

05

Исследование процессов формирования кристаллической фазы в быстрозакаленных слоистых аморфно-кристаллических лентах из сплава $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$ при электроимпульсной обработке

© Н.Н. Ситников^{1,2}, С.В. Грешнякова¹, И.А. Залетова¹, А.В. Шеляков²

¹ Государственный научный центр Российской Федерации „Исследовательский центр им. М.В. Келдыша“, Москва, Россия

² Национальный исследовательский ядерный университет „МИФИ“, Москва, Россия

E-mail: sitnikov_nikolay@mail.ru

Поступило в Редакцию 27 ноября 2024 г.

В окончательной редакции 19 января 2025 г.

Принято к публикации 29 января 2025 г.

Экспериментально исследовано влияние электроимпульсной обработки (ЭИО) на микроструктуру быстрозакаленных слоистых аморфно-кристаллических лент, полученных методом спиннингования расплава $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$ на быстровращающемся медном диске. Получена последовательная серия образцов лент сплава $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$ после ЭИО единичным импульсом электрического тока длительностью 1 мс с повышением степени разогрева после достижения температуры рекристаллизации аморфной части лент при плотности электрического тока (J) от 680 до 891 А/мм². Исследования микроструктуры поперечного сечения обработанных образцов и калориметрических эффектов при протекании мартенситных превращений (МП) показали согласование величины и характера МП с наблюдаемой микроструктурой лент после ЭИО с различной степенью отжига. Увеличение J при ЭИО и перегрева приводит к формированию более однородной кристаллической структуры, характеризующейся преимущественно столбчатыми кристаллами, и повышению температуры МП. Температура пика аустенитного превращения в обработанных образцах в зависимости от увеличения J возрастает от 39.0 °С в исходном состоянии до 64.5 °С при $J = 891$ А/мм².

Ключевые слова: электроимпульсная обработка, аморфное состояние, кристаллическое состояние, TiNiCu, фазовый переход.

DOI: 10.61011/PJTF.2025.10.60324.20199

Методы сверхбыстрой закалки (спиннингования расплава) позволяют получать уникальные структурные состояния различных материалов за счет достижения высокой скорости охлаждения [1–3]. При скоростях охлаждения расплава квазибинарной системы TiNi–TiCu в диапазоне от 10⁵ до 10⁶ °С/с возможно получение ленты со слоистой аморфно-кристаллической структурой. Сформированный таким образом слоистый аморфно-кристаллический композит в форме тонкой ленты обладает необычным физико-механическим свойством, а именно эффектом обратимой памяти формы (ЭОПФ) с деформацией изгибом при термоциклировании в интервале обратимого мартенситного превращения (МП) [4]. Такие уникальные слоистые структурные композиты с ЭОПФ имеют перспективы использования в микромеханике, один из ярких примеров — микрозахваты для различных назначений [4–6].

Быстрозакаленные слоистые аморфно-кристаллические ленты могут быть дополнительно подвергнуты различным обработкам для получения новых свойств и модификации уже имеющихся эффектов памяти формы. Наиболее распространенные варианты обработки аморфного состояния — термическая, термомеханическая, криогенная, лазерная и др. [7,8]. Одним из перспективных вариантов термообработки без температурной выдержки является электроимпульсная обработка

(ЭИО), которая заключается в пропускании через образец (ленту) единичного или серии коротких импульсов электрического тока. Электрический ток позволяет разогревать тонкомерные образцы за короткое время и проводить кристаллизацию практически без изотермической выдержки. Такая динамическая кристаллизация приводит к образованию новых структурных состояний быстрозакаленных сплавов [9,10].

Цель настоящей работы состоит в исследовании процессов формирования кристаллической фазы при ЭИО быстрозакаленных слоистых аморфно-кристаллических лент из сплава $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$ и их влияния на мартенситные превращения.

Материалом для исследований был выбран сплав $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$ (at.%), обладающий высокой склонностью к аморфизации и эффектом памяти формы в кристаллическом состоянии. Подготовленная лигатура расплавлялась в кварцевом тигле и методом планарного литья инжектировалась на поверхность быстровращающегося медного диска. Скорость охлаждения расплава составляла около $4 \cdot 10^5$ °С/с. В результате получали тонкие слоистые аморфно-кристаллические ленты толщиной около 40 мкм.

ЭИО осуществлялась на лабораторной установке, в которой реализовывалось пропускание через обрабатываемый образец ленты одиночного импульса электри-

ческого тока с заданной амплитудой и длительностью. Применяемый метод обработки и лабораторная установка позволяют дозированно разогревать обрабатываемый образец ленты за время от 0.1 до 100 ms. Формула расчета, связывающая необходимую тепловую энергию электрического импульса через плотность тока (J) с длительностью воздействия электрического тока и параметрами образца, представлена в работе [10]. В качестве значения температуры, до которой необходимо разогреть ленту, бралась температура пика кристаллизации аморфной части ленты (454°C), определяемая методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) при скорости нагрева $10^\circ\text{C}/\text{min}$. Рассчитано, что для нагрева образцов лент длиной около 20 mm до температуры 454°C за 1 ms необходимо обеспечить J около $819\text{ A}/\text{mm}^2$. Полученное значение J является оценочным, относительно него далее проводилось варьирование степени недогрева и перегрева образцов в процессе ЭИО.

Для оценки степени недогрева и перегрева образцов при ЭИО на осциллографе фиксировалось изменение разницы потенциалов на обрабатываемом образце, которое отражает изменение электрического сопротивления образца при переходе аморфной части ленты в кристаллическое состояние. При достижении температуры, близкой к температуре расстеклования, и перехода аморфной фазы в кристаллическое состояние сопротивление обрабатываемого образца уменьшается. Состояние „оптимальной“ с точки зрения энергозатрат кристаллизации характеризуется динамикой изменения электрического сопротивления образца, показанной на рис. 1. В правой части импульса на осциллограмме наблюдается увеличение сигнала, которое переходит на постоянное значение (выходит на „полочку“). В случае энергозатрат, большего, чем необходимо для разогрева образца до температуры кристаллизации аморфной части ленты, на осциллограмме наблюдается увеличение сигнала импульса в его средней или левой части. При недостаточном энергозатрате для нагрева образца до температуры кристаллизации П-образная форма импульса не меняется, а при нагреве до частичной кристаллизации

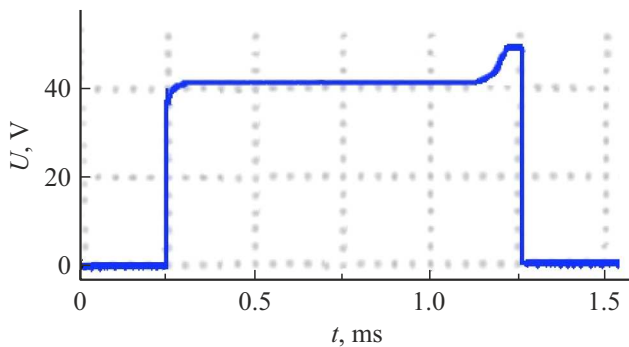


Рис. 1. Осциллограмма изменения напряжения, характеризующая степень нагрева образца при ЭИО и переход из аморфного состояния в кристаллическое.

на осциллограммах наблюдается увеличение сигнала без перехода на постоянное значение.

В результате проведения ЭИО аморфно-кристаллических лент была получена серия обработанных (отожженных) образцов, полностью или частично кристаллизованных при J от 680 до $891\text{ A}/\text{mm}^2$.

Исследования микроструктур поперечных сечений полученных экспериментальных образцов показали, что исходная лента характеризуется слоистой аморфно-кристаллической структурой с кристаллическим слоем толщиной около $10\text{ }\mu\text{m}$ и аморфным слоем толщиной около $30\text{ }\mu\text{m}$ (рис. 2, *a*). При ЭИО в зависимости от степени вкладываемой энергии в обработанных образцах лент наблюдается изменение микроструктуры (рис. 2, *b–e*). При ЭИО с J менее $758\text{ A}/\text{mm}^2$ в аморфном слое не наблюдается образования новых кристаллических фаз (рис. 2, *b*). Кристаллический слой не претерпевает заметных структурных изменений. С увеличением J в аморфном слое образуется кристаллическая фаза, формирующаяся от границ аморфного слоя и во внутреннем объеме (рис. 2, *c*). У границ аморфного слоя наблюдается структура из столбчатых кристаллов, а в объеме присутствуют отдельные или сгруппированные сферические кристаллы.

При $J = 784\text{ A}/\text{mm}^2$ и более в поперечном сечении ленты наблюдается полностью кристаллическая микроструктура с неоднородным распределением кристаллов по толщине: вблизи поверхностей ленты формируется структура из столбчатых кристаллов, а в объеме ленты присутствуют единичные или сгруппированные крупные кристаллы (рис. 2, *d, e*). Столбчатые кристаллы от исходного кристаллического слоя с неконтактной поверхности ленты увеличиваются в размерах и прорастают во внутреннюю часть ленты до кристаллов, сформированных внутри аморфной фазы. С увеличением вкладываемой энергии при ЭИО доля столбчатых кристаллов увеличивается (рис. 2, *e*) и наблюдаются области, где столбчатые кристаллы соприкасаются в средней части ленты. При $J = 891\text{ A}/\text{mm}^2$ доля столбчатых кристаллов, соприкасающихся в средней части, превалирует (рис. 2, *f*), между столбчатыми кристаллами в средней части ленты встречаются единичные линзообразные кристаллы. Из полученных данных следует, что режим ЭИО с кристаллизацией в промежуточной области импульса и дальнейшим перегревом приводит к формированию кристаллической структуры, характеризующейся преимущественно столбчатыми кристаллами.

Исследование образцов после ЭИО методом ДСК при нагреве со скоростью $5^\circ\text{C}/\text{min}$ показало, что повышение J от 680 до $891\text{ A}/\text{mm}^2$ приводит к последовательному увеличению температуры обратного МП (аустенитного превращения) и изменению энтальпии (ΔH) при развитии МП (рис. 3). Температура пика аустенитного превращения (A_p) в обработанных образцах в зависимости от увеличения J возрастает от 39.0°C в исходном состоянии до 64.5°C при $J = 891\text{ A}/\text{mm}^2$. Из полученных ДСК-кривых нагрева видно, что при J менее $758\text{ A}/\text{mm}^2$,

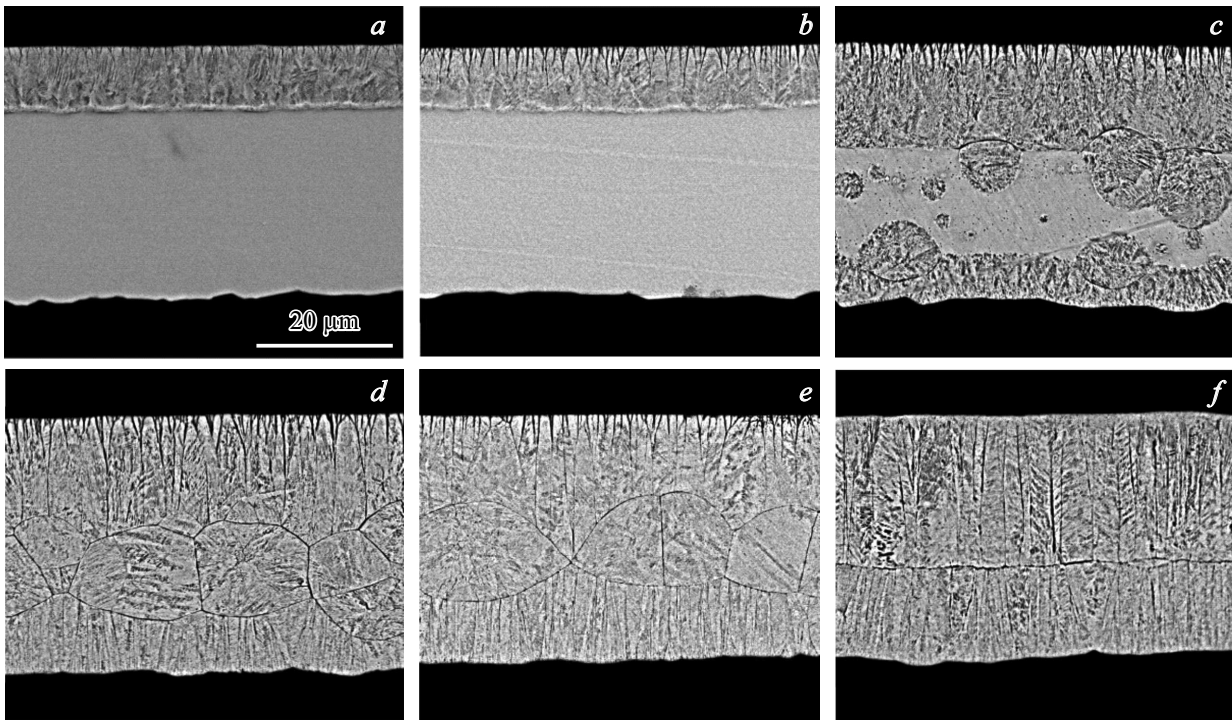


Рис. 2. Полученные методом растровой электронной микроскопии изображения поперечного сечения образцов аморфно-кристаллических лент сплава $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{25}\text{Cu}_{25}$ в исходном состоянии (до обработки) (a) и после ЭИО с $J = 713$ (b), 775 (c), 784 (d), 819 (e) и 891 A/mm^2 (f).

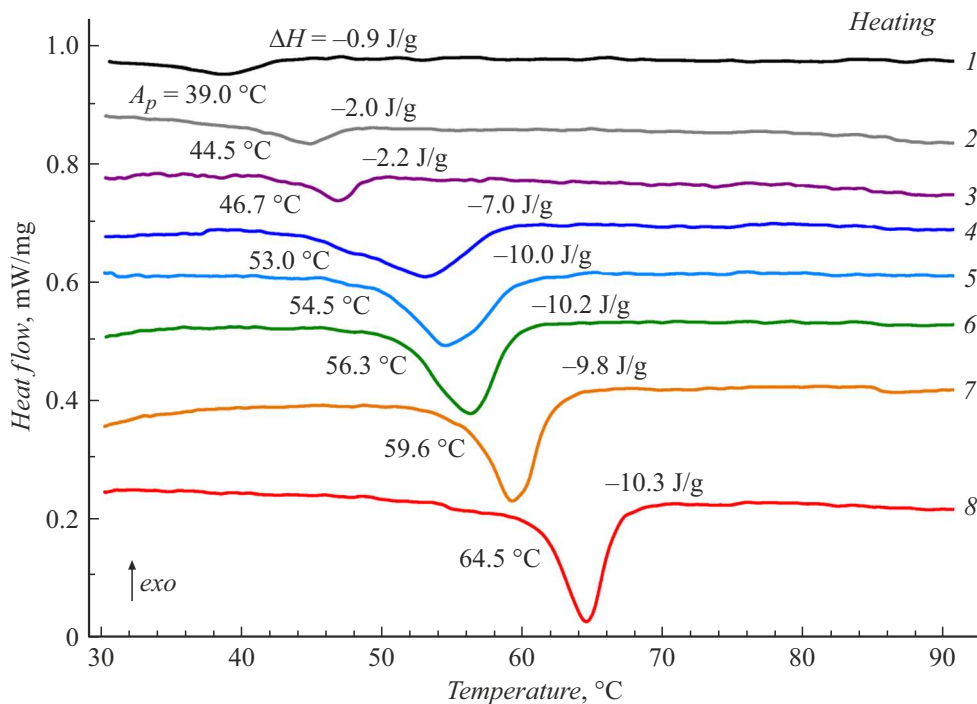


Рис. 3. ДСК-кривые нагрева образцов лент сплава $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{25}\text{Cu}_{25}$ в исходном аморфно-кристаллическом состоянии (до обработки) (1) и после ЭИО с $J = 713$ (2), 758 (3), 775 (4), 784 (5), 819 (6), 860 (7), 891 A/mm^2 (8).

несмотря на отсутствие структурных изменений, наблюдаются отличия в характере протекания МП в кристаллическом слое и увеличение ΔH (-2.2 J/g). ДСК-кривая

от образца, обработанного с J менее $775 \text{ A}/\text{mm}^2$, характеризуется более выраженным пиком аустенитного превращения и величиной $\Delta H = -7.0 \text{ J/g}$, что со-

ответствует наблюдаемой структуре с частичной кристаллизацией аморфной фазы. Образцы, обработанные с J от 784 до 891 А/мм², характеризуются полностью кристаллизованным состоянием и соответственно наибольшими значениями ΔH (около -10 Дж/г). Отмечается наличие уширения пика МП в частично и полностью кристаллизованных образцах, а также двустадийность протекания МП в образцах, обработанных с $J = 784$ и 819 А/мм², которая отражает биморфное распределение кристаллов в структуре ленты (рис. 2, *d, e*). В образце с $J = 891$ А/мм² пик поглощения тепла немного сужается, что хорошо согласуется с наблюдаемой микроструктурой, которая является более однородной и состоит преимущественно из столбчатых кристаллов (рис. 2, *f*). Увеличение температур МП при повышении энергии импульса ЭИО может быть объяснено увеличением границ структурных элементов и возникновением напряжений, которые затрудняют МП, в том числе из-за возможного формирования фаз Ti–Cu, которые могут образовываться при перегреве.

Полученные данные наглядно демонстрируют согласование величины и характера калориметрических эффектов при протекании МП с наблюдаемой микроструктурой лент после ЭИО с различной степенью отжига.

Увеличение энергии импульса ЭИО и перегрева после кристаллизации аморфного состояния приводит к формированию более однородной кристаллической структуры, характеризующейся преимущественно столбчатыми кристаллами, и повышению температуры МП.

Финансирование работы

Исследование выполнено за счет гранта РФФИ (проект № 24-22-00035).

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [6] С.В. фон Градовски, М.И. Жуковская, А.М. Луничкин, А.В. Шеляков, Н.Н. Ситников, В.В. Коледов, К.А. Бородако, С.Ф. Петренко, *ЖТФ*, **93** (8), 1223 (2023). DOI: 10.21883/JTF.2023.08.55987.37-23 [S.V. von Gratoski, M.I. Zhukovskaya, A.M. Lunichkin, A.V. Shelyakov, N.N. Sitnikov, V.V. Koledov, K.A. Borodako, S.F. Petrenko, *Tech. Phys.*, **68** (8), 1135 (2023). DOI: 10.61011/TP.2023.08.57277.37-23].
- [7] A. El Boubekri, M. Ounacer, M. Sajieddine, M. Sahlaoui, H. Lassri, A. Essoumhi, E.K. Hlil, A. Razouk, E. Agouriane, *Physica B*, **663**, 414997 (2023). DOI: 10.1016/j.physb.2023.414997
- [8] J. Jiang, Y. Wu, H. Chen, Z. Wan, D. Ding, L. Xia, X. Guo, P. Yu, *J. Colloid Interface Sci.*, **633**, 303 (2023). DOI: 10.1016/j.jcis.2022.11.081
- [9] A. Shelyakov, N. Sitnikov, I. Khabibullina, N. Tabachkova, V. Fominski, N. Andreev, *Mater. Lett.*, **248**, 48 (2019). DOI: 10.1016/j.matlet.2019.03.140
- [10] N.N. Sitnikov, I.A. Zaletova, A.V. Shelyakov, A.A. Ashmarin, *Met. Sci. Heat Treat.*, **63** (5-6), 251 (2021). DOI: 10.1007/s11041-021-00679-5

- [1] А.М. Глезер, *УФН*, **182** (5), 559 (2012). DOI: 10.3367/UFN.0182.201205h.0559 [A.M. Glezer, *Phys. Usp.*, **55** (5), 522 (2012). DOI: 10.3367/UFN.0182.201205h.0559].
- [2] R.V. Sundeev, A.V. Shalimova, N.N. Sitnikov, O.P. Chernogorova, A.M. Glezer, M.Yu. Presnyakov, I.A. Karateev, E.A. Pechina, A.V. Shelyakov, *J. Alloys Compd.*, **845**, 156273 (2020). DOI: 10.1016/j.jallcom.2020.156273
- [3] S. Wang, X. Chi, J.-B. Sun, H.-W. Ding, W. Yang, *Mater. Lett.*, **361**, 136124 (2024). DOI: 10.1016/j.matlet.2024.136124
- [4] A. Shelyakov, N. Sitnikov, K. Borodako, V. Koledov, I. Khabibullina, S. von Gratoski, *J. Micro-Bio Robot.*, **16** (1), 43 (2020). DOI: 10.1007/s12213-020-00126-3
- [5] I. Stachiv, E. Alarcon, M. Lamac, *Metals*, **11** (3), 415 (2021). DOI: 10.3390/met11030415