

РЕАЛЬНАЯ СТРУКТУРА
КРИСТАЛЛОВ

УДК 669.24 : 536.425 : 539.24'25'26'27

ОСОБЕННОСТИ АТОМНОЙ СТРУКТУРЫ СПЛАВА $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$,
ПОЛУЧЕННОГО БЫСТРОЙ ЗАКАЛКОЙ ИЗ РАСПЛАВА

© 2020 г. В. Г. Пушин^{1,2,*}, А. В. Пушин^{1,2}, Н. Н. Куранова^{1,2}

¹ Институт физики металлов УрО РАН, Екатеринбург, Россия

² Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина, Екатеринбург, Россия

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

Поступила в редакцию 08.08.2018 г.

После доработки 29.10.2018 г.

Принята к публикации 27.11.2018 г.

Впервые представлены результаты комплексного изучения структуры сплава $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$, полученного в исходном аморфном состоянии методом сверхбыстрой закалки — спиннингованием струи расплава. Исследования выполнены методами нейтронной и рентгеновской дифрактометрии, просвечивающей и растровой электронной микроскопии и микродифракции электронов. Обнаружено, что в аморфном сплаве $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$ при затвердевании формируется топологический и композиционный ближний атомный порядок, соответствующий трем типам сверхструктур ($B2$, $L2_1$, $L1_2$), в пределах локализованных нанодоменов (до 1 нм). Также впервые показано, что сплав имеет аморфно-кристаллическую структуру, в которой наряду с отдельными микросферолитами, испытывающими термоупругое мартенситное превращение $B2 \leftrightarrow B19$, присутствуют ансамбли нанокристаллов со структурой $B2$, $L2_1$ или $L1_2$, имеющих размеры до 10 нм и локализованных в аморфной матрице.

DOI: 10.31857/S0023476119060158

ВВЕДЕНИЕ

Большой научный интерес и широкое практическое использование находят методы синтеза материалов, основанные на сверхбыстрой закалке расплава и обеспечивающие получение порошка, ленты, проволоки, а также плазменных или лазерных покрытий [1–3]. В последние годы разработаны и используются разнообразные аддитивные технологии, сочетающие плавление и последующее охлаждение со скоростями вплоть до 10^7 – 10^8 К/с в различных инертных или активных средах, в вакууме, на воздухе.

Расплавы, подвергнутые закалке на быстро вращающемся диске или барабане методами сплэттинга или спиннингования, затвердевают с большей скоростью, чем распыленные. Такие материалы — прекурсоры — характеризуются большей химической гомогенностью, структурной и фазовой однородностью и находят разнообразное применение [1–6]. В случае спиннингования лента или проволока имеют большую протяженность (сотни метров) и хорошее качество поверхности. Линейная скорость спиннингования может составлять 15–30 м/с, толщина ленты от 10 до 200 мкм, ширина до 300 мм [1, 3]. Метод спиннингования струи расплава позволяет, например, создавать уникальные высокопрочные аморфи-

зированные и ультрамелкозернистые поликристаллические сплавы на основе никелида титана с эффектами памяти формы для различных смарт-систем [4–15], в частности широко применяемых противопожарных термодатчиков [16].

Металлические материалы, синтезированные быстрой закалкой расплава, принципиально отличаются по своему физическому состоянию и структуре от сплавов, полученных в обычных процессах затвердевания в условиях, когда скорости охлаждения составляют 10^{-3} –1 К/с. При закалке со скоростью 10^5 – 10^6 К/с они могут быть получены и в исходном аморфном состоянии [1–6, 11–15]. В соответствии с современными представлениями многокомпонентные аморфные металлические материалы (или стекла) имеют нанокластерное и, следовательно, наноструктурированное строение [2–6, 17–19]. Его можно определить как структурное состояние, когда дальний атомный порядок отсутствует (т.е. нет строгой корреляции и трансляционной симметрии) в расположении атомов на больших расстояниях, но сохраняется ближний порядок (корреляции атомов реализуются в двух–трех ближайших координационных сферах) [2, 3]. Полагают, что их строение в значительной мере подобно структуре переохлажденной жидкости и опреде-

ляется реальным химическим составом, флуктуациями плотности и различным локальным распределением атомов разного сорта [2].

Особенности аморфного состояния можно описать тем или иным топологическим ближним атомным порядком (характеризуемым симметрией локального окружения) и химическим, или композиционным, ближним атомным порядком (обусловленным межатомными взаимодействиями и соответственно распределением атомов разного сорта в ближайшем окружении). Предложен ряд структурных моделей аморфных сплавов, которые подразделяются на две большие группы: модели квазижидкостного поликластерного описания и модели дефектных, или псевдокристаллических, состояний [2, 3].

Как известно, при наиболее часто применяемых дифракционных (рентгеновских, нейтронографических, электронно-микроскопических) и резонансных (ядерный магнитный резонанс и ядерный гамма-резонанс) методах исследования сплавов в аморфном состоянии регистрируют картины диффузного рассеяния и спектры особой тонкой атомной структуры. С одной стороны, их анализ позволил однозначно установить аморфизацию сплавов, полную или частичную, в том числе сплавов на основе никелида титана, и характер ближнего порядка в аморфной фазе [1–6, 12–15, 17–19]. А с другой стороны, указанные методы дают возможность изучать реальную атомную структуру исходных сплавов – прекурсоров в аморфном состоянии, чтобы затем разрабатывать и контролировать методы получения и исследовать особенности структуры новых перспективных материалов уже в поликристаллическом состоянии (например, [20–24]).

Вместе с тем отметим, что особенности ближнего композиционного и топологического атомного порядка в сплавах на основе никелида титана, полученных быстрой закалкой, до сих пор не определены. Как известно, выявляемые на рентгенограммах размытые диффузные эффекты не могут быть однозначно интерпретированы, поскольку в случае ультрамелкозернистых кристаллов (размером менее 2 нм) формируется аналогичная картина рассеяния рентгеновских лучей (и часто используется термин рентгеноаморфное состояние) [1, 2]. Как правило, при дифракции высокоэнергетических электронов также наблюдается только ограниченное количество диффузных максимумов (гало), что не позволяет корректно определить функцию радиального распределения атомов и выполнить достоверный количественный анализ тонкой атомной структуры сплавов [2]. Нейтронографическое изучение сплавов TiNi, полученных быстрой закалкой, практически не проводилось, за исключением [17, 18]. Поэтому в настоящей работе на одних и

тех же образцах комплексно исследованы особенности атомной структуры аморфизированного сплава Ti₅₀Ni₂₅Cu₂₅, полученного спиннингованием, при использовании комбинированного нейтроно- и рентгеноструктурного анализа, дифракции электронов и электронной микроскопии.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Для исследования был получен тройной квазибинарный сплав на основе никелида титана состава Ti₅₀Ni₂₅Cu₂₅ (отклонение от номинального состава менее 0.1 ат. %) электродуговой плавкой из высокочистых Ti (чистота 99.9%), Ni и Cu (99.99%) в атмосфере очищенного гелия. Для гомогенизации слитков подвергали многократным переплавам (не менее 3 раз) с последующим длительным отжигом в аргоне при температуре 1070 К. Аттестация исходного литого сплава показала, что средний размер зерна в сплаве составил 40 мкм. Затем была выполнена быстрая закалка методом спиннингования струи расплава на быстро вращающийся медный барабан со скоростью охлаждения $v_{\text{зак}} = 10^6$ К/с и получены тонкие длинные ленты толщиной 40 мкм и шириной 1.5 мм. Локальный химический состав контролировали методом энергодисперсионного микроанализа с использованием просвечивающего электронного микроскопа Tescan G² 30.

Микроструктуру лент сплава, фазовый состав изучали с помощью методов структурной нейтронографии, рентгеновского фазового и структурного анализа, просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ). Для нейтронных исследований был использован дифрактометр монохроматических нейтронов с длинами волн $\lambda = 0.1805$ и 0.2425 нм, установленный на горизонтальном экспериментальном канале реактора ИВВ-2М (г. Заречный, Свердловской области), для рентгеновских исследований – рентгеновский дифрактометр с монохроматическим излучением MoK α ($\lambda = 0.71073$ нм) или CoK α ($\lambda = 0.179021$ нм). Электронно-микроскопические исследования выполняли в аналитических просвечивающих электронных микроскопах высокого разрешения Philips CM-30 и Tescan G² 30 (при ускоряющем напряжении 300 кВ).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Основные результаты исследований методом ПЭМ приведены на рис. 1. Светлопольные и темнопольные ПЭМ-изображения выявляют типичные особенности исходного сплава (рис. 1а, 1б) и нанокристаллической структуры B19-мартенсита в сплаве после отжига (рис. 1в, 1г). На рис. 1а приведен пример изображения и соответствующей микродифракции сферолитов, наиболее часто

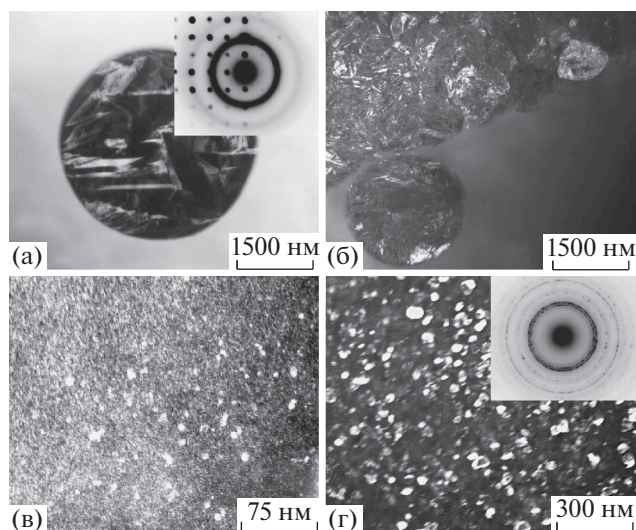


Рис. 1. Светлопольные (а) и темнопольные (б–г) ПЭМ-изображения структуры быстрозакаленного сплава $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$ в исходном состоянии (а–б) и после отжига (в) (после закалки со скоростью $v_{зак} = 10^6$ К/с): б – темнопольное изображение, соответствующее диффузному гало, в, г – темнопольные изображения, соответствующие рефлексам мартенсита, близким к 110_{B2} . На вставках – соответствующие электронограммы.

образующихся вблизи неконтактной поверхности быстрозакаленной ленты. Внутри одного из них при охлаждении произошло термоупругое мартенситное превращение $B2 \leftrightarrow B19$.

Отметим, что аустенит и мартенсит в пределах исходных $B2$ -нанозерен сохранили монокристалличность и, судя по кольцевому деформационному контрасту, имели когерентную связь друг с другом и не содержали нанодвойниковой субструктуры (рис. 1в). Двойникование является типичным для кристаллов мартенсита после термоупругого превращения $B2 \leftrightarrow B19$ в более крупных сферолитах (рис. 1а) и зернах (рис. 1г) [20, 21]. На рис. 1б отчетливо видны в аморфном сплаве светящиеся в диффузном гало нанобласти (яркие размером 5–10 нм и менее яркие типа ряби размером не более 1 нм). Изображения их структуры в виде ансамблей нанокристаллов с размерами до нескольких нанометров и аморфных кластеров меньших размеров представлены на рис. 2а. Элементный рентгеновский анализ (с высокой латеральной локальностью от 2 нм) не выявил в сплаве отличий химического состава от номинального $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$, что свидетельствует о структурно-фазовых превращениях без изменения химического состава.

Наряду с ПЭМ-изображением структуры на рис. 2 показаны его фурье-образ (рис. 2б) и изображения нанокристаллов кубической симметрии (рис. 2в) и кластеров в пределах аморфного окру-

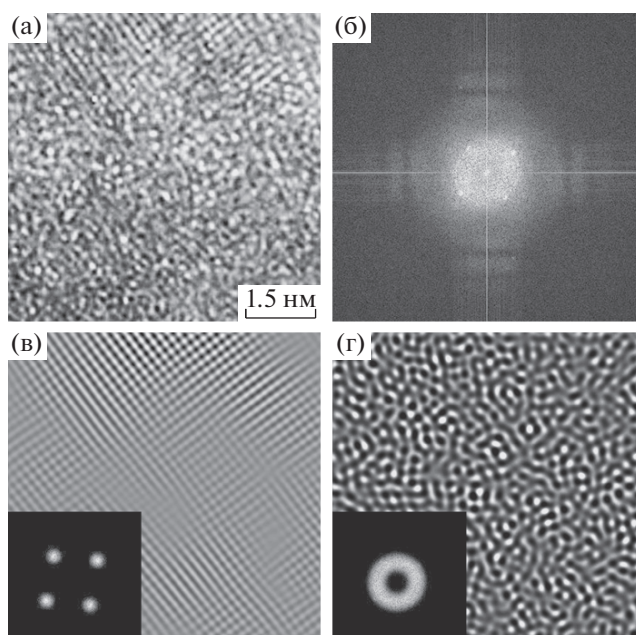


Рис. 2. ПЭМ-изображение поверхности быстрозакаленного сплава $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$ (а), его фурье-образ (б) и изображения (в, г), полученные путем обратного фурье-преобразования выделенных дифракционных картин (на вставках).

жения (рис. 2г), восстановленные с применением обратного фурье-преобразования. Видно, что размеры нанокристаллитов не превышают десятка нанометров, а размеры нанокластеров в аморфном окружении (говоря иначе, в аморфной матрице) составляют единицы нанометров и имеют преимущественно сферическую форму.

На рис. 3 представлены микроэлектронограммы, полученные от различных участков аморфной фольги. Картины рассеяния электронов аморфным сплавом характеризуются системой четырех–пяти диффузных колец (или гало). Наиболее интенсивное гало располагается вблизи возможных брэгговских отражений, например типа $110_{OЦК}$ или $111_{ГЦК}$. Внутри видны диффузные кольца гораздо меньшей интенсивности вблизи ожидаемых положений брэгговских сверхструктурных отражений, например 100_{B2} или других типов сверхструктур, что свидетельствует о наличии ближнего атомного порядка. Справа от картин диффузного рассеяния электронов на рис. 3 представлены в соответствии с расчетом схемы возможных дифракционных отражений упорядоченных фаз $B2$, $L2_1$, $L1_2$ исходя из результатов рентгенодифракционных исследований (рис. 4б, табл. 1). Однако отсутствие четких брэгговских колец и размытость диффузных гало на микроэлектронограммах не позволяют сделать вывод о конкретном структурном типе ближнего атомного порядка в сплаве.

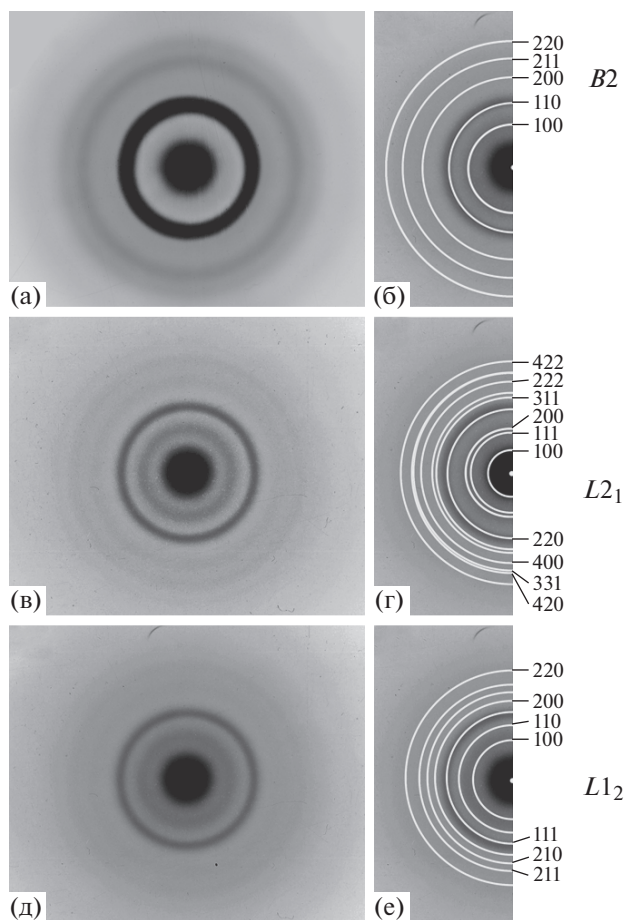


Рис. 3. Электрограммы (а, в, д) аморфного быстро-закаленного сплава $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$ ($v_{зак} = 10^6$ К/с) и расчетные дифракционные картины для сверхструктур $B2$ (б), $L2_1$ (г), $L1_2$ (е).

Результаты рентгенодифракционного исследования быстрозакаленного сплава с использованием двух видов излучения – MoK_{α} и CoK_{α} представлены на рис. 4а, 4б соответственно. На рис. 4б видно, что узкие слабые брэгговские структурные и сверхструктурные дифракционные отражения фаз $B2$, $L2_1$ и $L1_2$, по которым вычислены их параметры, присутствуют на фоне двух диффузных максимумов (штрих-диаграммы соответствуют возможным положениям дифракционных отражений фаз).

Сравнение угловых положений узких брэгговских, широких диффузных максимумов и штрих-диаграмм позволяет сделать следующие выводы. Во-первых, картину рентгеновской дифракции, полученную с использованием излучения CoK_{α} (рис. 4б), нельзя объяснить только дальним и ближним атомным порядком сверхструктуры типа $B2$ в отличие от дифракции более жесткого излучения MoK_{α} (рис. 4а). Напротив, на дифрактограмме, приведенной на рис. 4б, идентифицируются дополнительные слабые узкие брэгговские отражения в угловых положениях 2θ , обозначенных $k = 4\pi\sin\theta/\lambda$, соответствующих не только $B2$ -фазе (100 и 200_{B2}), но и $L2_1$ (111, 200, 400) и $L1_2$ (100, 200). Во-вторых, имеется диффузный максимум в области углов или интервала волновых векторов $k \sim 2.5-3.5 \text{ \AA}^{-1}$ вблизи положений указанных структурных отражений. Также наблюдается двойной максимум при $k \sim 1.0-1.5 \text{ \AA}^{-1}$, который, очевидно, не совпадает с положением единственного сверхструктурного отражения 100_{B2} , как и одинарный максимум на рис. 4а при тех же углах. Двойной максимум можно интерпретировать как результат суперпозиции диффузных эф-

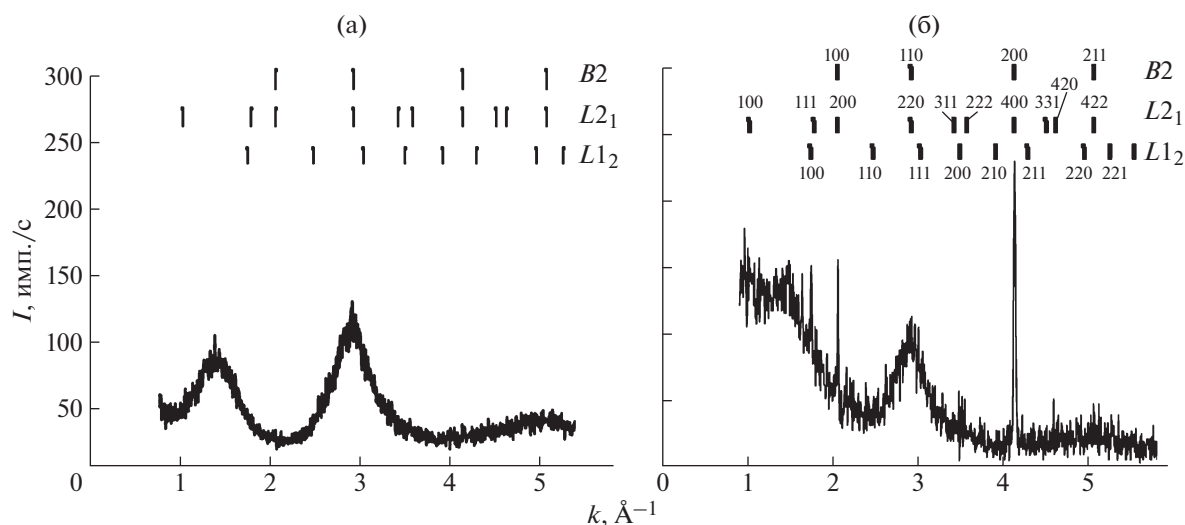


Рис. 4. Дифрактограммы быстрозакаленного сплава $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$ ($v_{зак} = 10^6$ К/с), полученные с использованием излучения MoK_{α} (а) и CoK_{α} (б) в зависимости от волнового вектора $k = 4\pi\sin\theta/\lambda$. Вертикальными штрихами обозначены угловые положения сверхструктурных и структурных отражений сверхструктур $B2$, $L2_1$ и $L1_2$.

фехтов вблизи сверхструктурных отражений типа $100 B2$, $100 L1_2$ и $100, 111$ и $200 L2_1$. Поэтому дополнительно был предпринят эксперимент с использованием мощного, но редко используемого метода дифрактометрии монохроматических нейтронов.

Действительно, нейтронный анализ показал, что быстрозакаленный сплав $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$ находится в основном аморфизированном состоянии (рис. 5а). Специфической особенностью рассеяния нейтронов в данном сплаве является существенное различие (вплоть до знака) амплитуд рассеяния атомов разного сорта ($b_{Ti} = -0.344 \times 10^{-12}$, $b_{Ni} = 1.03 \times 10^{-12}$, $b_{Cu} = 0.70 \times 10^{-12}$ см), что обеспечивает высокую чувствительность метода, особенно для сверхструктурных отражений, и возможность изучать тонкие особенности рассеяния нейтронов в аморфном объекте. Представленные на рис. 5а экспериментальные результаты можно корректно объяснить исходя из наличия нанодоменного ближнего (и, возможно, с элементами дальнего) порядка в расположении атомов титана, никеля и меди.

Так, основной диффузный максимум располагается в окрестности вектора рассеяния $k = 1.5 - 2.5 \text{ \AA}^{-1}$ вблизи сверхструктурных положений типа $100 B2$ ОЦК-, 100 и $110 L1_2$ ГЦК-, 111 и $200 L2_1$ ОЦК-сверхструктур. На рис. 5а также обнаруживается “наплыв” диффузного максимума при меньших углах рассеяния нейтронов в окрестности вектора рассеяния $k = 0.5 - 1.5 \text{ \AA}^{-1}$, возможно-

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

го сверхструктурного отражения вблизи $100 L2_1$. Хорошо согласующееся с данными рентгеновской дифракции (рис. 4б) обнаруженное рассеяние нейтронов следует связать с наличием в аморфной матрице нанодоменов со сверхструктурой более высокого, чем $B2$, ранга. На рис. 5б–5е представлены результаты суперпозиции максимумов диффузного рассеяния нейтронов, полученные путем моделирования комбинаций спектров рассеяния в сверхструктурах $B2$ (рис. 5б), $L1_2$ (рис. 5в), $L2_1$ (рис. 5г), $B2 + L2_1$ (рис. 5д), $B2 + L2_1 + L1_2$ (рис. 5е) по программе Origin с применением функции Гаусса. Из сравнения экспериментальной и модельных огибающих интенсивности рассеяния был сделан вывод, что нейтронные диффузные максимумы не могут удовлетворительно описать ближний атомный порядок для каждого типа сверхструктуры в отдельности (рис. 5б–5г). Правильнее и точнее оказалось использовать для этого суперпозицию диффузных пиков, которые описывают композиционный и топологический ближний атомный порядок в указанных сверхструктурах с учетом формирования наряду с $B2$ нанодоменов с $L2_1$ - и $L1_2$ -сверхструктурой (рис. 5д, 5е). Настоящий вывод согласуется как с

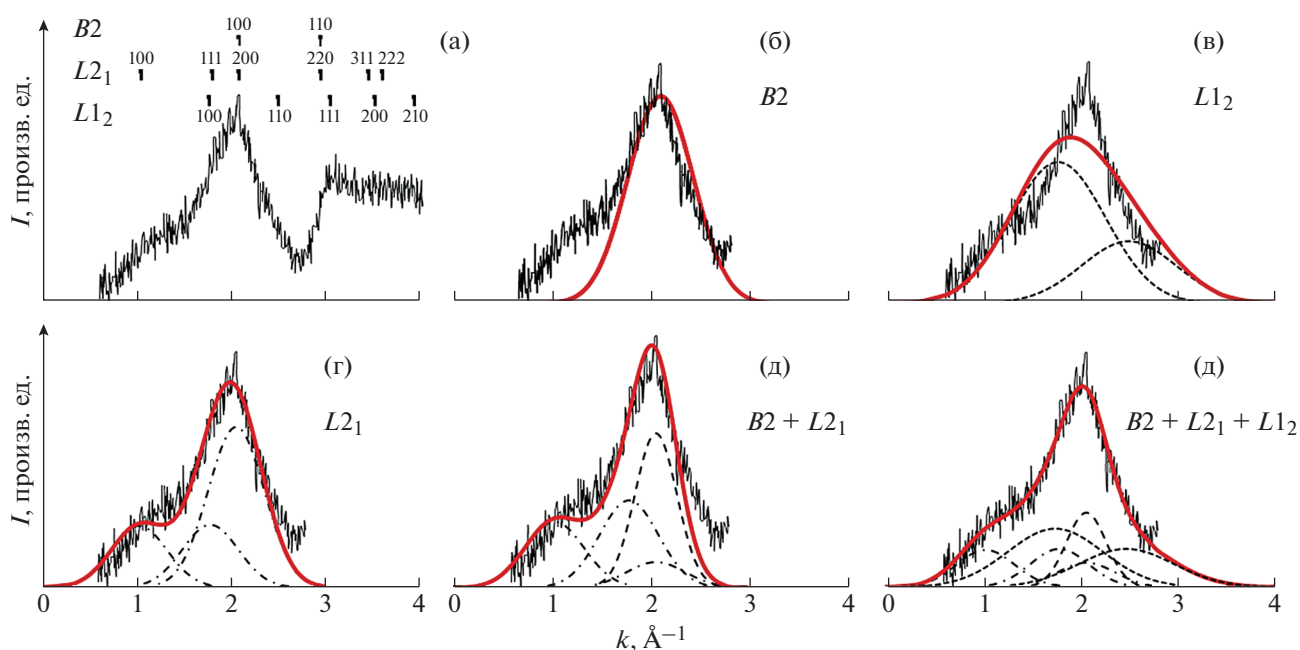


Рис. 5. Фрагменты экспериментальной (а) и расчетных (б–е) нейтронограмм быстрозакаленного сплава $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$. Обозначены профили диффузных пиков $B2$ (пунктир), $L2_1$ (штрихпунктир), $L1_2$ (точки) и их суперпозиция.

данными рентгеновской дифрактометрии, так и с данными ПЭМ. Вместе с тем важно отметить, что в соответствии с диаграммой фазовых равновесий и многими литературными данными при высоких температурах кристаллическая фаза состава $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$ имеет $B2$ -решетку, а при охлаждении до комнатной температуры она испытывает термоупругое мартенситное превращение $B2 \leftrightarrow B19$ [9–14].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенных комплексных исследований методами рентгено-, нейтроно-, электронографии и просвечивающей электронной микроскопии установлено, что быстрозакаленный спиннингованием сплав $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$ имеет особую неравновесную аморфно-кристаллическую структуру. Анализ диффузного рассеяния рентгеновских лучей, электронов и нейтронов позволил сделать вывод о том, что в аморфном сплаве формируются без изменения среднего химического состава нанодомены с топологическим и композиционным ближним атомным порядком, соответствующим трем сверхструктурам ($B2$, $L2_1$, $L1_2$). Кроме того, в сплаве обнаружены нанокристаллиты тех же фаз $B2$, $L2_1$, $L1_2$ наряду с микросферолитами, в том числе мартенсита $B19$. Расстекловывание сплава при термообработке происходит с образованием только $B2$ -фазы, метастабильной по отношению к термоупругому мартенситному превращению $B2 \rightarrow B19$, а кристаллиты со структурой $L2_1$ и $L1_2$ не выявляются.

Работа выполнена по тематике госзадания Г.р. № АААА-А18-118020190116-6 (“Структура”) и совместной лаборатории УрФУ и ИФМ УрО РАН. Электронно-микроскопические исследования проведены с использованием оборудования Центра коллективного пользования ИФМ УрО РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Быстрозакаленные металлические сплавы / Ред. Штиб С. и Варлимонт Г. М.: Металлургия, 1989. 373 с.
2. Кекало И.Б. Атомная структура аморфных сплавов и ее эволюция. М.: Учеба МИСИС, 2006. 340 с.
3. Глезер А.М., Пермякова И.Е. Нанокристаллы, закаленные из расплава. М.: Физматлит, 2012. 360 с.
4. Пушин В.Г., Волкова С.Б., Матвеева Н.М. // Физика металлов и металловедение. 1997. Т. 83. № 3. С. 68.
5. Пушин В.Г., Волкова С.Б., Матвеева Н.М. // Физика металлов и металловедение. 1997. Т. 83. № 3. С. 78.
6. Пушин В.Г., Волкова С.Б., Матвеева Н.М. // Физика металлов и металловедение. 1997. Т. 83. № 4. С. 155.
7. Пушин В.Г., Волкова С.Б., Матвеева Н.М. и др. // Физика металлов и металловедение. 1997. Т. 83. № 6. С. 149.
8. Пушин В.Г., Волкова С.Б., Матвеева Н.М. и др. // Физика металлов и металловедение. 1997. Т. 83. № 6. С. 157.
9. Пушин В.Г., Волкова С.Б., Матвеева Н.М. и др. // Физика металлов и металловедение. 1997. Т. 84. № 4. С. 172.
10. Матвеева Н.М., Пушин В.Г., Шеляков А.В. и др. // Физика металлов и металловедение. 1997. Т. 83. № 6. С. 82.
11. Cesari E., Van Humbeek J., Kolomytsev V. et al. // J. Phys. IV. France. 1997. V. 5. P. 197.
12. Пушин А.В., Коуров Н.И., Попов А.А., Пушин В.Г. // Материаловедение. 2012. Т. 187. № 10. С. 24.
13. Пушин А.В., Попов А.А., Пушин В.Г. // Физика металлов и металловедение. 2012. Т. 113. № 3. С. 299.
14. Пушин А.В., Попов А.А., Пушин В.Г. // Физика металлов и металловедение. 2013. Т. 114. № 6. С. 753.
15. Pushin A.V., Popov A.A., Pushin V.G. // Mater. Sci. Forum. 2013. V. 738–739. P. 321.
16. Shelykov A.V., Larin S.G., Ivanov V.P. et al. // J. Phys. IV. France. 2001. V. 11. P. 547.
17. Дубинин С.Ф., Пархоменко В.Д., Пушин В.Г., Теплоухов С.Г. // Физика металлов и металловедение. 2000. Т. 89. № 1. С. 70.
18. Пархоменко В.Д., Дубинин С.Ф., Пушин В.Г., Теплоухов С.Г. // Вопросы атомной науки и техники. 2001. № 4. С. 28.
19. Алексакин Б.А., Кондратьев В.В., Королев А.В. и др. // Физика металлов и металловедение. 2010. Т. 110. № 6. С. 608.
20. Pushin V.G., Stolyarov V.V., Valiev R.Z. et al. // Ann. Chim. Sci. Mat. 2002. V. 27. № 3. P. 77.
21. Pushin V.G., Kourov N.I., Kuntsevich T.E. et al. // Phys. Metals Metallogr. 2002. V. 94. S. 1. P. S107.
22. Heusler Alloys: Properties, Growth, Applications / Ed. Felser C. Springer International Publishing, 2016. 485 p.
23. Куранова Н.Н., Пушин А.В., Уксусников А.Н. и др. // ЖТФ. 2017. Т. 87. № 8. С. 1177.
24. Пушин А.В., Пушин В.Г., Кунцевич Т.Э. и др. // ЖТФ. 2017. Т. 87. № 12. С. 1844.