

СТРУКТУРА,
ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ И ДИФФУЗИЯ

УДК 669.295'24'3:539.25

ОСОБЕННОСТИ АТОМНОЙ СТРУКТУРЫ СПЛАВА $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$,
АМОРФИЗИРОВАННОГО ПРИ БЫСТРОЙ ЗАКАЛКЕ РАСПЛАВА

© 2019 г. В. Г. Пушин^{a, b, *}, А. В. Пушин^{a, b}, Н. Н. Куранова^{a, b}

^aИнститут физики металлов имени М.Н. Михеева УрО РАН,
620108 Россия, Екатеринбург, ул. С. Ковалевской, 18

^bУральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина,
620002 Россия, Екатеринбург, ул. Мира, 19

*e-mail: pushin@imp.uran.ru

Поступила в редакцию 13.07.2018 г.

После доработки 22.08.2018 г.

Представлены результаты изучения структуры сплава $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$, полученного методом быстрой закалки из расплава. Исследования выполняли методами нейтронной и рентгеновской дифрактометрии, просвечивающей и растровой электронной микроскопии. Обнаружено, что сплав имеет аморфно-нанокристаллическую структуру, в которой наряду с микросферолитами, испытывшими термоупругое мартенситное превращение $B2 \leftrightarrow B19$, присутствуют ансамбли $B2$, $L2_1$, $L1_2$ нанокристаллов с размерами до нескольких нанометров, локализованные в аморфной матрице. Впервые также показано, что в аморфной матрице сплава $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$ формируется топологический и композиционный ближний атомный порядок в виде локализованных нанодоменов по трем типам тех же сверхструктур ($B2$, $L2_1$, $L1_2$).

Ключевые слова: $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$, быстрая закалка из расплава, аморфизированное состояние, ближний атомный порядок, сферолиты, нанокристаллы, фазы $B2$, $L2_1$, $L1_2$

DOI: 10.1134/S0015323019020153

ВВЕДЕНИЕ

Большое научное значение и широкое практическое применение имеют методы синтеза материалов, основанные на сверхбыстрой закалке расплава (БЗР) и обеспечивающие получение порошка, ленты, проволоки, а также плазменных или лазерных покрытий [1]. Разработаны и используются разнообразные методы, реализующие сверхвысокие скорости охлаждения (до 10^7 – 10^8 К/с) в вакууме, различных инертных или активных средах, на воздухе. Расплавы, подвергнутые быстрой закалке на вращающемся диске или барабане методами сплэттинга или спиннингования, затвердевают с большей скоростью, чем распыленные. Такие материалы характеризуются большей гомогенностью, структурной и фазовой однородностью, а в случае изготовления ленты или проволоки, большой протяженностью (в сотни метров) и хорошим качеством поверхности. Линейная скорость спиннингования может составлять 15–30 м/с, толщина ленты от 10 до 200 мкм, ширина до 300 мм [1–3].

Металлические материалы, синтезированные БЗР, принципиально отличаются по своим свойствам и структуре от сплавов, полученных при

обычных процессах затвердевания в условиях, когда скорости охлаждения составляют 10^{-3} –1 К/с. БЗР осуществляется при скорости охлаждения 10^3 – 10^6 К/с и большей. Так, для создания высокопрочных аморфных и наноструктурных металлических сплавов на основе никелида титана с эффектами памяти формы используют метод спиннингования струи расплава [4–10].

В соответствии с современными представлениями многокомпонентные аморфные металлические материалы имеют нанокластерное и, следовательно, наноструктурированное строение [2–6, 11–13]. Его можно определить как структурное состояние, когда отсутствует дальний порядок (при отсутствии строгой корреляции в расположении атомов на больших расстояниях) при сохранении ближнего порядка (наличии таких корреляций в нескольких (2–3) ближайших координационных сферах). В случае аморфных металлических стекол, полученных при переохлаждении расплава, их строение в значительной мере отражает структуру жидкости и при его описании следует как базовые учитывать флуктуации плотности, локального окружения и химического состава. В интегрированном виде эти ключевые

особенности аморфного состояния проявляются в топологическом ближнем атомном порядке (симметрии локального окружения) и химическом или композиционном ближнем атомном порядке (тенденциях к окружению атомами разного сорта). Предложен ряд структурных моделей аморфных сплавов, которые подразделяются на две большие группы: модели квазжидкостного поликластерного описания и модели дефектных или псевдокристаллических состояний [2].

Как известно, при прямых дифракционных рентгеновских, нейтронографических или электронно-микроскопических исследованиях структуры сплавов, в том числе и на основе никелида титана, в аморфном состоянии наблюдались картины диффузного рассеяния и особой атомной структуры прямого разрешения и, соответственно, прежде всего на этом основании делалось качественное заключение об их аморфизации, полной или частичной. А с другой стороны, данные методы позволяют изучать тонкую атомную структуру сплавов в аморфном состоянии (см., напр., наши работы [14–17]). В настоящей работе проведено комплексное изучение особенностей атомной структуры аморфного состояния в сплаве $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$, полученном БЗР спиннингованием, используя нейтроно-, рентгено- и электронно-дифракционный анализ наблюдаемых диффузных эффектов и электронную микроскопию прямого атомного разрешения.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Для исследования был выбран тройной квазибинарный сплав на основе никелида титана прецизионного химического состава $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$ (с отклонением менее 0.1 ат. % от указанного), который получен электродуговой плавкой из высокочистых Ti (чистотой 99.8 мас. %), Ni и Cu (99.99 мас. %) в атмосфере очищенного гелия. Затем сплав для гомогенизации подвергали многократным переплавам (не менее трех раз) с последующим длительным отжигом в аргоне при температуре $800^{\circ}C$. Аттестация исходного литого состояния показала, что средний размер зерна в сплаве составил 40 мкм. Затем выполняли БЗР методом спиннингования на быстровращающийся медный барабан со скоростью охлаждения $v_{зак} = 10^6$ К/с.

Микроструктуру и мартенситные превращения в сплаве изучали с помощью методов структурной нейтронографии, рентгеновского фазового и структурного анализа (РФСА), просвечивающей (ПЭМ) и растровой (РЭМ) электронной микроскопии.

Для нейтронных исследований был использован дифрактометр монохроматических нейтронов с длинами волн $\lambda = 0.1805$ и 0.02425 нм, установленный на горизонтальном экспериментальном канале реактора ИВВ-2М (г. Заречный, Свердловской области), для рентгенодифракционных – рентгеновский дифрактометр ДРОН-3М с излучением CuK_{α} ($\lambda = 0.15418$ нм) и CoK_{α} ($\lambda = 0.179021$ нм).

С помощью оборудования ЦКП ИФМ УрО РАН выполняли электронномикроскопические исследования на просвечивающих электронных микроскопах JEM-200 CX (при ускоряющем напряжении 200 кВ), CM-30 и Tescnai G² 30 (при ускоряющем напряжении 300 кВ), а также на растровом электронном микроскопе Quanta 200 (ускоряющее напряжение до 30 кВ), оснащенной системой Pegasus.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 приведены типичные светло- и темнопольные ПЭМ-изображения (в, диффузном гало) структуры исходного сплава БЗР и нанокристаллической структуры B19-мартенсита в сплаве после отжига. Интересно, что в пределах исходных B2-нанозерен после термоупругого мартенситного превращения (ТМП) $B2 \leftrightarrow B19$ мартенсит сохранил монокристалличность и не содержит нанодвойниковой субструктуры (см. рис. 1г) [16, 17]. На рис. 1а и 1б видны встречающиеся в аморфных лентах БЗР так называемые сферолиты, внутри которых при охлаждении также произошло термоупругое мартенситное превращение (ТМП) $B2 \leftrightarrow B19$. На рис. 1 в отчетливо видны в аморфной матрице светящиеся в диффузном гало нанообласти, прямые изображения атомной структуры которых в виде ансамблей нанокристаллов с размерами в несколько нанометров, представлены на рис. 2а. Элементный рентгеновский анализ (с латеральной локальностью от 2 нм) методом энергодисперсионной спектроскопии на ПЭМ Tescnai G² 30 не выявил в них отличий химического состава от номинального $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$. На рис. 2 показаны наряду с ПЭМ-изображением атомной структуры прямого разрешения, его Фурье-образ и картины прямого атомного разрешения B2 нанокристаллов и аморфной матрицы, синтезированные путем обратного преобразования Фурье от выделенных эффектов рассеяния из Фурье-образа посредством специальной компьютерной программы на ПЭМ Tescnai G² 30.

На рис. 3 представлены микроэлектронограммы для различных участков аморфной фольги. Картины рассеяния электронов аморфным сплавом характеризуются системой диффузных колец (или гало): наиболее сильные располагаются

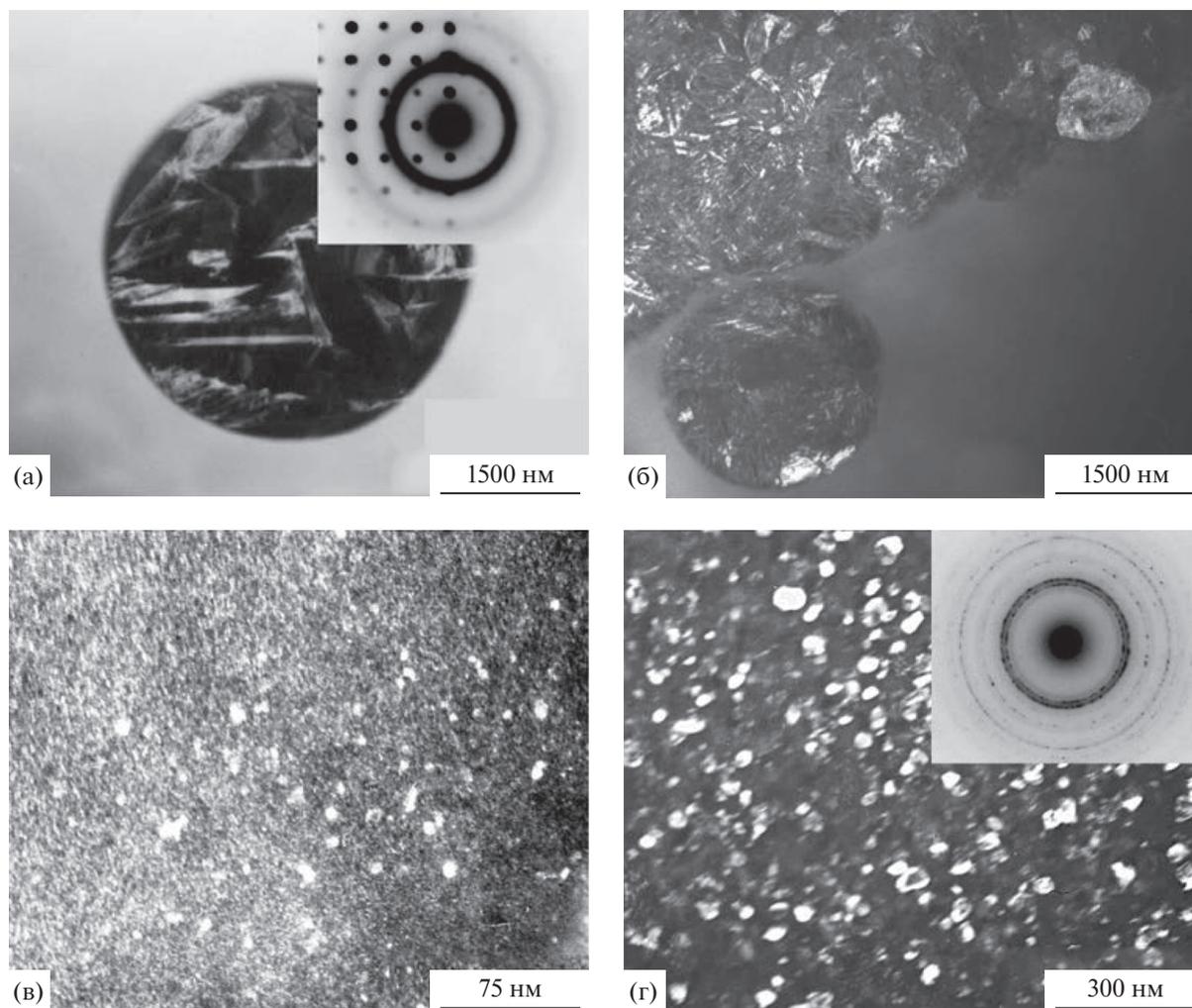


Рис. 1. Светло- (а) и темнопольные (б–г) изображения структуры БЗР-сплава $Ti_{50}N_{25}Cu_{25}$ в исходном состоянии (а–в) и после отжига (г) (после закалки со скоростью $v_{зак} = 10^6$ К/с); в – темнопольное изображение в диффузном гало, г – темнопольное изображение в рефлексах типа 110_{B2} (на вставках даны соответствующие электронограммы).

вблизи положений брэгговских структурных отражений, например типа $110_{OЦК}$ или $111_{ГЦК}$ кристаллических решеток, а внутри данных сильных гало присутствуют более слабые диффузные кольца вблизи положений возможных сверхструктурных отражений, например, 100_{B2} или других типов сверхструктур, свидетельствуя о наличии ближнего атомного порядка. Справа от картин диффузного рассеяния электронов на рис. 3 представлены схемы, соответствующие расчетной кольцевой индексации возможных дифракционных отраже-

ний атомноупорядоченных фаз $B2$ (рис. 3б), $L2_1$ (рис. 3г), $L1_2$ (рис. 3е). При этом были использованы данные прецизионных рентгенодифрактометрических исследований (рис. 4, табл. 1) [18]. Вместе с тем, отсутствие острых брэгговских колец и размытость диффузных гало, представленных на рис. 3, не позволяет сделать вывод о конкретном структурном типе ближнего атомного порядка.

Рис. 4 иллюстрирует результаты рентгенодифрактометрического изучения (в мягком излучении CoK_{α}) БЗР-сплава. Видно, что узкие слабые брэгговские структурные и сверхструктурные дифракционные отражения имеющих фаз $B2$, $L2_1$ и $L1_2$ присутствуют на фоне двух заметных диффузных максимумов (штрих-диаграммы представляют возможные положения дифракционных отражений фаз).

Таблица 1. Экспериментальные значения периодов элементарных ячеек фаз $B2$, $L1_2$, $L2_1$

Фазы	$B2$	$L1_2$	$L2_1$
a , нм	0.3040	0.3589	0.6080

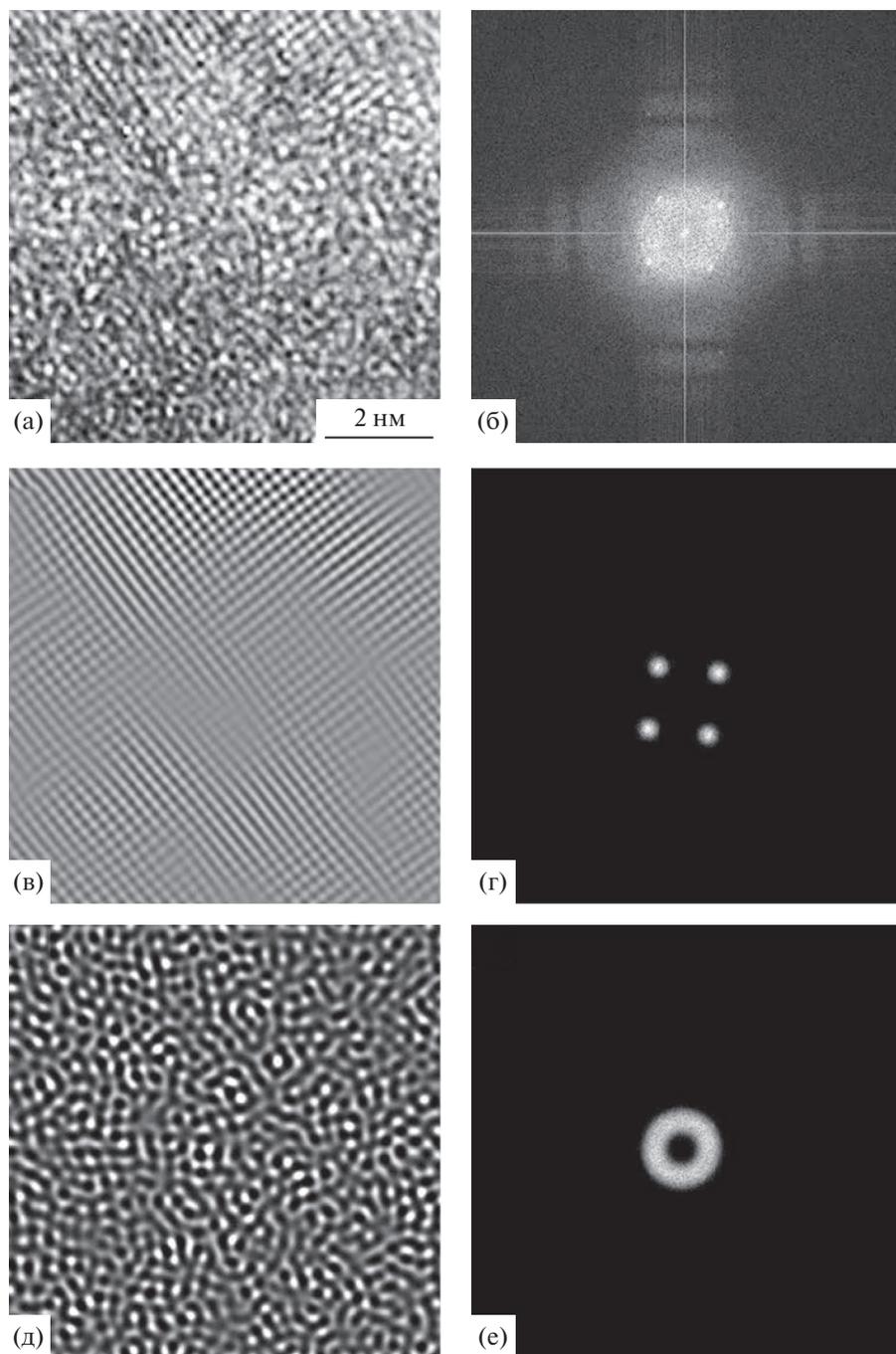


Рис. 2. ПЭМ-изображение атомного разрешения структуры БЗР-сплава $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$ (а), его Фурье-образ (б) и картины атомного разрешения (в, д), полученные путем обратного Фурье-преобразования в выделенных эффектах рассеяния (г, е соответственно).

Из сравнения угловых положений острых узких брэгговских и широких диффузных максимумов и штрих-диаграмм можно, во-первых, сделать вывод, что только дальним и ближним атомным порядком по типу $B2$ сверхструктуры картину рентгеновской дифракции на рис. 4 нельзя объяс-

нить. Напротив, идентифицируются дополнительные слабые острые брэгговские отражения в угловых положениях, соответствующих не только $B2$ -фазе, но и $L2_1$ и $L1_2$. Во-вторых, имеются диффузный максимум в области углов или интервала волновых векторов $k \sim 2.5-3.5 \text{ \AA}^{-1}$, а также двой-

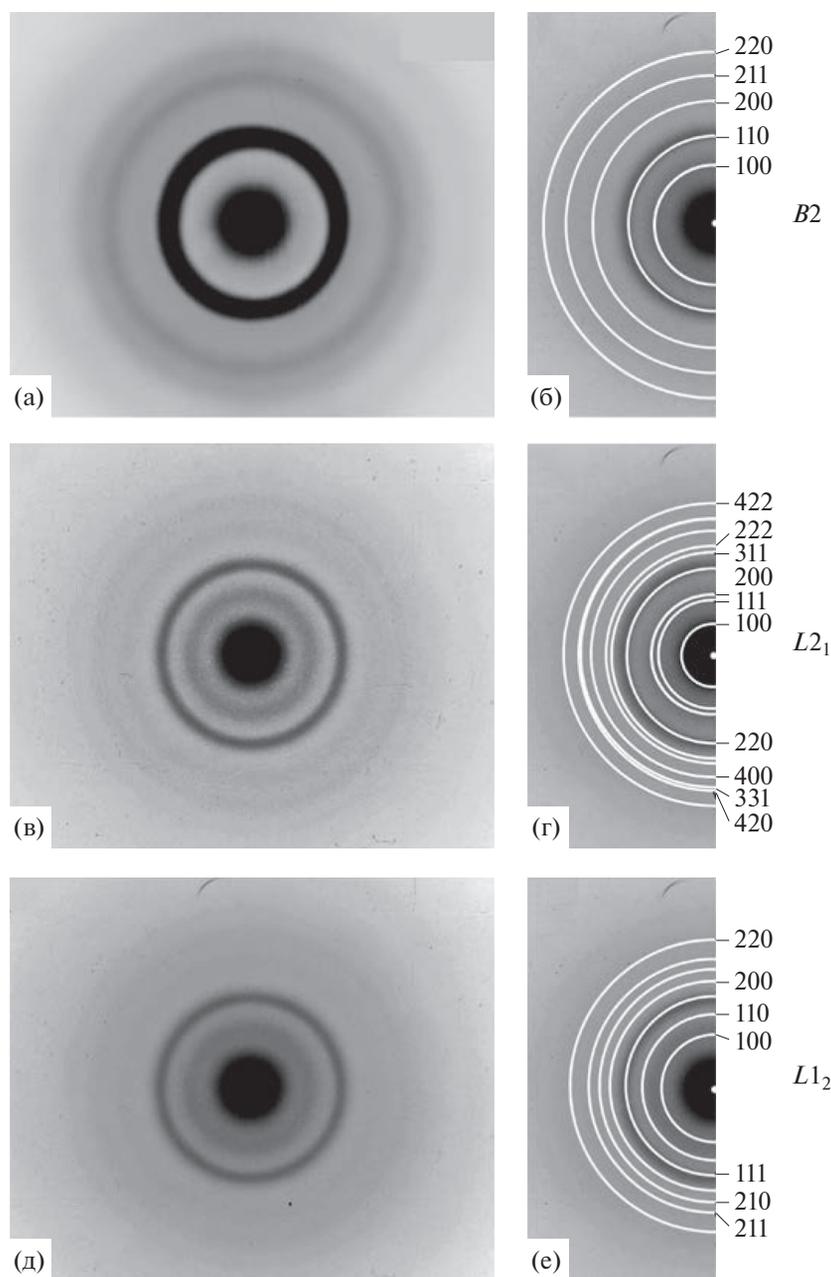


Рис. 3. Микроэлектронogramмы (а, в, д) аморфного БЗР сплава $\text{Ti}_{50}\text{N}_{25}\text{Cu}_{25}$ ($v_{\text{зак}} = 10^6$ К/с) и расчетные кольцевые схемы дифракционных картин для сверхструктур $B2$ – (б), $L2_1$ (г), $L1_2$ (е).

ной максимум при $k \sim 1.0\text{--}1.5 \text{ \AA}^{-1}$, который не совпадает с положением одного только сверхструктурного отражения 100_{B2} . Его возможно интерпретировать как результат наложения диффузных эффектов с положениями вблизи сверхструктурных отражений типа 100_{L1_2} и 100 и 111_{L2_1} . Поэтому дополнительно был предпринят эксперимент с использованием метода дифрактометрии на монохроматических нейтронах.

Нейтронный анализ показал, что БЗР-сплав $\text{Ti}_{50}\text{N}_{25}\text{Cu}_{25}$ находится преимущественно в аморфизированном состоянии (рис. 5а). Специфической особенностью рассеяния нейтронов на данном сплаве является существенное отличие (вплоть до знака) амплитуд рассеяния атомов разного сорта ($b_{\text{Ti}} = -0.344 \times 10^{-12}$ см, $b_{\text{Ni}} = 1.03 \times 10^{-12}$ см, $b_{\text{Cu}} = 0.70 \times 10^{-12}$ см), что обеспечивает высокую чувствительность метода и позволяет изучать тон-

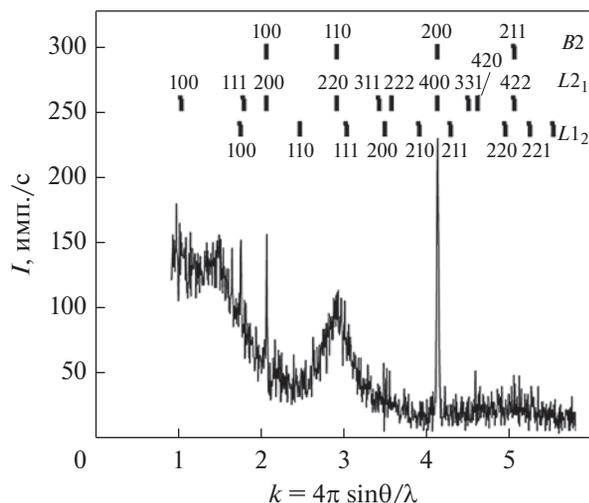


Рис. 4. Рентгенограмма в излучении CoK_{α} БЗР-сплава $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$ ($v_{зак} = 10^6$ К/с) в зависимости от величины $k = 4\pi \sin\theta/\lambda$; вертикальными штрихами обозначены угловые положения сверхструктурных и структурных отражений $B2$, $L2_1$ и $L1_2$ сверхструктур.

кие особенности рассеяния нейтронов в аморфном объекте.

Представленные на рис. 5а экспериментальные результаты можно объяснить наличием на-

нодоменного ближнего (и возможно дальнего) атомного порядка в расположении атомов титана, никеля и меди.

Так, основной диффузный максимум располагается в окрестности вектора рассеяния k $1.5\text{--}2.5 \text{ \AA}^{-1}$ вблизи сверхструктурных положений типа $100 B2$ – ОЦК, 100 и $110 L1_2$ – ГЦК, 111 и $200 L2_1$ – ОЦК-сверхструктур. На рис. 5а обнаруживается также “наплыв” диффузного максимума в меньших углах рассеяния нейтронов в окрестности вектора рассеяния k $1.0\text{--}1.5 \text{ \AA}^{-1}$. В качественном согласии с рентгенодифрактометрией данное обнаруженное рассеяние нейтронов можно описать наличием в аморфной матрице нанодоменов со сверхструктурой более высокого ранга, чем $B2$. На рис. 5б–5е представлены суперпозиции максимумов диффузного рассеяния нейтронов, полученные путем моделирования функцией Гаусса комбинаций спектров рассеяния от указанных сверхструктур (б – $B2$, в – $L2_1$, г – $L2_1$, д – $B2 + L2_1$, е – $B2 + L2_1 + L1_2$). Из сравнения экспериментальной и модельных огибающих интенсивности рассеяния можно сделать вывод, что нейтронные диффузные максимумы корректно не могут быть интерпретированы как ближний атомный порядок по одному типу сверхструктуры в отдельности (напр., ср. рис. 5б–5г). Оказалось, что для этого правильнее и точнее использовать суперпозицию

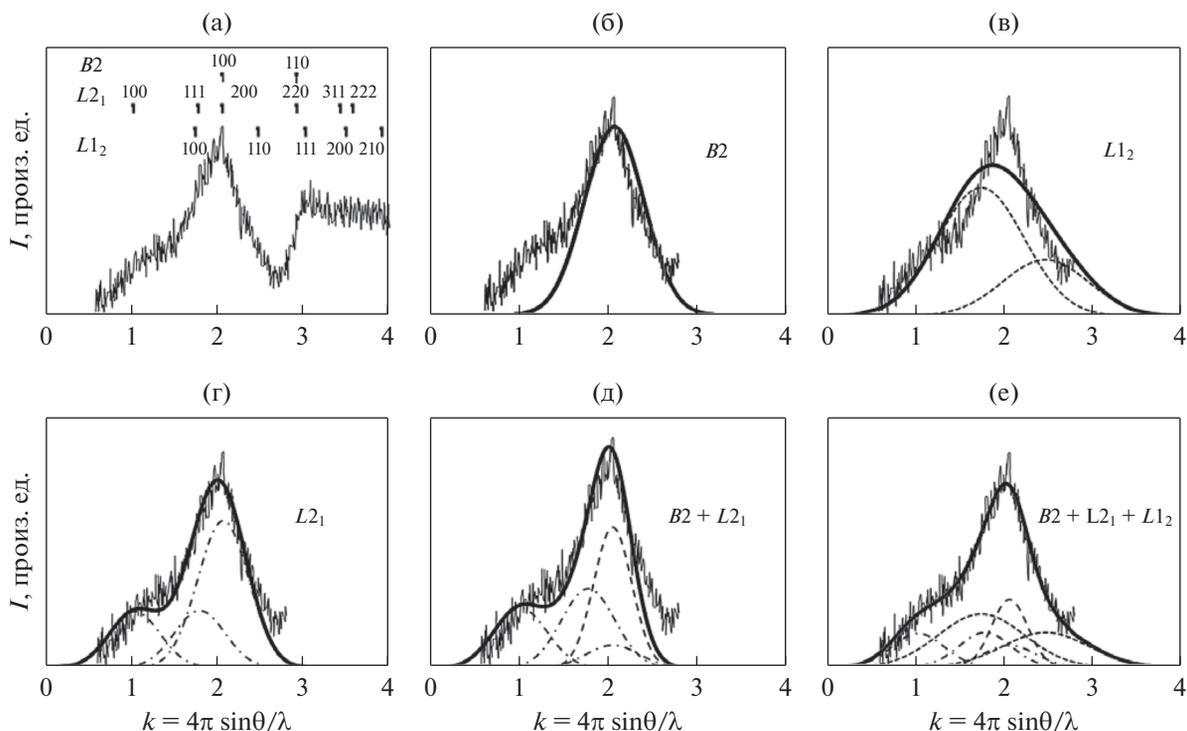


Рис. 5. Фрагменты нейтронограмм, экспериментальной со штрихдиаграммами (а) и расчетных (б–е), БЗР-сплава $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$; обозначены профили соответствующих диффузных пиков ($B2$ – пунктир, $L2_1$ – штрихпунктир, $L1_2$ – точки) и их суперпозиция (сплошная линия).

спектров диффузных эффектов, описывающих композиционный и топологический ближний атомный порядок по указанным типам сверхструктур, с учетом формирования нанобластей со сверхструктурой $B2$, $L2_1$ и $L1_2$ (рис. 5д, 5е).

ВЫВОДЫ

Таким образом, в результате проведенных комплексных исследований, используя рентгено-, нейтроно- и электронографические методы изучения обнаруженного диффузного рассеяния и просвечивающую электронную микроскопию прямого атомного разрешения, установлено, что быстрозакаленный спиннингованием сплав $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$ имеет аморфно-нанокристаллическую структуру. Обнаружено наличие нанокристаллитов фаз $B2$, $L2_1$, $L1_2$ наряду с микросферолитами со структурой $B19$ мартенсита. Анализ диффузного рассеяния позволил сделать вывод, что в аморфной матрице сплава формируются локализованные нанодомены с топологическим и композиционным ближним атомным порядком трех типов тех же сверхструктур ($B2$, $L2_1$, $L1_2$).

Работа выполнена по тематике госзадания Г.р. № АААА-А18-118020190116-6 (“Структура”) и совместной лаборатории УрФУ и ИФМ УрО РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Быстрозакаленные металлические сплавы / Под ред. Штиба С. и Варлимонта Г. М.: Металлургия, 1989. 373 с.
2. Глезер А.М., Пермякова И.Е. Нанокристаллы, закаленные из расплава. М.: Физматлит, 2012. 360 с.
3. Глезер А.М., Пермякова И.Е., Громов В.В., Коваленко В.В. Механическое поведение аморфных сплавов. Новокузнецк: Изд. СибГИУ, 2006. 214 с.
4. Пушин В.Г., Волкова С.Б., Матвеева Н.М. Структурные и фазовые превращения в квазибинарных сплавах системы $TiNi-TiCu$, быстрозакаленных из расплава. I. Аморфное состояние высоколегированных сплавов // ФММ. 1997. Т. 83. № 3. С. 68–77.
5. Пушин В.Г., Волкова С.Б., Матвеева Н.М. Структурные и фазовые превращения в квазибинарных сплавах системы $TiNi-TiCu$, быстрозакаленных из расплава. II. Сплавы в аморфнокристаллическом состоянии // ФММ. 1997. Т. 83. № 3. С. 78–85.
6. Пушин В.Г., Волкова С.Б., Матвеева Н.М. Структурные и фазовые превращения в квазибинарных сплавах системы $TiNi-TiCu$, быстрозакаленных из расплава. III. Механизмы кристаллизации // ФММ. 1997. Т. 83. № 4. С. 155–166.
7. Пушин А.В., Коуров Н.И., Попов А.А., Пушин В.Г. Структура, фазовые превращения и свойства быстрозакаленных сплавов Ti_2NiCu // Материаловедение. 2012. Т. 187. № 10. С. 24–32.
8. Пушин А.В., Попов А.А., Пушин В.Г. Влияние отклонения химического состава от стехиометрического на структурные и фазовые превращения и свойства быстрозакаленных сплавов $Ti_{50+x}Ni_{25-x}Cu_{25}$ // ФММ. 2012. Т. 113. № 3. С. 299–311.
9. Пушин А.В., Попов А.А., Пушин В.Г. Влияние отклонения химического состава от квазибинарного разреза $TiNi-TiCu$ на структурные и фазовые превращения в быстрозакаленных сплавах // ФММ. 2013. Т. 114. № 6. С. 753–764.
10. Pushin A.V., Popov A.A., Pushin V.G. Structure, phase transformation and properties of rapidly quenched Ti_2NiCu alloys // Mater. Sci. Forum. 2013. V. 738–739. P. 321–325.
11. Дубинин С.Ф., Пархоменко В.Д., Пушин В.Г., Теплоухов С.Г. Исследования методами дифракции рентгеновских лучей, электронов и нейтронов структуры сплавов на основе $TiNi$ в аморфном состоянии, полученных быстрой закалкой или облучением нейтронами // ФММ. 2000. Т. 89. № 1. С. 70–74.
12. Пархоменко В.Д., Дубинин С.Ф., Пушин В.Г., Теплоухов С.Г. Дифракционные исследования структуры сплавов никелида титана, аморфизированных закалкой и быстрыми нейтронами // Вопросы атомной науки и техники. 2001. № 4. С. 28–33.
13. Алексакин Б.А., Кондратьев В.В., Королев А.В., Пушин А.В., Пушин В.Г., Солонинин А.В., Танкеев А.П. ЯМР ^{63}Cu , магнитная восприимчивость и просвечивающая электронная микроскопия быстрозакаленного сплава $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$ // ФММ. 2010. Т. 110. № 6. С. 608–613.
14. Пушин А.В., Пушин В.Г., Куранова Н.Н., Коуров Н.И., Куцевич Т.Э., Макаров В.В., Уксусников А.Н. Особенности структуры и фазовых превращений в быстрозакаленных из расплава сплавах на основе $Ni_{50}Ti_{32}Hf_{18}$, легированных медью, с высокотемпературным эффектом памяти формы // ФММ. 2017. Т. 118. № 10. С. 1046–1054.
15. Pushin V.G., Kuranova N.N., Pushin A.V. Development of high-strength fine- and ultra-fine-grained shape memory alloys // Phys. Met. Metallography. 2018. (В печати)
16. Pushin V.G., Stolyarov V.V., Valiev R.Z., Kourov N.I., Kuranova N.N., Prokofiev E.A., Yurchenko L.I. Features of structure and phase transformations in shape memory $TiNi$ -based alloys after severe plastic deformation // Ann. Chim. Sci. Mat. 2002. V.27. № 3. P. 77–88.
17. Pushin V.G., Kourov N.I., Kuntsevich T.E., Kuranova N.N., Matveeva N.M., Yurchenko L.I. Nanocrystalline $TiNi$ -based shape memory materials produced by ultrarapid quenching from melt // Physics of Metals and Metallography. 2002. V. 94. Suppl. 1. P. S107–S118.
18. Heusler Alloys: Properties, Growth, Applications/by ed. Felser C. Switzerland. Springer International Publishing, 2016. 485 с.