

СТРУКТУРА И СВОЙСТВА БЫСТРОЗАКАЛЕННЫХ ЛЕГИРОВАННЫХ СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ НИКЕЛИДА ТИТАНА

Пушин А.В.^{1,2}, Кунцевич Т.Э.¹, Попов А.А.², Пушин В.Г.^{1,2}, Укусников А.Н.¹

¹Институт физики металлов УрО РАН, Екатеринбург, Россия

²Уральский федеральный университет, Екатеринбург, Россия

pushin@imp.uran.ru

Сплавы на основе никелида титана с эффектом памяти формы (ЭПФ) находят широкое практическое применение. В обычном поликристаллическом состоянии эти сплавы часто не обеспечивают комплекса требуемых физико-механических и эксплуатационных характеристик изделий, что ограничивает возможности их использования. Те же сплавы в наноструктурном состоянии характеризуются существенно более высокими пределами текучести, прочности при достаточном уровне пластичности, а также они обладают особыми функциональными характеристиками ЭПФ. Нами были получены и комплексно исследованы различные бинарные и тройные сплавы TiNi как в исходном (после быстрой закалки расплава (БЗР)), так и в отожженном состояниях, что позволило существенно расширить интервал химических составов, используемых для их практического применения. Показано, что во всех изученных сплавах возникающие при БЗР структурные состояния зависят от скорости охлаждения, последующей термообработки, содержания титана, никеля и легирующих элементов. В работе представлены результаты сравнительных комплексных исследований синтезированных методом БЗР бинарных Ti-Ni (40-60 ат.%), трехкомпонентных $Ti_{50}Ni_{50-x}Fe_x$, $Ti_{50}Ni_{50-x}Co_x$, $Ti_{50}Ni_{50-y}Cu_y$, $Ti_{50}Ni_{50-z}Hf_z$ и $Ti_{50-z}Ni_{50}Hf_z$ ($0 \leq x \leq 15$, $0 \leq y \leq 40$, $0 \leq z \leq 18$) и ряда четырехкомпонентных сплавов.

Рентгендифрактометрические и электронномикроскопические (ТЕМ) исследования при комнатной температуре показали, что в зависимости от состава и скорости охлаждения бинарные БЗР-сплавы могут находиться в субмикроструктурном (СМК), в нанокристаллическом (НК) или в аморфном состояниях. Рентгенограммы поликристаллических БЗР-сплавов никелида титана содержат структурные и сверхструктурные брэгговские пики В19'-мартенсита, с повышенным содержанием меди - В19-мартенсита, или для БЗР-сплавов, обогащенных никелем, а также железом или кобальтом присутствуют лишь линии В2-аустенита, обычно наблюдаемые в рентгендифрактометрических исследованиях данных сплавов на основе никелида титана, но несколько уширенные. Рентгендифрактограммы

аморфно-кристаллических БЗР-сплавов характеризуются спектром существенно уширенных максимумов с заметным убыванием их интенсивности по мере увеличения угла дифракции 2θ с более узкими пиками на их фоне. Наконец, рентгеноаморфные БЗР-сплавы отличаются наличием на рентгенодифрактограммах практически единственного диффузного и очень широкого (2θ до 15°) максимума вблизи положения $\{110\}_{B2}$. Другие отражения весьма слабы или практически отсутствуют. В рентгендифракционных экспериментах *in situ* были исследованы фазовые превращения при охлаждении или нагреве и определены последовательности термоупругих мартенситных превращений (ТМП): $B2 \leftrightarrow B19'$, $B2 \leftrightarrow B19$, $B2 \leftrightarrow B19 \leftrightarrow B19'$, $B2 \leftrightarrow R$, $B2 \leftrightarrow R \leftrightarrow B19'$.

ТЕМ-исследования БЗР-сплавов $Ti_{60}Ni_{40}$, $Ti_{58}Ni_{42}$, $Ti_{55}Ni_{45}$, $Ti_{40}Ni_{60}$, $Ti_{32}Ni_{50}Hf_{18}$, $Ti_{32}Hf_{18}Ni_{25}Cu_{25}$ и $TiNiCu$ с содержанием меди $25 \leq Cu \leq 40$ ат.% также показали, что их исходное состояние является аморфным. Картины микродифракции электронов представляют собой набор убывающих по интенсивности концентрических диффузных колец вблизи положений структурных отражений $\{110\}_{B2}$, $\{200\}_{B2}$, $\{211\}_{B2}$ и т.д. с уширенным центральным пятном. ТЕМ-изображения структуры аморфных сплавов представлены совместно с микродифракциями. На свето- и темнопольных снимках обычно виден характерный достаточно однородный контраст типа ряби или "соль-перец", типичный для аморфных материалов.

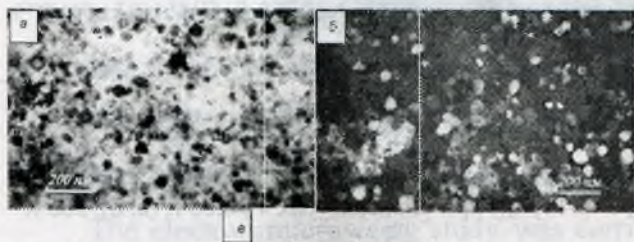


Рисунок 1. Типичные ТЕМ-изображения в светлом (а) и темном (б), полученном в рефлексах нанофаз $B19'$ и Ti_2Ni , полях и соответствующая электронограмма (в) сплава $Ti_{55}Ni_{45}$ в нанокристаллическом нанокompозитном состоянии после отжига $500^\circ C$, 5 мин

Последующий изотермический отжиг аморфных сплавов при температуре в интервале $450-550^\circ C$ уже в течение нескольких минут (2-5') приводит к их кристаллизации, средний размер зерен в которой после отжига $500^\circ C$, 5 мин составляет 30-35 нм (рис. 1). Нанозерна имеют глобулярную округлую форму и, как показал темнопольный анализ, случайную, в том числе большеугловую разориентацию друг

относительно друга. При ТЕМ-исследованиях *in situ* БЗР-сплавов, легированных железом или кобальтом установлено, что в них вначале образуются тонкие монокристалльные пластины R-мартенсита, зарождающиеся как гетерогенно от границ СМК-зерен, так и гомогенно - внутри них. В БЗР-сплавах $TiNi$ ($Ni > 50$ ат.%), $TiNiFe$ и

TiNiCo при охлаждении вслед за ТМП В2→R может происходить и ТМП В2(R)□В19' (рис. 2). Морфология В19'-мартенсита в данном случае также пакетная. Тройные аморфные сплавы $Ti_{50}Ni_{50-x}Cu_x$ с содержанием меди $x \leq 25$ ат. % кристаллизуются с образованием по всему объему В2-фазы, тогда как более концентрированные по меди сплавы ($25 < x \leq 40$ ат. %) также могут испытывать на завершающем этапе кристаллизации распад с образованием двухфазной смеси В2(TiNi)+В11(TiCu). В зависимости от скорости и способа нагрева, его конечной температуры, химического состава сплавов механизмы и дисперсность структурных и фазовых нанопродуктов расстекловывания можно существенно варьировать.

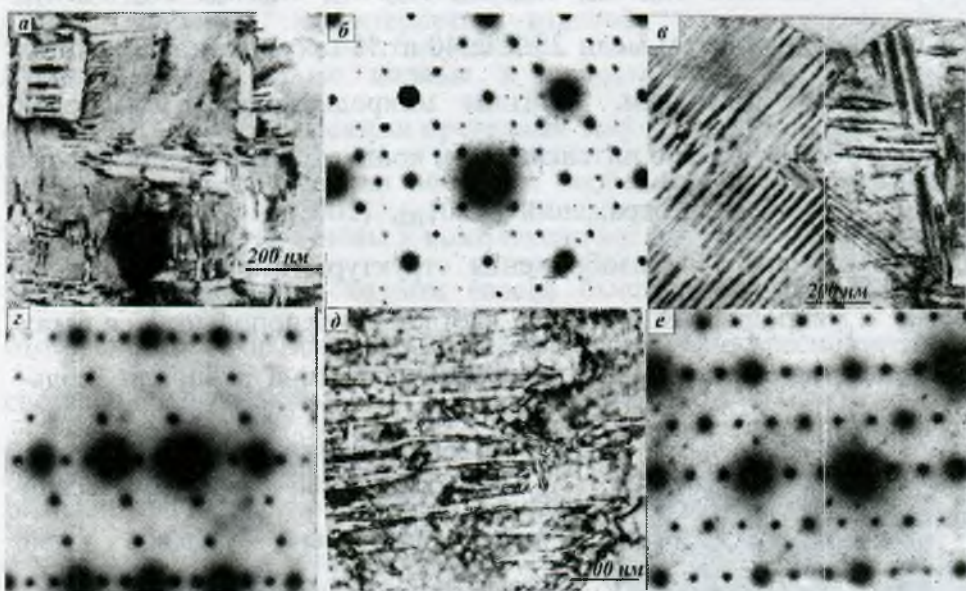


Рисунок 2. Микроструктура R-мартенсита БЗР сплавов $Ti_{50}Ni_{49}Fe_1$ (а-г) и $Ti_{50}Ni_{47}Fe_3$ (д, е) и соответствующие им электронограммы (б, е-(100)* B_2 , г-(311)* B_2) при температурах $T_n \approx 280$ К (а, б), 260 К (в, г), 120 К (д, е)

Для определения деформационных характеристик ЭПФ в БЗР-сплавах изучалось влияние деформации изгибом на восстановление их формы. Полное восстановление формы S достигается после деформации γ до 6-8 %. После больших степеней γ (до 10-12 %) происходит снижение величины S (до $\approx 90-55$ %), затем следует хрупкое разрушение ленты. Спонтанный эффект обратимого запоминания формы (ЭОЗФ) составляет 8-15 % от величины однонаправленного ЭПФ, он обусловлен, очевидно, наличием кристаллографической и микроструктурной текстуры В2-аустенита БЗР сплавов.

Работа выполнена при частичной поддержке гранта РФФИ 14-02-00379, проектов Президиума РАН 12-П-2-1060 и УрО РАН 12-2-2-005.