

05

## Особенности кристаллизации быстрозакаленных из расплава сплавов $\text{Ni}_{45}\text{Ti}_{32}\text{Hf}_{18}\text{Cu}_5$ и $\text{Ni}_{25}\text{Ti}_{32}\text{Hf}_{18}\text{Cu}_{25}$ с высокотемпературным эффектом памяти формы

© А.В. Пушин,<sup>1</sup> В.Г. Пушин,<sup>1,2</sup> Т.Э. Кунцевич,<sup>1</sup> Н.Н. Куранова,<sup>1</sup> В.В. Макаров,<sup>1</sup>  
А.Н. Укусников,<sup>1</sup> Н.И. Коуров<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Институт физики металлов им. М.Н. Михеева УрО РАН,  
620990 Екатеринбург, Россия

<sup>2</sup> Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина,  
620002 Екатеринбург, Россия  
e-mail: pushin@imp.uran.ru

(Поступило в Редакцию 10 мая 2016 г. В окончательной редакции 18 апреля 2017 г.)

Методами просвечивающей и сканирующей электронной микроскопии и химического микроанализа, дифракции электронов и рентгенодифрактометрии выполнено сравнительное изучение структуры, химического и фазового состава аморфных сплавов  $\text{Ni}_{45}\text{Ti}_{32}\text{Hf}_{18}\text{Cu}_5$  и  $\text{Ni}_{25}\text{Ti}_{32}\text{Hf}_{18}\text{Cu}_{25}$ , полученных быстрой закалкой струи расплава спиннингованием. По данным температурных измерений электросопротивления определены критические температуры их расстекловывания. Установлены особенности формирования ультрамелкозернистой структуры и фазовых превращений при расстекловывании в зависимости от режимов термообработки и химического состава сплавов.

DOI: 10.21883/JTF.2017.12.45207.1871

### Введение

В последние годы большой интерес вызывает развитие новых технологий синтеза, в частности, прецизионного многокомпонентного легирования и быстрой закалки из расплава (БЗР) сплавов никелида титана, испытывающих термоупругие мартенситные превращения (ТМП) и связанные с ними эффекты памяти формы (ЭПФ) [1,2]. Так, спиннингование струи расплава с высокими скоростями охлаждения ( $10^5$ – $10^7$  K/s) позволяет получать сплавы никелида титана с повышенным (от 0 до 25 at.%) содержанием меди взамен никеля в виде тонких лент или полос с необычными свойствами и структурой, вплоть до аморфной [3–6]. Они широко используются в микроэлектромеханических системах (МЭМС), таких как термоактюаторы, термосенсоры и ряд других устройств с ЭПФ.

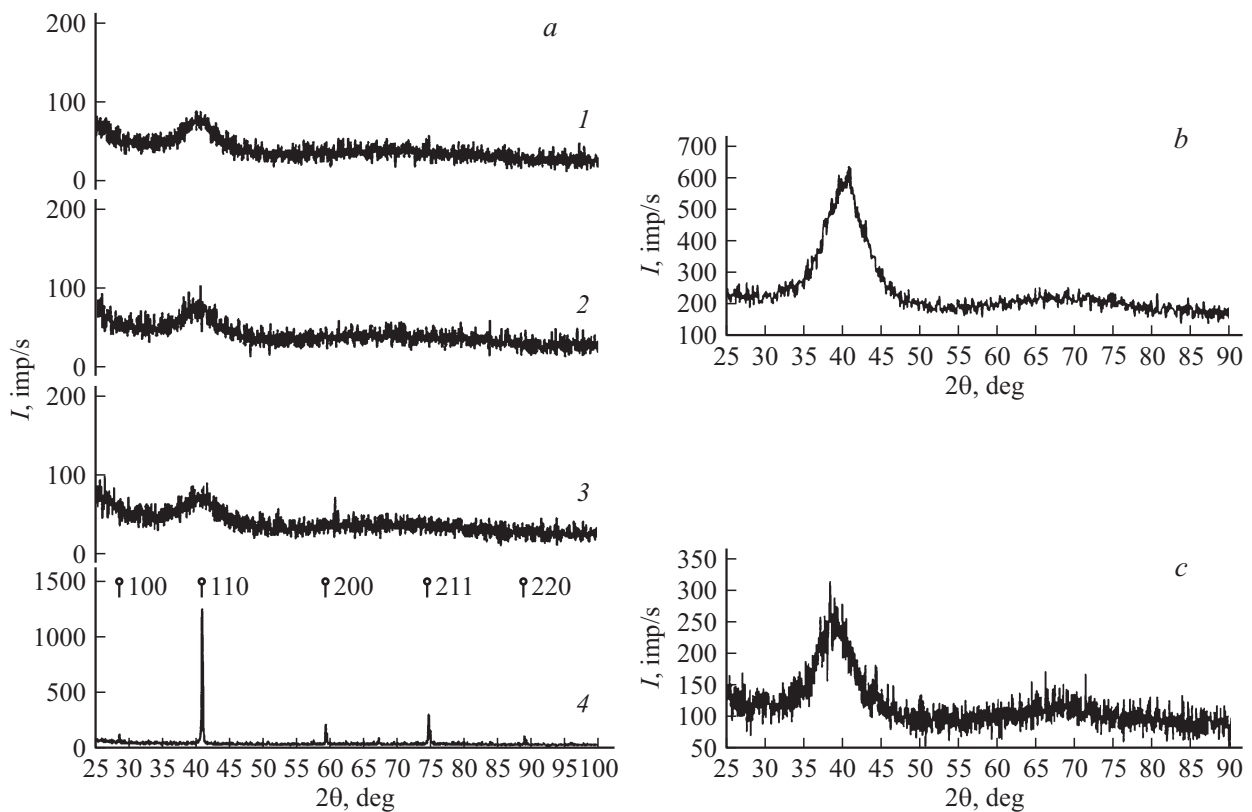
Вместе с тем в настоящее время требуемые практикой физико-механические параметры уже превышают обеспечиваемые ими невысокие напряжения мартенситного сдвига  $\sigma_M$  (менее 100 МПа) и критические температуры реализации в них ЭПФ (330–370 К). Значительно повысить температуры ТМП  $B2 \leftrightarrow B19$  и соответственно ЭПФ, но не механические свойства позволяет легирование никелида титана также путем замещения никеля такими элементами как Pd, Au, Pt в достаточно большом количестве [7,8]. Однако это дорогостоящие материалы и их не удастся синтезировать в виде высокопрочных и пластичных тонких лент или проволоки.

Гафний в качестве легирующего компонента от 10 до 30 at.% при замещении титана в сплавах  $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{50}$  обеспечивает не только увеличение температур ТМП  $B2 \leftrightarrow B19'$  вплоть до 870 К, но и, что особенно важ-

но, рост прочностных свойств, в том числе критических напряжений  $\sigma_M$  [9–13]. Еще одним принципиально важным достоинством легирования гафнием в концентрациях, превышающих 10 at.%, так же как и в случае легирования медью, является возможность получить данные сплавы на основе никелида титана в аморфном состоянии [14–21]. Однако до сих пор остаются малоизученными особенности формирования аморфного состояния в них, влияние легирования не только гафнием, но и совместного легирования гафнием и медью, закономерности последующего расстекловывания при нагреве на структуру и фазовые превращения в данных сплавах. В настоящей работе в продолжение исследований трехкомпонентного БЗР сплава  $\text{Ni}_{50}\text{Ti}_{32}\text{Hf}_{18}$ , представленных в [21], были комплексно изучены два четырехкомпонентных сплава на его основе  $\text{Ni}_{45}\text{Ti}_{32}\text{Hf}_{18}\text{Cu}_5$  и  $\text{Ni}_{25}\text{Ti}_{32}\text{Hf}_{18}\text{Cu}_{25}$ , также полученные закалкой из расплава в аморфном состоянии и затем — в ультрамелкозернистом состоянии при последующей кристаллизации за счет термических обработок.

### 1. Материал и методы исследования

Сплавы для исследования были выплавлены электродуговым методом из высокочистых компонентов Ni, Cu (чистотой 99.99%), Ti (99.8%), Hf (99.9%) в атмосфере очищенного гелия. Аттестованные по химическому составу слитки для гомогенизации подвергали переплавам не менее трех раз, последующим горячей осадке на прессе с обжатием на 5–10%, длительным отжигом в аргоне при 1073 К и закалке. Их отличало по сравнению с исходными грубозернистыми литыми сплавами нали-



**Рис. 1.** Фрагменты рентгеновских дифрактограмм сплавов  $Ni_{25}Ti_{32}Hf_{18}Cu_{25}$  (a) в аморфном состоянии после закалки из расплава со скоростью  $10^6$  K/s (1), последующей изотермической обработки при 573 K, 10 min (2), при 673 K, 10 min (3) и в поликристаллическом состоянии после термообработки при 773 K, 10 min (4);  $Ni_{45}Ti_{32}Hf_{18}Cu_5$  (b) и  $Ni_{45}Ti_{32}Hf_{18}$  (c) в аморфном состоянии после закалки из расплава со скоростью  $10^6$  K/s.

чие существенно лучшего более однородного распределения по размеру мелкодисперсных зерен (в пределах до  $50\text{--}70\ \mu\text{m}$ ) и отсутствие ликвации. Последующая БЗР спиннингованием струи расплава на медный быстро вращающийся барабан обеспечила скорости охлаждения, близкие к  $10^5$  или  $10^6$  K/s. В результате были получены сплавы в виде тонкой длинной ленты толщиной 40 или  $30\ \mu\text{m}$ , и шириной 1.8 или 1.5 mm соответственно. Для комплексного исследования были отобраны прецизионные сплавы с химическим составом, близким к квазибинарному  $(Ni, Cu)_{50}(Ti, Hf)_{50}$ , чтобы избежать охрупчивающего влияния старения. Структуру и фазовые превращения в исходно аморфных сплавах, а также в сплавах, подвергнутых кристаллизации при термических обработках по различным режимам, изучали с помощью методов рентгеновского фазового и структурного анализа и электронной микроскопии. Были также измерены зависимости электросопротивления ленточных образцов сплава в широком интервале температур.

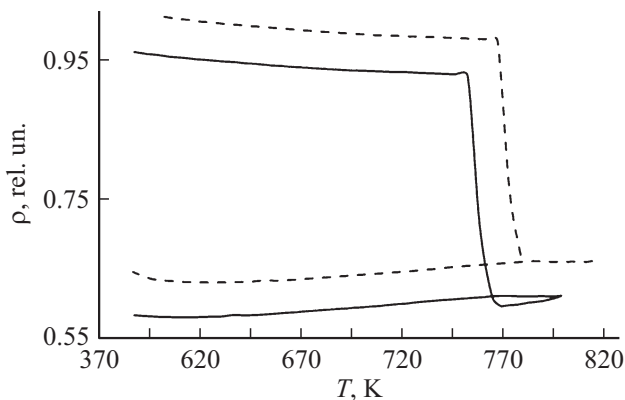
Рентгенодифрактометрический анализ проводили, используя излучение  $CuK_{\alpha}$ , монохроматизированное графитовым монокристаллом. Исследования на просвечивающих электронных микроскопах (ПЭМ) JEM-200 CX (максимальное ускоряющее напряжение 200 kV) и Теспаи G2 30 (максимальное ускоряющее напряже-

ние 300 kV) и сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) Quanta 200 (ускоряющее напряжение до 30 kV), оборудованном системой Pegasus (включая EDS и EBSD), выполняли на оборудовании ЦКП ИФМ УрО РАН.

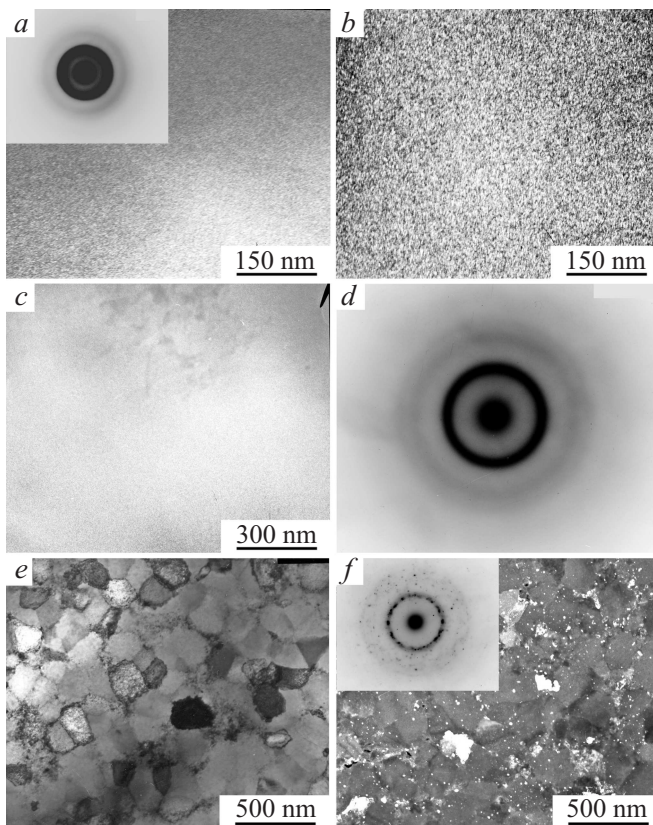
## 2. Результаты исследования и их обсуждение

По данным анализа химического состава на рентгеновском энергодисперсионном спектрометре фирмы EDAX, которым оснащен СЭМ Quanta Pegasus, исследованные образцы в аморфном состоянии номинального состава  $Ni_{45}Ti_{32}Hf_{18}Cu_5$  и  $Ni_{25}Ti_{32}Hf_{18}Cu_{25}$  содержали Ni (44.5), Ti (32.2), Hf (18.3), Cu (5.0) at.% и Ni (25.2), Ti (32.0), Hf (17.8), Cu (25.0) at.%.

Рентгеновский анализ показал, что при комнатной температуре как и сплав-прототип  $Ni_{50}Ti_{32}Hf_{18}$  [21], все изученные образцы легированных медью сплавов в исходном БЗР состоянии после охлаждения со скоростью  $10^6$  K/s находились в аморфном (рис. 1), а со скоростью  $10^5$  K/s — в аморфно-кристаллическом состояниях. Изотермическая обработка в течение одинакового времени — 10 min в интервале до 673 K практически не изменила их структурное состояние. Отжиг при 773 K



**Рис. 2.** Температурные зависимости электросопротивления быстроохлажденных аморфных сплавов  $\text{Ni}_{45}\text{Ti}_{32}\text{Hf}_{18}\text{Cu}_5$  (штрихи) и  $\text{Ni}_{25}\text{Ti}_{32}\text{Hf}_{18}\text{Cu}_{25}$  (сплошная линия) при нагреве вплоть до 800 К и последующем охлаждении.

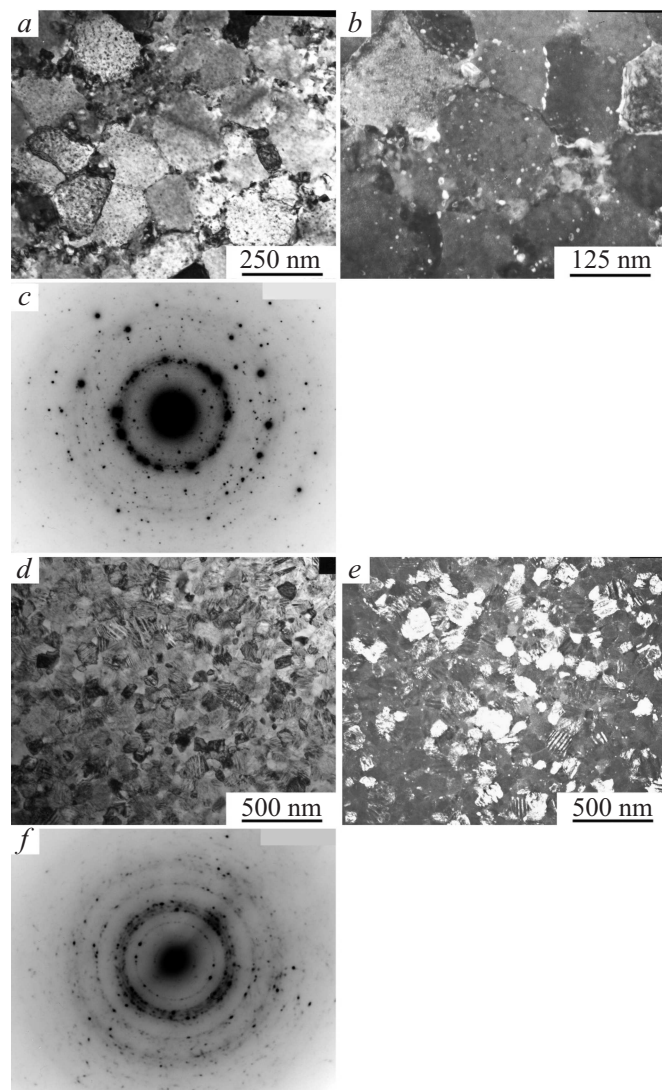


**Рис. 3.** ТЭМ светло- (*a, c, e*) и темнопольные (*b, f*) изображения и микроэлектронграммы (*d* и на вставках рисунков *a* и *f*) аморфных сплавов  $\text{Ni}_{45}\text{Ti}_{32}\text{Hf}_{18}\text{Cu}_5$  (*a, b*) и  $\text{Ni}_{25}\text{Ti}_{32}\text{Hf}_{18}\text{Cu}_{25}$  (*c, d*) и сплава  $\text{Ni}_{25}\text{Ti}_{32}\text{Hf}_{18}\text{Cu}_{25}$  после отжига 823 К, 10 min (*e, f*).

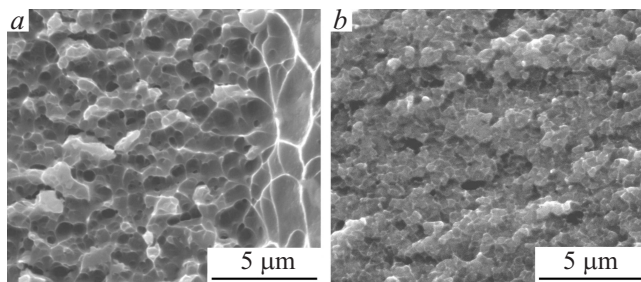
БЗР сплавов обеспечил их расстекловывание в поликристаллическое состояние. Параметры кристаллической решетки В2-фазы сплавов при комнатной температуре были близки 0.308–0.304 нм, несколько уменьшаясь в зависимости от содержания меди.

Для определения критических температур кристаллизации из аморфного состояния  $T_c$  были выполнены измерения кривых электросопротивления  $\rho(T)$  в термодиаграммах „охлаждение–нагрев–охлаждение“ для обоих изучаемых сплавов (рис. 2). Оказалось, что в интервале 750–770 К отчетливо идентифицируются резкие перегибы кривых  $\rho(T)$ , сопровождающиеся снижением почти вдвое их величины в узком диапазоне температур (15–20 К). При последующем охлаждении температурные кривые  $\rho(T)$  снижаются практически линейно вплоть до комнатной температуры (для сплава с 25 at.% Cu) или до температуры начала ТМП (для сплавов с 0 и 5 at.% Cu).

Электронно-микроскопическое изучение микроструктуры рентгеноаморфных аморфных БЗР сплавов показало, что характерной особенностью их изображений



**Рис. 4.** ТЭМ светло- (*a, d*) и темнопольные (*b, e*) изображения с соответствующими микроэлектронграммами (*c, f*) сплавов  $\text{Ni}_{25}\text{Ti}_{32}\text{Hf}_{18}\text{Cu}_{25}$  (*a–c*) и  $\text{Ni}_{45}\text{Ti}_{32}\text{Hf}_{18}\text{Cu}_5$  (*d–f*) после отжига 873 К, 10 min.



**Рис. 5.** Фрактография методом РЭМ сплавов  $Ni_{45}Ti_{32}Hf_{18}Cu_5$  (a)  $Ni_{25}Ti_{32}Hf_{18}Cu_{25}$  (b) в ультрамелкозернистом состоянии.

является контраст типа ряби (рис. 3, a, c), сопровождаемый наличием на микроэлектронограммах диффузных гало (рис. 3, a, d). На темнопольных изображениях в гало становится виден наиболее четко неоднородный контраст типа „соль-перец“ (рис. 3, b). Его происхождение, как известно, обусловлено наноразмерным ближним атомным композиционным и топологическим порядком в подобных аморфных сплавах.

Примеры ультрамелкозернистой поликристаллической структуры БЗР сплавов после изотермической обработки при температурах выше порога их кристаллизации  $T_c$  представлены на рис. 3, e, f и 4, d, e. Было обнаружено, что сплав  $Ni_{25}Ti_{32}Hf_{18}Cu_{25}$  оставался аустенитным ультрамелкозернистым, но повышение длительности или температуры вплоть до 973 К при последующей термообработке приводило к заметному росту зерен. Вместе с тем, в соответствии с данными светло- и темнопольной ПЭМ и микродифракции электронов в процессе кристаллизации данный сплав испытывал распад с образованием высокодисперсных частиц избыточной фазы, выделяющихся как гомогенно, так и, особенно, гетерогенно (рис. 3, e, f и 4, a, b). Напротив, в сплаве  $Ni_{45}Ti_{32}Hf_{18}Cu_5$  после расстекловывания практически не наблюдались дисперсные выделения избыточных фаз, а ультрамелкозернистый B2-аустенит при охлаждении испытывал ТМП  $B2 \leftrightarrow B19'$  (рис. 4, d–f). При комнатной температуре, типичной для B19'-мартенсита была однофазная морфология в пределах ультрамелких зерен, когда параллельные кристаллы исходной ориентации чередовались с микродвойниками I-типа по плоскостям (011) и  $(1\bar{1}1)_{B19'}$ . Внутри них также присутствовали тонкие вторичные составные нанодвойники по (001) $_{B19'}$ . При этом на электронограммах наблюдалось кольцеобразное распределение рефлексов мартенситной фазы (рис. 4, f).

В согласии с данными ПЭМ находились и результаты фрактографического анализа методами СЭМ сплавов, исследуемых после их растяжения (рис. 5). Оказалось, что если сплавы без меди и с 5 at.% Cu испытывали разрушение после значительной пластической деформации (относительное сужение 50%) преимущественно по межкристаллитному механизму, то сплав с 25 at.% Cu разрушался исключительно хрупко, без пластической деформации.

## Заключение

В настоящем сравнительном комплексном исследовании методами просвечивающей и сканирующей электронной микроскопии и химического микроанализа, дифракции электронов и рентгенодифрактометрии было установлено, что полученные быстрой закалкой струи расплава спиннингованием сплавы  $Ni_{45}Ti_{32}Hf_{18}Cu_5$  и  $Ni_{25}Ti_{32}Hf_{18}Cu_{25}$  находились в аморфизированном состоянии с ближним нанодоменным атомным порядком. Термообработка сплавов при температурах выше порога их кристаллизации обеспечивала формирование ультрамелкозернистой структуры. Температурные измерения электросопротивления показали, что легирование медью от 0 до 25 at.% несколько понижает (от 770 до 750 К) критическую температуру расстекловывания, что, по-видимому, должно некоторым образом влиять на кинетические и микроструктурные характеристики расстекловывания сплавов. Можно заключить, что повышение содержания меди (до 25 at.%) не только снижает критические температуры термоупругого мартенситного превращения, но и вызывает преждевременный распад B2-аустенита уже в процессе расстекловывания с выделением избыточных и охрупчивающих сплав фаз. Вместе с тем, легирование сплава  $Ni_{50}Ti_{32}Hf_{18}$  медью в отличие от тройных квазибинарных сплавов  $Ti_{50}Ni_{50-x}Cu_x$ , не повысило, а, напротив, снизило критические температуры мартенситных превращений.

Исследования выполнены при поддержке гранта РФФ (проект № 15-12-10014). Получение рентгенограмм Т.Э. Кунцевич проведено в рамках государственного задания (шифр „Структура“ № г.р. 0120463331).

## Список литературы

- [1] Shape memory alloys: properties, technologies, opportunities / Ed. by N. Resnina, V. Rubanik — Plafficon: Trans Tech Publication Ltd., Switzerland, 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] Матвеева Н.М., Ковнеристый Ю.К., Матлахова Л.А., Фридман З.Г., Лобзов М.А. // Металлы. 1987. № 4. С. 97–100.
- [4] Cesari E., Humbeek van J., Kolomytsev V., Lobodyuk V., Matveeva N. // J. Phys. IV. 1997. P. 197–201.
- [5] Пушин В.Г., Волкова С.Б., Матвеева Н.М. // ФММ. 1997. Т. 83. № 3. С. 68–85; № 4. С. 155–166; № 6. С. 150–163; Т. 84. № 4. С. 172–181.
- [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. 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., Уксусников А.Н., Коуров Н.И. // *ЖТФ*. 2016. Т. 86. Вып. 7. С. 51–56.
- [14] Dalle F., Pasko A., Vermaut P., Kolomytsev V., Ochinnikov 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. Special Topics*. 2008. Vol. 158. P. 21–26.
- [17] Kolomytsev V., Babanly M., Pasko A., Shpak A., Sych T., Ochinnikov P., Vermaut Ph., Portier R., Cesari E., Rafaja D. // *Adv. Sci. Technol.* 2008. Vol. 59. P. 113–118.
- [18] Кунцевич Т.Э., Пушин А.В., Пушин В.Г. // *Письма в ЖТФ*. 2014. Т. 40. Вып. 10. С. 88–94.
- [19] Пушин В.Г., Куранова Н.Н., Пушин А.В., Уксусников А.Н., Коуров Н.И., Кунцевич Т.Э. // *ФММ*. 2016. Т. 117. № 12. С. 1302–1311.
- [20] Пушин В.Г., Пушин А.В., Куранова Н.Н., Кунцевич Т.Э., Уксусников А.Н., Дякина В.П., Коуров Н.И. // *ФММ*. 2016. Т. 117. № 12. С. 1312–1320.
- [21] Куранова Н.Н., Пушин А.В., Уксусников А.Н., Белослудцева Е.С., Коуров Н.И., Кунцевич Т.Э., Пушин В.Г. // *ЖТФ*. 2017. Т. 87. Вып. 8. С. 1177–1181.