

01,11

## Особенности кристаллизации быстрозакаленных аморфных сплавов $Ti_{50}Ni_{20}Cu_{30}$ после кручения под высоким давлением

© Н.Н. Ситников<sup>1,2</sup>, А.В. Шеляков<sup>1</sup>, Р.В. Сундеев<sup>3</sup>, И.А. Хабибуллина<sup>1</sup>

<sup>1</sup> ГНЦ ФГУП «Центр Келдыша»,  
Москва, Россия

<sup>2</sup> Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ»,  
Москва, Россия

<sup>3</sup> МИРЭА — Российский технологический университет, Москва, Россия

E-mail: sitnikov\_nikolay@mail.ru

Поступила в Редакцию 30 декабря 2019 г.

В окончательной редакции 30 декабря 2019 г.

Принята к публикации 10 января 2020 г.

Проведено изучение влияния интенсивной пластической деформации в условиях кручения под высоким давлением (КВД) на структурные свойства быстрозакаленных сплавов квазибинарной системы  $TiNi-TiCu$  с содержанием меди 30 ат.%. Исследования проводили методами сканирующей электронной микроскопии, рентгеноструктурного анализа и дифференциальной сканирующей калориметрии. Структурные исследования показали, что КВД аморфного сплава  $Ti_{50}Ni_{20}Cu_{30}$  приводит к частичной нанокристаллизации аморфного состояния. Рост величины деформации приводит к заметному изменению характера кристаллизации на кривых ДСК. Наблюдается раздвоение пиков кристаллизации в области более низких температур, то есть формируются области, в которых возможна низкотемпературная кристаллизация. Установлено, что КВД вызывает снижение теплового эффекта кристаллизации при нагреве сплавов с высоким содержанием меди относительно исходно аморфного состояния, полученного после закалки из расплава. После ДСК кристаллизации в сплаве сформировалась структура, характеризующаяся неоднородностью в поперечном сечении образца с расслоением по размеру структурных элементов. В областях частичной нанокристаллизации аморфного состояния после кристаллизации сформировалась более мелкозернистая чем в основном объеме образца структура. Полученные результаты убедительно демонстрируют влияние КВД на формирование кристаллической структуры из аморфных сплавов  $Ti_{50}Ni_{20}Cu_{30}$ .

**Ключевые слова:** аморфное состояние,  $TiNiCu$ , кручение под высоким давлением, микроструктура, кристаллизация, фазовое превращение.

DOI: 10.21883/FTT.2020.05.49223.14M

### 1. Введение

В соответствии с современными тенденциями развития науки и техники одним из приоритетных направлений развития технологий является разработка новых материалов и улучшение свойств уже известных. Наиболее востребованными являются „умные“ многофункциональные материалы, сочетающие в себе помимо уникальных свойств высокие эксплуатационные характеристики. Сплавы, обладающие эффектом памяти формы, представляют яркий пример такого „умного“ многофункционального материала, а различные высокотехнологические применения подобных материалов стимулируют их разработки. В последние годы в ряде исследований было показано, что большие перспективы материалов с эффектом памяти формы могут быть в микромеханике в качестве термоприводных устройств [1–5]. Для большинства применений требуются тонкомерные материалы с эффектом памяти формы, обладающие узким гистерезисом фазовых мартенситных превращений в области комнатных температур [5–8]. Одним из вариантов материалов с эффектом памяти формы, удовлетво-

ряющих этим требованиям, являются сплавы квазибинарной интерметаллической системы  $TiNi-TiCu$  [8–10]. Однако данные сплавы с высоким содержанием меди (более 20 ат.%) при получении стандартными методами в кристаллическом состоянии являются хрупкими, так как в них образуются фазы  $Ti-Cu$ , которые охрупчивают весь материал и препятствуют протеканию в них мартенситных превращений, ответственных за проявление эффектов памяти формы [10]. Одним из перспективных способов получения „работоспособных“ сплавов с эффектом памяти формы на основе квазибинарной системы  $TiNi-TiCu$  — сверхбыстрая закалка из жидкого состояния [11]. Данный метод экстремального воздействия позволяет получать тонкие ленты в кристаллическом, аморфно-кристаллическом и аморфном состоянии. Для сплавов с эффектом памяти формы одним из наиболее перспективных способов является формирование аморфного состояния, которое в дальнейшем может быть различными воздействиями переведено в кристаллическое состояние, при котором в ряде сплавов наблюдается ярко выраженный эффект памяти формы. Тем не менее, в сплавах с содержанием меди 30 ат.% и более методы

изотермической кристаллизации приводят к образованию хрупких фаз Ti–Cu.

В работах [12,13] было показано, что экстремальное воздействие в виде электроимпульсной обработки со временем воздействия 10 ms и менее по отношению к аморфным сплавам квазибинарной системы TiNi–TiCu с содержанием меди 25–38 at.% позволяет получить материалы со структурой, в которой наблюдается эффект памяти формы. Было продемонстрировано, что экстремальные воздействия на твердые тела являются ключом к получению новых структурных состояний. В работах [14–18] было показано, что экстремальное воздействие в виде интенсивной пластической деформации (ИПД) применительно к исходно аморфному или исходно кристаллическому сплаву  $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$  приводит к реализации нескольких циклов взаимосвязанных фазовых превращений типа „кристалл–аморфное состояние“. Это явление объясняется моделью суперпозиции различных каналов диссипации механической энергии в процессе ИПД. Было показано, что склонность к аморфизации при закалке из расплава и при ИПД в условиях кручения под высоким квазигидростатическим давлением (КВД) для одних и тех же сплавов резко различаются, а обратный фазовый переход „аморфное состояние–кристалл“ практически всегда сопровождается образованием нанокристаллической структуры [18]. Все вышесказанное свидетельствует о протекании при ИПД неординарных процессов фазовых и структурных превращений. Полученные последние результаты с применением экстремальных воздействий к быстрозакаленным сплавам квазибинарной системы TiNi–TiCu показали, что применение дополнительного экстремального воздействия в виде больших пластических деформаций к быстрозакаленным аморфным сплавам квазибинарной системы TiNi–TiCu с содержанием меди более 30 at.% позволит получить новые структурные состояния с уникальными свойствами. В связи с этим, естественно было ожидать значительных структурных отличий в сплавах после воздействия ИПД.

Целью настоящей работы являлось изучение влияния ИПД в условиях кручения под высоким квазигидростатическим давлением на формирование структуры в сплавах TiNi–TiCu с содержанием меди 30 at.%.

## 2. Материалы и методы исследования

В настоящей работе объектом исследования являлись сплавы квазибинарной системы TiNi–TiCu с содержанием титана 50 at.% и содержанием меди 30 at.%, которые были изготовлены методом сверхбыстрой закалки из расплава [10–14]. Предварительно слитки сплавов необходимой композиции были приготовлены из сверхчистых металлов (электродный никель Н0, бескислородная медь М0, йодидный титан  $H_{1\min}$ ) с шестикратной переплавкой в дуговой печи в атмосфере аргона для обеспечения однородности. Полученные заготовки рас-

плавлялись в кварцевом тигле в атмосфере гелия и экструировались через узкое сопло в тигле на поверхность быстро вращающегося медного диска. В результате этого процесса, происходящего со скоростью охлаждения расплава около  $10^6 \text{ K} \cdot \text{s}^{-1}$ , получали ленты толщиной около 40  $\mu\text{m}$  и шириной от 1.2 до 1.5 mm (рис. 1, а).

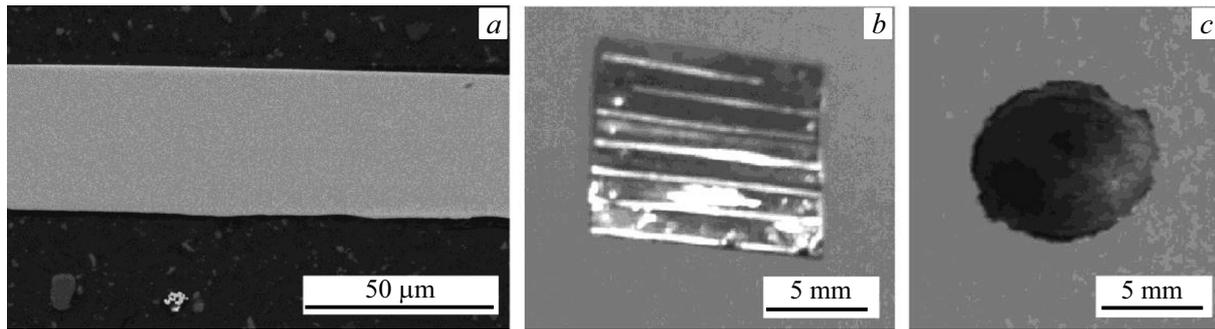
В работе использовался метод ИПД-кручения под высоким давлением (КВД). При данном способе деформации образец помещается между двумя бойками и сжимается под квазигидростатическом давлением в несколько GPa. Нижняя наковальня вращается и под действием сил поверхностного трения образец деформируется сдвигом. Так как деформация происходит в условиях квазигидростатического сжатия, разрушение образца не происходит и образец подвергается большим величинам деформации.

Эксперименты по деформации образцов сплавов TiNiCu посредством КВД проводили в камере Бриджмена при комнатной температуре, квазигидростатическом давлении в 6 GPa и скорости вращения подвижной наковальни 1 rev/min до величины деформации, соответствующей  $n = 1, 3$  и 5, где  $n$  — число полных оборотов подвижной наковальни.

Исследование структуры полученных сплавов проводилось методами металлографии, электронной микроскопии и рентгеноструктурного анализа. Для металлографических исследований образцов лент были изготовлены их поперечные шлифы на оборудовании фирмы Buehler. Для дополнительного проявления структуры использовалось травление полированной поверхности раствором  $\text{HF}(5\%) + \text{H}_2\text{SO}_4(5\%) + \text{H}_2\text{NO}_3(25\%) + \text{H}_2\text{O}(70\%)$ . Микроструктура поверхностей и поперечного сечения образцов изучались с помощью инвертированного металлографического микроскопа отраженного света CarlZeiss Axiovert 40 MAT и растрового электронного микроскопа (РЭМ) FEI Quanta 600 FEG. Рентгеноструктурный анализ проводился по фокусировке Брэгга–Брентано с использованием гибридного монохроматора на дифрактометре ДРОН-3М в  $\text{Co-K}\alpha$  излучении (интервал съемки 10–120; шаг 0.1 deg; экспозиция 5 s) при комнатной температуре. Проведение контролируемых отжигов полученных быстрозакаленных сплавов для определения температур расстекловывания и анализа процессов термической кристаллизации осуществлялось в дифференциальном сканирующем калориметре (ДСК) STA 449F1 Jupiter при скорости нагрева 10 K/min.

## 3. Результаты и их обсуждение

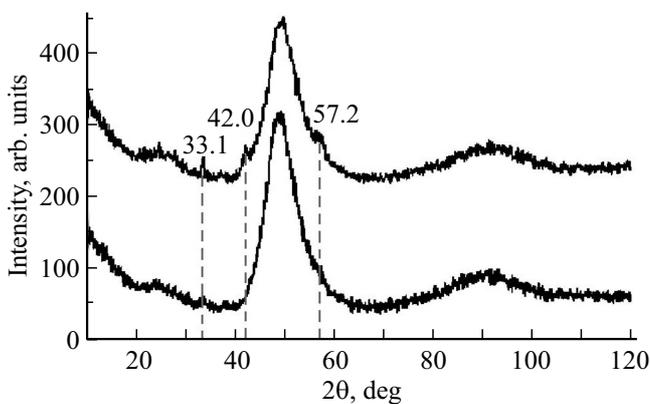
Исследование структуры поперечного сечения показало, что в образцах быстрозакаленных лент, полученных спиннингованием расплава  $Ti_{50}Ni_{20}Cu_{30}$ , наблюдается однородная аморфная структура. Типичный вид поперечного сечения образца быстрозакаленной ленты представлено на рис. 1, а.



**Рис. 1.** СЭМ-изображение поперечного сечения быстрозакаленной ленты сплава  $Ti_{50}Ni_{20}Cu_{30}$  (a), внешний вид образца пакета лент в исходном состоянии (b) и после КВД деформации с  $n = 3$  (c).

Для проведения деформации КВД образцы исходных аморфных лент складывались в два слоя и скреплялись точечной микросваркой по краю лент в пакет. Размер образцов был подобран так, чтобы места сварки не попадали в зону действия деформации. После деформации КВД-образцы имели форму диска диаметром около 8 mm (рис 1, b, c).

Для определения степени воздействия КВД и структурированности обработанных пакетов из аморфных лент сплава  $Ti_{50}Ni_{20}Cu_{30}$  был проведен рентгеновский фазовый анализ сформированных ИПД дисков и исходного состояния, полученные дифрактограммы представлены на рис. 2. На дифрактограммах от исходного состояния лент наблюдается размытое аморфное гало в области  $2\theta$ , 40–45 deg, что свидетельствует о рентгеноаморфном состоянии полученных сплавов. Рентгеноструктурные исследования аморфного сплава  $Ti_{50}Ni_{20}Cu_{30}$  после КВД выявило изменения в его структуре по сравнению с исходным состоянием (рис. 2). На рентгенограмме от образца сплава после КВД при  $n = 5$  в областях около  $2\theta = 33.1^\circ, 42^\circ, 0^\circ, 57.2^\circ$  на фоне аморфного гало проявились дифракционные пики, принадлежащие кристаллической фазе. Ввиду малой интенсивности и малого количества дифракционных линий однозначно



**Рис. 2.** Дифрактограммы сплава  $Ti_{50}Ni_{20}Cu_{30}$  в исходном состоянии и после КВД при  $n = 5$  от неконтактной стороны ленты.

Энтальпия и температуры пиков кристаллизации аморфного сплава  $Ti_{50}Ni_{20}Cu_{30}$  в исходном ( $n = 0$ ) состоянии и после КВД ( $n = 1; 3; 5$ )

$n$	$\Delta H, J$	$T_p, ^\circ C$	$T'_p, ^\circ C$
0	32.5	446.6	—
1	25.5	446.8	438.5
3	20.8	446.9	438.4
5	19.0	446.7	438.6

идентифицировать кристаллическую фазу не представляется возможным. После КВД сплава  $Ti_{50}Ni_{20}Cu_{30}$  при  $n = 1$  и  $n = 3$  дифракционные пики более слабые.

Исследование микроструктуры поперечного сечения пакета лент после КВД показало, что воздействие КВД приводит к появлению в сплавах структурных элементов в виде вытянутых областей, которые образовались вследствие сдвиговой деформации аморфной матрицы и которые могут являться, в частности, кристаллическими наночастицами, образовавшимися вследствие частичной кристаллизации аморфной фазы (рис. 3). На рис. 3, a представлено поперечное сечение от половины диска полученного из пакета лент сплава  $Ti_{50}Ni_{20}Cu_{30}$  после КВД с  $n = 5$ . Области сдвиговых деформаций с расслоениями структуры наблюдаются преимущественно около поверхностей сплавов и характеризуются субмикро- и наноразмерами и пористостью.

Характеристические ДСК кривые при кристаллизации быстрозакаленных лент в калориметре представлены на рис. 4. В аморфных сплавах с содержанием меди 30 at.% после кристаллизации в исходном состоянии наблюдается один пик выделения тепла (температура пика кристаллизации  $T_p$ ), который свидетельствует об одностадийной кристаллизации. Воздействие на сплав КВД приводит к заметному изменению характера кристаллизации на кривых ДСК. После КВД в сплаве наблюдается раздвоение пиков в области более низких температур (температура пика кристаллизации  $T'_p$ ). Это свидетельствует о том, что в сплаве после КВД формируются области, в которых возможна более низкотемпературная

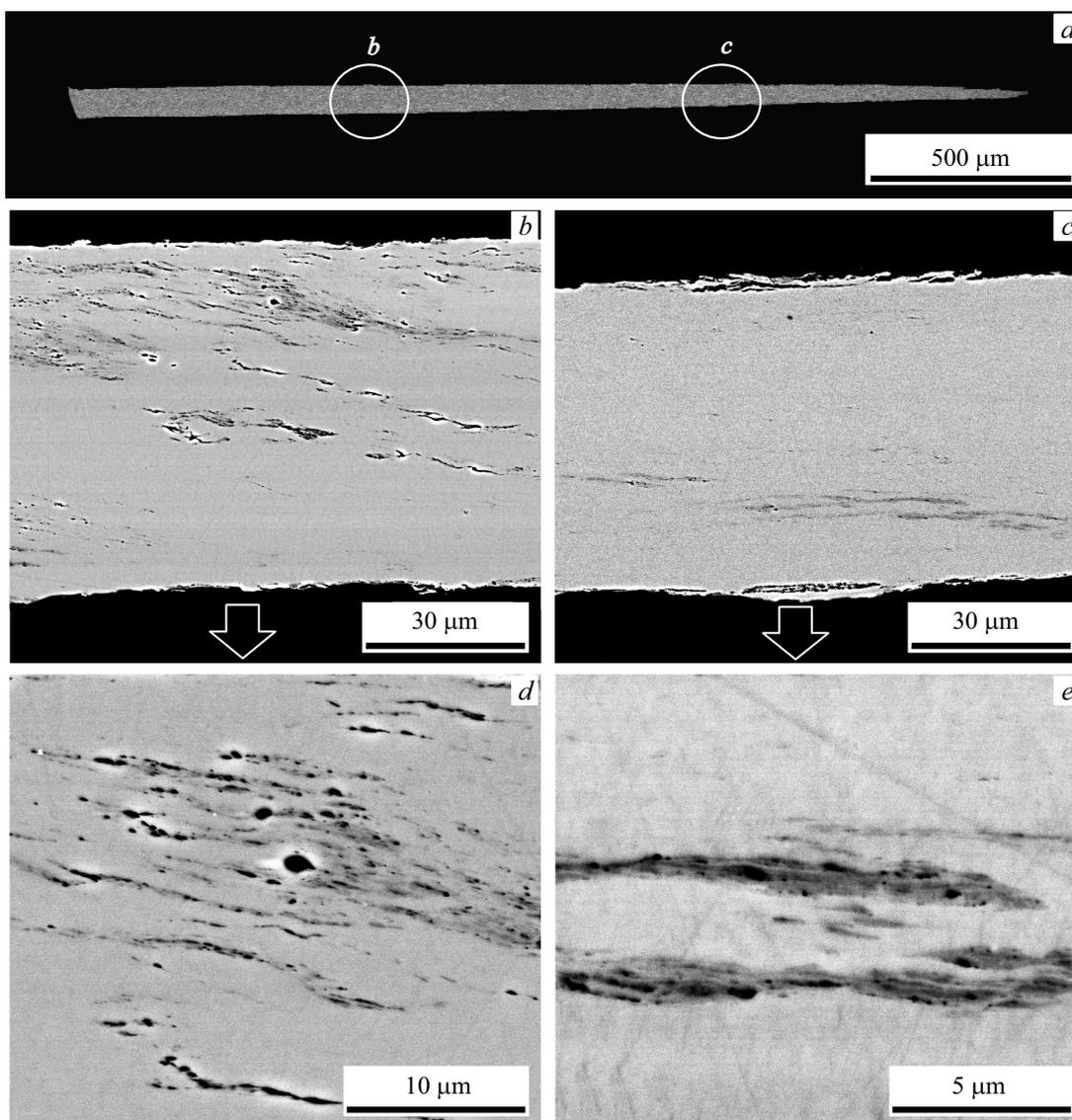


Рис. 3. Поперечное сечение диска из быстроокаленных лент из сплава  $Ti_{50}Ni_{20}Cu_{30}$  после КВД при  $n = 5$ .

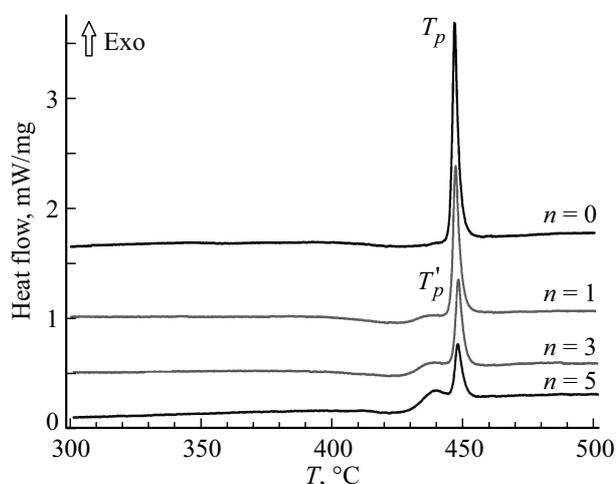


Рис. 4. ДСК-кривые кристаллизации сплава  $Ti_{50}Ni_{20}Cu_{30}$  в калориметре в исходном состоянии и после КВД при  $n = 0$  (исходное состояние); 1; 3 и 5.

кристаллизация. Увеличение степени деформации до  $n = 5$  приводит к заметному увеличению вклада низкотемпературной кристаллизации. Следует отметить, что в исследуемом сплаве с 30 at.% Cu температуры  $T_p$  практически не изменяются, тогда как в сплаве с 25 at.% Cu рост величины деформации приводит к расширению пика кристаллизации и его смещению в область более низких температур [14,18].

Результаты ДСК (таблица) однозначно свидетельствуют о том, что КВД аморфного сплава  $Ti_{50}Ni_{20}Cu_{30}$ , полученных методом спиннингования, приводит к значимому изменению теплового эффекта кристаллизации при непрерывном нагреве в калориметре. Наблюдается уменьшение энергетических затрат на процесс кристаллизации сплава  $Ti_{50}Ni_{20}Cu_{30}$  в ходе КВД по сравнению с затратами на кристаллизацию того же материала при отжиге без деформации. Отмеченные изменения, по всей

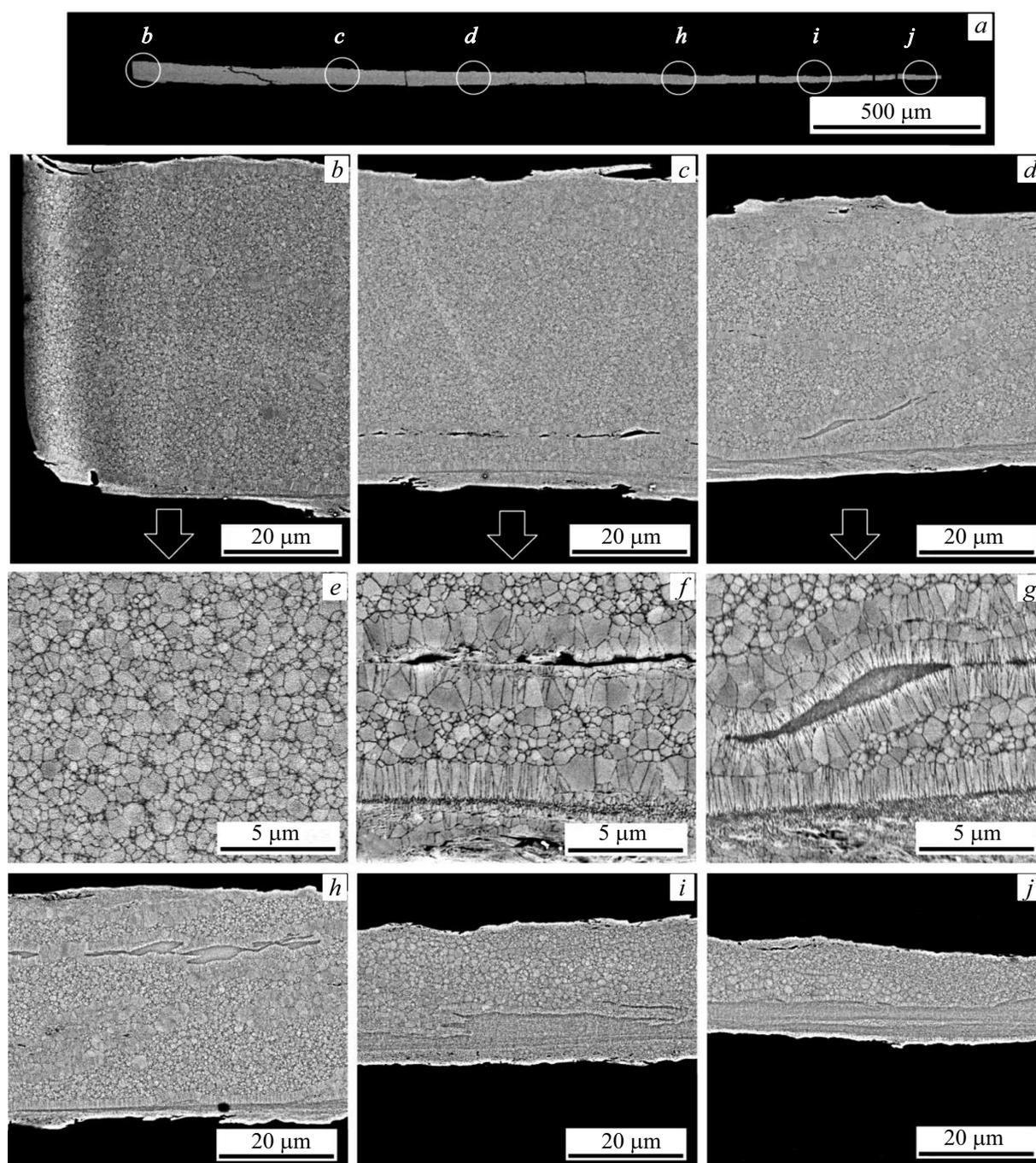


Рис. 5. Поперечное сечение диска из сплава  $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{20}\text{Cu}_{30}$  после КВД при  $n = 5$  и кристаллизации в калориметре.

видимости, нельзя связать с упругими напряжениями, запасенными при КВД, поскольку они исчезают на более ранних стадиях нагрева в процессе структурной релаксации.

На рис. 5, *a* представлено поперечное сечение от половины диска полученного из пакета лент сплава  $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{20}\text{Cu}_{30}$  после КВД с  $n = 5$  и кристаллизации в калориметре. В исследуемых образцах сплава  $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{20}\text{Cu}_{30}$  наиболее явно расслоение по структуре наблюдается после КВД с  $n = 5$ . В сплаве сформировалась структу-

ра, характеризующаяся неоднородностью в поперечном сечении ИПД-диска с расслоением по структурным элементам (рис. 5, *b-j*).

В области близкой к средней части, полученного после КВД диска (левая часть шлифа), присутствуют преимущественно области с мартенситной структурой В19 и средним размером зерна  $0.5\text{--}0.7\ \mu\text{m}$  (рис. 5, *b, e*), типичные для этих сплавов после изотермической кристаллизации [11]. В средней части шлифа в приповерхностных областях, сформированных вследствие сдвига-

вой деформации аморфной фазы, наблюдается формирование более мелкой (наноразмерной) структуры, которая ограничена вытянутыми столбчатыми кристаллами, сформированными поперек оси деформации при КВД (рис. 5 *c, d, f, g*). В областях близких к краю, полученного после КВД-диска (правая часть шлифа), наблюдается большая объемная доля мелкой (наноразмерной) структуры, которая присутствует как в приповерхностных слоях, так и в средней части (рис. 5, *h–j*). Согласно работе [16] эти краевые области диска испытывают максимальные деформации в процессе КВД, что, скорее всего, и связано с формированием в процессе изотермической кристаллизации на краях более мелкой структурной фракции.

#### 4. Заключение

В настоящей работе проведено изучение влияния ИПД в условиях КВД на структурные свойства быстро-закаленных сплавов квазибинарной системы TiNi–TiCu с содержанием меди 30 at.% для частичной кристаллизации и накопления запасенной энергии в продеформированных сплавах, которая при дальнейшей кристаллизации может привести к более низкотемпературной кристаллизации.

Обнаружено, что КВД аморфных сплавов Ti<sub>50</sub>Ni<sub>20</sub>Cu<sub>30</sub>, приводит к нанокристаллизации аморфного состояния, что фиксируется рентгеноструктурным методом. СЭМ-исследование микроструктуры поперечного сечения сформированного диска показало, что после КВД в сплавах образуются структурные элементы с субмикро- или наноразмерными включениями, возникшими вследствие частичной кристаллизации аморфной фазы.

Исследование образцов сплава Ti<sub>50</sub>Ni<sub>20</sub>Cu<sub>30</sub> в исходном состоянии и после КВД-методом ДСК выявило отличие в характере кристаллизации. В образцах сплава после КВД наблюдается появление дополнительного отдельного пика в области более низких температур, то есть формируются области, в которых возможна низкотемпературная кристаллизация. Установлено, что КВД вызывает снижение теплового эффекта кристаллизации при нагреве сплавов относительно исходно аморфного состояния, полученного после закалки из расплава. Это также свидетельствует о появлении кристаллической фазы в аморфных сплавах после КВД.

После ДСК кристаллизации в сплавах формируется структура, характеризующаяся неоднородностью в поперечном сечении образца. Наряду с типичной структурой для этих сплавов формирующейся после изотермической кристаллизации, в областях, сформированных вследствие сдвиговой деформации аморфной фазы, наблюдается формирование более мелкой (наноразмерной) структуры.

Полученные результаты убедительно демонстрируют влияние КВД на формирование структуры из аморфной

матрицы при ее дальнейшей кристаллизации. Тем не менее, для более детального выяснения комбинированного влияния закалки из расплава, КВД и параметров кристаллизации необходимо проведение дальнейших исследований.

#### Финансирование работы

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ (проект № 18-02-00805 А) и гранта РНФ (проект № 19-72-00145).

#### Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

#### Список литературы

- [1] G. Karthik, B. Kashyap, T.R. Prabhu. *Mater. Today: Proceedings* **4** 2A, 3581 (2017).
- [2] Q. Sun, R. Matsui, K. Takeda, E.A. Pieczyska. *Int. Pub. AG Springer, Berlin* (2017), 245.
- [3] J.M. Jani, M. Leary, A. Subic, M.A. Gibson. *Mater. Desing* **56**, 1078 (2014).
- [4] B.C.L. Pedro, A.S. Marcelo. *Aerospace Sci., Technology* **76**, 155 (2018).
- [5] R. Kedare, V. Nanavare, S. Sharma, A. Midathada, U.K. Ravella. *Mater. Today: Proceedings* **5**, 2, 28313 (2018).
- [6] N. Choudhary, D. Kaur. *Sensors Actuators A* **242**, 162 (2016).
- [7] C. Velmurugan, V. Senthilkumar, S. Dinesh, D. Arulkirubakaran. *Mater. Today: Proceedings* **5**, 6–2, 14597 (2018).
- [8] A. Shelyakov, N. Sitnikov, A. Menushenkov, V. Fominski. *Acta Phys. Polonica* **134**, 3, 708 (2018).
- [9] S.P. Belyaev, V.V. Istomin-Kastrovskiy, V.V. Koledov, D.S. Kuchin, S.E. Ivanov. *Phys. Procedia* **10**, 39 (2010).
- [10] N. Sitnikov, A. Shelyakov, R. Rizakhanov, N. Mitina, I. Khabibullina. *Mater. Today: Proceedings* **4**, 4680 (2017).
- [11] N.N. Sitnikov, A.V. Shelyakov, I.A. Khabibullina, K.A. Borodako. *Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Phys.* **82**, 9, 1106 (2018).
- [12] A.V. Shelyakov, N.N. Sitnikov, A.P. Menushenkov, V.V. Koledov, A.I. Irjak. *Thin Solid Films* **519**, 5314 (2011).
- [13] A. Shelyakov, N. Sitnikov, I. Khabibullina, N. Tabachkova, V. Fominski, N. Andreev. *Mater. Lett.* **248**, 48 (2019).
- [14] A.M. Glezer, L.S. Metlov, R.V. Sundeev, A.V. Shalimova. *JETP Lett.* **105**, 332 (2017).
- [15] K. Edalati, Z. Horita. *Mater. Sci. Eng. A* **652**, 325 (2016).
- [16] R.V. Sundeev, A.V. Shalimova, A.A. Veligzhanin, A.M. Glezer, Y.V. Zubavichus. *Mater. Lett.* **214**, 115 (2018).
- [17] A. Lukyanova, N. Kuranova, A. Pushin, V. Pushin, D. Gundarov. *Mater. Today: Proceedings* **4**, 4846 (2017).
- [18] A.M. Glezer, R.V. Sundeev, A.V. Shalimova. *Rev. Adv. Mater. Sci.* **54**, 1, 93 (2018).

Редактор Т.Н. Василевская