Глава 24. УЛЬТРАМЕЛКОЗЕРНИСТЫЕ СПЛАВЫ С ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫМ ЭФФЕКТОМ ПАМЯТИ ФОРМЫ НА ОСНОВЕ Ti-Ni-Cu и Ti-Ni-Hf

Пушин А.В., Куранова Н.Н., Пушин В.Г.

Институт физики металлов имени М.Н. Михеева Уральского отделения Российской академии наук, г. Екатеринбург, Россия, E-mail: pushin@imp.uran.ru

Введение

Среди разработанных к настоящему времени металлических материалов с термоупругими мартенситными превращениями (ТМП) и эффектами памяти формы (ЭПФ) наилучшим комплексом физико-механических характеристик обладают, как известно, бинарные сплавы никелида титана [1-6]. Однако, даже их применение в обычном поликристаллическом состоянии не всегда обеспечивает требуемые практикой физико-механические параметры. В последние годы особое внимание привлекают сплавы с высокотемпературными ТМП и ЭПФ [4-22]. Известно, что такие элементы как Pd, Au, Pt (в большой количестве являясь B2 дестабилизаторами), замещая в сплавах $Ti_{50}Ni_{50}$ атомы никеля, существенно повышают температуры B2↔B19, но при их малых концентрациях, напротив, несколько снижают температуры B2↔B19', а при промежуточных средних концентрациях приводят к последовательным ТМП B2↔B19↔B19' [4, 5]. При легировании медью никелида титана также происходят качественно аналогичные изменения типа и последовательности данных ТМП, однако тем не менее их критические температуры не удается существенно повысить по сравнению с температурами ТМП в бинарном эквиатомном никелиде титана [2, 5]. Замещение гафнием атомов титана от 10 до 30 ат.% повышает температуры единственного ТМП B2↔B19' вплоть до 800 К и критические напряжения s_M до 400-500 МПа [7, 13]. Однако, в сплавах с содержанием никеля или титана вблизи 50 ат.% не удается сохранить твердый раствор на основе B2 сверхструктуры и, как следствие, возможно образование ряда избыточных фаз [7, 13, 14, 16]. Так, в сплавах при содержании Ni более 50 ат.% при их термообработке происходит выделение частиц типа $Ni_4(Ti,Hf)_3$ [16], а в сплавах с концентрацией Ni, меньшей чем 50 ат.%, при высокотемпературной термообработке, например при 973 К, образуются выделения фазы типа $(Ti,Hf)_2Ni$ [14]. Аналогичным образом влияет и отклонение от квазибинарной стехиометрии по титану меди и никеля. Очевидно, что распад твердых растворов на основе B2 Ni-Ti-Cu, Ni-Ti-Hf и Ni-Ti-Zr будет приводить к существенному изменению критических температур ТМП и свойств данных сплавов.

Таким образом, от концентрации меди, гафния и циркония, прецизионности исполнения легирования и, при необходимости, термообработки, сохраняющих стехиометрическое квазибинарное замещение медью атомов никеля, а гафниемили цирконием именно атомов титанаи предотвращающих распад критически зависят реализация ТМП и физико-механические свойства сплавов. В частности, избыточные фазы, образующиеся в нестехиометрических тройных сплавах, могут являться одной из ключевых причин их пониженной пластичности. Посколькуобразованию кристаллов орторомбического B19 и моноклинного B19'-мартенсита (подобногомартенситу в бинарных сплавахTi-Ni) начинает предшествовать распад B2-фазы, это приведет, как известно, к изменению параметров ЭПФ и других конструкционных и функциональных характеристик данных сплавов. Вместе с тем, в литературе до сих пор имеются существенные различия и разногласия по ключевым характеристикам ТМП и физико-механических свойств сплавов, близких ккквазибинарным составам NiTi-CuTi, NiTi-NiHf и NiTi-NiZr [1-22].

Важной особенностью легирования гафнием и цирконием в концентрациях, превышающих (10-12) ат.%, является, как и в случае легирования медью до 25 ат.%, возможность синтезировать спиннингованием струи расплава за счет быстрой закалки (БЗР) данные сплавы на основе никелида титана в аморфном состоянии. В результате последующей оптимальной термообработки можно обеспечить в них высокопрочную и пластичную ультрамелкозернистую (УМЗ) структуру с высокотемпературным ЭПФ. Однако, остаются практически неизученными и противоречивыми закономерности

формирования аморфного состояния и последующего расстекловывания при нагреве, а также влияние легирования не только гафнием и цирконием или медью, но и их совместного легирования на структуру и фазовые превращения в данных сплавах.

В настоящей работе было выполнено комплексное сравнительное изучение тройных сплавов $Ti_{50}Ni_{50-x}Cu_x$ ($0 \le x \le 34$ ат.%) и $Ni_{50}Ti_{50-x}Hf_x$ ($12 \le x \le 20$ ат.%) и их четверных композиций с прецизионным химическим составом по никелю, титану, меди и гафнию.

Материал и методы исследования

Сплавы были выплавлены электродуговым методом из высокочистых компонентов Ni, Cu (чистотой 99.99%), Ti (99.8%), Hf (99.9%) в инертной атмосфере очищенного гелия. Аттестованные по химическому составу слитки для гомогенизации подвергали переплавам не менее трех раз, а затем горячей осадке прессом на 5-10%, длительным отжигам в аргоне при 1073 K и закалке. Это привело по сравнению с исходными слитками к образованию в сплавах существенно более однородной мелкозернистой (МЗ) структуры (при максимальном размере до 50-70 мкм), также практически исключив в них эффект ликвации по всем химическим элементам. БЗР спиннингование выполняли на медный быстро вращающийся барабан со скоростями охлаждения, близкими к 10^5 или 10^6 К/с, что обеспечило получение аморфизированных сплавов в виде ленты толщиной 40 или 30 мкм, и шириной 1.8 или 1.5 мм, соответственно. Подчеркнем, что для исследования были отобраны сплавы с химическим составом, эквивалентным квазибинарному $(Ni, Cu)_{50}(Ti, Hf)_{50}$.

Структуру и фазовые превращения как в исходных аморфных лентах, так и лентах, подвергнутых кристаллизации при термических обработках по различным режимам, исследовали с помощью рентгеновского фазового и структурного анализа (РФСА), трансмиссионной (ТЭМ) и сканирующей (СЭМ) электронной микроскопии, используя также *in situ* эксперименты при нагреве или охлаждении образцов. Рентгенодифрактометрический анализ q/2q проводили на аппарате ДРОН-3М, используя излучение CuK_a, монохроматизированное на монокристалле графита. Зависимости электросопротивления образцов сплавов измеряли в широком интервале температур. Эксперименты на ТЭМ JEM-200 CX (максимальное ускоряющее напряжение 200 кВ), Tecnai G^2 30 (максимальное ускоряющее напряжение 300 кВ) и СЭМ Quanta 200 (ускоряющее напряжение до 30 кВ), оснащенном системой Pegasus (включая фрактографию изломов, EDS и EBSD-анализ) выполняли на оборудовании ЦКП ИФМ УрО РАН.

Результаты исследований и их обсуждение

Как уже отмечалось, вначале был проведен анализ химического состава выплавленных слитков и БЗР лент, для которого использовали рентгеновский энергодисперсионный спектрометр фирмы EDAX, входящий в комплектацию СЭМ Quanta Pegasus. По его результатам были отобраны для исследования образцы номинального квазибинарного состава. Это позволило избежать охрупчивающего влияния включений избыточных фаз, образование которых возможно при выплавке и термообработке в данных тройных и четверных сплавах нестехиометрического состава.

РФСА сплавов $Ti_{50}Ni_{50-x}Cu_x$ в исходном литом состоянии показали, что при комнатной температуре они имеют структуру B19- или B19′-мартенсита (рис. 1 а, б, соответственно).

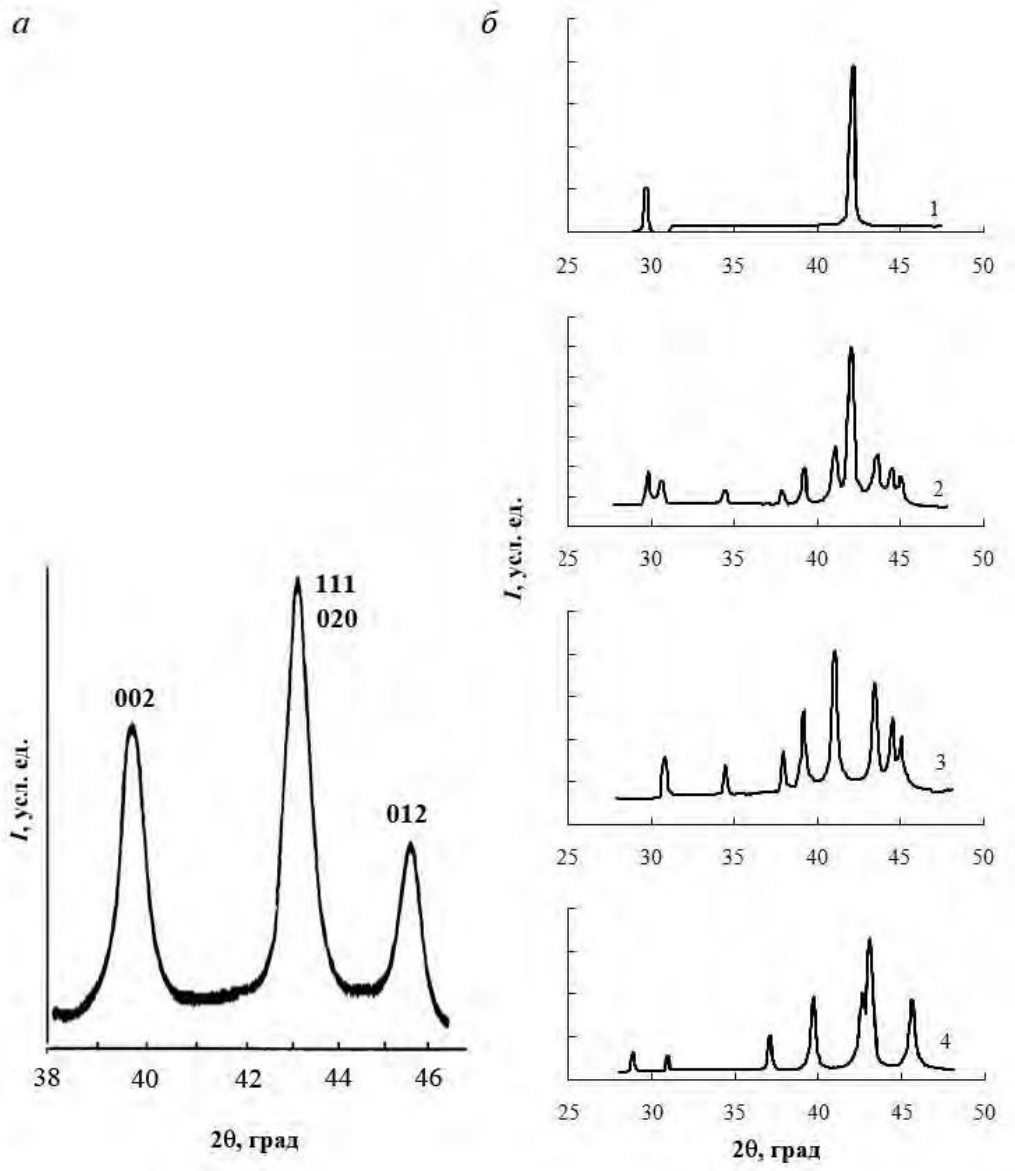


Рисунок 1 – Фрагменты типичных рентгенограмм B19 (а), B2 и B19′ (б) в сплавах Ti-Ni-Cu при различных температурах

По рентгеновским данным были определены параметры элементарных ячеек B2-аустенита, B19 и B19′- мартенсита, а также изменения удельного объема DV/V при ТМП, которое было отрицательным по величине и мало (менее 0.2 %) (рис. 2). Были выполнены РФСА (рис. 1 б) и электронномикроскопические эксперименты *in situ* сплава в колонне электронного микроскопа (рис. 3). Так, при нагреве до температуры 373-423 К в сплавах наблюдаются типичные предпереходные состояния [3-6]. Обнаруживается сложная картина диффузного рассеяния в виде тяжей, интенсивность которых возрастает при приближении к температуре начала мартенситного превращения M_s по мере охлаждения, кроме того, на них усиливаются экстрарефлексы в положениях типа ½<110> (отмечены стрелками на рис. 3 б). Электронномикроскопически при этом наблюдается характерный и закономерно прогрессирующий твидовый контраст (см. рис. 3 а, в).

Вблизи M_s в сплавах образуются как гетерогенно (от границ зерен), так и гомогенно (в теле зерен) первые тонкопластинчатые кристаллы B19-мартенсита (рис. 3 в). Ориентационные соотношения между решетками B2-аустенита и B19-мартенсита близки к Бейновским:

$$(001)_A||(001)_M;\ [110]_A||[100]_M;\ [\bar{1}10]_A||[010]_M. \qquad (1)$$

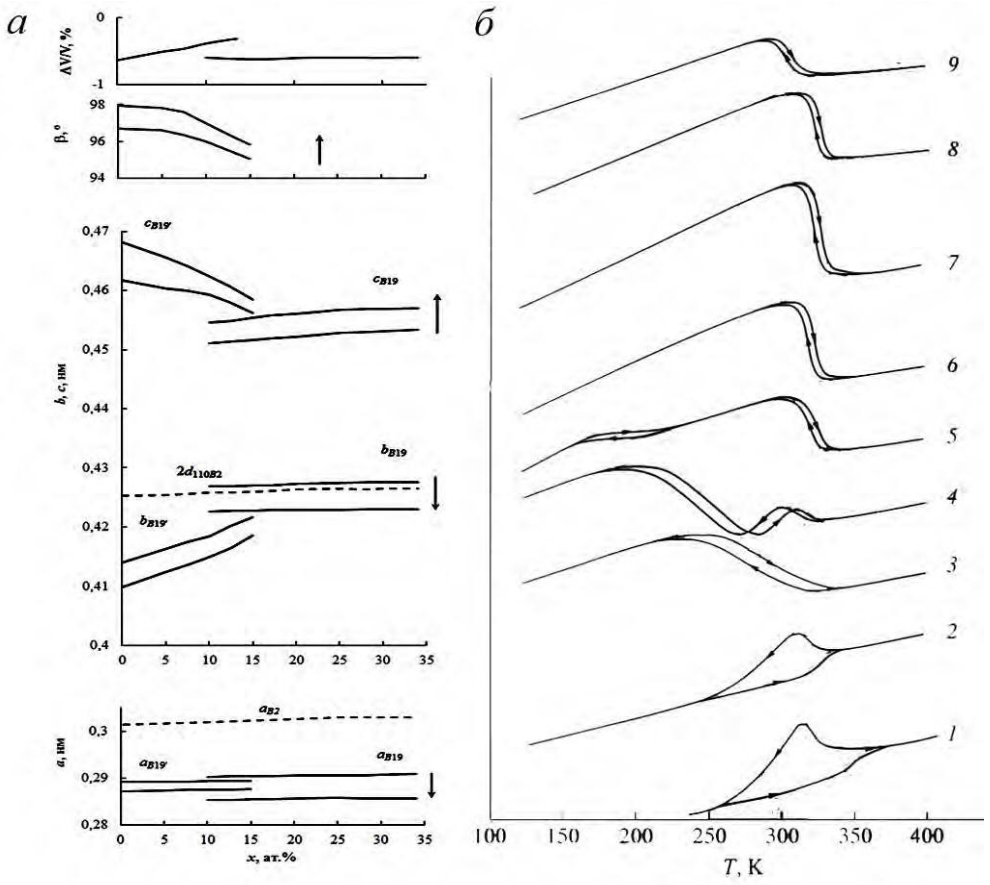


Рисунок 2 – Температурно-концентрационная зависимость параметров решеток B2, B19, B19′ (а) и температурные зависимости электросопротивления ρ(T) в сплавах $Ti_{50}Ni_{50-x}Cu_x$ (x=0 (кривая 1), x=2 (2), x=5 (3), x=10 (4), x=15 (5), x=20 (6), x=25 (7), x=28 (8), x=34 (9)) (б)

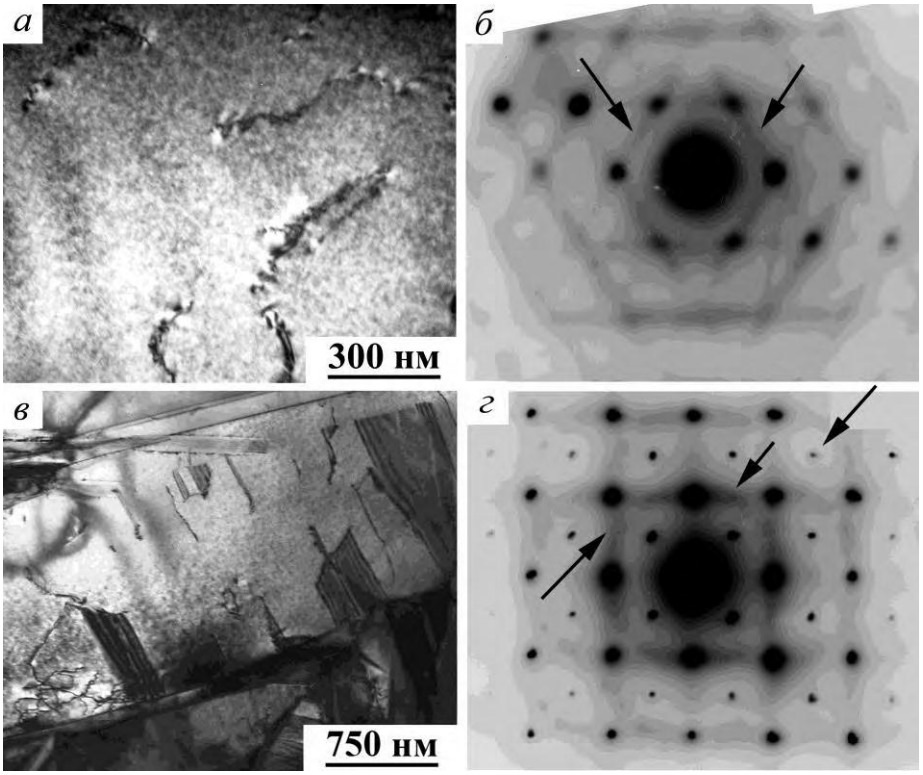


Рисунок 3 – Типичные светлопольные изображения микроструктуры (а, в) и соответствующие микроэлектронограммы (б, г) B2-сплава $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$, температура наблюдения 423 К (а, б), 323 К

(в, г); ось зоны отражающих плоскостей близка [111] (б) и [100] (г)

В сплавах $Ti_{50}Ni_{50-x}Cu_x$ B19-мартенсит имеет преимущественно пакетно-пирамидальную морфологию, как правило, попарно двойниковых пластинчатых кристаллов (рис. 4). Вторичные нанодвойники в последних появляются лишь при охлаждении до криогенных температур (см. рис. 5 в, г). В менее легированных сплавах (менее 15 ат.% Cu) при охлаждении происходит второе $B19 \rightarrow B19'$ ТМП по своеобразному механизму превращения *in situ* при неизменной морфологии пакетно-двойниковой субструктуры. При этом одновременно с ТМП в кристаллах B19′-мартенсита образуются нанодвойники по плоскости (001) (ср. рис. 5 а, б). Итак, B19-мартенсит имеет пакетную морфологию попарно двойникованных кристаллов с преобладанием двойников I типа по $(111)_{B19}$ и $(011)_{B19}$, в которых появляются нанодвойники по (001) (рис. 6).

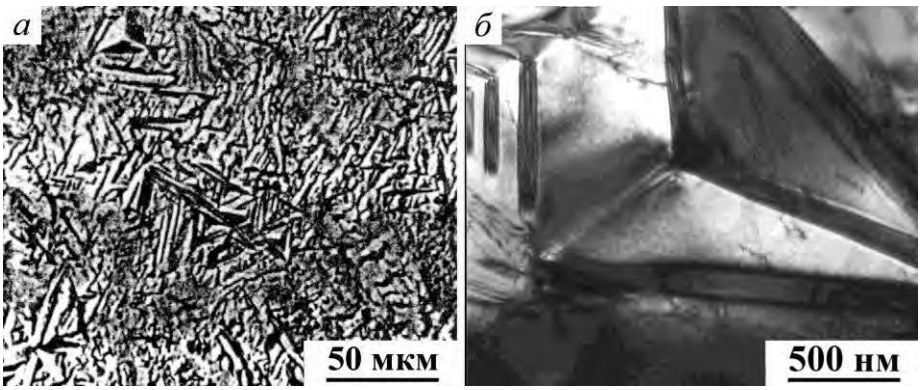


Рисунок – 4 Микроструктура B19-мартенсита

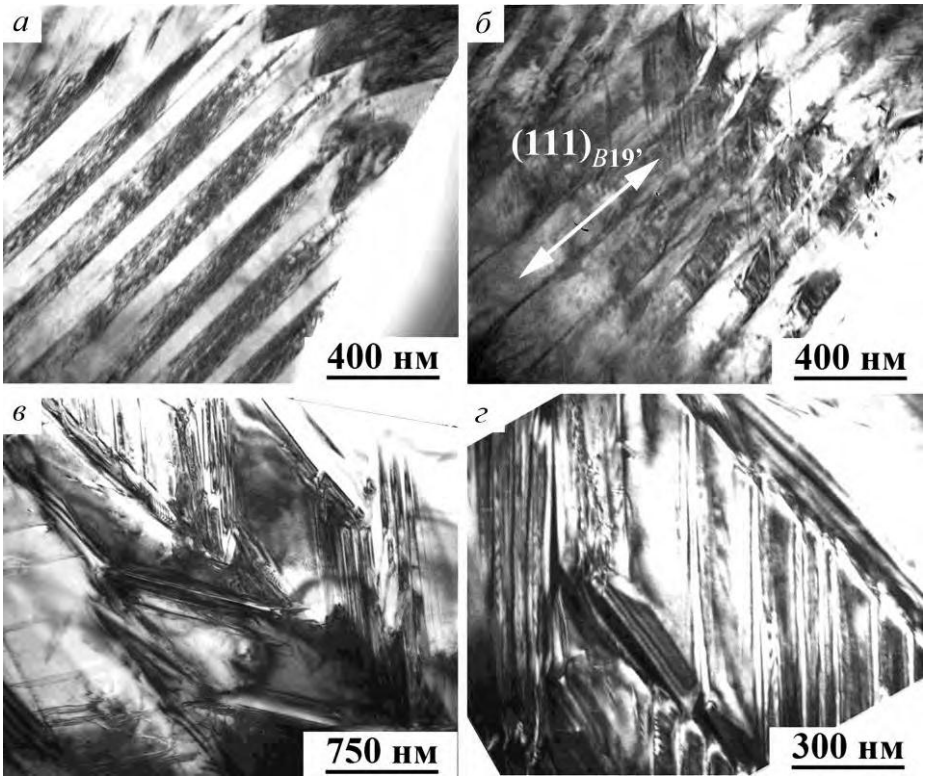


Рисунок 5 – Микроструктура B19- (а, в, г) и B19′-мартенсита в сплавах $Ti_{50}Ni_{40}Cu_{10}$ (а, б) и $Ti_{50}Ni_{30}Cu_{20}$ (в, г) при комнатной температуре (а, в) и после охлаждения *insitu* до 120 К (б, г)

По температурным зависимостям электросопротивления (рис. 2 б) были построены полные диаграммы прямых и обратных мартенситных превращений в сплавах (рис. 7 а, б).

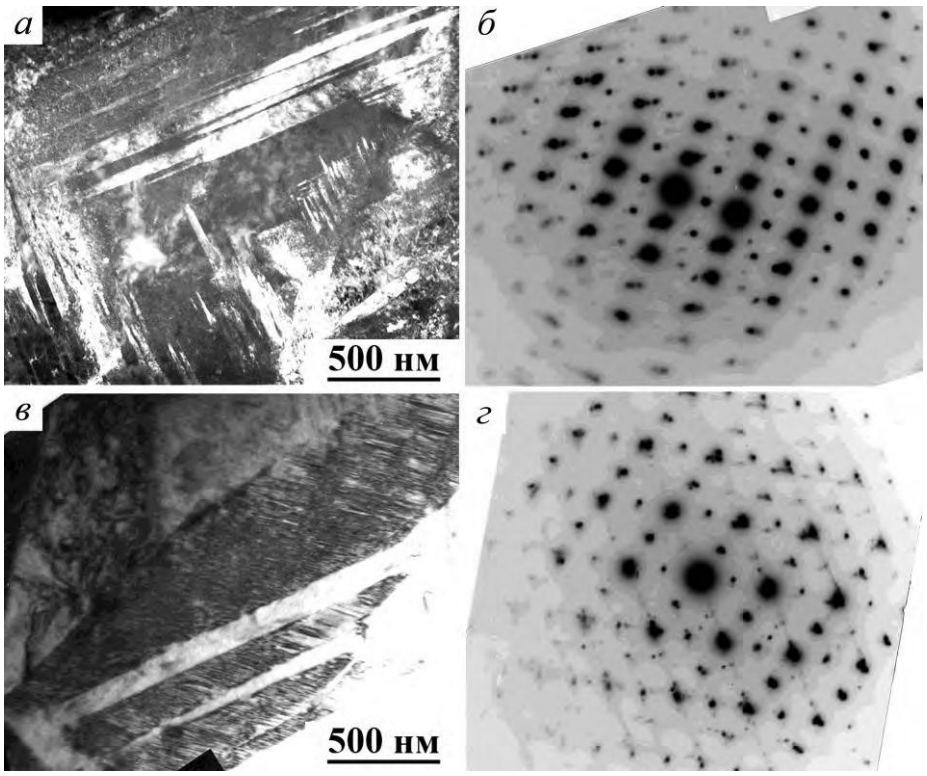


Рисунок 6 – Микроструктура B19′-мартенсита в сплавах $Ti_{50}Ni_{45}Cu_5$ (а, б) и $Ti_{50}Ni_{40}Cu_{10}$ (в, г) при 250 К (а, б) и при 120 К (в, г) и соответствующие микроэлектронограммы (б, г) с тяжами от нанодвойников по $(001)_{B19'}$

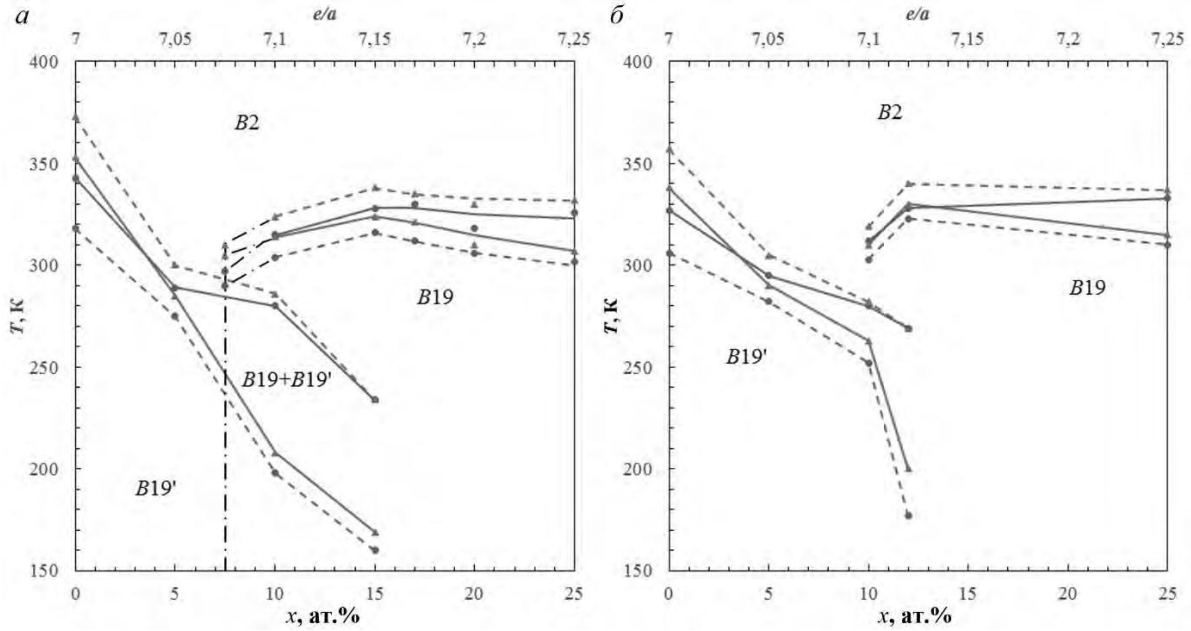


Рисунок 7 – Диаграммы ТМП МЗ сплавов TiNi-TiCu (Cu ≤ 25 ат.%) (а) и УМЗ сплавов TiNi-TiCu (Cu ≤ 35 ат.%) (б)

РФСА показал, что параметры B2-аустенита при легировании сплавов Hf от 0 до 20 ат.% возрастают в пределах 0.3015–0.3090 нм. При этом также возрастают и параметры *B*19' мартенсита. Если в сплаве $Ti_{50}Ni_{50}$ параметры решетки B19' составляют $a_{B19'}$=0.289-0.291 нм, $b_{B19'}$=0.412-0.411 нм, $c_{B19'}$=0.464-0.466 нм, $b_{B19'}$=96.8-97.8°,то в сплавах с Hf (0-20 ат.%) они варьируют в пределах $a_{B19'}$=0.301-0.302 нм, $b_{B19'}$=0.410-0.408 нм, $c_{B19'}$=0.480-0.485 нм, $b_{B19'}$=99.3-102.8°, что согласуется с известными экспериментальными и теоретическими данными для изученных тройных сплавов с 12, 15, 18, 20 ат.% Hf [9,11,14,16,17]. Кроме того, на рентгенограммах всегда

присутствовали слабые эффекты избыточной фазы $(Ti,Hf)_2Ni$ с параметром кристаллической решетки $a_{(Ti,Hf)2Ni}$=1.120 нм.

На основании анализа данных химического состава и практически линейной зависимости параметров решетки B19'-фазы от содержания легирующих элементов можно сделать вывод о том, что полученные тройные сплавы Ni-Ti-Me (Me – Cu, Hf, Zr), как и их четверные композиции составов,близких к стехиометрическому, являются твердыми растворами замещения. При этом одна из подрешеток B2-сверхструктуры действительно статистически заполнена атомами титана игафния или циркония с более близкими радиусами, а другая – атомами никеля и меди.

Как правило, в сплавах никелида титана для измерений критических температур начала (M_s, A_s) и конца (M_f, A_f) прямого (M_s, M_f) и обратного (A_s, A_f) ТМП используют три метода температурных измерений – электросопротивление $\rho(T)$, магнитную восприимчивость $\chi(T)$ и дифференциальную сканирующую калориметрию (ДСК) [1-6]. Нами были выполнены измерения кривых $\rho(T)$ в термоциклах "охлаждение – нагрев – охлаждение" для всех изучаемых сплавов, на которых отчетливо идентифицируются температурные петли" $\rho(T)$, соответствующие температурным гистерезисам ТМП (рис. 8). Критические температуры ТМП были определены по $\rho(T)$ методом двух касательных. Они приведены в таблице 1 и использованы для построения диаграммы ТМП данных сплавов (рис. 9). Анализ показал, что по мере легирования в пределах (12-20) ат.% Hf все температуры единственного ТМП B2↔B19' увеличиваются практически одинаково.

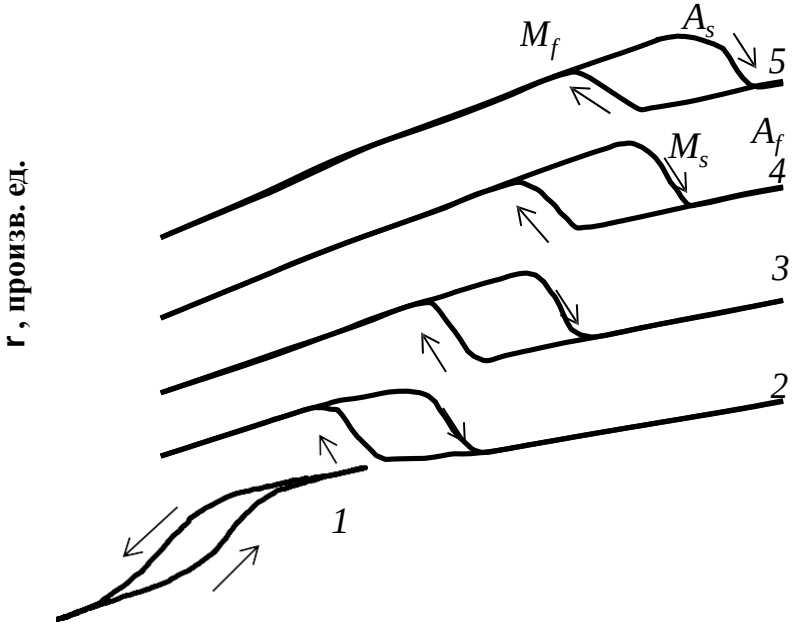


Рисунок 8 – Температурные зависимости электросопротивления сплавов $Ni_{50}Ti_{50-x}Hf_x$ (кривые 1 – 20 ат.%, 2 – 18 ат.%, 3 – 15 ат.%, 4 – 12 ат.%, 5 – 0 ат.% Hf)

Таблица 1 – Критические температуры ТМП B2 ↔B19' в квазибинарных сплавах $Ni_{50}Ti_{50-x}Hf_x$

Сплав	M_s, K	M_f, K	A_s, K	A_f, K	*DM*	*DA*	(A_f-M_s)	(A_s-M_f)	(A_f-M_f)	(A_s-M_s)
$Ni_{50}Ti_{50}$	343	318	353	373	25	20	30	35	55	10
$Ni_{50}Ti_{38}Hf_{12}$	405	380	430	450	25	20	45	50	70	25
$Ni_{50}Ti_{35}Hf_{15}$	450	430	480	500	20	20	50	50	70	30
$Ni_{50}Ti_{32}Hf_{18}$	500	475	530	555	25	25	55	55	80	30
$Ni_{50}Ti_{30}Hf_{20}$	520	495	564	585	25	20	65	70	90	45

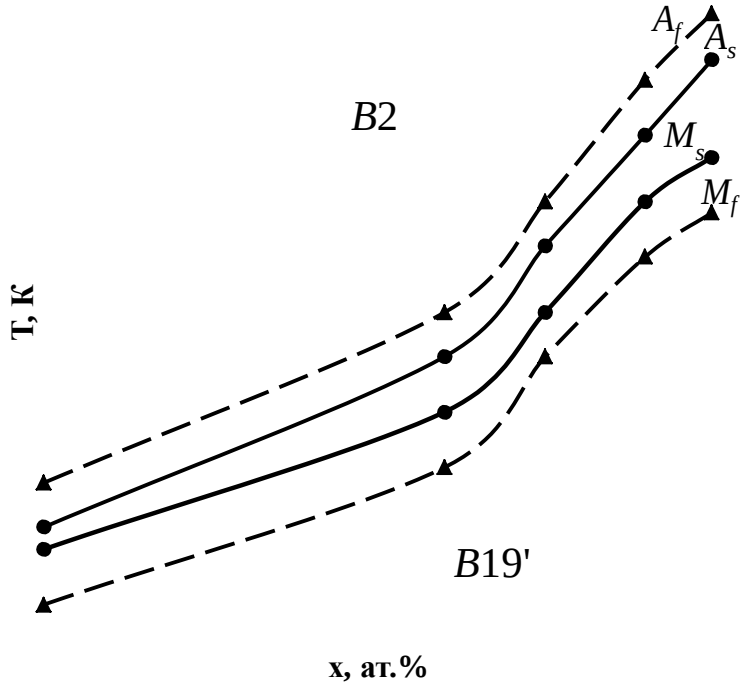


Рисунок 9 – Диаграмма термоупругого мартенситного превращения B2 ↔B19' в сплавах $Ni_{50}Ti_{50-x}Hf_x$ ($0 \le x \le 20$)

Из полученных дляспла вовкритических температур ТМП можно сделать выводы о температурных характеристиках его гистерезисов в разных сплавах (таблица 1). Отметим, что гистерезис литых сплавов, исследованных в [18], оказался вдвое больше, чем гистерезис изученных в настоящей работе деформированных и рекристаллизованных сплавов, что по-видимому, связано с ликвационной неоднородностью и разнозернистостью литых сплавов, изученных в [18]. Наконец, самым узким гистерезисом характеризуется бинарный сплав $Ni_{50}Ti_{50}$.

Электронномикроскопическое изучение микроструктуры исследуемых квазибинарных сплавов с гафнием показало следующее. Типичной особенностью их структуры является преимущественно пакетная морфология мартенситных кристаллов (рис. 10-12). Пакетный характер морфологии B19' кристаллов с тонкими вторичными двойниками по системе сдвига $\{011\}<01\bar{1}>_{B19'}$ наиболее выражен в сплавах при ориентациях данных кристаллов, представленных, например, на рис. 12 осями зон отражающих плоскостей (о.з.) $[100]_{B19'} \| [100]_{B19'}^{дв} | [100]_{B2}$. Отметим, что именно в данном случае наиболее достоверно выявляются слабые рефлексы остаточного *B*2-аустенита, например, типа 100_{B2} и 200_{B2} (см. рис. 12 *б*).

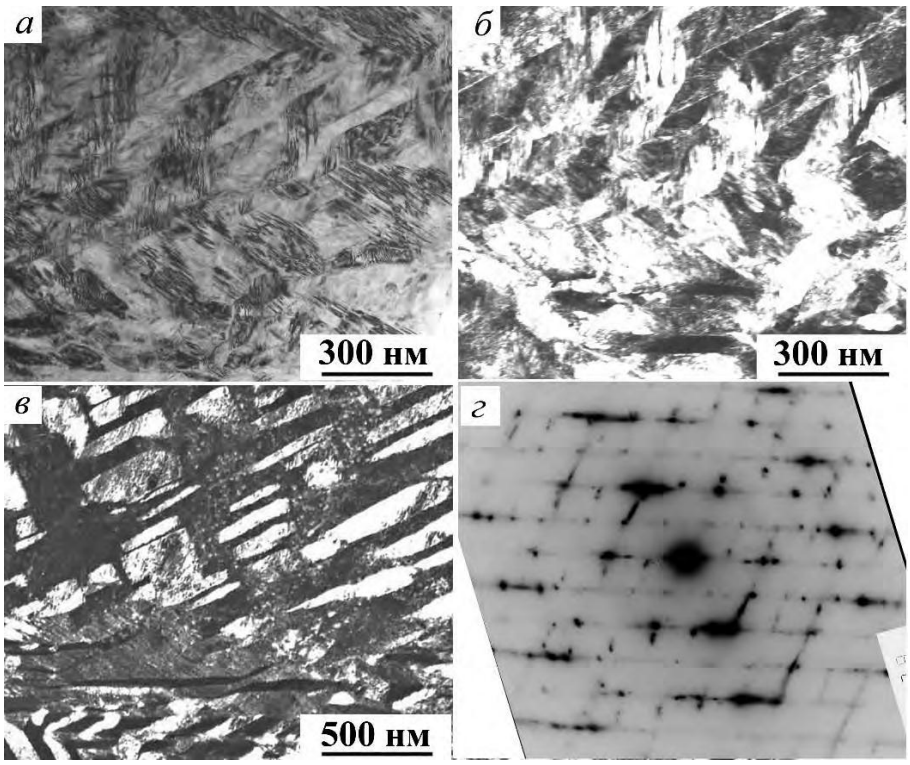


Рисунок 10 – Светло- (*а*) и темнопольные (*б*, *в*) ПЭМ изображения и соответствующая микроэлектронограмма (*г*) сплава $Ni_{50}Ti_{32}Hf_{18}$. Однопакетная морфология

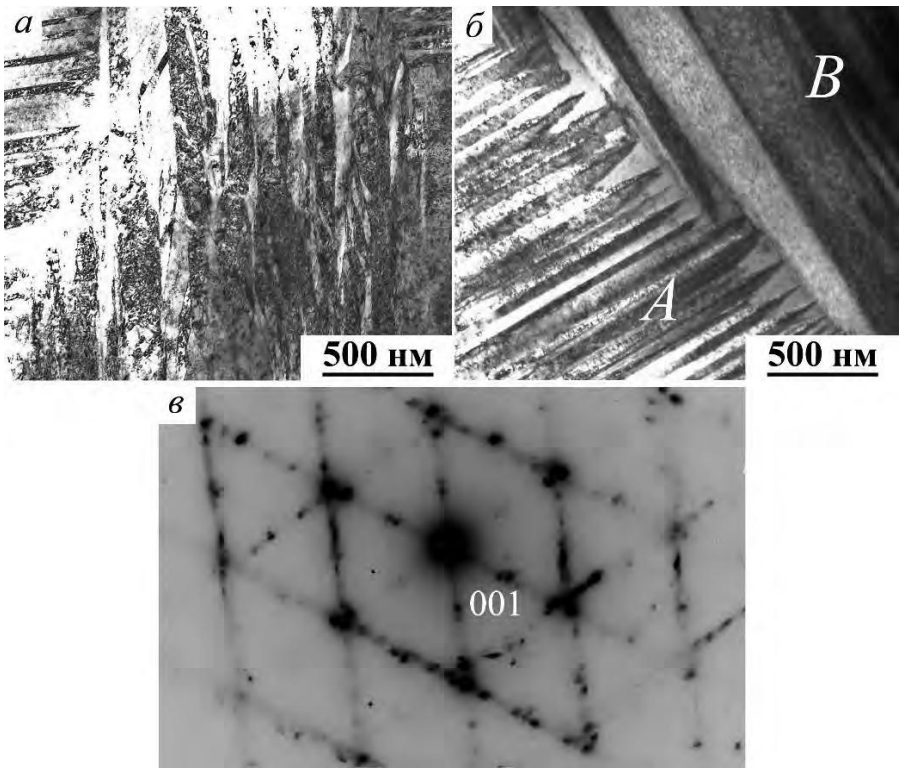


Рисунок 11 – Светлопольные (а, *б*) ПЭМ изображения и соответствующая микроэлектронограмма (*в*) сплавов $Ni_{50}Ti_{35}Hf_{15}$(*а*) и $Ni_{50}Ti_{30}Hf_{20}$ (*б*, *в*). Стыки двух пакетов (*А*, *В*)

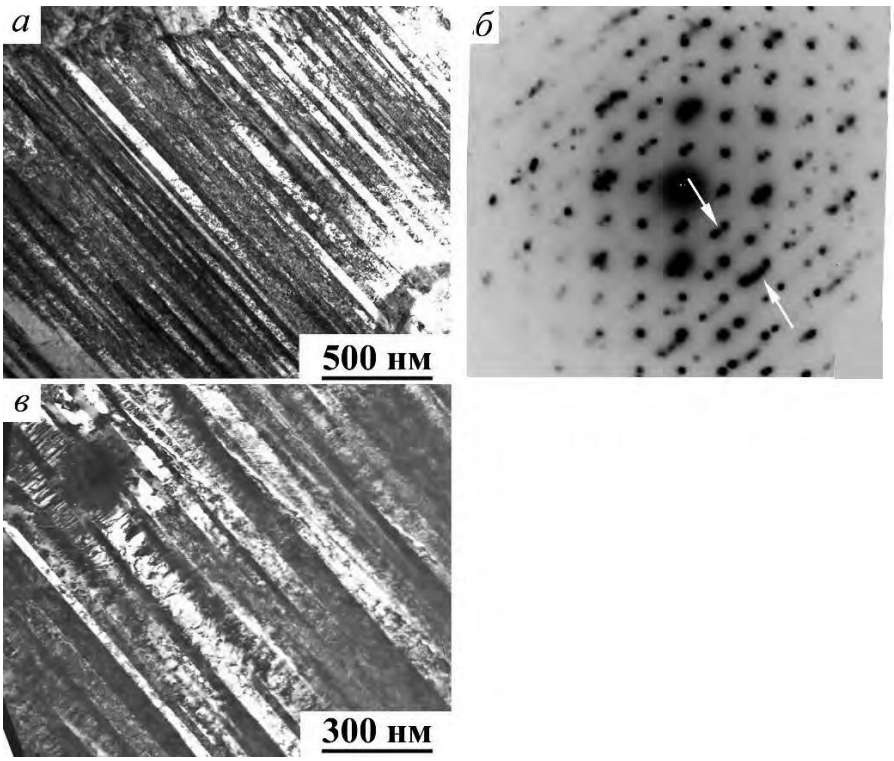


Рисунок 12 – Светло- (*а*) и темнопольные (*б*) ПЭМ изображения и соответствующая микроэлектронограмма (*в*) сплава $Ni_{50}Ti_{38}Hf_{12}$. Однопакетная морфология. На электронограмме видны слабые рефлексы B2-аустенита, отмеченные стрелками

В другом типичном примере одно-двух пакетной морфологии мартенсита, когда о.з. близки $[110]_{B19'}||[111]_{B2}$, параллельные кристаллы исходной ориентациичередуются с микродвойниками I-типа по $(1\bar{1}1)_{B19'}$ (рис. 10, 11). Внутри них присутствуют также тонкие вторичные составные нанодвойники по $(001)_{B19'}$ (рис. 10 *а, б*). При этом на электронограммах (рис. 10 *г*, 11 *в*) им отвечают острые тяжи по направлениям обратной решетки по $[001]_{B19'}$. Нанодвойники типа $(001)_{B19'}$, расположенные под углом к границам двойников в пакетах, выявляются и на темнопольном изображении рисунка 12 в. Из анализа электронограмм следует, что ориентационные соотношения мартенситных кристаллов *B*19' близки бейновским: $(100)_{B2}||(100)_{B19'}$; $[011]_{B2}||[010]_{B19'}$; $[0\,\bar{1}\,1]_{B2}||[001]_{B19'}$.

В сравнении с субструктурой *B*19' мартенсита в бинарном никелиде титана $Ti_{50}Ni_{50}$, в котором доминирует двойниковая мода II типа <011>, ответственная за сдвиг с инвариантной решеткой при ТМП $B2 \rightarrow B19'$, следуя феноменологическим кристаллографическим теориям [21], в сплавах с гафнием *B*19' мартенсит отличается преобладанием двойников I типа (011) и $(1\bar{1}1)_{B19'}$, а также составных двойников по $(001)_{B19'}$ и не наблюдаются двойники II типа [8, 9, 11, 19, 21]. Вообще говоря, указанные двойники I типа также могут обеспечить геометрически необходимый сдвиг с инвариантной решеткой при ТМП $B2 \rightarrow B19'$ в данных сплавах. Предполагается, что составные двойники по $(001)_{B19'}$ имеют деформационно аккомодационное происхождение.

Рентгеновское изучение фазового состава образцов БЗР сплавов показало следующее (рис. 13, 14). В исходном состоянии они являются "рентгеноаморфными", демонстрируя диффузные гало, которые при отжиге исчезают, замещаясь спектром брэгговских отражений B2 или B19′-фаз.

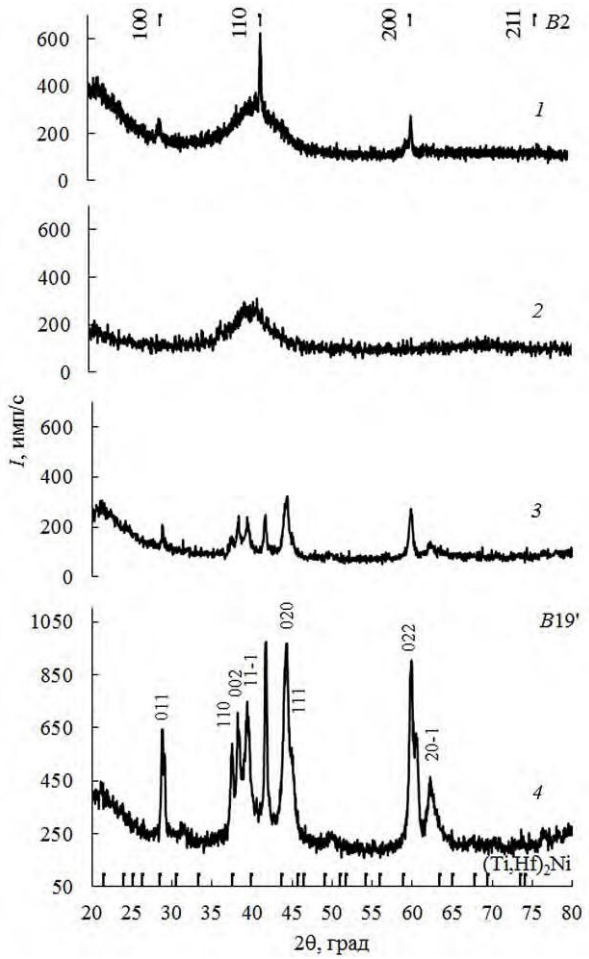


Рисунок 13 – Фрагменты рентгеновских дифрактограмм сплава $Ni_{50}Ti_{38}Hf_{12}$ в исходном состоянии ($V_{охл}=10^5$ К/с (спектр 1) и $V_{охл}=10^6$ К/с (спектр 2)) и после отжигов при температурах 773 К, 10 мин (спектр 3) и 823 К, 10 мин (спектр 4)

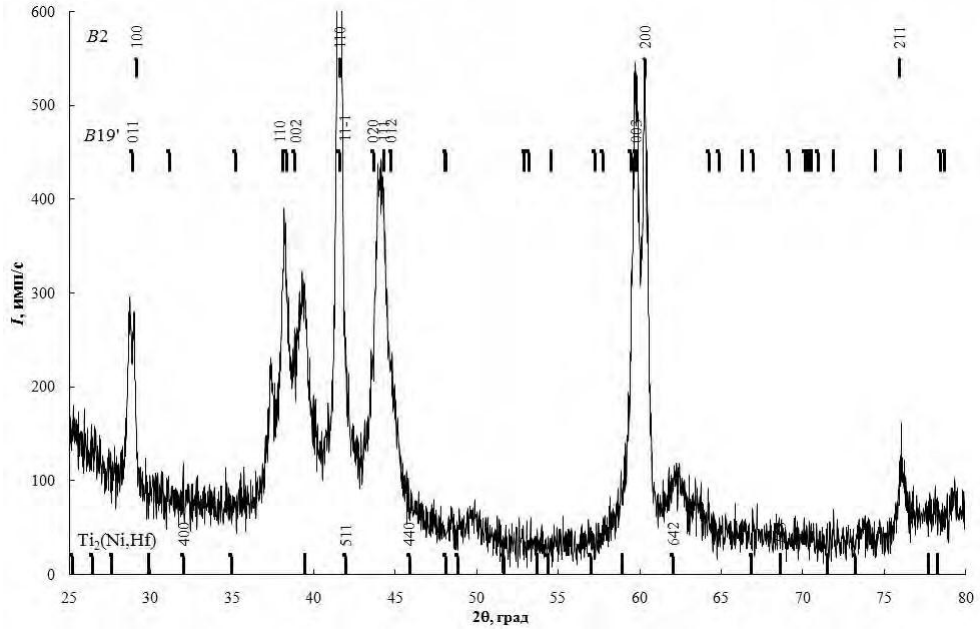


Рисунок 14 – Фрагмент рентгеновской дифрактограммы исходного сплава $Ni_{50}Ti_{32}Hf_{18}$

Особенностью их светло- и темнопольных электронномикроскопических изображений являлось наблюдение характерного для аморфных материалов контраста типа ряби, сопровождаемого наличием на микроэлектронограммах диффузных гало (рис. 15 *а*, *б*). Наиболее четко неоднородный (с масштабом 1.5-2.0 нм)

контраст типа "соль-перец" был виден на темнопольных изображениях в гало. Его происхождение, очевидно, обусловлено наноразмерным ближним атомным порядком в подобных аморфных сплавах.

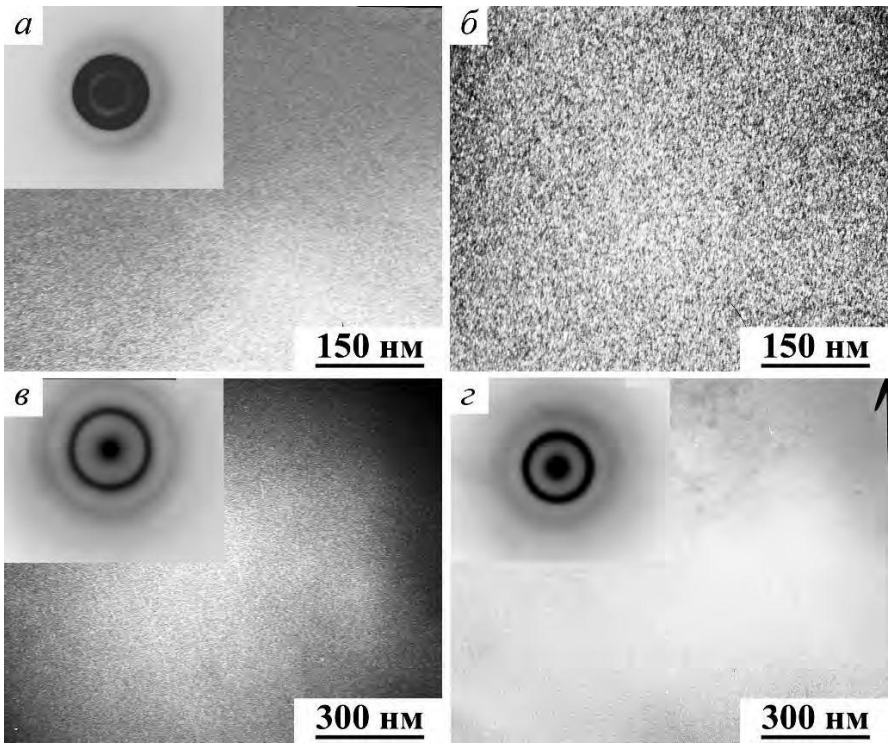


Рисунок 15 – Типичные ПЭМ светло- (*а*, *г*) и темнопольное (*б, в*) изображения и микроэлектронограммы (на вставках) сплавов $Ni_{45}Ti_{32}Hf_{18}Cu_5$ (*а*, *б*), $Ni_{35}Ti_{32}Hf_{18}Cu_{15}$ (*в*), $Ni_{25}Ti_{32}Hf_{18}Cu_{25}$(г)

РФСА подтвердил, что при комнатной температуре все изученные образцы сплавов в исходном быстрозакаленном состоянии после охлаждения со скоростью 10^6 К/с являлись аморфными (рис. 13 *в*). После отжига сплавов с медью при 723 К, с сплавов с гафнием и цирконием при 773 К они испытали тотальное расстекловывание в поликристаллическое аустенитное B2-состояние.

Для определения критических температур расстекловывания нами были выполнены измерения зависимости величины электросопротивления $\rho(T)$ исходно аморфного сплава в термоциклах "нагрев – охлаждение – нагрев". Оказалось, что начиная от определенных температур, отчетливо идентифицируется процесс расстекловывания по перегибу графика $\rho(T)$, сопровождаемому резким снижением почти вдвое величины 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.

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 (см. рис. 16-20). Так, в сплаве с 18 ат.%Hf после обработки 823 К 10 мин размеры зерен были близки 150-200 нм и после обработки 823 К 20 мин они практически не возросли. После расстекловывания при термообработке в БЗР сплавах сформировалась поликристаллическая структура ультрамелкозернистого B2-аустенита, который при охлаждении до комнатной температуры испытывал мартенситное превращение $B2 \rightarrow B19$ (рис. 21) или $B2 \rightarrow B19'$ (рис. 16-20). При комнатной температуре типичной для

мартенсита была однопакетная морфология в пределах индивидуальных зерен, когда параллельные пластинчатые нанокристаллы исходной ориентации чередовались с нанодвойниками, которые в данных сплавах могут быть I-типа по (011) и $(1\bar{1}1)_{B19'}$, при этом внутри Ḃ19 пластин исходной и двойниковой ориентировок также могут присутствовать вторичные составные нанодвойники по $(001)_{B19'}$. На электронограммах в таком случае наблюдается кольцеобразное распределение рефлексов мартенситной фазы (см. вставки на рисунках).

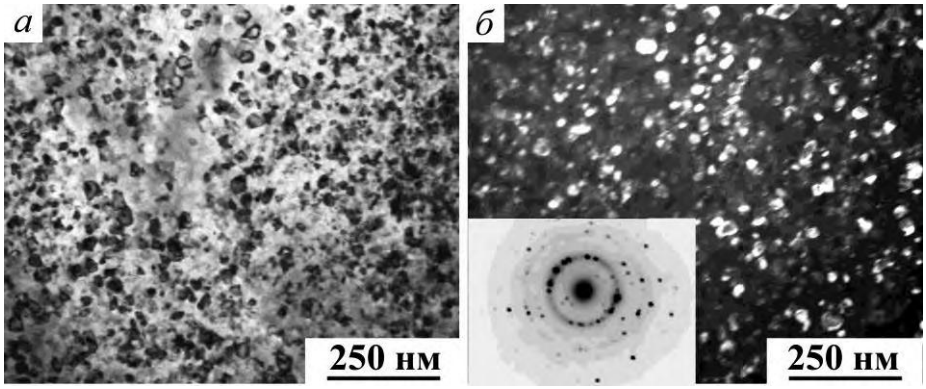


Рисунок 16 – Светло- (*а*) и темнопольное электрономикроскопические изображения (*б*) и микроэлектронограмма (на вставке) сплава $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$ после отжига 723 К, 5 мин

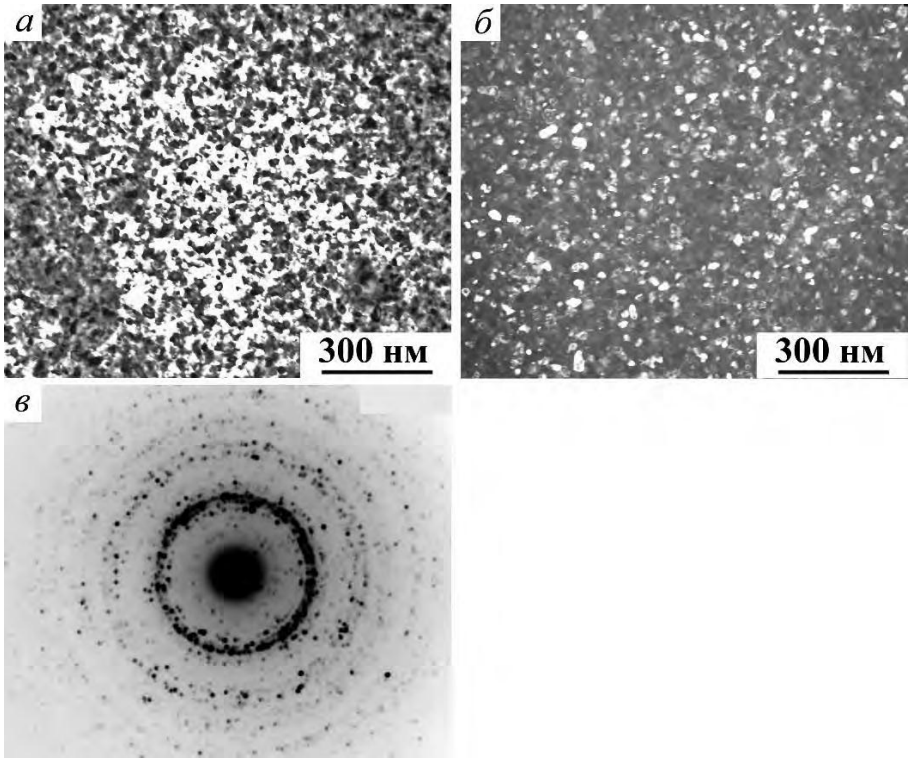


Рисунок 17 – Светло- (*а*) и темнопольное электронномикроскопические изображения (*б*) и микроэлектронограмма (*в*) сплава $Ni_{50}Ti_{38}Hf_{12}$ после отжига 773 К, 10 мин

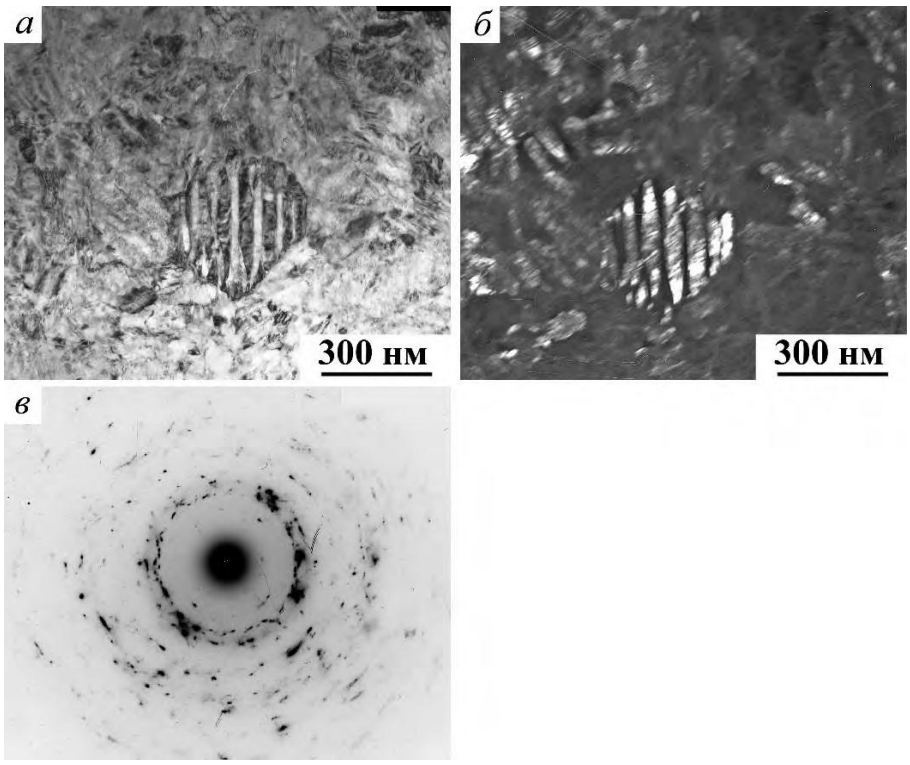


Рисунок 18 – Светло- (*а*) и темнопольное (*б*) электронномикроскопические изображения и микроэлектронограмма (*в*) сплава $Ni_{50}Ti_{38}Hf_{12}$ после отжига 823 К, 20 мин

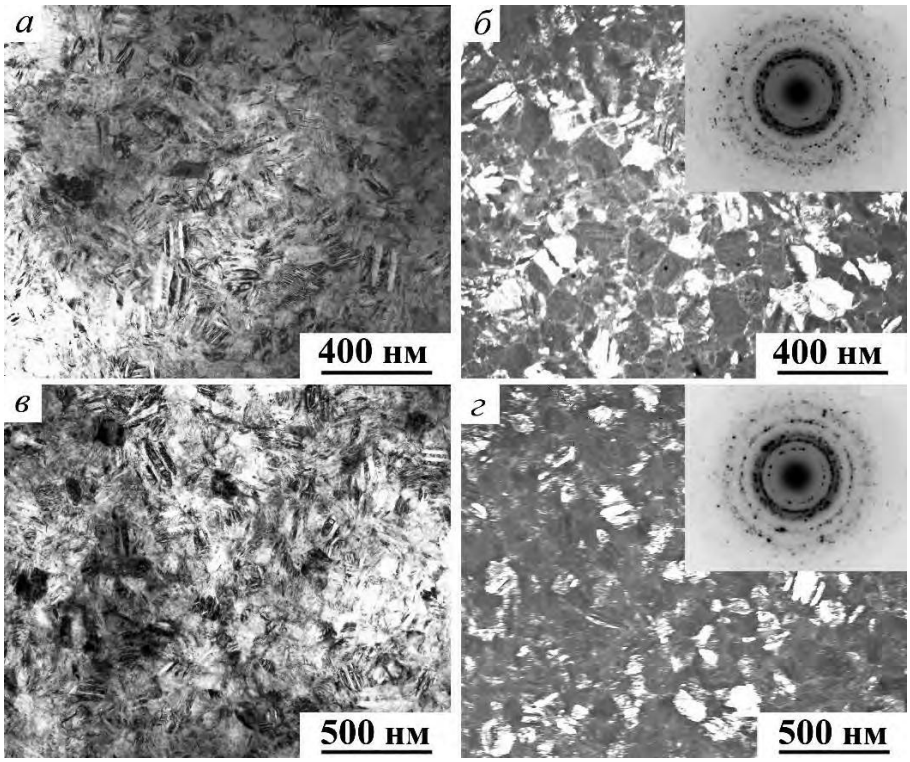


Рисунок 19 – Светло- (*а, в*) и темнопольные (*б, г*) электронномикроскопические изображения и микроэлектронограммы (на вставках) сплава $Ni_{50}Ti_{32}Hf_{18}$ после отжига 823 К, 10 мин (*а*, *б*) или при 823 К, 20 мин (*в*, *г*)

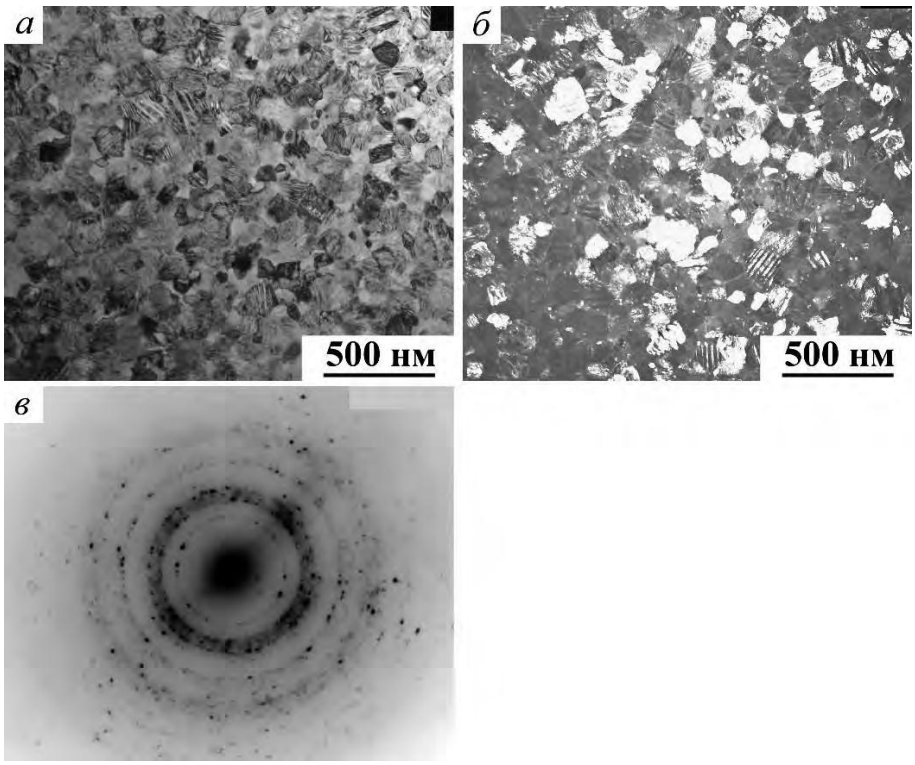


Рисунок 20 – Светло- (*а*) и темнопольное (*б*) электронномикроскопические изображения и микроэлектронограмма (*в*) сплава $Ni_{45}Ti_{32}Hf_{18}Cu_5$ после отжига при 823 К, 10 мин

В отличие от БЗР ультрамелкозернистых сплавов для их более крупнозернистой структуры преимущественной являлась полипакетная морфология пластин *B*19'-мартенсита (рис. 21). Нагрев *in situ* выше температур конца обратного ТМП в колонне электронного микроскопа выявил особенности тонкой структуры мелкозернистого *B*2-аустенита, в частности не только некоторый рост размеров его зерен (от 200 до 300 нм) при нагреве, но и наличие небольшого количества дисперсных частиц избыточной фазы $(Ti,Hf)_2Ni$ (рис. 22). В соответствии с данными электронной микроскопии, микродифракции электронов и рентгенодифрактометрии в процессе термообработки сплав после расстекловывания испытывал некоторый достаточно вялый распад с образованием высокодисперсных частиц данной фазы, выделяющихся как гомогенно, так и, особенно, гетерогенно (см. рис. 22 *а*). Можно полагать, что наблюдаемые дисперсные частицы, декорирующие границы зерен, ответственны за сохранение ультрамелкозернистости структуры сплавов, особенно в четверных сплавах типа $(Ni, Ti)_{50}(Hf, Cu)_{50}$ (рис. 23).

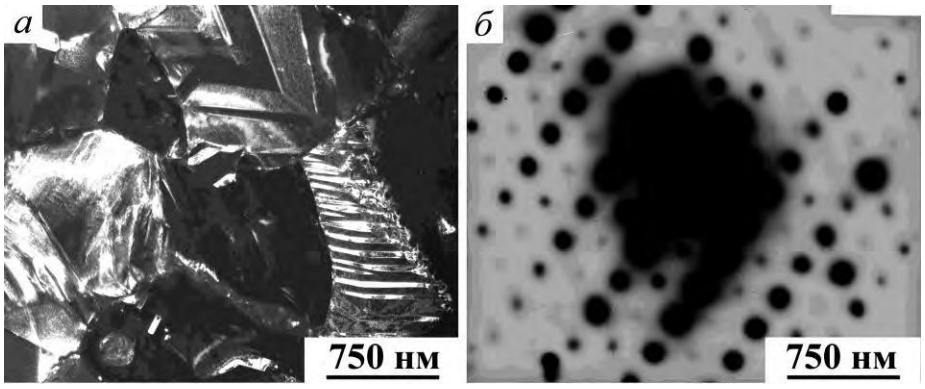


Рисунок 21 – Темнопольное (*а*) электрономикроскопическое изображение и микроэлектронограмма (*б*) сплава $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$ после отжига 773 К, 5 мин

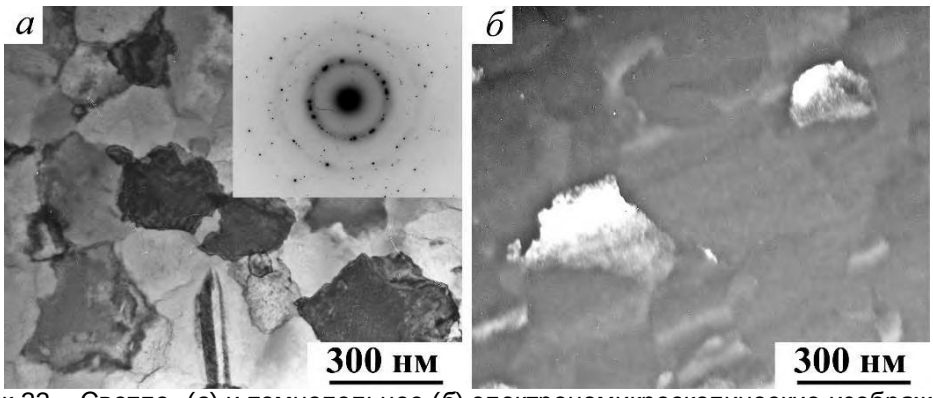


Рисунок 22 – Светло- (*а*) и темнопольное (*б*) электрономикроскопические изображения и микроэлектронограмма (на вставке) сплава $Ni_{50}Ti_{32}Hf_{18}$ после отжига 823 К, 20 мин и нагрева в ТЭМ до 770 К

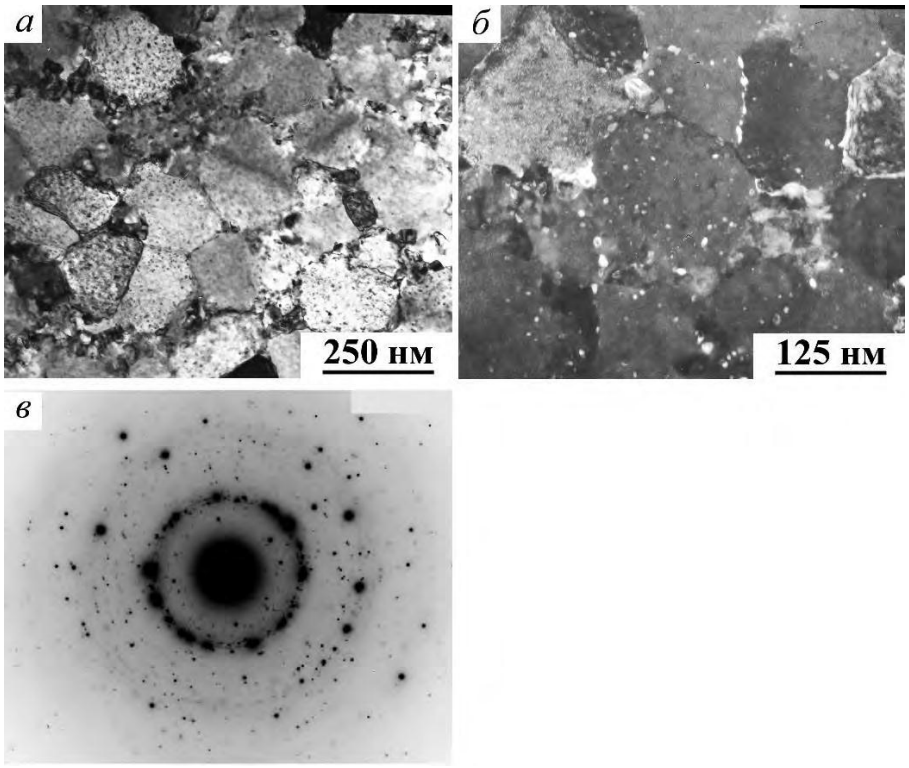


Рисунок 23 – Светло- (*а*) и темнопольное (*б*) электрономикроскопические изображения и микроэлектронограмма (*в*) сплава $Ni_{25}Ti_{32}Hf_{18}Cu_{25}$ после отжига 873 К, 10 мин

Данные испытаний механических свойств сплавов после различных термических обработок приведены на рисунках 24-28. Высокопрочные аморфные ленты сплава разрушались хрупко, но после расстекловывающей термообработки и ТМП ленты становились достаточно пластичными.БЗР спиннингованием совместно с термообработкой сплавов Ti-Ni-Cuпозволяет получить высокопрочные и пластичные УМЗ сплавы с ЭПФ в виде тонкомерных лент: σ_B–850-1550 МПа, $\sigma_{0,2}$–620-1200 МПа, σ_M–100-50 МПа, δ–9-12 %, реактивное напряжение $\sigma_p=\sigma_{0,2}–\sigma_M$–620-1110 МПа, обратимая деформация ε–3-5 %.

БЗР спиннингованием совместно с термообработкой сплавов Ni-Ti-Hf(Cu) обеспечило заметное деформационное упрочнение и, как следствие, увеличились относительное удлинение d (от 5 до 15%) и временное сопротивление s_B (от 600 до 1100 МПа).Повышение температуры и длительности отжига, обеспечивающие рост размеров зерен *B*2-аустенита сопровождались постепенным снижением напряжения мартенситного сдвига s_M (от 450 до 200 МПа), как известно, ответственного на стадии

псевдопластической деформации за переориентацию и раздвойникование кристаллов мартенсита в направлении действующей нагрузки.

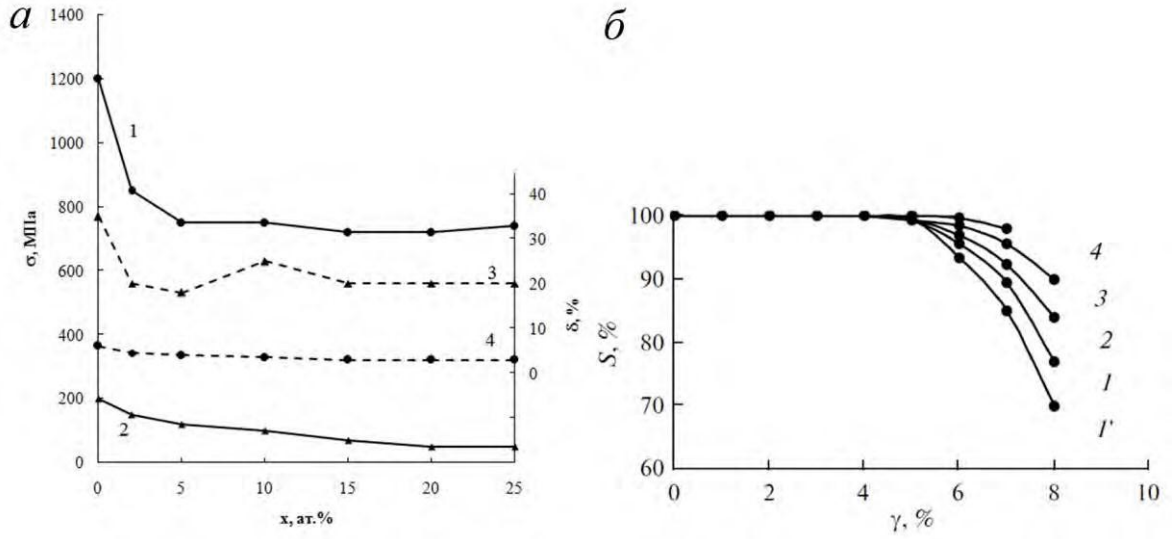


Рисунок 24 –. Механические свойства МЗ сплавов TiNi-TiCu (Cu ≤ 25 ат.%) (кривая 1 - $\sigma_В$, кривая 2 - $\sigma_М$, кривая 3 - δ, кривая 4 - $\varepsilon_{ПУ}$)(а) и зависимость полноты ЭПФ S от от деформации изгибом γ после различных термических обработок в УМЗ состоянии (б)

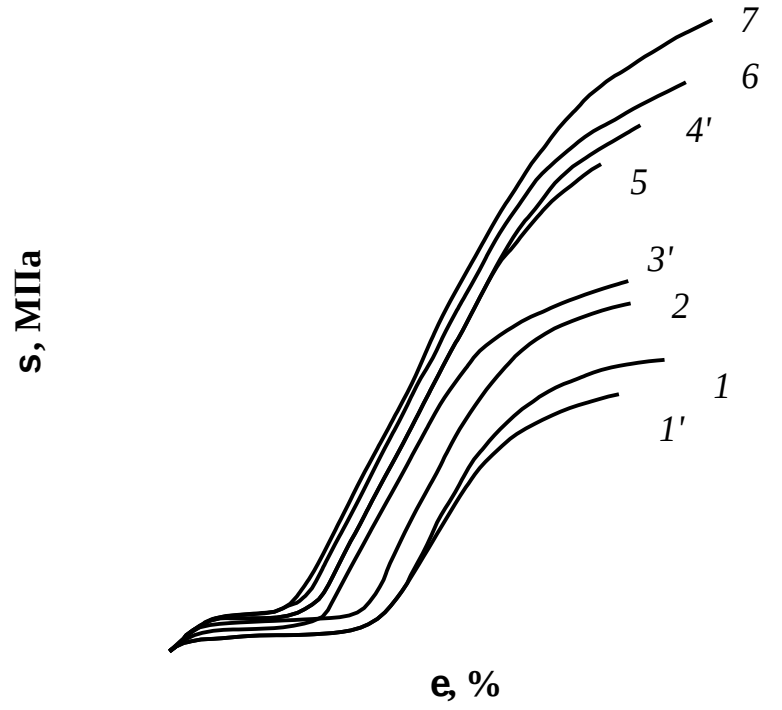


Рисунок 25 – Механические свойства УМЗ сплавов TiNiCu после различных скоростей закалки или термических обработок исходно аморфных лент: 1' - $Ti_{50}Ni_{35}Cu_{15}$,10^5 К/с; 1 - $Ti_{50}Ni_{35}Cu_{15}$,10^6 К/с; 2 - $Ti_{50}Ni_{28}Cu_{22}$, 10^5 К/с; 3' - $Ti_{50}Ni_{28}Cu_{22}$, 10^6 К/с; 4' - $Ti_{50}Ni_{22}Cu_{28}$,10^5 К/с, 723 К, 10 мин; 5 - ; 6 - $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$,10^6 К/с, 773 К, 10 мин; 7 - $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$,10^6 К/с, 723 К, 10 мин

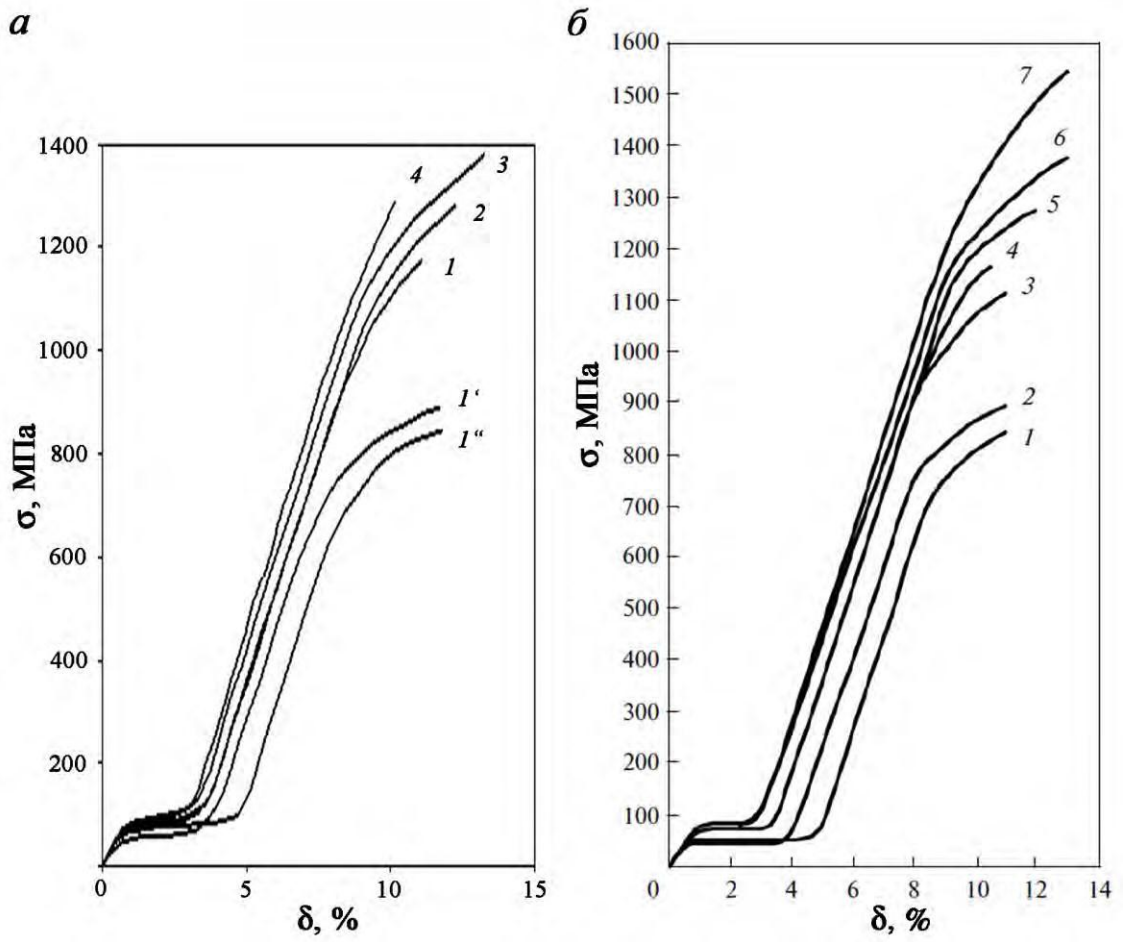


Рисунок 26 – Механические свойства УМЗ сплавов TiNiCu, отличающихся по составу от стехиометрического, после различных скоростей закалки или термических обработок исходно аморфных лент: а – 1'' - $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$; 1' - $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$,10^5 К/с; 1 - $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$, 10^6 К/с; 2 - $Ti_{50.25}Ni_{24.75}Cu_{25}$, 10^6 К/с; 3 - $Ti_{50.5}Ni_{24.5}Cu_{25}$, 10^6 К/с, 723 К, 10 мин; 4 - $Ti_{51}Ni_{24}Cu_{25}$,10^6 К/с, 723 К; б - скорость закалки $v_{зак.}$ равна 10^6 К/с; отжиг при 723 К, 10 мин 1 - $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$; 2 - $Ti_{49.75}Ni_{25}Cu_{25.25}$; 3 - $Ti_{49.50}Ni_{25}Cu_{25.50}$; 4 - $Ti_{50.5}Ni_{25}Cu_{24.5}$; 5 - $Ti_{50.75}Ni_{25}Cu_{24.25}$; 6 - $Ti_{49}Ni_{25}Cu_{26}$; 7 - $Ti_{51}Ni_{25}Cu_{24}$

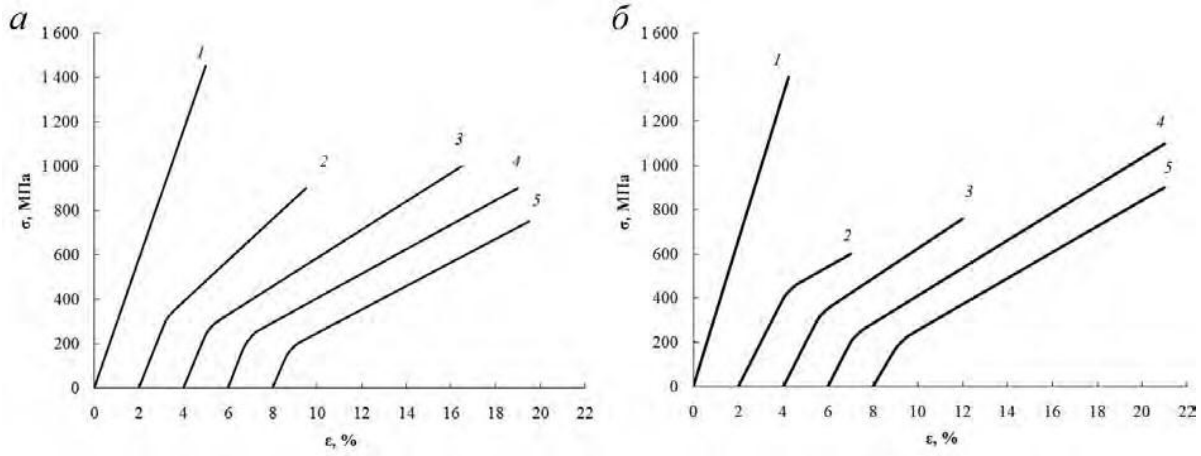


Рисунок 27 – Механические свойства сплава $Ni_{50}Ti_{38}Hf_{12}$ (а) после БЗР, 10^6 К/с (кривая 1) и отжигов 773 К, 10 мин (кривая 2), 823 К, 10 мин (кривая 3), 873 К, 10 мин (кривая 4), 923 К, 10 мин (кривая 5) и сплава $Ni_{50}Ti_{32}Hf_{18}$ (б) после БЗР, 10^6 К/с (кривая 1) и отжигов 773 К, 10 мин (кривая 2), 823 К, 10 мин (кривая 3), 873 К, 10 мин (кривая 4), 923 К, 10 мин (кривая 5)

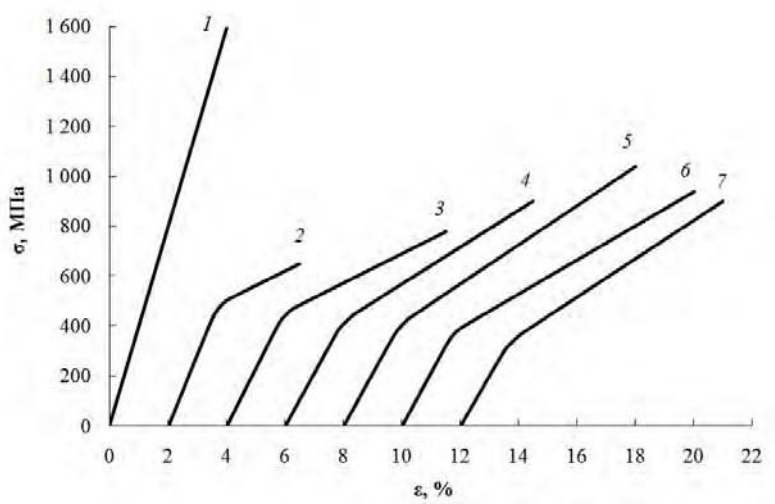


Рисунок 28 – Механические свойства $Ni_{45}Ti_{32}Hf_{18}Cu_5$ в исходном аморфном состоянии (кривая 1) и после отжига: 773 К, 5 мин (2), 773 К, 10 мин (3), 823 К, 5 мин (4), 823 К, 10 мин (5), 873 К, 10 мин (6), 923 К, 10 мин (7)

По данным фрактографического анализа образцов, подвергнутых растяжению до разрушения, ленты сплава в мартенситном состоянии проявляли пластическую деформацию иразрушение при относительном сужении ψ превышающем 50-70% (рис. 29, 30). На рисунках 29, 30 приведены СЭМ изображения поверхности разрушения 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, рисунки 29, 30 демонстрируют чашечкообразный вид, характерный для вязкого разрушения, но при котором линейные размеры чашечек отрыва были сравнимы со средними размерами зерен в УМЗ лентах, свидетельствуя о межкристаллитном механизме разрушения только после значительной пластической деформации, предшествующей собственно разрушению.

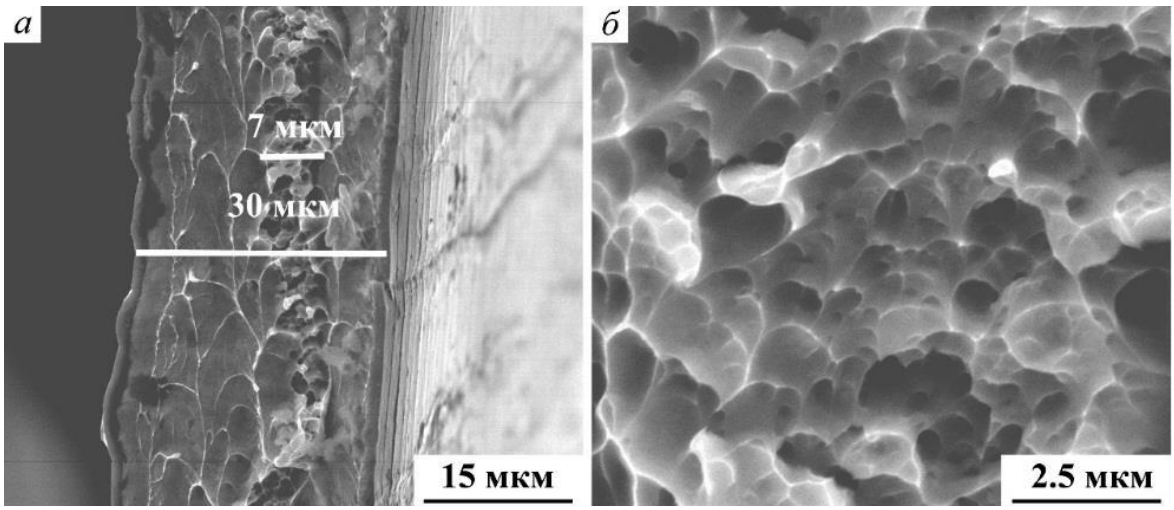


Рисунок 29 – Фрактография сплава $Ni_{50}Ti_{38}Hf_{12}$

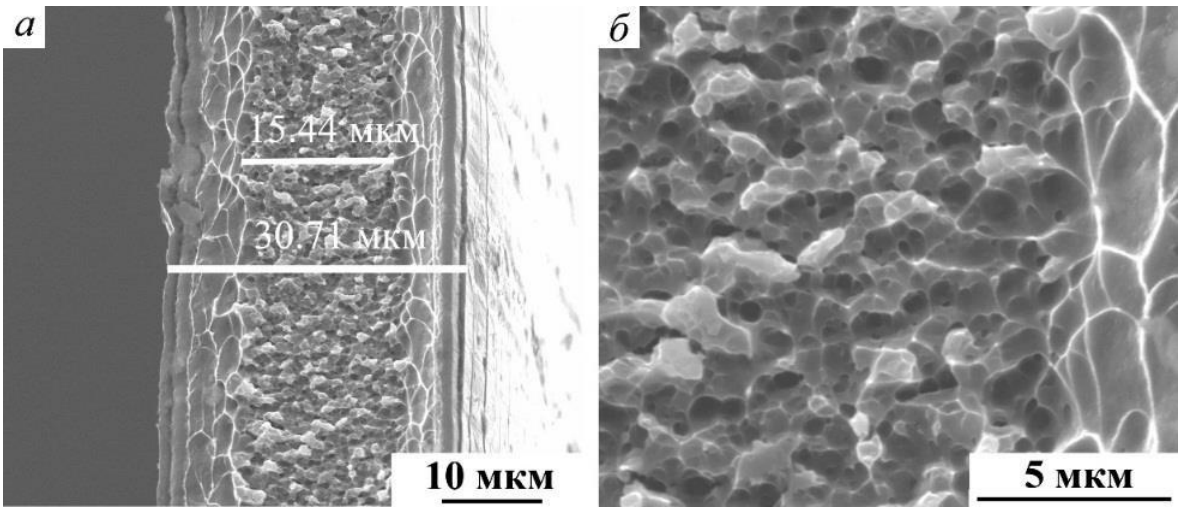


Рисунок 30 – Фрактография сплава $Ni_{45}Ti_{32}Hf_{18}Cu_5$

Испытания деформацией на изгиб при комнатной температуре с последующим нагревом в аустенитное состояние показали, что все легированные сплавы испытывали полностью обратимое (на 100-95%) восстановление формы при степенях обратимой деформации e_{rev} вплоть до 4-5% (рис. 24 б). После большей деформации на изгиб (5-7%) степень восстановления формы лент при сохранении в целом величины e_{rev} снижалась до 70-90%. Деформация на изгиб от 7 до 10% (для разных состояний отожженных сплава) приводила к разрушению.

Заключение

Таким образом, в настоящей работе выполнено комплексное исследование легированных медью или гафнием сплавов никелида титана с высокотемпературными эффектами памяти формы методами трансмиссионной и сканирующей электронной микроскопии и химического микроанализа, дифракции электронов и рентгенодифрактометрии, измерений механических свойств и электросопротивления. Было обнаружено, что полученные закалкой струи расплава спиннингованием сплавы находились в аморфизированном состоянии после охлаждения со скоростью 10^6 К/с. 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 просвечивающей электронной микроскопии *in situ*, сделан вывод, что в процессе расстекловывания в образующемся *B*2-аустените возможно частичное выделение дисперсных частиц избыточной фазы типа $(Ti, Hf)_2Ni$, которые в значительной мере ответственны не столько за охрупчивание, сколько за сохранение ультрамелкозернистой структуры в сплаве при термической обработке. Обнаружено, что для быстрозакаленных ультрамелкозернистых сплавов характерной особенностью их субструктуры является однопакетная морфология попарно-двойникованных пластин B19 и B19'-мартенсита, в отличие от его литого прототипа. Внутри мартенситных *B*19'кристаллов присутствуют составные двойники и дефекты упаковки по $(001)_{B19'}$, характерные для *B*19' мартенсита во всех сплавах никелида титана. Определена температура расстекловывания сплавов, а также критические температуры последующего термоупругого мартенситного превращения. Построены обобщенные полные диаграммы высокотемпературных термоупругих мартенситных превращений. Определены параметры кристаллических решеток всех фаз *B*19', *B*2 и $(Ti,Hf)_2Ni$. Измерены механические свойства и ЭПФ сплавов, полученных после различных термообработок в высокопрочном и пластичном мелко- и ультрамелкозернистом мартенситном состоянии.

Исследования выполнены за счет гранта Российского научного фонда (проект №15-12-10014).

Список литературы:

1. Лихачев, В.А. Эффект памяти формы / В.А. Лихачев, С.Л. Кузьмин, З.П. Каменцева - Ленинград: ЛГУ, 1987. - 218 с.
2. Ооцука, К. Сплавы с эффектом памяти формы / К. Ооцука, К. Симидзу, Ю. Судзуки, и др. - М.: Металлургия, 1990. - 224 с.
3. Хачин, В.Н. Никелид титана: Структура и свойства / В.Н. Хачин, В.Г. Пушин, В.В. Кондратьев - М.: Наука, 1992. - 160 с.
4. Пушин, В.Г. Предпереходные явления и мартенситные превращения / В.Г. Пушин, В.В. Кондратьев, В.Н. Хачин - Екатеринбург: УрО РАН, 1998. - 368 с.
5. Пушин, В.Г. Сплавы никелида титана с памятью формы. Ч. I. Структура, фазовые превращения и свойства / В.Г. Пушин, С.Д. Прокошкин, Р.З. Валиев и др. - Екатеринбург: УрО РАН, 2006. - 440 с.
6. Pushin V.G. // PhMM. 2000. V.90, Suppl.1. P. 568-595.
7. Agunst D., Thoma P., Kao M. // J. de Physique IV. 1995. Colloque C8. P.747-752.
8. Han X.D., Zou W.H., Wang R., Zhang Z., Yang D.Z. // Acta Mater. 1996. V. 44. P. 3711-3718.
9. Han X.D., Wang R., Zhang Z., Yang D.Z. // Acta Mater. 1998. V. 46. P. 273-277.
10. Hsieh S.F., Wu S.K. // Mater. Charact.1998. V. 41. P.151-162.
11. Zheng Y.F., Cai W., Zhang J.X., Wang Y.Q., Zhao L.C., Ye H.Q. // Mater. Lett. 1998. V.36. P. 142-147.
12. Otsuka K., Ren X. // Prog. Mater. Sci. 1999. V. 7. P.511-528.
13. Besseghini S., Villa E., Tuissi A. // Mater. Sci and Eng. A. 1999. V.273-275. P.390-394.
14. Meng X.L., Zheng Y.F., Wang Z., Zhao L.C. // Scripta Mater. 2000. V.42. P. 341-348.
15. Firstov C.S., Van Humbeeck J., Koval Yu. N. // Scripta Mater. 2004. V. 50. P. 243-248.
16. Meng X.L., Cai W., Chen F., Zhao L.C. // Scripta Mater. 2006. V.54. P. 1599-1604.
17. Tan C.L., Cai W., Tian X.H. // Chinese Phys. 2006. V.15. №11. P. 2718-2723.
18. Kolomytsev V., Babanky M., Pasko A. et. al. // Advances in Sci and Technology. 2008. V. 59. P. 113-118.
19. Meng X.L., Fu Y.D., Cai W., Li Q.F., Zhao L.C. // Fhil. Mag. Lett. 2009. V.89. №7. P. 431-438.
20. Denowh C.M., Miller D.A. // Smart. Mater. Struct. 2012. V.21. P.065020.
21. Evirgen A., Karaman I., Karaea H.E., Noebe R.D. // Acta Mater. 2013. V.61. P. 6191-6206.
22. Кунцевич Т.Э., Пушин А.В., Пушин В.Г. // ПЖТФ. 2014. Т.40. №10. С. 88-94.