і H_μ під час відпалу показано на рис. 1, 2. Залежність ширини ліній (u кутових хвилинах) від температури відпалу – на рис. 3.

На кривих повернення модуля Юнга і питомого електроопору можна виділити три ступені зміни (рис. 1, *a*): 1) в інтервалі температур відпалу до 100°C ; 2) в області $150\text{--}300^\circ\text{C}$; 3) від 350 до 700°C . Перші два ступені характеризуються більшими величинами повернення дефекту модуля Юнга, ніж третя. Перший ступінь не спостерігається у разі відпалу після високого ступеня деформації ($\epsilon=89\%$). Відповідні ступені простежено і на кривих відновлення ρ . Проте при цьому явніше виражені перший і третій ступені (рис. 1, *b*).

Під час відпалу початкового зразка мікротвердість не змінюється до температури 400°C , а потім збільшується, досягаючи максимуму при 500°C , після чого зменшується (рис. 2). У зразках після вальцювання з обтисненнями 20–89% мікротвердість зростає у процесі відпалу в інтервалі температур $150\text{--}500^\circ\text{C}$, а потім зменшується.

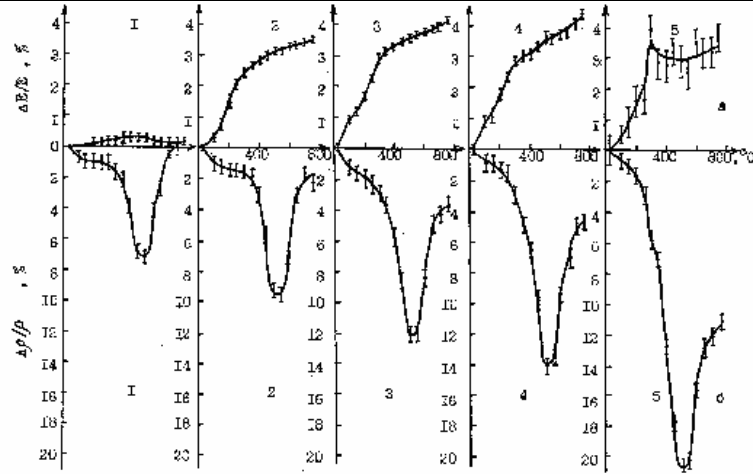


Рис. 1. Відновлення модуля Юнга (а) і електроопору (б) під час відпалу сплаву Cu – 10 ат.% Ni після холодного вальцювання. Криві 1–5 відповідають ступеням деформації 0, 20, 40, 60 і 89%

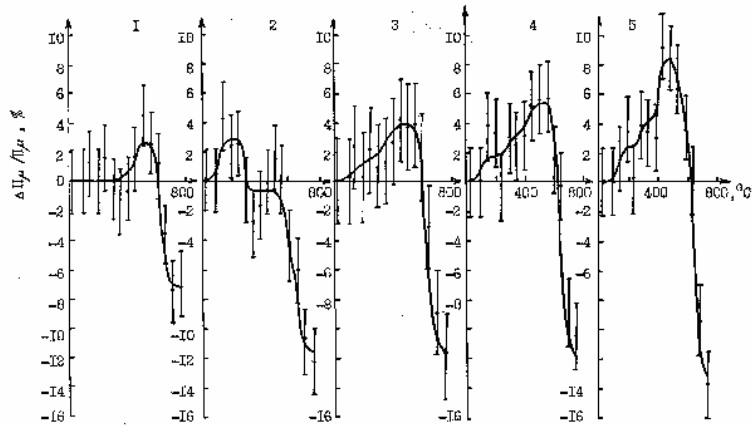


Рис. 2. Зміна мікротвердості під час відпалу деформованого холодним вальцюванням сплаву Cu - 10 ат. % Ni (1–5 – те саме, що і на рис. 1)

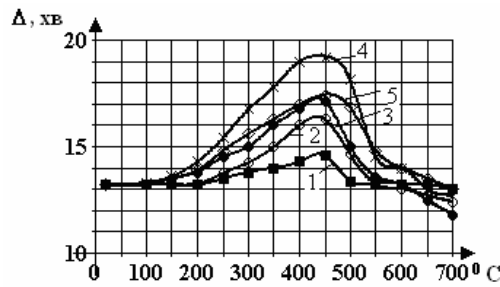


Рис. 3. Зміна ширини ліній сплаву Cu – 10 ат.% Ni під час відпалу (1–5 – те саме, що і на рис. 1)

Раніше було показано, що під час відпалу вище від кімнатної температури деформованих нікелю [2] і міді з невеликими домішками [6], спостерігали дві стадії виділення тепла: при 80–100⁰С залежно від чистоти металу і при 400⁰С. Це супроводжувалося відповідним зменшенням електроопору [5, 7] (IV і V стадії за Ван Бюреном [1]). Встановлено, що у згаданих матеріалах структурна релаксація пов'язана з анігіляцією в процесі відпалу надмірних вакансій, що накопичилися під час деформації, і рекристалізацією, відповідно на IV і V стадіях повернення електроопору. Підкреслено [2], що IV стадія повернення в малолегованих сплавах міді добре виявляється при вимірюваннях відразу після деформації і не спостерігається після певного часу до відпалу. При цьому на стадії IV повернення мікротвердість не змінювалась [2]. Проміжні стадії повернення в міді з невеликими домішками Zn і As в [2] пов'язували, відповідно, з утворенням ближнього порядку і атмосфер Сузуки біля дефектів упаковки. При цьому змін мікротвердості не спостерігали.

Це дає підставу припустити, що перший ступінь відновлення ρ у процесі відпалу при 100⁰С (рис. 1, б) пов'язаний зі структурною релаксацією за механізмом дифузії комплексів вакансія-атом домішки (нікель) до дислокацій, які є природними стоками для вакансій. При анігіляції надмірних вакансій на дислокаціях осідають атоми нікелю, адже це твердий розчин. Електроопір при цьому незначно зменшується (рис. 1, а). Це відповідає IV стадії повернення за Ван Бюреном [1]. На цій стадії відпалу відбувається також помітне (~ 1%) повернення модуля Юнга (рис. 1, а), що пов'язано із закріпленням рухомих дислокацій атомами нікелю унаслідок міграції до них комплексів вакансія-атом домішки [6] і утворенням порогів на дислокаціях. При цьому мікротвердість не змінюється (рис. 2). Зазначимо, що IV стадія повернення ρ у сплаві Cu - 10 ат.% Ni спостерігається під час відпалу відразу після деформації. Якщо ж між деформацією і подальшим відпалом лише якийсь час, то IV стадія повернення не виявляється. Так, в процесі відпалу зразка, після деформації якого минуло декілька днів, E і ρ починають відновлюватися за температур вище 100⁰С.

Перший ступінь повернення ρ і E при 100⁰С не спостерігається під час відпалу зразка відразу після вальцювання з $\epsilon=89\%$ (рис. 1). Це підтверджує вакансійну природу цього ступеня, оскільки максимальна кількість надмірних вакансій, стійких за кімнатної температури, у деформованому матеріалі зберігається при малих (до 20%) деформаціях [7].

За даними дослідження [3] при відпалі деформованих сплавів системи Cu – Ni із змістом нікелю від 20 до 80% (мас.) у інтервалі 200–550⁰С відбуваються процеси встановлення негативного ближнього порядку (тобто розшарування твердого розчину). Інтенсивність цих процесів максимальна за температур 450–500⁰С, які відповідають і мінімуму електроопору [3].

У сплаві Cu – 10 ат.% Ni в інтервалі температур відпалу 350–550⁰С простежено аномально різке зниження електроопору (рис. 1), що супроводжується значним збільшенням мікротвердості (рис. 2). У цьому інтервалі температур спостерігається також збільшення ширини рентгенівських дифракційних ліній (рис. 3). Параметр ґратки, визначений на різних дифракційних рентгенівських лініях дальніх порядків віддзеркалення, коливається в межах 0,36058–0,36065 нм. Все це свідчить про процеси встановлення негативного ближнього порядку, тобто про розшарування твердого розчину. Перерозподіл атомів нікелю призводить до

блокування рухомих дислокацій і зростання модуля Юнга в області температур 250–300⁰С (рис. 1, б).

У разі підвищення температури відпалу утворюються кластери з атомів нікелю. Утворення цих кластерів є енергетично вигідним у найбільш спотворених ділянках кристала, тобто на дислокаціях [8]. Рухомі дислокації закріплюються кластерами сильніше, ніж окремими атомами [9]. Це зумовлює зміцнення (мікротвердість росте) (рис. 2) і подальшого зростання модуля пружності (рис. 1). Проте швидкість росту модуля Юнга менша, ніж на попередній стадії, оскільки частина рухомих дислокацій вже була закріплена на попередній стадії відпалу. Твердий розчин на цій стадії відпалу ще більше з'єднується нікелем. Електроопір при цьому зменшується (рис. 1), оскільки під час упорядкування додатковий електроопір, що створюється атомами домішки менше, коли атоми домішки виходять з твердого розчину [10].

Процеси, рекристалізації виявляються за температур 550–700⁰С. При цьому зменшується ширина рентгенівських дифракційних ліній (рис. 3). Рекристалізація призводить до різкого зниження щільності дислокацій і тим самим сприяє гомогенізації твердого розчину. Цей розчин, як зазначав ще В. Кестер [3], є статистично однорідним в рекристалізованому стані. Електроопір сплаву зростає, досягаючи величини, відповідної рекристалізованому стану (рис. 1, а). Значення електроопору в рекристалізованому стані визначають ступенем попередньої деформації. Вона контролює ступінь досконалості структури металу після рекристалізаційного відпалу за даної температури [2]. При цьому модуль Юнга трохи зростає (рис. 1, а), оскільки основна кількість рухомих дислокацій закріплена на раніших стадіях відпалу.

Отже, показано:

1. Структурна релаксація деформованого сплаву Cu – 10 ат.% Ni у процесі відпалу при 100⁰С відбувається шляхом дифузії комплексів вакансія–атом нікелю до дислокацій. Унаслідок анігіляції вакансій атоми нікелю осідають на дислокаціях, адже твердий розчин, що супроводжується незначним зменшенням електроопору і зростанням модуля Юнга.

2. Структурна релаксація деформованого сплаву Cu – 10 ат.% Ni під час відпалу в інтервалі 200–500⁰С відбувається за механізмом встановлення негативного ближнього порядку, тобто розшарування твердого розчину з утворенням кластерів з атомів нікелю. Це супроводжується розширенням рентгенівських дифракційних ліній, значним падінням електроопору, суттєвим зростанням мікротвердості. Інтенсивність цих процесів максимальна за температур 450–500⁰С.

3. Процеси рекристалізації під час відпалу деформованого Cu – 10 ат.% Ni виявляються за температур 550–700⁰С. Рекристалізація призводить до різкого зниження щільності дислокацій і тим самим сприяє гомогенізації твердого розчину. Це супроводжується зменшенням ширини рентгенівських дифракційних ліній, зменшенням, незначним зростанням електроопору і модуля Юнга.

1. Ван Бюрен Дефекты в кристаллах. М.: ИЛ, 1962. 584 с.
2. Лариков Л.Н. Залечивание дефектов в металлах. К.: Наук. думка, 1980. 280 с.
3. Köster W., Schüle W. Leitfähigkeit und Hallkonstante. IV Kupfer Nickel Legierungen // Z. Metallk. 1957. Bd. 48. N 11. P. 592–594.
4. Глаговский Б.А., Московенко И.Б. Низкочастотные акустические методы в машиностроении. М.: Машиностроение, 1977. 235 с.
5. Лившиц Б.Г., Крапошин В.С., Линецкий Я.Л. Физические свойства металлов и сплавов. М.: Металлургия, 1980. 318 с.
6. Лариков Л.Н., Брюханов А.А., Усов В.В. Механизм процессов восстановления модуля упругости при отжиге холоднокатаной поликристаллической меди // Металлофизика. 1991. Т. 13. № 9. С. 79–85.
7. Титченер Э.Л., Бевер М.Б. Скрытая энергия при наклепе // Успехи физики металлов. М.: Металлургиздат, 1961. Т. 4. С. 290–395.
8. Коттрелл А.Х. Стрoение металлов и сплавов. М. ГНТИ, 1961. 288 с.
9. Хиллерт М., Сундман Б. Анализ примесного торможения движущихся границ зерен и межфазных границ в бинарных сплавах // Атомная структура межфазных границ. М.: Мир, 1978. Вып. 8. С. 259–287.
10. Чустов К.В. Модулированные структуры в стареющих сплавах. К.: Наук. думка, 1975. 231 с.

**INFLUENCE OF HEAT TREATMENT ON
STRUCTURE AND PROPERTIES OF ALLOY Cu – 10 at.% Ni**

V. Usov, N. Shkatulyak, A. Titenkov, D. Mamay

*South Ukrainian State Pedagogical University of name of K.D. Ushinsky,
Physical-Mathematical Department
Staroportofrankovskysya Str., 26, UA–65020 Odessa, Ukraine
e-mail: valenti_usov50@mail.ru*

Complex investigations of the crystallographic texture, width of x-ray diffractions lines, electro-resistance, Young's modulus and micro hardness of the rolled sheets of alloy Cu – 10 at.% Ni after annealing in the interval of temperatures from a 100 to 700⁰C were carried out. The mechanisms of renewal of physical-mechanical properties of alloy include the recovery caused by vacancies migration, separation of solid solution and re-crystallization in the proper intervals of temperatures of annealing.

Key words: annealing, recovery, separation of solid solution, re-crystallization.

Стаття надійшла до редколегії 17.05.2006
Прийнята до друку 09.06.2008