

УДК 53-09:538.91:54-11

ВЛИЯНИЕ ЭЛЕКТРОИМПУЛЬСНОЙ ОБРАБОТКИ ПРИ РАСТЯГИВАЮЩЕМ НАПРЯЖЕНИИ НА СВОЙСТВА БЫСТРОЗАКАЛЕННОГО СПЛАВА $Ti_{50}Ni_{20}Cu_{30}$

© 2021 г. А. В. Шеляков^{1, *}, Н. Н. Ситников^{1, 2}, И. А. Залетова^{1, 2}, К. А. Бородако¹

¹Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования “Национальный исследовательский ядерный университет “МИФИ”, Москва, Россия

²Государственный научный центр Российской Федерации – федеральное государственное унитарное предприятие “Исследовательский центр имени М.В. Келдыша”, Москва, Россия

*E-mail: alex-shel@mail.ru

Поступила в редакцию 25.01.2021 г.

После доработки 25.02.2021 г.

Принята к публикации 29.03.2021 г.

Аморфные ленты из быстрозакаленного сплава квазибинарной системы $TiNi-TiCu$ с содержанием меди 30 ат. % были кристаллизованы методом электроимпульсной обработки с варьируемой длительностью воздействия в диапазоне от 1 до 100 мс при внешнем растягивающем напряжении до 250 МПа. Показано, что формируемая биморфная структура из столбчатых и крупных кристаллов имеет значительные отличия по сравнению с быстрозакаленным сплавом с 25 ат. % меди. Увеличение растягивающего напряжения практически не влияет на фазовый состав и микроструктуру сплава, но в то же время вызывает уменьшение критических температур мартенситного превращения.

DOI: 10.31857/S0367676521070218

ВВЕДЕНИЕ

Известно, что сплавы системы $Ti-Ni$ с близким к эквиатомному составом обладают наилучшими характеристиками эффектов памяти формы (ЭПФ) и сверхупругости, благодаря чему нашли широкое применение в таких областях техники как приборостроение, аэрокосмическая техника, энергетика биомедицина, робототехника [1–4]. С целью миниатюризации устройств, создания быстродействующих микро- и, возможно, наноустройств на основе сплавов с ЭПФ, становится актуальным получение тонкомерных микро- и нанокристаллических материалов с узким температурным гистерезисом. Однако относительно широкий гистерезис (около 30°C) мартенситного превращения (МП) в сплаве $Ti-Ni$ и плохая деформируемость этого сплава стимулирует его легирование третьим элементом. Замена никеля медью (более 10 ат. %) существенно сужает гистерезис МП, ширина которого уменьшается с увеличением содержания меди [5–7], а технология быстрой закалки из расплава позволяет получать сразу же в одном акте тонкие ленты из сплавов квазибинарной системы $TiNi-TiCu$ [8], благодаря чему эти сплавы являются привлекательным материалом для создания микроактюаторов [9, 10].

Ранее было установлено, что наилучшими характеристиками обладают сплавы $TiNiCu$, кри-

сталлизованные из аморфного состояния, причем аморфизация достигается в сплавах с высоким содержанием меди (более 20 ат. %) при скорости охлаждения расплава около 10^6 К/с [4, 8, 11]. Для использования аморфных сплавов в качестве функциональных материалов с ЭПФ необходимо кристаллизовать сплавы с помощью термообработки. Кристаллизация аморфного состояния сопровождается конкуренцией механизмов зарождения и роста различных кристаллических фаз при постоянно изменяющихся условиях химического окружения атомов в зоне превращения. В последнее время многими исследованиями показано, что фазовый состав, морфология и средний размер зерна кристаллизованных из аморфного состояния сплавов сильно зависит от условий кристаллизации. Отжиг со сверхвысокой скоростью нагрева (например, электроимпульсная обработка) показал значительные преимущества по сравнению с традиционной изотермической термообработкой во многих аспектах [12]. Электрические импульсы высокой плотности вызывают структурные перестройки в металлах и сплавах, такие как динамическая рекристаллизация, перемещения дислокаций, измельчение зерна и образование ориентированных микроструктур, что может приводить к значительному улучшению физико-механических свойств материалов. В част-

ности, показано, что электроимпульсная обработка способствует улучшению характеристик ЭПФ и сверхупругости в сплавах на основе TiNi [13–16]. Недавно было установлено [17], что высокоскоростной электроимпульсный отжиг с длительностью воздействия 10 мс обеспечивает яркое проявление ЭПФ в сплавах системы TiNi–TiCu с содержанием меди до 38 ат. %, которые после изотермического отжига становятся хрупкими и не способны проявлять ЭПФ. Кроме того, сочетание пропускания импульсов тока высокой плотности с дополнительными внешними воздействиями, например, с приложением к образцу внешней нагрузки, дает возможность формировать структуры с необычными свойствами за счет активации процессов нуклеации и роста кристаллов. В [18] показано, что электроимпульсная обработка с растягивающим напряжением быстрозакаленного сплава системы TiNi–TiCu с содержанием меди 25 ат. % приводит к созданию кристаллических структур, значительно отличающихся от структуры, формируемой изотермическим или электроимпульсным отжигом без нагрузки. В данной работе рассматривается влияние увеличения содержания меди на эти процессы. С этой целью проведено исследование структуры и мартенситных превращений в сплаве TiNiCu с 30 ат. % Cu в зависимости от длительности электроимпульсной термообработки и величины внешнего растягивающего напряжения.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Сплав квазибинарной интерметаллической системы TiNi–TiCu с содержанием меди 30 ат. %, соответствующим пределу растворимости меди в TiNi, был получен быстрой закалкой из расплава при скорости охлаждения 10^6 К/с в виде ленты со средней толщиной около 40 мкм [19, 20].

Образцы сплава подвергались высокоскоростной электроимпульсной термообработке, заключающейся в пропускании через образец короткого импульса электрического тока с заданными значениями длительности и амплитуды, обеспечивающими нагрев образца до температуры кристаллизации за счет выделения джоулева тепла [21]. Обработка лент проводилась с помощью специальной лабораторной электроимпульсной установки, как в свободном состоянии, так и в присутствии внешнего растягивающего напряжения, величина которого могла прецизионно варьироваться. Таким образом была получена серия экспериментальных образцов быстрозакаленного сплава $Ti_{50}Ni_{20}Cu_{30}$ с временами воздействия в диапазоне от 1 до 100 мс и при растягивающем напряжении от 0 до 250 МПа.

Рентгеноструктурный анализ проводился по фокусировке Брэгга–Брентано с использованием гибридного монохроматора на дифрактометре PANalytical Empyrean в CuK_{α} излучении.

Микроструктуру поперечного сечения лент изучали с использованием сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) FEI Quanta 600 FEG. Металлографические поперечные шлифы лент были изготовлены на оборудовании Buehler [21]. Последнюю ступень полировки проводили с использованием суспензии с абразивом зернистостью 50 нм. Для дополнительного проявления структуры использовалось травление полированной поверхности раствором $HF(10\%) + H_2NO_3(20\%) + H_2O(70\%)$.

Определение температурных интервалов фазовых превращений в образцах осуществляли методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) с использованием калориметра STA 449 F1 Jupiter.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Электронно-микроскопические исследования поперечного сечения образцов в исходном состоянии после закалки не выявили в пределах разрешения СЭМ присутствия каких-либо структурных элементов, в том числе кристаллитов, ни на поверхности, ни в объеме ленты (рис. 1а), т.е. СЭМ-изображения демонстрируют полностью аморфную структуру. На рентгеновских дифрактограммах ленты наблюдается размытое аморфное гало в области $2\theta = 38–45$ градусов (рис. 1б), что свидетельствует о рентгеноаморфном состоянии сплава. При нагреве в ДСК калориметре вплоть до температуры $400^{\circ}C$ в образцах не обнаружено каких-либо пиков фазовых превращений (рис. 1в). Дальнейший нагрев выше температуры расстеклования ($406.5^{\circ}C$) приводит к одностадийной кристаллизации сплава при температуре $428.0^{\circ}C$ с выделением теплоты $30.2 \text{ Дж} \cdot \text{г}^{-1}$. Полученные данные находятся в хорошем согласии с результатами работ [19–21].

Результаты рентгеноструктурного фазового анализа показали, что после электроимпульсной кристаллизации как в свободном состоянии (без внешней нагрузки), так и в случае приложения растягивающего напряжения, все образцы сплава при комнатной температуре находятся полностью в мартенситном состоянии с орторомбической структурой B19 (типа AuCd), что следует из полученных рентгеновских дифрактограмм, на которых наблюдаются только рефлексы фазы B19 (рис. 2). Варьирование длительности электроимпульсной обработки в диапазоне от 1 до 100 мс и рост величины напряжения до 250 МПа не приводит к заметному изменению фазового состава сплавов. Установлено, что при нагреве выше тем-

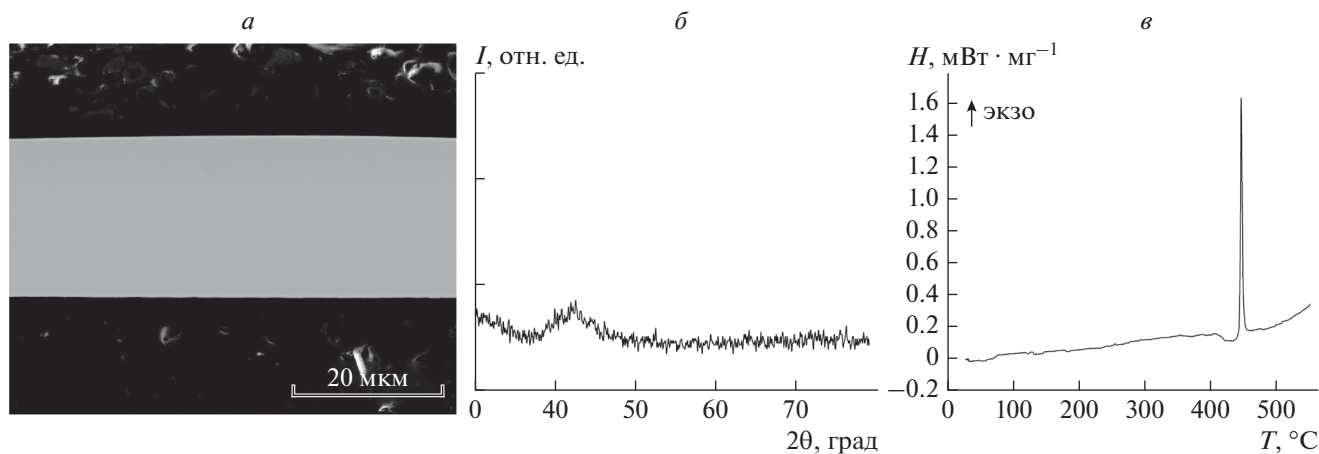


Рис. 1. Типичные СЭМ-изображение поперечного сечения (а), рентгеновая дифрактограмма (б) и ДСК-кривая кристаллизации (в) быстрозакаленного сплава $Ti_{50}Ni_{20}Cu_{30}$ в исходном состоянии после закалки.

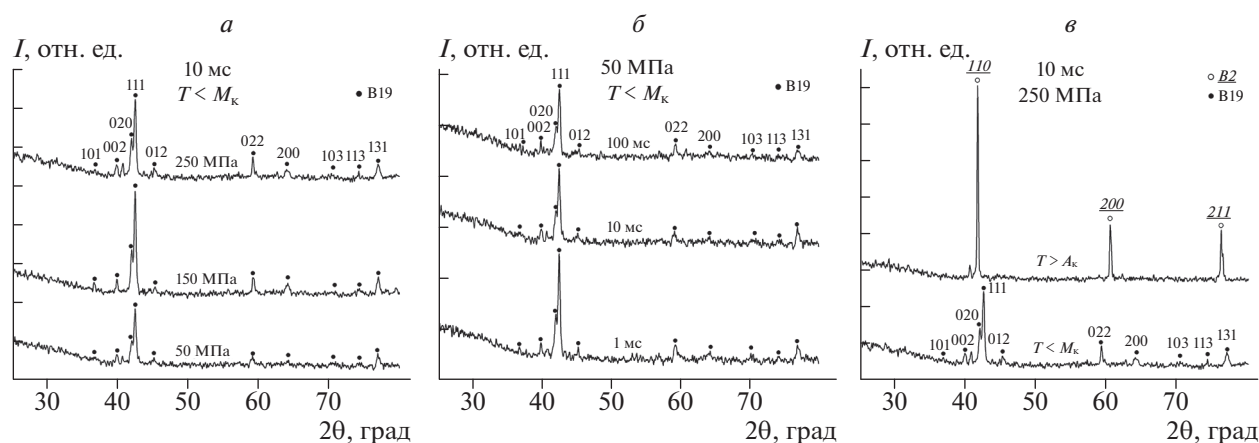


Рис. 2. Рентгеновские дифрактограммы образцов сплава $Ti_{50}Ni_{20}Cu_{30}$ после электроимпульсной кристаллизации с разной длительностью (1, 10, 100 мс) при разном напряжении растяжения (50, 150, 250 МПа) в мартенситном ($T < M_k$) и аустенитном состоянии ($T > A_k$).

пературы конца обратного МП A_k сплавы переходят в аустенитное состояние, характеризующееся интенсивными пиками кубической фазы B2 (типа CsCl), а при охлаждении ниже температуры прямого МП M_k возвращаются в мартенситное состояние, т.е. в них происходит МП $B19 \leftrightarrow B2$. В то же время следует отметить, что увеличение напряжения растяжения более 250 МПа приводит к разрушению (разрыву) ленты в процессе термообработки. Это может быть связано с тем, что, во-первых, при достижении определенной температуры наступает сильное охрупчивание образцов, приводящее к их разрушению, не достигнув предела текучести, а, во-вторых, образцы могут иметь неоднородную геометрию (неравномерная толщина и ширина, неровные края, продольное коробление), которая формируется в процессе закалки из расплава.

СЭМ-исследования микроструктуры образцов сплава в поперечном сечении после электроимпульсной кристаллизации в свободном состоянии выявило биморфную структуру из столбчатых кристаллов вблизи поверхности и крупных кристаллов в объеме ленты со средним размером 5–7 мкм (рис. 3а). Столбчатые кристаллы с обеих сторон ленты прорастают внутрь на разную глубину, при этом формируется неровная граница раздела с кристаллами из внутренней части ленты. Аналогичная неоднородная структура в результате электроимпульсного воздействия наблюдалась в быстрозакаленном сплаве системы $TiNi-TiCu$ с 25 ат. % меди [18], однако высота столбчатых кристаллов, также как и размер крупных кристаллов, была в несколько раз больше. Эта разница может объясняться различной структурой аморфного состояния, в частности, количества де-

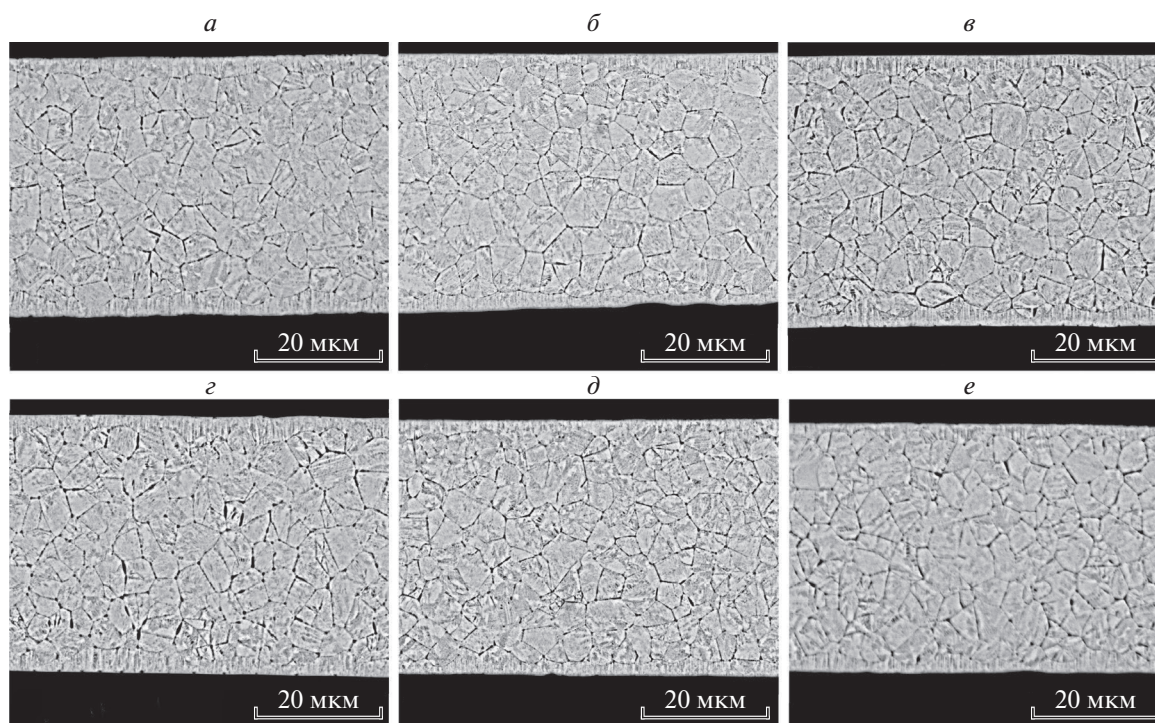


Рис. 3. Микроструктура поперечного сечения образцов сплава $Ti_{50}Ni_{20}Cu_{30}$ после электроимпульсной кристаллизации в течение 10 мс в свободном состоянии (а) и при растягивающем напряжении 50 (б), 150 (в), 250 МПа (г), а также при одинаковом напряжении растяжения 150 МПа в течение 1 (д) и 100 мс (е).

фектов, “вмороженных” центров кристаллизации, в зависимости от содержания меди.

Приложение к образцам растягивающего напряжения до 250 МПа в процессе термообработки не приводит к заметным изменениям в структуре сплава с содержанием меди 30 ат. % (рис. 3б–3г). Это резко контрастирует с результатами, полученными для сплава с 25 ат. % меди [18], когда рост величины растягивающего напряжения вызывал увеличение высоты столбчатых кристаллов на столько, что это приводило к формированию областей, в которых отсутствовали внутренние кристаллы, а столбчатые кристаллы соприкасались в центральной части ленты. Таким образом, напряжение растяжения при электроимпульсной обработке сплава с 25 ат. % меди в большей степени стимулирует зарождение и рост столбчатых кристаллов от поверхностей, чем образование зародышей во внутренней части ленты. Отсутствие этого эффекта в сплаве с 30 ат. % меди может быть связано с тем, что увеличение содержания меди способствует большей степени аморфизации сплавов, в том числе в приповерхностных областях ленты, по сравнению со сплавом с 25 ат. % меди происходит выравнивание аморфной структуры сплавов. Поэтому можно считать, что скорость зарождения кристаллов, также как и скорость роста кристаллической фазы, практически не отличаются вблизи поверхности и в объеме ленты. Этим же обстоя-

тельством объясняется и слабое влияние длительности электроимпульсной обработки на процессы структурообразования в сплаве с 30 ат. % меди (рис. 3д, 3е).

Изучение характера МП, а также определение характеристических температур и энтальпии МП в полученных образцах проводилось методом ДСК. Для этого были выполнены ДСК измерения в циклах нагрева и охлаждения в температурном интервале от 20 до 100°C со скоростью 2.5°C/мин. После электроимпульсной кристаллизации в присутствии внешнего растягивающего напряжения в образцах всех сплавов в температурном интервале от 50 до 75°C наблюдаются характерные пики поглощения (при нагреве) и выделения (при охлаждении) тепла, характеризующие полиморфное МП $B2 \leftrightarrow B19$ (рис. 4). ДСК-кривые получены с варьированием длительности воздействия импульса тока и величины напряжения растяжения, определенные из них значения температур начала и конца прямого и обратного МП (M_n , M_k , A_n и A_k , соответственно) и энтальпии превращения H представлены в табл. 1.

Как можно видеть, в основном сплавы демонстрируют одностадийные пики выделения и поглощения тепла, что подтверждает протекание обратимых МП в сформированной практически однородной структуре. Однако в некоторых образцах наблюдаются двухстадийные пики выделения и

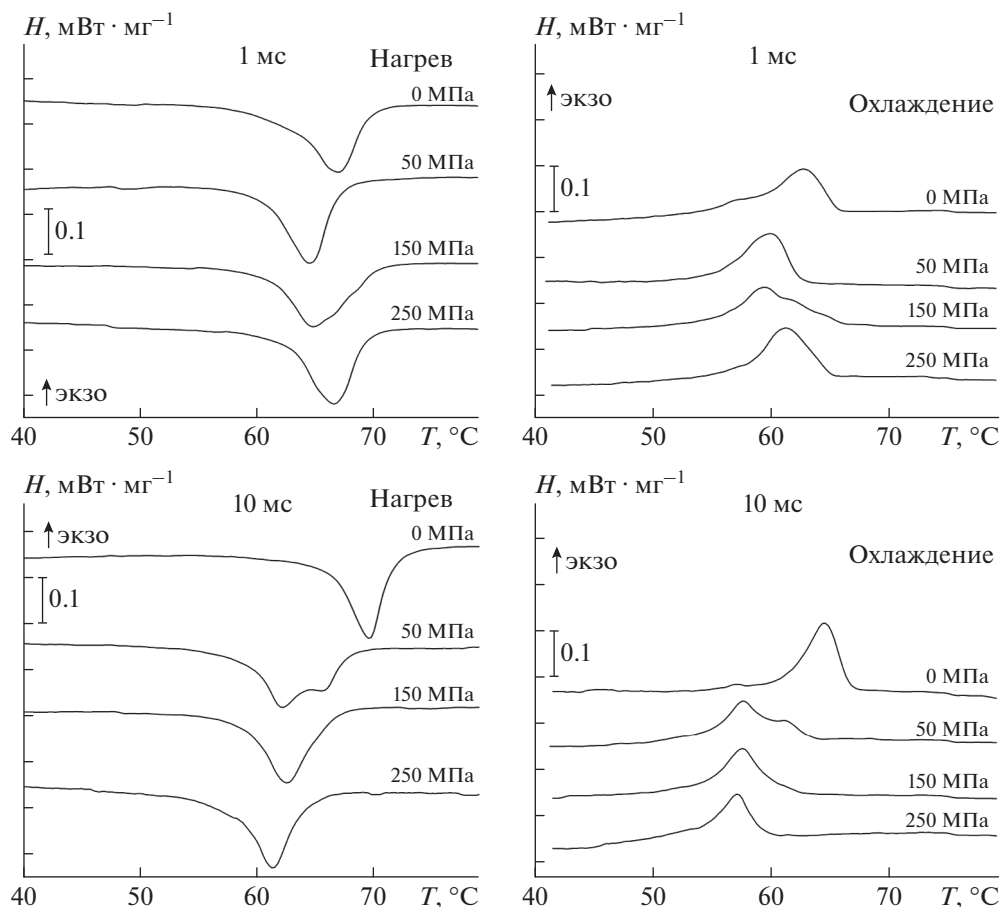


Рис. 4. Кривые ДСК при нагреве и охлаждении сплава $Ti_{50}Ni_{20}Cu_{30}$ после электроимпульсной кристаллизации длительностью 1 и 10 мс при разных растягивающих напряжениях: 0, 50, 150 и 250 МПа.

поглощения тепла после кристаллизации как в свободном состоянии, так и под нагрузкой. Такой характер протекания МП, очевидно, является след-

ствием существования кристаллов разной морфологии в структуре образцов (рис. 3). Наиболее заметное бимодальное разделение пиков наблюда-

Таблица 1. Характеристические температуры и энтальпия мартенситных превращений в образцах сплава $Ti_{50}Ni_{20}Cu_{30}$, кристаллизованных электроимпульсной обработкой в течение 1, 10 и 100 мс при внешнем растягивающем напряжении 0, 50, 150 и 250 МПа

Режим кристаллизации	$M_H, ^\circ C$	$M_K, ^\circ C$	$A_H, ^\circ C$	$A_K, ^\circ C$	$H_M, Дж \cdot г^{-1}$	$H_A, Дж \cdot г^{-1}$
1 мс, 0 МПа	65.6	51.9	59.0	71.0	9.7	-10.0
1 мс, 50 МПа	62.4	54.3	59.0	68.0	10.1	-10.2
1 мс, 150 МПа	66.0	54.6	60.3	70.8	9.4	-10.1
1 мс, 250 МПа	65.1	56.5	61.5	69.7	9.8	-9.6
10 мс, 0 МПа	66.7	58.8	64.2	72.4	9.8	-10.1
10 мс, 50 МПа	63.5	53.2	56.5	68.0	9.2	-10.0
10 мс, 150 МПа	62.0	53.2	56.5	67.3	9.0	-10.2
10 мс, 250 МПа	59.5	53.5	54.3	65.3	8.0	-10.0
100 мс, 0 МПа	63.1	53.0	56.2	68.0	7.0	-8.1
100 мс, 50 МПа	65.1	57.3	61.8	70.2	10.1	-10.2
100 мс, 150 МПа	65.2	53.8	58.8	69.7	9.6	-9.6

ется в образцах после режимов обработки: 10 мс, 50 МПа; 1 мс, 150 МПа; 100 мс, 150 МПа. Обращает на себя внимание смещение интервалов МП в область более низких температур и, соответственно, уменьшение критических температур МП на несколько градусов после кристаллизации под нагрузкой по сравнению с кристаллизацией в свободном состоянии, которое, вероятно, связано с тем, что растяжение вызывает заметные сдвиговые напряжения в сплавах и способствует формированию преимущественной ориентации мартенситных вариантов. В то же время, следует отметить, что не выявлено однозначного влияния длительности электроимпульсной обработки на значения критических температур МП. Кроме того, заслуживает внимания тот факт, что энтальпия превращения достигает $10 \text{ Дж} \cdot \text{г}^{-1}$ и практически не зависит от режима термомеханической обработки. Такое значение энтальпии превращения свидетельствует о высоком потенциале полученных образцов сплавов как функциональных материалов с эффектом памяти формы.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Образцы сплава квазибинарной системы TiNi–TiCu с содержанием меди 30 ат. %, полученного методом быстрой закалки из расплава в виде аморфных лент толщиной около 40 мкм, были подвергнуты электроимпульсной кристаллизации с варьируемой длительностью воздействия в диапазоне от 1 до 100 мс. Термообработка проводилась в свободном состоянии и при внешнем растягивающем напряжении до 250 МПа. Для исследования структуры и фазовых превращений в сплаве использовались методы сканирующей электронной микроскопии, рентгеноструктурного анализа и дифференциальной сканирующей калориметрии.

Установлено, что во всех образцах формируется однофазная кристаллическая структура с аустенитной фазой B2, которая при охлаждении превращается в мартенситную фазу B19 в результате мартенситного превращения (МП) $B19 \leftrightarrow B2$. Варьирование длительности электроимпульсной обработки и величины растягивающего напряжения не приводит к заметному изменению фазового состава сплавов.

Показано, что формируемая микроструктура образцов сплава в поперечном сечении является биморфной, состоящей из столбчатых кристаллов вблизи поверхности и крупных кристаллов в объеме ленты, как это было установлено ранее в сплаве с 25 ат. % меди, однако высота столбчатых кристаллов, также как и размер крупных кристаллов, в несколько раз меньше. Кроме того, в отличие от сплава с 25 ат. % меди, увеличение растяги-

вающего напряжения и изменение длительности электроимпульсной обработки практически не влияет на микроструктуру образцов, что, по-видимому, связано с большей степенью аморфизации, обуславливающей близость скоростей зарождения и роста кристаллической фазы около поверхности и в объеме ленты.

При термоциклировании образцов, в температурном интервале от 50 до 75°C наблюдается полиморфное мартенситное превращение $B2 \leftrightarrow B19$. При этом в некоторых образцах выявлены двухстадийные пики выделения и поглощения тепла, что является следствием существования кристаллов разной морфологии в структуре сплава. Растягивающее напряжение вызывает уменьшение критических температур мартенситного превращения на несколько градусов. Энтальпия превращения достигает $10 \text{ Дж} \cdot \text{г}^{-1}$, что свидетельствует о высоком потенциале полученных образцов сплавов как функциональных материалов с эффектом памяти формы.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 19-12-00327).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kohl M., Ossmer H., Gueltig M. et al. // SMST. 2018. V. 4. P. 127.
2. Sun L., Huang W.M., Ding Z. et al. // Mater. Design. 2012. V. 33. P. 577.
3. Otsuka K., Ren X. // Prog. Mater. Sci. 2005. V. 50. P. 511.
4. Jani J.M., Leary M., Subic A., Gibson M.A. // Mater. Des. 2014. V. 56. P. 1078.
5. Kang S.W., Lim Y.M., Lee Y.H. et al. // Scr. Mater. 2010. V. 62. P. 71.
6. Chang S.H., Wu S.K., Kimura H. // Intermetallics. 2007. V. 15. P. 233.
7. Nam T.H., Saburi T., Kawamura Y. et al. // Mater. Trans. JIM. 1990. V. 31. P. 959.
8. Shelyakov A.V., Matveeva N.M., Larin S.G. In: Shape memory alloys: fundamentals, modeling and industrial applications. Canadian Inst. of Mining, Metallurgy and Petroleum, 1999. P. 295.
9. Morgiel J., Cesari E., Pons J. et al. // J. Mater. Sci. 2002. V. 37. P. 5319.
10. Nespoli A., Besseghini S., Pittaccio S. et al. // Sens. Actuat. 2010. V. A 158. P. 149.
11. Senkovskiy B.V., Usachov D.Yu., Fedorov A.V. et al. // J. Alloys Comp. 2012. V. 537. P. 190.
12. Sheng Y., Hua Y., Wang X. et al. // Materials. 2018. V. 11. Art. No. 185.
13. Zhu R.F., Tang G.Y., Shi S.Q. et al. // Appl. Phys. A. 2013. V. 111. P. 1195.
14. Delville R., Malard B., Pilch J. et al. // Acta Mater. 2010. V. 58. P. 4503.
15. Cao W.H., Zhang J.L., Shek C.H. // Mater. Sci. Technol. 2013. V. 29. P. 1135.

16. *Zhu R.F., Liu J.N., Tang G.Y. et al. // J. Alloys Comp. 2014. V. 584. P. 225.*
17. *Shelyakov A., Sitnikov N., Khabibullina I. et al. // Mater. Lett. 2019. V. 248. P. 48.*
18. *Хабидуллина И.А., Шеляков А.В., Ашмарин А.А. и др. // МИТОМ. 2021. № 5.*
19. *Шеляков А.В., Ситников Н.Н., Хабидуллина И.А. и др. // ФТТ. 2020. Т. 62. № 6. С. 829; Shelyakov A.V., Sitnikov N.N., Khabibullina I.A. et al. // Phys. Sol. St. 2020. V. 62. No. 6. P. 937.*
20. *Shelyakov A.V., Sevryukov O.N., Sitnikov N.N. et al. // J. Phys. Conf. Ser. 2020. V. 1686. Art. No. 012056.*
21. *Sitnikov N.N., Shelyakov A.V., Khabibullina I.A. et al. // IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Engin. 2020. V. 770. Art. No. 012088.*

Effect of electropulse treatment under tensile stress on the properties of rapidly quenched $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{20}\text{Cu}_{30}$ alloy

A. V. Shelyakov^{a, *}, N. N. Sitnikov^{a, b}, I. A. Zaletova^{a, b}, K. A. Borodako^a

^a*National Research Nuclear University MEPHI (Moscow Engineering Physics Institute), Moscow, 115409 Russia*

^b*Keldysh Research Center, Moscow, 125438 Russia*

**e-mail: alex-shel@mail.ru*

Amorphous ribbons of a rapidly quenched alloy of the TiNi–TiCu quasi-binary system with a copper content of 30 at % were crystallized by the method of electropulse treatment with a variable duration of exposure in the range from 1 to 100 ms under an external tensile stress of up to 250 MPa. It is shown that the formed bimorph structure of columnar and large crystals has significant differences in comparison with the rapidly quenched alloy with 25 at % copper. An increase in tensile stress has practically no effect on the phase composition and microstructure of the alloy, but at the same time causes a decrease in the critical temperatures of martensitic transformation.