

УЛЬТРАМЕЛКОЗЕРНИСТЫЕ СПЛАВЫ С ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫМ ЭФФЕКТОМ ПАМЯТИ ФОРМЫ НА ОСНОВЕ Ti-Ni-Cu и Ni-Ti-Hf

Пушин А.В., Куранова Н.Н., Пушин В.Г.

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физики металлов имени М.Н. Михеева Уральского отделения Российской академии наук
г. Екатеринбург, Россия, E-mail: avpushin@rambler.ru*

Среди материалов с эффектом памяти формы (ЭПФ) лишь сплавы на основе никелида титана находят широкое практическое применение. Вместе с тем, в обычном поликристаллическом состоянии и эти сплавы часто не обеспечивают комплекса требуемых физико-механических и эксплуатационных характеристик изделий, что ограничивает возможности их использования. Те же сплавы в наноструктурном состоянии характеризуются существенно более высокими пределами текучести, прочности, но при значительно меньшей пластичности. При этом резко снижаются уровни функциональных характеристик ЭПФ. Нами были получены и комплексно исследованы бинарный и различные тройные квазибинарные сплавы на основе TiNi как в исходном (в литом, гомогенизированном после механо-термической обработки состоянии или после быстрой закалки расплава (БЗР)), так и в отожженном состояниях. В результате были получены высокопрочные и пластичные мелко- (МЗ) или ультрамелкозернистые (УМЗ) сплавы с ЭПФ, были существенно расширены интервалы химических составов, пригодных для их практического применения. При этом во всех изученных сплавах возникающие структурно-фазовые состояния зависят от скорости охлаждения, предшествующей и последующей термообработки (ПТО), содержания титана, никеля и легирующих элементов (меди, гафния и циркония).

Исходно литые сплавы были подвергнуты механо-термической обработке, обеспечивающей их гомогенизацию при одновременной рекристаллизации с образованием МЗ структуры. БЗР методом спиннингования в отличие от бинарного TiNi позволило получить его тройные сплавы с Cu, Hf и Zr в аморфном состоянии. При этом ПТО в зависимости от режима приводила к их УМЗ-кристаллизации. В работе был выполнен сравнительный анализ влияния условий БЗР (скорости охлаждения в пределах 10^5 - 10^6 К/с) и легирования на формирование структуры, фазовые превращения и возможность аморфизации, а также ПТО. Были исследованы бинарный стехиометрический и тройные сплавы никелида титана ($Ti_{50}Ni_{50-x}Cu_x$ с содержанием $Cu \leq 40$ ат.%, $Ni_{50}Ti_{50-y}Hf_y$ с содержанием $Hf \leq 20$ ат.% и $Ni_{50}Ti_{50-z}Zr_z$ с содержанием $Zr \leq 30$ ат.%) методами электронной микроскопии, рентгенодифрактометрии, а также измерений физико-механических свойств и ЭПФ.

При измерениях температурно-концентрационных зависимостей электросопротивления $\rho(T)$ в термоциклах «охлаждение – нагрев – охлаждение» для всех изучаемых сплавов были получены температурные «петли» $\rho(T)$, соответствующие температурным гистерезисам термоупругих мартенситных превращений (ТМП) в исследованных сплавах (на рис. 1 приведены их отдельные примеры). Фазовый состав сплавов был определен рентгенографически. Полученные данные позволили определить температурно-концентрационные зависимости критических температур ТМП и построить их диаграммы (рис. 2).

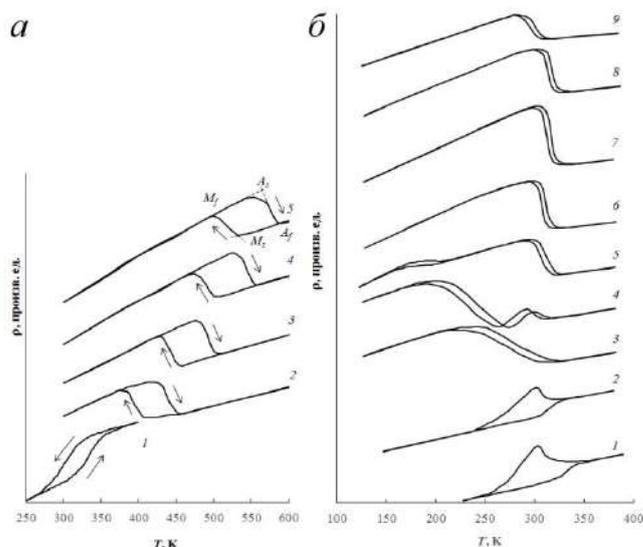


Рисунок 1 – Температурные зависимости электросопротивления литых сплавов $Ni_{50}Ti_{50-y}Hf_y$ (а) (кривые 1 – 0% Hf, 2 – 12% Hf, 3 – 15% Hf, 4 – 18% Hf, 5 – 20% Hf) или БЗР сплавов $Ti_{50}Ni_{50-x}Cu_x$ (б) (кривая 1 – 2% Cu; 2 – 2% Cu; 3 – 5% Cu; 4 – 10% Cu; 5 – 15% Cu; 6 – 20% Cu; 7 – 25% Cu; 8 – 28% Cu; 9 – 34% Cu)

Рентгеноструктурные исследования показали, что изученные тройные сплавы после БЗР со скоростью 10^6 К/с являлись аморфными. Структурные и сверхструктурные брэгговские пики, обычно наблюдаемые в дифракционных исследованиях кристаллических сплавов на основе никелида титана, отсутствовали. Микроэлектроннограммы содержали убывающие по интенсивности концентрические диффузные кольца вблизи ожидаемых расчетных положений В2-структурных отражений $\{100\}$, $\{110\}$, $\{200\}$, $\{211\}$ с уширенным центральным пятном.

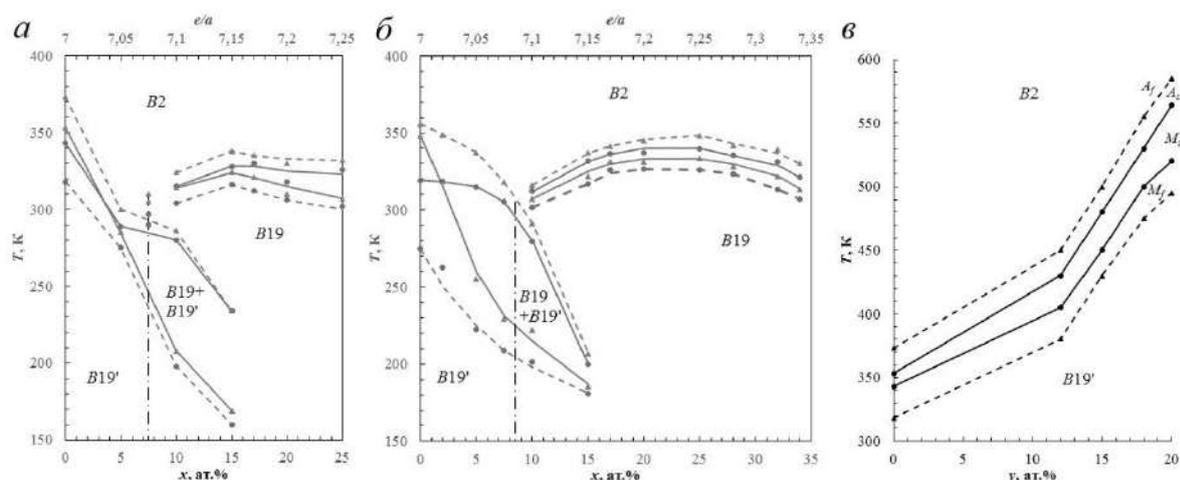


Рисунок 2 – Диаграммы ТМП систем $Ti_{50}Ni_{50-x}Cu_x$ (а – МЗ сплавы, б – УМЗ сплавы), $Ni_{50}Ti_{50-y}Hf_y$ (в, МЗ-сплавы)

Электронномикроскопические снимки имели типичный для аморфного состояния слабо выраженный контраст типа «соль-перец» и содержали изображения отдельных редких включений-сферолитов кристаллических фаз (рис. 3а). Однако, на темнопольных изображениях в первом сильном гало всегда обнаруживается "светящийся" контраст от наноструктурных областей размером до 2-4 нм (рис. 3б).

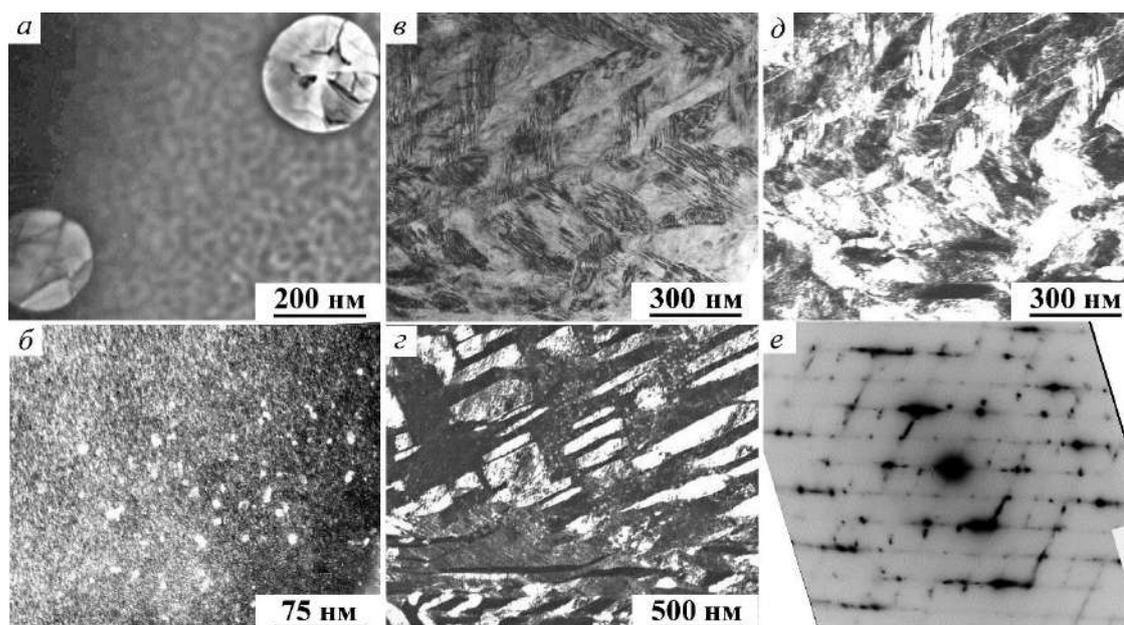


Рисунок 3 – Светло- (а, в) и темнопольные (б, д, г) ПЭМ изображения и соответствующая микроэлектронграмма (е) сплавов в аморфизированном (а, б) и мартенситном (в-е) состоянии

ПТО аморфных БЗР сплавов привела к их кристаллизации, начиная от температуры 450°C (для Ti-Ni-Cu) или 470°C (для сплавов с Hf или Zr). Затем происходила тотальная нанокристаллизация с образованием однородного нанокристаллического или бимодального нано- и субмикроструктурного УМЗ состояния в зависимости от температуры и длительности ПТО, а также степени легирования сплава по отношению к стехиометрическому бинарному.

Данные сплавы испытывали высокотемпературные ТМП $B2 \leftrightarrow B19 \leftrightarrow B19'$ (в сплавах, содержащих Cu) или $B2 \leftrightarrow B19'$ (в сплавах бинарном или содержащих Hf или Zr) и демонстрировали соответствующие ЭПФ в экспериментах на изгиб как в МЗ состоянии после ВТМО, так и в УМЗ после БЗР и ПТО (см. рис. 3в-е).

Измерения показали, что МЗ деформируемые сплавы TiNi-TiCu, легированные Cu от 2 до 25 ат.%, имеют высокие механические свойства: σ_B – 850-740 МПа, σ_M – 50-150 МПа, δ – 25-20%, ϵ – 4,5-3,0 %. Важно, что по сравнению со сплавом Ti₅₀Ni₅₀ их температурный гистерезис уменьшается вдвое (от 40 до 20 К) и остается несколько выше комнатной температуры при его слабой зависимости от концентрации Cu.

Синтез высокопрочных УМЗ сплавов с ЭПФ в виде тонкомерных лент для нестехиометрических сплавов типа Ti_{50+x}Ni_{25-x}Cu₂₅ ($x \leq \pm 1$ ат.%), Ni_{49,6}Ti_{50,4-y}Hf_z ($12 \leq y \leq 20$ ат.%), Ni_{49,5}Ti_{50,5-z}Zr_z ($18 \leq z \leq 30$ ат.%) обеспечивает следующие механические свойства. Для УМЗ сплавов, легированных Cu, они варьируют в пределах: σ_B – 850-1550 МПа, $\sigma_{0,2}$ – 620-1200 МПа, σ_M – 100-50 МПа, σ_p – 620-1110 МПа, δ – 9-12 %, ϵ – 3-5 %. Механические свойства УМЗ сплавов, легированных Hf или Zr, варьируют в пределах: σ_B – 600-1100 МПа, σ_M – 200-450 МПа, δ – 8-14 %, ϵ – 4-5 %.

Исследование выполнено за счет гранта РФ №15-12-10014.