

05

Микроструктура и свойства сплавов на основе никелида титана, полученных быстрой закалкой из расплава

© Т.Э. Кунцевич, А.В. Пушин, В.Г. Пушин

Институт физики металлов УрО РАН, Екатеринбург
Уральский федеральный университет им. первого Президента России
Б.Н. Ельцина, Екатеринбург
E-mail: kunts@inbox.ru

Поступило в Редакцию 16 января 2014 г.

Методом спиннингования со скоростями 10^5 – 10^6 K/s получены сплавы на основе никелида титана, легированные гафнием и медью. Сплавы были изучены методами электронной микроскопии и рентгеновской дифрактометрии. Обнаружено, что в зависимости от содержания легирующих элементов и скоростей охлаждения сплавы находились либо в аморфном, либо в аморфно-кристаллическом состоянии. Также были измерены механические свойства исследованных сплавов.

Быстрая закалка сплавов из расплава (БЗР) по сравнению с обыкновенной закалкой в твердом состоянии значительно расширяет интервал их химических составов, в котором удастся реализовать ультрадисперсное однофазное состояние. Сверхвысокая скорость охлаждения, достигаемая в методах БЗР, играет решающую роль в обеспечении переохлаждений расплава, необходимых для реализации больших отклонений от равновесия, в осуществлении быстрого затвердевания (определяющего, в частности, минимум ликвидации и измельчение микроструктуры) и в подавлении процессов распада во время охлаждения в твердофазном состоянии. Оказалось, что тройные квазибинарные сплавы никелида титана, легированные медью более 22–25 at.%, и бинарные с отклонением от стехиометрии более чем на 5 at.% в результате БЗР становятся нанокристаллическими или аморфными [1–4]. Вместе с тем было установлено, что тройные сплавы никелида титана, легированные железом и кобальтом [5–7], и бинарные сплавы, химический состав которых отличается от стехиометрического

не более чем на 5%, получить в нанокристаллическом или аморфном состояниях даже при предельных скоростях охлаждения не удалось и их исходное состояние было субмикроструктурным [3–7]. Что касается сплавов Ti–Ni–Cu, легированных медью, то исходное БЗР-состояние зависело не только от скорости охлаждения и количества меди, но и от отклонения от стехиометрии всех вводимых в сплав компонентов.

Несомненный интерес представляет получение и исследование БЗР-сплавов, легированных гафнием, который повышает температуру мартенситного превращения [8–10], а также совместно легированных медью и гафнием. Таким образом, целью данной работы было получение методом БЗР спиннингованием и исследование сплавов, легированных гафнием и медью.

Быстрозакаленные сплавы на основе никелида титана, легированные гафнием и медью, синтезировали из слитков методом спиннингования струи расплава на быстровращающемся медном барабане (при скоростях охлаждения 10^5 или 10^6 K/s) в атмосфере гелия. Были получены сплавы следующих составов: $Ti_{50}Ni_{38}Hf_{12}$, $Ti_{38}Ni_{50}Hf_{12}$, $Ti_{50}Ni_{32}Hf_{18}$, $Ti_{32}Ni_{50}Hf_{18}$, $Ti_{32}Ni_{45}Hf_{18}Cu_5$ и $Ti_{32}Ni_{18}Hf_{25}Cu_{25}$. Полученные ленты имели ширину 1.5–2.0 mm и толщину 30–50 μm , были однородны по толщине и ширине, имели гладкую свободную и контактную поверхности и ровные края. Структуру сплавов изучали электронно-микроскопически на микроскопах JEM-200 CX, Tecnai G²30 Twin и Quanta 200, оборудованных рентгеновским энергодисперсионным спектрометром фирмы EDAX для элементного анализа, и рентгенографически на дифрактометре ДРОН-3М в монохроматизированном излучении CuK_{α} . Механические свойства на растяжение были измерены на испытательной машине Instron 3345.

Рентгендифрактометрические исследования были проведены для сплавов, полученных при скорости закалки 10^5 и 10^6 K/s. Съемку проводили с контактной и свободной поверхности лент.

Исследования показали, что все сплавы, синтезированные при скорости охлаждения 10^6 K/s, находятся в аморфном состоянии, в то время как сплавы, полученные при скорости охлаждения 10^5 K/s, — в аморфно-кристаллическом. Пример рентгеновской дифрактограммы сплавов, находящихся в аморфном состоянии, приведен на рис. 1, а. Она отличается наличием практически единственного диффузионного, очень широкого (2θ до 15°) максимума вблизи положения $\{110\}_{B2}$.

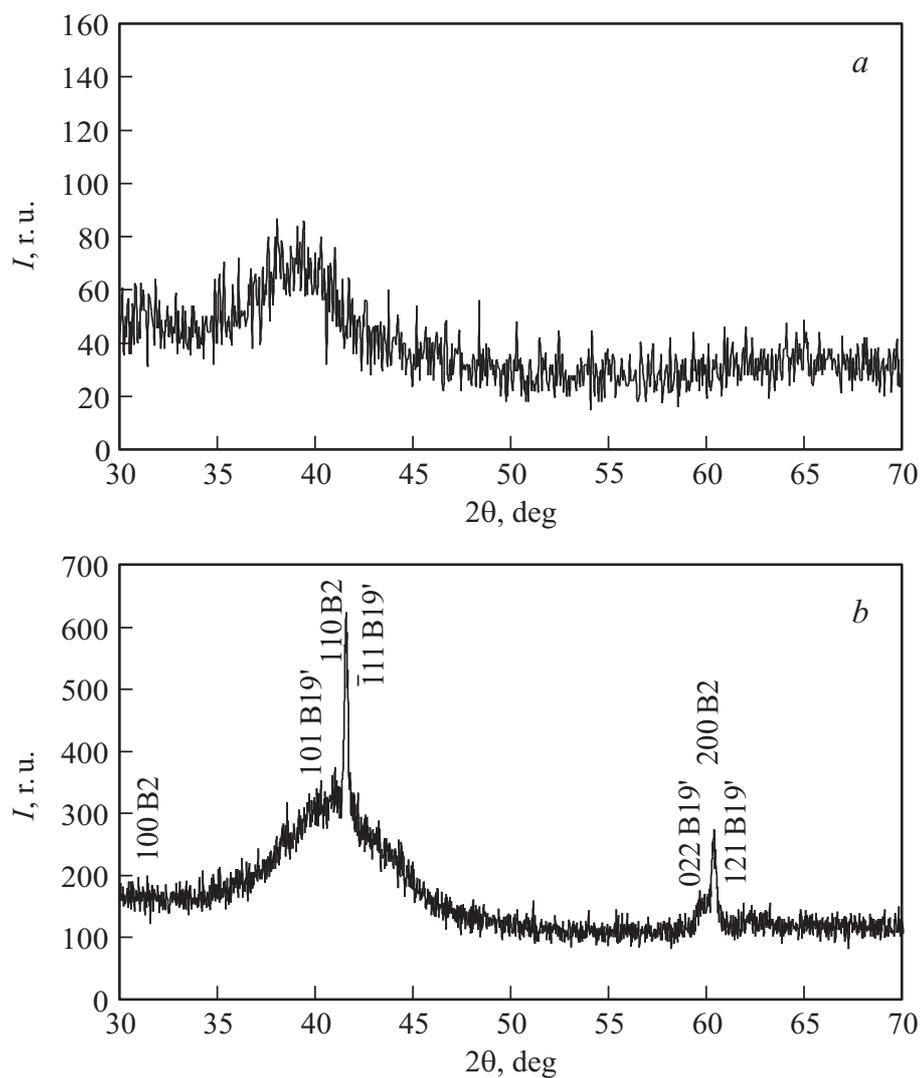


Рис. 1. Рентгеновские дифрактограммы БЗР-сплавов $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{32}\text{Nf}_{18}$ в аморфном состоянии (a) и $\text{Ti}_{38}\text{Ni}_{50}\text{Hf}_{12}$ в аморфно-кристаллическом состоянии (b).

Для сплавов в аморфно-кристаллическом состоянии (рис. 1, *b*) на рентгенограммах на фоне существенно уширенных диффузных максимумов, характерных для аморфного состояния, хорошо видны более узкие дифракционные пики, типичные для кристаллического состояния. Расшифровка показала, что эти сплавы содержат В2-аустенит, имеющий параметр решетки, $a = 3.07 \text{ nm}$ и В19'-мартенсит с моноклинной решеткой с параметрами, $a = 2.88 \text{ nm}$, $b = 4.13 \text{ nm}$, $c = 4.57 \text{ nm}$ и $\beta = 97.47$, что согласуется с данными работ [8–10].

Картины микродифракции электронов подтверждают рентгенодифрактометрические данные. Большинство из них представляют собой набор диффузионных гало, присущих аморфным материалам. В этом случае на электронно-микроскопических изображениях сплава виден неоднородный контраст в виде чередующихся темных и светлых областей наноразмерного масштаба, которые обусловлены, по-видимому, наличием в аморфном сплаве композиционного и топологического ближнего атомного порядка [1].

На микроэлектроннограммах сплавов, полученных при скорости охлаждения $V_{quench} = 10^5 \text{ K/s}$, на фоне гало выявляются рефлексы, принадлежащие кристаллической фазе (рис. 2, *b*). Расшифровка составных микроэлектроннограмм, содержащих диффузные гало и распределенные по дебаевским кольцам многочисленные рефлексы (рис. 2, *b*), показала, что в аморфно-кристаллическом сплаве присутствуют в нанокристаллическом состоянии В19'-мартенсит и частицы интерметаллидных фаз, обогащенных гафнием (рис. 2, *b*). Кольцевой характер распределения рефлексов на микроэлектроннограммах указывает на наличие большеугловых разориентировок между зернами — нанокристаллитами, темнопольные изображения которых приведены на рис. 2, *a*.

На рис. 2, *c* видны пакеты В19'-мартенсита в сплаве $\text{Ti}_{32}\text{Ni}_{45}\text{Nb}_{18}\text{Cu}_5$, состоящие из отдельных пластин, размер которых достигает $\sim 1 \mu\text{m}$. Наблюдаемые на микроэлектроннограммах тяжи и эквидистантно расположенные сателлиты свидетельствуют об образовании в В19'-мартенсита данного сплава сложной длиннопериодной сверхструктуры типа 12 М (рис. 2, *d*).

Механические свойства исходных БЗР-сплавов были измерены в процессе растяжения при комнатной температуре. Как аморфные, так и аморфно-кристаллические сплавы при растяжении разрушаются хрупко, величина упругой деформации δ_y достигает 4%. Предел прочности σ_B варьирует от 830 для аморфно-кристаллического сплава $\text{T}_{38}\text{Ni}_{50}\text{Hf}_{12}$

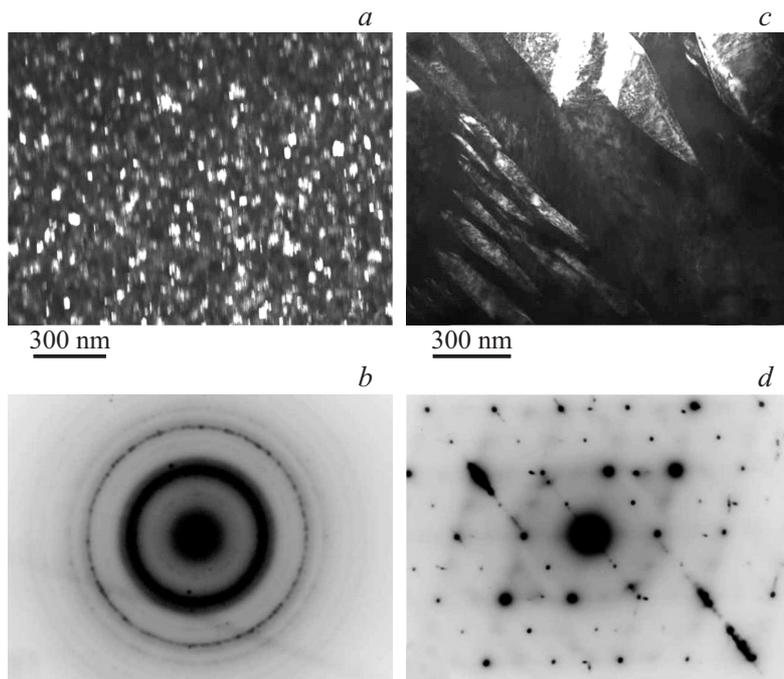


Рис. 2. Типичные электронно-микроскопические изображения (*a, c*) и картины микродифракции (*b, d*) БЗР-сплавов $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{32}\text{Nf}_{18}$ (*a, b*) и $\text{Ti}_{32}\text{Ni}_{45}\text{Nf}_{18}\text{Cu}_5$ (*c, d*). Для лучшей передачи деталей микроэлектронограммы представлены в виде негативов.

до 2533 МПа для сплава $\text{Ti}_{32}\text{Ni}_{18}\text{Hf}_{25}\text{Cu}_{25}$, находящегося в аморфном состоянии. Значения механических свойств приведены в таблице. Из таблицы видно, что одни и те же сплавы, но синтезированные при разных скоростях охлаждения и отличающиеся структурно-фазовым состоянием, в аморфном состоянии имеют более высокие значения предела прочности и упругой деформации.

Сверхбыстрая закалка методом спиннингования струи расплава позволила синтезировать сплавы в виде лент большой протяженности, однородных по толщине и ширине. Были проведены комплексные исследования: рентгеноструктурный анализ, электронно-микроскопические исследования, измерения механических свойств.

Механические свойства сплавов и структурно-фазовое состояние

№	Сплав	V_{quench} , К/с	σ_B , МПа	δ , %	Состояние
1	T ₅₀ Ni ₃₈ Hf ₁₂	10 ⁵	1333	2.4	A + K
2	Ti ₅₀ Ni ₃₈ Nf ₁₂	10 ⁶	1517	3.0	A
3	Ti ₃₈ Ni ₅₀ Hf ₁₂	10 ⁵	830	3.5	A + K
4	Ti ₃₈ Ni ₅₀ Hf ₁₂	10 ⁶	900	4.0	A
5	Ti ₅₀ Ni ₃₂ Nf ₁₈	10 ⁵	1000	1.8	A + K
6	Ti ₅₀ Ni ₃₂ Hf ₁₈	10 ⁶	1600	3.1	A
7	Ti ₃₂ Ni ₅₀ Nf ₁₈	10 ⁵	1150	2.9	A + K
8	Ti ₃₂ Ni ₅₀ Hf ₁₈	10 ⁶	1317	3.7	A
9	Ti ₃₂ Ni ₄₅ Hf ₁₈ Cu ₅	10 ⁵	1375	3.2	A + K
10	Ti ₃₂ Ni ₄₅ Hf ₁₈ Cu ₅	10 ⁶	1583	3.7	A
11	Ti ₃₂ Ni ₁₈ Hf ₂₅ Cu ₂₅	10 ⁵	1050	1.8	A + K
12	Ti ₃₂ Ni ₁₈ Hf ₂₅ Cu ₂₅	10 ⁶	2533	2.8	A

Установлено, что сплавы, полученные при скорости охлаждения 10⁶ К/с, находятся в аморфном состоянии, а сплавы, полученные при скорости охлаждения 10⁵ К/с, — в аморфно-кристаллическом. Механические свойства всех исследованных сплавов зависят от их химического состава и структурно-фазового состояния. Аморфные сплавы отличаются существенно более высокими значениями предела прочности и упругой деформации по сравнению с более хрупкими аморфно-кристаллическими.

Работа выполнена при частичной поддержке гранта РФФИ 14-02-00379.

Список литературы

- [1] Пушин В.Г., Волкова С.Б., Матвеева Н.М. // ФММ. 1997. Т. 83. № 3. С. 68. [Pushin V.G., Volkova S.B., Matveeva N.M. // Phys. Met. Metallogr. 1997. V. 83. N 3. P. 68].
- [2] Пушин В.Г., Волкова С.Б., Матвеева Н.М. // ФММ. 1997. Т. 83. № 3. С. 78. [Pushin V.G., Volkova S.B., Matveeva N.M. // Phys. Met. Metallogr. 1997. V. 83. N 3. P. 78].

- [3] Кунцевич Т.Э., Пушин В.Г. // Изв. РАН. Сер. Физ. 2007. Т. 71. № 8. С. 1204. [Kuntsevich T.E., Pushin V.G. // Bulletin of RAS: Physics. 2007. V. 71. N 8. P. 1168].
- [4] Кунцевич Т.Э., Пушин В.Г. // ФММ. 2008. Т. 105. № 1. С. 62. [Kuntsevich T.E., Pushin V.G. // Phys. Met. Metallorg. 2008. V. 105. N 1. P. 56].
- [5] Пушин В.Г., Попов В.В., Кунцевич Т.Э., Коуров Н.И., Королев А.В. // ФММ. 2001. Т. 91. № 4. С. 54–62; № 5, С. 60. [Pushin V.G., Kourov N.I., Kuntsevich T.E., Matveeva N.M., Popov V.V. // Phys. Met. Metallogr. 2001. V. 92. N 1. P. 68].
- [6] Пушин В.Г., Коуров Н.И., Кунцевич Т.Э. и др. // ФММ. 2001. Т. 92. № 1. С. 63; № 1. С. 68. [Pushin V.G., Popov V.V., Kuntsevich T.E., Kourov N.I., Korolev A.V. // Phys. Met. Metallogr. 2001. V. 91. N 4. P. 374; N 5. P. 486].
- [7] Пушин В.Г., Коуров Н.И., Кунцевич Т.Э. и др. // ФММ. 2002. Т. 94. № 1. С. 107. [Pushin V.G., Kourov N.I., Kuntsevich T.E., Matveeva N.M., Popov V.V. // Phys. Met. Metallogr. 2001. V. 92. N 1. P. 58, 63].
- [8] Resnina N., Belyaev S., Shelyakov A. // Eur. Phys. J. Special Topics. 2008. V. 158. P. 21.
- [9] Liu M., Tu M.J., Zhang X.M., Li Y.Y., Shelyakov A.V. // J. Materials Science Letters. 2001. V. 20. Iss. 9. P. 827.
- [10] Denowh C.M., Miller D.A. // Smart Mater. Structures. 2012. V. 21. P. 1.