

05

Тонкая структура и физико-механические свойства сплава с памятью формы $\text{Ni}_{50}\text{Ti}_{32}\text{Hf}_{18}$ после быстрой закалки спиннингованием

© Н.Н. Куранова,¹ А.В. Пушин,^{1,¶} А.Н. Уксусников,¹ Е.С. Белослудцева,¹ Н.И. Коуров,¹
Т.Э. Кунцевич,^{1,2} В.Г. Пушин^{1,2}

¹ Институт физики металлов им. М.Н. Михеева УрО РАН,
620990 Екатеринбург, Россия

² Уральский федеральный университет им. первого президента России Б.Н. Ельцина,
620002 Екатеринбург, Россия

¶ e-mail: pushin@imp.uran.ru

(Поступило в Редакцию 16 июня 2016 г. В окончательной редакции 16 ноября 2016 г.)

Представлены результаты исследования структуры, химического и фазового составов аморфного сплава $\text{Ni}_{50}\text{Ti}_{32}\text{Hf}_{18}$, полученного быстрой закалкой струи расплава спиннингованием и подвергнутого термообработкам. Методами трансмиссионной и сканирующей электронной микроскопии и химического микроанализа, дифракции электронов и рентгенодифрактометрии изучены особенности формирования мелкозернистой поликристаллической структуры сплава в зависимости от режимов термообработки. По данным температурного поведения электросопротивления определены критические температуры их расстекловывания и последующего термоупругого мартенситного превращения $B2 \rightarrow B19'$. Изучены механические свойства в зависимости от режимов термообработки.

DOI: 10.21883/JTF.2017.08.44723.1935

Введение

В настоящее время большое внимание уделяется разработке и развитию новых технологий получения многокомпонентных сплавов никелида титана, испытывающих термоупругие мартенситные превращения (ТМП) и связанные с ними эффекты памяти формы (ЭПФ) [1,2]. Так, высокие скорости охлаждения (10^5 – 10^7 К/с) при быстрой закалке из расплава спиннингованием для сплавов никелида титана с повышенным содержанием меди позволяет изготавливать их в виде тонких протяженных лент или полос с необычными свойствами и структурой, вплоть до аморфной [3–5]. Они широко применяются для создания на их основе микроэлектромеханических систем (МЭМС), таких как термоактюаторы, термосенсоры-реле и ряд других устройств с ЭПФ [6]. Но эти сплавы не всегда обеспечивают требуемые практикой физико-механические параметры, в частности, вследствие низких напряжений мартенситного сдвига σ_M и невысоких критических температур реализации в них ЭПФ. Как известно, к увеличению температуры ТМП $B2 \leftrightarrow B19$ и соответственно ЭПФ приводит легирование сплавов никелида титана путем замещения никеля такими элементами, как Pd, Au, Pt в достаточно большом количестве [7,8].

Вместе с тем легирование гафнием сплавов никелида титана уже при замещении титана от 10 до 30 at.% в обеспечивает, как известно, увеличение температур ТМП $B2 \leftrightarrow B19'$ вплоть до 870 К [9–13]. Еще одним важным отличием легирования гафнием в концентрациях, превышающих 15 at.%, является, как и в случае легирования медью, возможность получить данные сплавы на основе никелида титана в аморфном состоянии [14–18].

Однако до сих пор мало изучены как особенности их аморфного состояния, так и закономерности формирования микроструктуры и свойств в результате последующего расстекловывания в процессе нагрева, а также происходящие в них фазовые превращения. В настоящей работе был комплексно исследован трехкомпонентный сплав $\text{Ni}_{50}\text{Ti}_{32}\text{Hf}_{18}$, полученный в исходном аморфном состоянии закалкой из расплава и затем после термических обработок — в ультрамелкозернистом состоянии.

Материал и методы исследования

Сплав был выплавлен электродуговым методом из высокочистых компонентов Ni (чистотой 99.99%), Ti (99.8%), Hf (99.9%) в атмосфере очищенного гелия. Предварительно аттестованные по химическому составу слитки для гомогенизации подвергали переплавам не менее трех раз, последующей горячей осадке прессом на 5–10%, а затем длительным отжигом в аргоне при 1073 К и закалке. Это обеспечило образование в сплаве существенно более однородного распределения зерен по размеру (в пределах до 50–70 μm) и их химическому составу по сравнению с литым сплавом — прототипом. Затем сплав был подвергнут быстрой закалке спиннингованием струи расплава на медном быстро вращающемся барабане со скоростями охлаждения, близкими к 10^5 или 10^6 К/с. В результате были получены образцы в виде ленты толщиной 40 или 30 μm , и шириной 1.8 или 1.5 mm соответственно. Для комплексного исследования был отобран сплав с химическим составом, близким к квазибинарному $(\text{Ni})_{50}(\text{Ti}, \text{Hf})_{50}$. Структуру и фазовые превращения в

образцах исходно аморфных сплавов, а также в образцах, подвергнутых кристаллизации при изотермических обработках по различным режимам, изучали методами рентгеновского фазового и структурного анализов (РФСА) и электронной микроскопии, трансмиссионной (ТЭМ) и сканирующей (СЭМ), включая *in situ* эксперименты при нагреве или охлаждении образцов. Рентгенодифрактометрический анализ $\theta/2\theta$ проводили на аппарате ДРОН-3М, используя излучение $\text{CuK}\alpha$, монохроматизированное графитовым монокристаллом. Электронно-микроскопические исследования выполняли в ЦКП ИФМ УрО РАН на трансмиссионных электронных микроскопах JEM-200 CX (максимальное ускоряющее напряжение 200 kV) и Tecnai G² 30 (максимальное ускоряющее напряжение 300 kV) и сканирующем электронном микроскопе Quanta 200 (ускоряющее напряжение до 30 kV), оборудованном системой Pegasus (включая EDS и EBSD). Были также измерены электросопротивление ленточных образцов сплава в широком интервале температур. Механические испытания на растяжение проводили на установке Instron 3345 при комнатной температуре. ЭПФ после изгиба ленты при комнатной температуре определяли путем последующего нагрева в аустенитное состояние.

Результаты исследования и их обсуждение

По данным химического анализа на рентгеновском энергодисперсионном спектрометре фирмы EDAX, которым оснащен СЭМ Quanta Pegasus, ленты изучаемого сплава номинального состава $\text{Ni}_{50}\text{Ti}_{32}\text{Hf}_{18}$ содержали Ni (49.76), Ti (31.56), Hf (18.68) at.% и Ni (49.47), Ti (31.82), Hf (18.71) at.% для образцов, отобранных из начала и соответственно конца ленты одной плавки длиной 80 м, что свидетельствовало о высокой стабильности и однородности химического состава и, как следствие, структурного состояния на протяжении всей длины ленты.

Электронно-микроскопическое изучение микроструктуры „рентгеноаморфных“ образцов быстрозакаленного сплава показало следующее (рис. 1). Особенностью их светлого- и темнопольных ТЭМ изображений являлось наблюдение характерного для аморфных материалов контраста типа ряби [4,5], сопровождаемого наличием на микроэлектронограммах диффузных гало (рис. 1, *a, b*). Наиболее четко неоднородный (с масштабом 1.5–2.0 nm) контраст типа „соль-перец“ был виден на темнопольных изображениях в гало (рис. 1, *a*). Его происхождение, очевидно, обусловлено наноразмерным ближним атомным порядком в подобных аморфных сплавах [4–6].

РФСА также подтвердил, что при комнатной температуре все изученные образцы сплавов в исходном быстрозакаленном состоянии после охлаждения со скоростью 10^6 K/s являются аморфными (рис. 1, *c*). Изо-

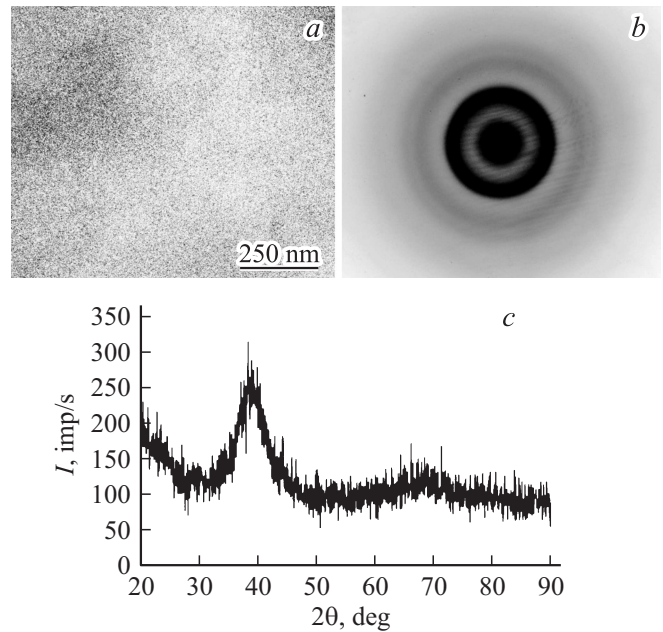


Рис. 1. Темнопольное изображение аморфного сплава $\text{Ni}_{50}\text{Ti}_{32}\text{Hf}_{18}$ (*a*) и соответствующая микроэлектронограмма (*b*), а также фрагмент его рентгеновской дифрактограммы (*c*) в аморфном состоянии после закалки из расплава со скоростью 10^6 K/s.

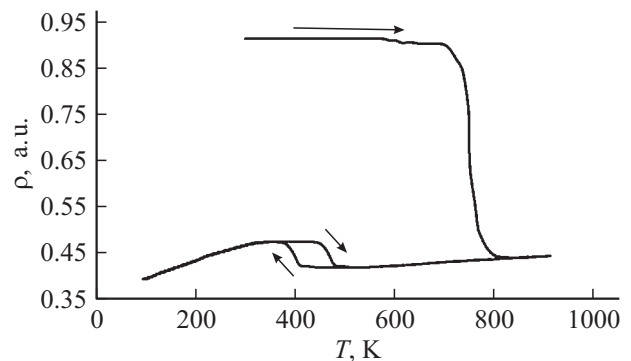


Рис. 2. Температурная зависимость электросопротивления БЗ сплава $\text{Ni}_{50}\text{Ti}_{32}\text{Hf}_{18}$ в цикле нагрев от комнатной температуры до 900 К–охлаждение до 100 К–нагрев до 500 К.

термическая обработка в течение одинакового времени — 10 min в интервале до 673 K не изменила его структурное состояние. Лишь после отжига при 773 K сплав испытал расстекловывание в поликристаллическое аустенитное состояние с периодом *B2*-фазы 0.308 nm.

Для определения критических температур расстекловывания нами были выполнены измерения зависимости величины электросопротивления $\rho(T)$ исходно аморфного сплава в термоциклах „нагрев–охлаждение–нагрев“ (рис. 2). Видно, что, начиная от температур выше 710–715 K, отчетливо идентифицируется процесс расстекловывания по перегибу графика $\rho(T)$, сопровождающийся резким снижением почти вдвое величины

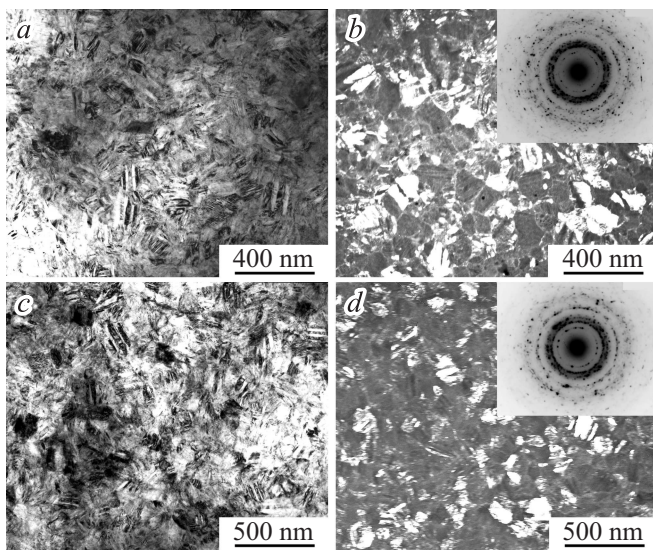


Рис. 3. Светло- (*a, c*) и темнопольные (*b, d*) ТЭМ изображения и микроэлектронogramмы (на вставках) сплава $Ni_{50}Ti_{32}Hf_{18}$ после отжига 823 К, 10 min (*a, b*) или при 823 К, 20 min (*c, d*).

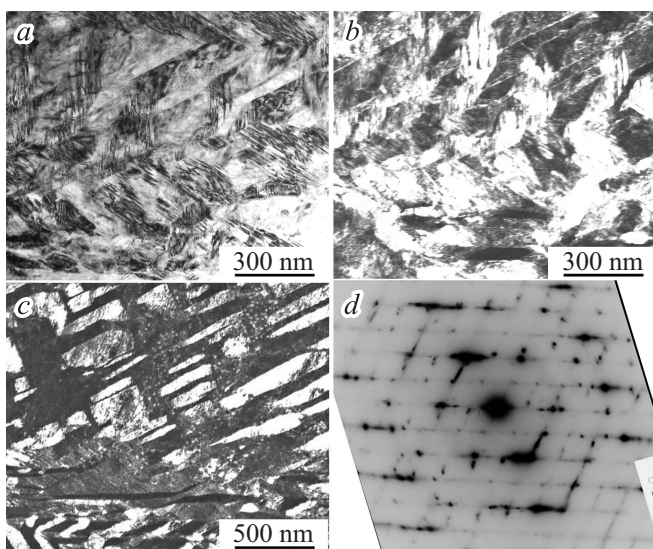


Рис. 4. Светло- (*a*) и темнопольные (*b, c*) ТЭМ изображения и микроэлектронogramма (*d*) литого сплава $Ni_{50}Ti_{32}Hf_{18}$ (о.з. близка $[110]_{B19'} \parallel [111]_{B2}$).

электросопротивления в узком интервале температур (25–30 К). При этом существуют как предшествующий, так и последующий интервалы температур, близкие по величине (25–30 К), плавного „переходного“ изменения графика зависимости $\rho(T)$ в линейные стадии. При последующем охлаждении температурные зависимости $\rho(T)$ снижаются практически линейно вплоть до температуры начала ТМП. Критические температуры начала (M_s, A_s) и конца (M_f, A_f) прямого (M_s, M_f) и обратного (A_s, A_f) ТМП, определенные методом двух касательных к кривым $\rho(T)$, образующим петлю гистерезиса в межкритическом интервале температур

ТМП, составили: $M_s = 400$ К, $M_f = 370$ К, $A_s = 455$ К, $A_f = 485$ К. Они оказались ниже, чем соответствующие температуры ТМП исходного литого сплава-прототипа ($M_s = 500$ К, $M_f = 475$ К, $A_s = 530$ К, $A_f = 555$ К [13]), примерно на 100 К для M_s и M_f и на 70 К для A_s и A_f .

Изотермическая обработка при температурах выше порога кристаллизации при всех изученных режимах вплоть до температур 923 К формировала в сплаве достаточно стабильную по размерам ультрамелкозернистую структуру (рис. 34). Так, в сплаве после обработки 823 К 10 min размеры зерен были близки 150–200 nm и после обработки 823 К 20 min они практически не возросли. После расстекловывания в сплаве $Ni_{50}Ti_{32}Hf_{18}$ сформировалась поликристаллическая структура ультрамелкозернистого $B2$ -аустенита, который при охлаждении до комнатной температуры испытывал мартенситное превращение $B2 \rightarrow B19'$. При комнатной температуре типичной для мартенсита $B19'$ была однопакетная морфология в пределах индивидуальных зерен, когда параллельные пластинчатые нанокристаллы исходной ориентации чередуются с нанодвойниками, которые в данных сплавах могут быть I-типа по (011) и $(\bar{1}\bar{1}1)_{B19'}$, при этом внутри пластин исходной и двойниковой ориентировок также могут присутствовать вторичные составные нанодвойники по $(001)_{B19'}$ (рис. 3). На электронограммах в таком случае наблюдалось кольцообразное распределение рефлексов мартенситной фазы (вставки на рис. 3, *b, d*).

В отличие от быстрозакаленного ультрамелкозернистого сплава $Ni_{50}Ti_{32}Hf_{18}$ для крупнозернистой структуры его литого прототипа является преимущественно полипакетная морфология пластин $B19'$ -мартенсита (рис. 4). При этом также в пределах индивидуального пакета соседние кристаллы были связаны попарно двойниковыми ориентациями между собой. Как известно, существует несколько типов систем двойникования и двойниковых границ в $B19'$ -мартенсите данных сплавов никелида титана [12]. Так, наличие двойникования по плоскости $(111)_{B19'}$ в пакетах мартенситных кристаллов наиболее четко обнаруживается при ориентациях кристаллов с осями зон отражающих плоскостей (о.з.) $[100]_{B19'} \parallel [111]_{B2}$ (рис. 4, *c, d*). При этом внутри индивидуальных пластин присутствовали составные нанодвой-

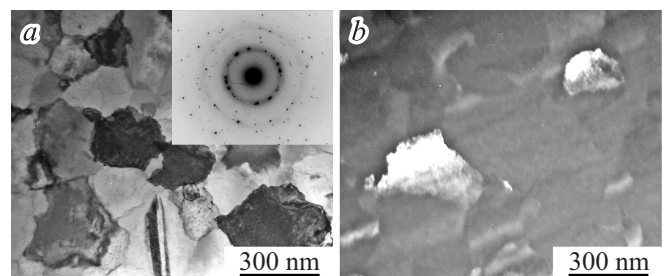


Рис. 5. Светло- (*a*) и темнопольное (*b*) ТЭМ изображения и микроэлектронogramма (на вставке) сплава $Ni_{50}Ti_{32}Hf_{18}$ после отжига 823 К, 20 min и нагрева в ТЭМ до 770 К.

ники по $(001)_{B19'}$ (рис. 4, *a, b*). В данном сплаве, как и в работе [18], наблюдались также двойники I типа $(011)_{B19'}$ и II-типа $(011)_{B19'}$.

Нагрев *in situ* выше температур конца обратного термоупругого мартенситного превращения в колонне электронного микроскопа выявил особенности тонкой структуры мелкозернистого B2-аустенита, в частности, не только некоторый рост размеров зерен (от 200 до 300 nm) при нагреве, но и наличие небольшого количества дисперсных частиц избыточной фазы $(Ti,Hf)_2Ni$ (рис. 5). В соответствии с данными электронной микроскопии, микродифракции электронов и рентгенодифрактометрии в процессе термообработки сплав после расстекловывания испытывал некоторый достаточно вялый распад с образованием дисперсных частиц данной фазы, выделяющихся как гомогенно, так и, особенно, гетерогенно (см. рис. 5, *a*). Можно полагать, что наблюдаемые дисперсные частицы, декорирующие границы зерен, ответственны за сохранение ультрамелкозернистости структуры сплава.

Диаграммы испытаний механических свойств лент сплава $Ni_{50}Ti_{32}Hf_{18}$ после различных термических обработок приведены на рис. 6, а значения свойств в таблице. Высокопрочные аморфные ленты сплава разрушались хрупко, но после расстекловывающей термообработки и ТМП ленты становились достаточно пластичными (их относительное удлинение достигало 15%). Повышение

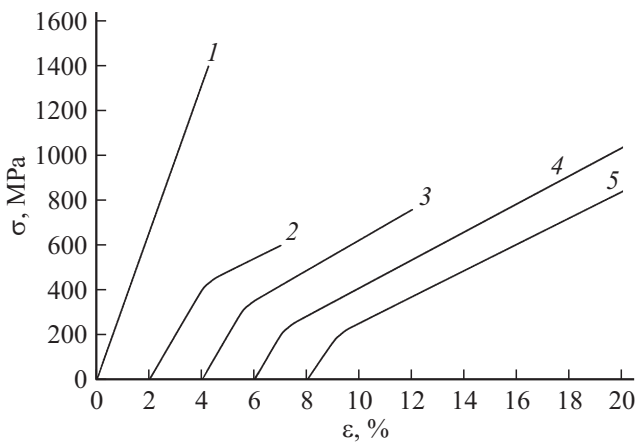


Рис. 6. Диаграммы испытаний механических свойства лент сплава $Ni_{50}Ti_{32}Hf_{18}$ на растяжение (термообработки указаны в таблице).

Механические свойства сплава $Ni_{50}Ti_{32}Hf_{18}$ после различных обработок

№ п/п	Обработка	σ_M , МПа	σ_B , МПа	δ , %
1	БЗР, 10^6 K/s	—	1400	—
2	773 K, 10 min	410	600	5.0
3	823 K, 10 min	320	760	8.0
4	873 K, 10 min	240	1100	15.0
5	923 K, 10 min	200	900	13.0

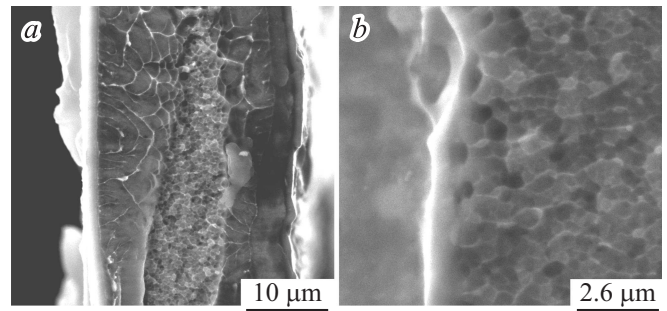


Рис. 7. СЭМ изображения поперечного сечения (cross-section) ленты БЗР сплава $Ni_{50}Ti_{32}Hf_{18}$, подвергнутой отжигу 773 K, 10 min, после разрушения при растяжении.

температуры и длительности отжига, обеспечивающие рост размеров зерен B2-аустенита, сопровождались постепенным снижением напряжения мартенситного сдвига σ_M (от 410 до 200 МПа), как известно, ответственного на стадии псевдопластической деформации за переориентацию и раздвоивание кристаллов мартенсита в направлении действующей нагрузки. Вместе с тем имело место заметное деформационное упрочнение и, как следствие, увеличилось относительное удлинение δ (от 5 до 15%) и временное сопротивление σ_B (от 600 до 1100 МПа).

По данным фрактографического анализа образцов, подвергнутых растяжению до разрушения, ленты сплава в мартенситном состоянии испытывали вязкое или, точнее, квазивязкое разрушение при относительном сужении ψ , превышающем 50% (рис. 7). На рис. 7, *a* приведено СЭМ изображение поверхности разрушения одного из образцов, по которому можно измерить ее ширину в месте отрыва ленты и на удаленном расстоянии от отрыва для области равномерного растяжения, что позволило оценить величину относительного сужения. Кроме того, рис. 7, *a, b* демонстрирует характерный чашечкообразный вид разрушения, при котором линейные размеры чашечек отрыва в несколько раз превышали средние размеры зерен в ультрамелкозернистых лентах.

Испытания деформацией на изгиб при комнатной температуре с последующим нагревом в аустенитное состояние показали, что ленты испытывали полностью обратимое (на 100–95%) восстановление формы при степенях обратимой деформации ϵ_{rev} вплоть до 4–5%. После большей деформации на изгиб (5–7%) степень восстановления формы лент при сохранении в целом величины ϵ_{rev} снижалась до 70–80%. Деформация на изгиб от 7 до 10% (для разных состояний отожженного сплава) приводила к разрушению лент.

Заключение

Таким образом, в настоящей работе выполнено комплексное исследование тонких быстрозакаленных лент

сплава $Ni_{50}Ti_{32}Hf_{18}$ методами ТЭМ и СЭМ и химического микроанализа, дифракции электронов и рентгенодифрактометрии, измерений механических свойств и электросопротивления. Было обнаружено, что полученный закалкой струи расплава спиннингованием сплав $Ni_{50}Ti_{32}Hf_{18}$ находился в аморфизированном состоянии после охлаждения со скоростью 10^6 K/s. Показано, что изотермическая обработка при температурах выше порога кристаллизации вплоть до температуры 923 К формирует в сплаве стабильную по размерам ультрамелкозернистую структуру. Исходя из данных ТЭМ *in situ*, сделан вывод, что в процессе расстекловывания в B2-аустените имеет место выделение дисперсных частиц избыточной фазы типа $(Ti, Hf)_2Ni$, которые в значительной мере ответственны за сохранение ультрамелкозернистой структуры в сплаве при термической обработке. Обнаружено, что для быстрозакаленного ультрамелкозернистого сплава $Ni_{50}Ti_{32}Hf_{18}$ характерной особенностью его субструктуры является однопакетная морфология пластин $B19'$ -мартенсита в отличие от его литого прототипа. Определена температура расстекловывания сплава $Ni_{50}Ti_{32}Hf_{18}$, а также критические температуры последующего термоупругого мартенситного превращения $B2 \rightarrow B19'$. Были измерены механические свойства и ЭПФ лент сплава $Ni_{50}Ti_{32}Hf_{18}$, полученных после различных термообработок в высокопрочном и пластичном ультрамелкозернистом мартенситном состоянии.

Исследования выполнены за счет гранта РНФ (проект № 15-12-10014). Рентгеновские дифрактограммы получены Т.Э. Кунцевич в рамках госзадания (шифр „Структура“ — № 01201463331).

Список литературы

- [1] Shape memory alloys: Properties, Technologies, Opportunities. / Ed. by N. Resnins, V. Rubanik. Plafficon: Trans Tech Publication Ltd., Sqitzerland, 2015. 645 p.
- [2] Пушин В.Г., Куранова Н.Н., Пушин А.В., Королев А.В., Коуров Н.И. // ЖТФ. 2016. Т. 86. Вып. 4. С. 76–84.
- [3] Cesari E., van Humbeek J., Kolomytsev V., Lobodyuk V., Matveeva N. // J. de Phys. IV. 1997. Vol. 5. P. 197–201.
- [4] Пушин В.Г., Волкова С.Б., Матвеева Н.М. // ФММ. 1997. Т. 83. No 3. С. 68–85; № 4. С. 155–166; № 6. С. 150–163; Т. 84. № 4. С. 172–181.
- [5] Матвеева Н.М., Пушин В.Г., Шеляков А.В., Быковский Ю.А., Волкова С.Б., Крапошин В.С. // ФММ. 1997. Т. 83. № 6. С. 620–632.
- [6] Shelyakov A.V., Larin S.G., Ivanov V.P., Sokolovski V.V., Nikiforov A.Yu. // J. Phys. 2001. Vol. 11. P. 547–552.
- [7] Хачин В.Н., Пушин В.Г., Кондратьев В.В. Никелид титана: Структура и свойства. М.: Наука, 1992. 160 с.
- [8] Пушин В.Г., Прокошкин С.Д., Валиев Р.З. и др. Сплавы никелида титана с памятью формы. Ч. I. Структура, фазовые превращения и свойства. // Екатеринбург: УрО РАН, 2006. 440 с.
- [9] Angst D.R., Thoma P.E., Kao M.I. // J. Phys. IV. 1995. Vol. 8. P. 747–752.
- [10] Besseghini S., Villa E., Tuissi A. // Mat. Sci. Eng. A. 1999. Vol. 273–275. P. 390–394.
- [11] Meng X.L., Zheng Y.F., Wang Z., Zhao L.C. // Scr. Mat. 2000. Vol. 42. P. 341–348.
- [12] Meng X.L., Cai W., Chen F., Zhao L.C. // Scr. Mat. 2006. Vol. 54. N 9. P. 1599–1604.
- [13] Пушин В.Г., Куранова Н.Н., Пушин А.В., Уксуников А.Н., Коуров Н.И. // ЖТФ. 2016. Вып. 7. С. 51–56.
- [14] Dalle F., Pasko A., Vermaut P., Kolomytsev V., Ochin P., Portier R. // Scr. Mat. 2000. Vol. 43. P. 331–335.
- [15] Liu M., Zhang X.M., Liu L., Li Y.Y., Shelyakov A.V. // J. Mat. Sci. Lett. 2000. Vol. 19. P. 1383–1386.
- [16] Resnina N., Belyaev S., Shelyakov A. // Eur. Phys. J. Spec. Topics. 2008. Vol. 158. P. 21–26.
- [17] Kolomytsev V., Babanly M., Pasko A., Shpak A., Sych T., Ochin P., Vermaut Ph., Portier R., Cesari E., Rafaja D. // Adv. Sci. Technol. 2008. Vol. 59. P. 113–118.
- [18] Meng X.L., Fu Y.D., Cai W., Li Q.F., Zhao L.C. // Phil. Mag. Lett. 2009. Vol. 89. N 7. P. 431–438.