

ФАЗОВЫЕ И СТРУКТУРНЫЕ СОСТОЯНИЯ
МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ TiNi

* М.Б.БАБАНЛЫ, ** М.Р.АЛЛАЗОВ, ** Я.И.ДЖАФАРОВ

Азербайджанский Технический Университет**Бакинский Государственный Университет**mustafababanli@yahoo.com*

Проведены систематические исследования структурного состояния быстроохлажденных лент многокомпонентных сплавов на основе TiNi, где в составе варьируется Ni и Cu в образцах $Ti_{32}Hf_{18}Ni_{50-x}Cu_x$ (где $x=0; 5; 15; 25$ ат. %) и $Ti_{35}Hf_{15}Ni_{50-x}Cu_x$ (где $x=0; 5; 10; 15$ ат. %). Сплавы имеют смешанную, аморфно - кристаллическую и чисто аморфную структуру, в состоянии «после получения».

Для более эффективного применения никелида титана в технике необходимо создать сплавы на его основе с различными температурными интервалами мартенситного превращения и величиной гистерезиса. Эффективным способом влияния на физико – механические свойства, температуры, гистерезис и последовательность мартенситных превращений, а следовательно, и на весь комплекс проявления функциональных свойств является легирование никелида титана.

При затвердевании расплава со скоростями охлаждения на уровне $10^5 - 10^6$ К/с структура и фазовый состав получаемого материала могут коренным образом отличаться от равновесных. Наиболее типичными эффектами являются: образование новых метастабильных фаз (аморфных и кристаллических), расширение пределов растворимости легирующих элементов, уменьшение размеров зерна и включений.

В настоящей работе проведены систематические исследования фазовых и структурных состояний быстроохлажденных лент многокомпонентных сплавов на основе TiNi при разных температурах.

Выбор материала и методика эксперимента. Выбор химического состава для многокомпонентных сплавов с эффектом памяти формы на основе TiNi, который в последующем будет получен сверхбыстрой закалкой из расплава, базируется на двух принципах. Во-первых, химический состав должен быть склонен к аморфизацию при сверхбыстрой закалке из расплава, во - вторых сплав должен обладать мартенситными превращениями в массивном (до сверхбыстрой закалке из расплава) состоянии.

Для исследования выбраны: -четырёхкомпонентные сплавы на основе TiNi двух серий: А и В. Первая серия А: $Ti_{32}Hf_{18}Ni_{50-x}Cu_x$ (где $x= 5; 15; 25$ ат. %). Вторая серия В: $Ti_{35}Hf_{15}Ni_{50-x}Cu_x$ (где $x= 5; 10; 15$ ат. %).

Все сплавы первоначально приготовлены в массивном состоянии и изучены наличия мартенситного превращения, а затем эти же сплавы получены с помощью сверхбыстрой закалки из расплава.

Для получения сплавов на основе никелида – титана в массивном состоянии, в настоящее время используется дуговая, индукционная и электронно-лучевая плавки в вакууме или инертной защитной атмосфере. Плавка на воздухе или под флюсом невозможна, так как расплавляемый титан испытывает сильное взаимодействие с газовыми компонентами окружающей среде, прежде всего с кислородом и азотом [1].

Исследованные сплавы получены по методике описанной в наших предыдущих работах [2, 3].

Быстрозакаленные ленты (фольги), полученные из «мастер» сплавов, затвердевание из расплава (спинингования) планарным вытягиванием (Planar Flow Casting). В этом методе расстояние между диском и расплавом в кварцевом тигле постоянна (меньше 1мм, в нашем случае расстояние составляло от 0,15 до 0,2мм). Расплав из тигля поступает через щель шириной 0,3 – 0,35мм и толщиной 7-10мм, что позволяет получить более широкие ленты. Цилиндрические куски сплава (от 5 до 15г) размещивали в кварцевой трубке с расплавом и нагревали индукционным методом. Температура расплава контролировалась пирометром. Температура, при которой начинали слив, составляла 50-150 К выше температуры ликвидуса, и зависела от вязкости расплава. Расплав попадал на диск под давлением аргона 0,2 МПа. Диск диаметром 200 мм был изготовлен из медного сплава Cu(Co - Be). Скорость вращения диска составляла от 5 до 30 м/с, давление газа 0,2 МПа в атмосфере гелия [4].

Номинальный химический состав исследованных быстрозакаленных лент четырехкомпонентных сплавов А серии ($Ti_{32}Hf_{18}Ni_{50-x}Cu_x$; где $x=5; 15; 25$ ат. %) и В серии: $Ti_{35}Hf_{15}Ni_{50-x}Cu_x$ (где $x=5; 10; 15$; ат. %), температура расплава при выходе T_q и толщина полученных фольг d приведены в таблицах 1 и 2.

В работе использован следующий основной комплекс экспериментальных методов исследования: рентгеноструктурный анализ, электросопротивления, спектроскопия, просвечивающая и сканирующая электронная микроскопия. Для исследования термодинамических свойств был использован дифференциальный сканирующий калориметр (DSC) Mettler DSC 30 и Mettler DSC 822e. Эти установки позволяют провести исследования в диапазоне температур от $-150^{\circ}C$ до $700^{\circ}C$ со скоростью нагрева 10-100 К/с и охлаждения 10-20 К/с.

Таблица 1

Номинальный химический состав быстрозакаленных фольг А серии
 $Ti_{32}Hf_{18}Ni_{50-x}Cu_x$, температура расплава при выходе
 T_q и толщина фольг d

Сплав	Номинальный химический состав, (ат. %)				T_q (°C)	d (мкм)
	Ti	Hf	Ni	Cu		
A1	32	18	45	5	1296	30
A2	32	18	35	15	1285	30
A3	32	18	25	25	1300	30

Таблица 2

Номинальный химический состав быстрозакаленных фольг В серии
 $Ti_{35}Hf_{15}Ni_{50-x}Cu_x$, температура расплава при выходе T_q и толщина фольг d

Сплав	Номинальный химический состав, (ат. %)				T_q (°C)	d (мкм)
	Ti	Hf	Ni	Cu		
B1	35	15	45	5	1280	30
B2	35	15	40	10	1220	30
B3	35	15	35	15	1220	30

Результаты и их обсуждение. Легирование TiNi медью и гафнием представляет интерес как с точки зрения расширения круга сплавов с эффектом памяти формы с повышенными физико - механическими свойствами, так и с точки зрения изучения влияния Cu и Hf на характеристические температуры, последовательность фазовых переходов и на температурный гистерезис мартенситного превращения [5-13].

Предварительные исследования показали, что сплавы $A2Ti_{32}Hf_{18}Ni_{35}Cu_{15}$, $A3Ti_{32}Hf_{18}Ni_{25}Cu_{25}$ и $B3-Ti_{35}Hf_{15}Ni_{35}Cu_{15}$ имеет исходно аморфную структуру, а другие сплавы имеют смещенную структуру: аморфная + кристаллическая фазы.

В исследованных сплавах А и В серии, как и в своих трехкомпонентных прототипах TiNiCu, при повышении концентрации Cu: последовательность мартенситного превращения и характеристические температуры изменяется в соответствии с диаграммами метастабильных состояний.

Фольги с аморфной структурой при нагреве демонстрируют ряд особенностей. Эти изменения можно фиксировать калориметрическими исследованиями. Типовая кривая для сплава А2 в исходном состоянии представлена на рис. 1. При нагреве в интервале от $T=200^{\circ}C$ до T_g (температура стеклования) фиксируется слабая вариация теплового потока (экзотермическая реакция), что связано с протеканием структурной релаксации в аморфной фазе [6]. Параметр T_g был введен для описания превращений в стекле и полимерах и он представлял собой температуру перехода «переохлажденная жидкость - твердое стекло» при охлаждении. В данном случае в металлических аморфных сплавах мы фиксируем переход от твердого аморфного сплава в

переохлажденную жидкость, который традиционно указывается как начало отклонения теплового потока от монотонной зависимости.

Температура T_x , по определению, это температура начала кристаллизации аморфной фазы при нагреве. Признано, что в начале кристаллизации появляется небольшой объем (10^{-4}) кристаллической фазы. T_x и T_g зависят от скорости нагрева исходной аморфной структуры, что можно контролировать методами термического анализа и калориметрией. Поэтому при сравнении значений этих температур обязательно следует учитывать, при какой скорости нагрева были получены эти значения. Интервал $\Delta T = T_x - T_g$ называют температурным интервалом переохлажденной жидкости.

В табл. 3 приведены обобщенные данные о температуре стеклования T_g , кристаллизации T_x , а также $\Delta T = T_x - T_g$ и теплоты кристаллизации ΔH для исследованных сплавов.

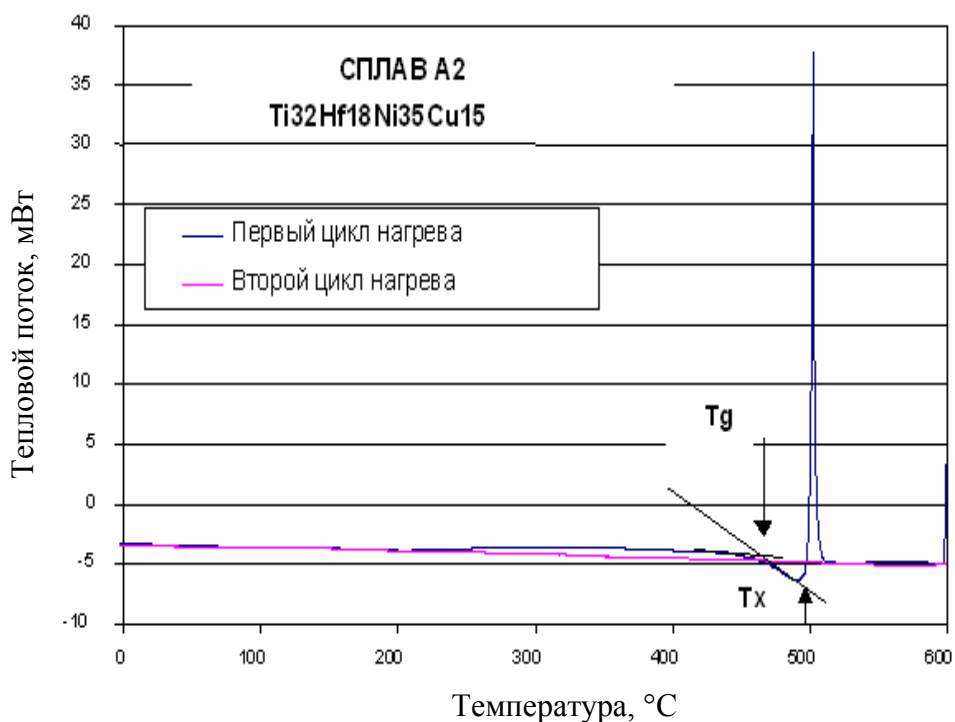


Рис.1 Калориметрическая кривая быстрозакаленных фольг сплава А2 ($Ti_{32}Hf_{18}Ni_{35}Cu_{15}$) в исходном состоянии (первый и второй цикл нагрева), скорость нагрева 20 К/мин.

Таблица 3

Температуры T_g , T_x , ΔT , а также тепла кристаллизации ΔH аморфной фазы быстроокаленных фольг исследованных сплавов, данные получены при скорости нагрева 20 К/м

Название сплава и номинальный химический состав, ат. %	Соотношения А:В	T_g , °С	T_x , °С	$\Delta T = (T_x - T_g)$, °С	ΔH , Дж/г
$Ti_{32}Hf_{18}Ni_{45}Cu_5$	50:50	483	511	28	16
$Ti_{32}Hf_{18}Ni_{35}Cu_{15}$	50:50	456	500	44	17
$Ti_{32}Hf_{18}Ni_{25}Cu_{25}$	50:50	490	515	25	27
$Ti_{35}Hf_{15}Ni_{45}Cu_5$	50:50	480	503	23	14
$Ti_{35}Hf_{15}Ni_{40}Cu_{10}$	50:50	470	500	30	16
$Ti_{35}Hf_{15}Ni_{35}Cu_{15}$	50:50	460	495	35	19

Сплавы $A2Ti_{32}Hf_{18}Ni_{35}Cu_{15}$ и $B3-Ti_{35}Hf_{15}Ni_{35}Cu_{15}$ с аморфной структурой в исходном состоянии («после получения») были выбраны в качестве модельного для более детального исследования изменения структуры при нагреве.

Результаты просвечивающей электронной микроскопии (светлопольное изображение и электронная дифракция) сплава $A2Ti_{32}Hf_{18}Ni_{35}Cu_{15}$ и $B3-Ti_{35}Hf_{15}Ni_{35}Cu_{15}$ в исходном состоянии при комнатной температуре однозначно идентифицируют структуру как полностью аморфную. Результат подтверждается и рентгеноструктурным анализом: наблюдается широкий дифракционный максимум по первой координационной сфере в интервале углов $2\theta = 40-55^\circ$, а также слабые вариации интенсивности по другой координационной сфере в интервале углов $2\theta = 70-85^\circ$. Такой спектр является характерным для аморфной структуры. Эти же результаты подтверждаются методом растровой электронной микроскопии. В сплавах $A2Ti_{32}Hf_{18}Ni_{35}Cu_{15}$ и $B3-Ti_{35}Hf_{15}Ni_{35}Cu_{15}$ полученных сверхбыстрым охлаждением из расплава, не обнаружены (при охлаждении) никаких микроструктурных изменений (рис.2, а и б).

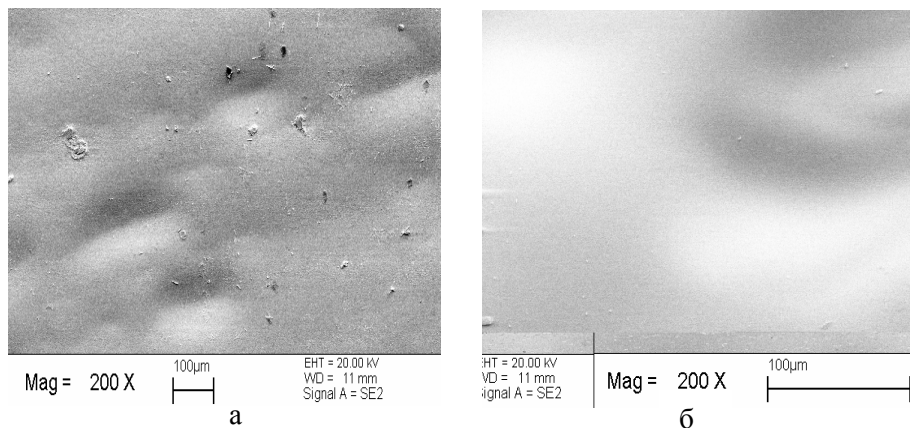


Рис.2. Характерные микроструктуры быстроокаленных фольг сплава $A2Ti_{32}Hf_{18}Ni_{35}Cu_{15}$ (а) и $B3-Ti_{35}Hf_{15}Ni_{35}Cu_{15}$ в исходном состоянии при комнатной температуре («свободная» поверхность фольги).

Сплавы А1 $Ti_{32}Hf_{18}Ni_{45}Cu_5$, В1 $Ti_{35}Hf_{15}Ni_{45}Cu_5$ и В2 $Ti_{35}Hf_{15}Ni_{40}Cu_{10}$ имеют смешанную, аморфно-кристаллическую структуру в исходном состоянии («после получения»). Это подтверждается со всеми методами исследований, которые были применены в нашей работе.

Методом растровой электронной микроскопии обнаружено, что в сплавах А1 $Ti_{32}Hf_{18}Ni_{45}Cu_5$, В1 $Ti_{35}Hf_{15}Ni_{45}Cu_5$ и В2 $Ti_{35}Hf_{15}Ni_{40}Cu_{10}$, полученных сверхбыстрым охлаждением из расплава, в отдельных участках наблюдается микроструктурные изменения (рис.3). В этих участках (часто в виде правильных окружностей) при охлаждении возникают и при нагреве исчезают (выше A_f) мартенситные кристаллы. В сплавах А1 $Ti_{32}Hf_{18}Ni_{45}Cu_5$ и В1 $Ti_{35}Hf_{15}Ni_{45}Cu_5$ в исходном состоянии преимущественным морфологическим видом является мартенсит в виде пластин. В ряде случаев, когда «островки» соприкасаются с основным кристаллическим участком, то при дальнейшем росте они теряют свой вид и сливаются с «материком». На границах, отделяющих эти «островки», при охлаждении ($-196\text{ }^{\circ}C$) и нагреве (до $400\text{ }^{\circ}C$) никаких изменений не происходит.

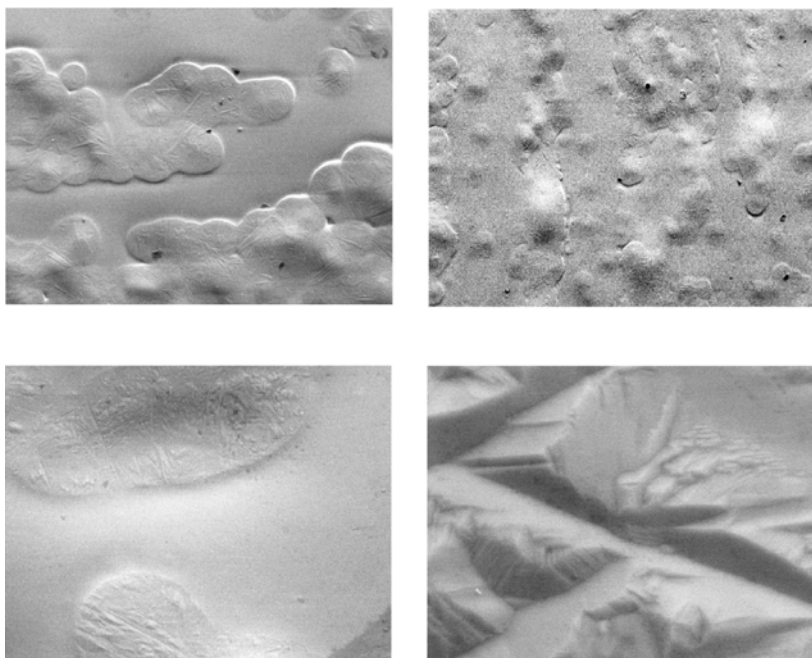


Рис.3. Характерные микроструктуры быстроохлажденных фольг сплава А1 $Ti_{32}Hf_{18}Ni_{45}Cu_5$ (а), В1 $Ti_{35}Hf_{15}Ni_{45}Cu_5$ (б) и В2 $Ti_{35}Hf_{15}Ni_{40}Cu_{10}$ (в-г) в исходном состоянии при комнатной температуре («свободная» поверхность фольги).

В сплавах В2 $Ti_{35}Hf_{15}Ni_{40}Cu_{10}$, размеры закристаллизовавшихся участков (в виде правильных окружностей) больше, а их количество меньше по сравнению с лентами сплавов $Ti_{35}Hf_{15}Ni_{45}Cu_5$. В исходном состоянии на поверхности образуется мартенсит двух морфологических типов: в виде пластин и трехгранных призм, иногда образуется каскад пластин. В участках, где не происходит мартенситное превращение, и при термоциклировании никаких структурных изменений не наблюдается.

Результаты рентгеноструктурного фазового анализа сплава А1($Ti_{32}Hf_{18}Ni_{45}Cu_5$) в исходном состоянии “после получения” при комнатной температуре представлено на рис.4. Расшифровка дифрактограммы показала, что имеется аморфная и две кристаллических фаз: аустенит В2 и мартенсит В19. На примере данного сплава более детально исследовано эволюция структуры при нагреве.

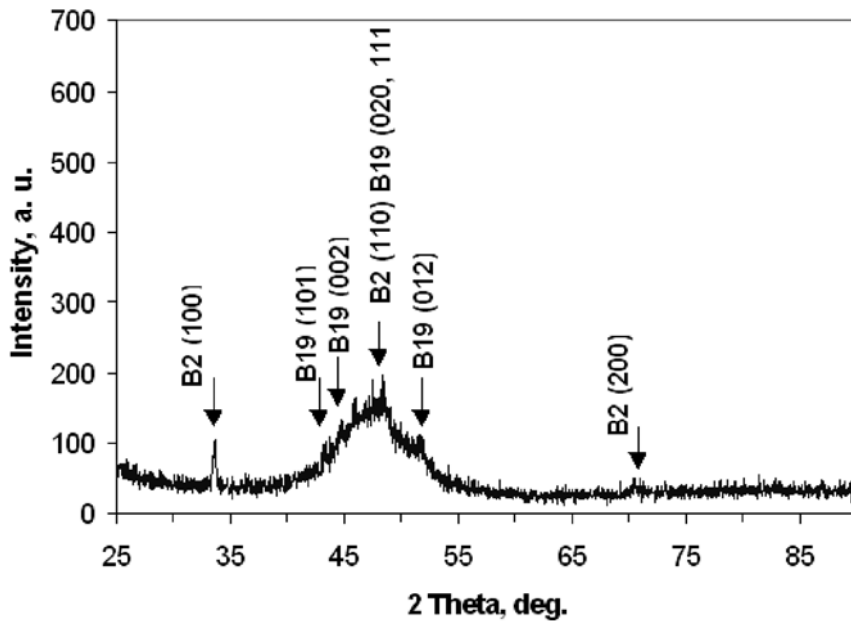


Рис.4. Дифрактограмма быстрозакаленных фольг сплава А1 ($Ti_{32}Hf_{18}Ni_{45}Cu_5$) в исходном состоянии при комнатной температуре (“свободная” поверхность фольги).

Данные полученные с помощью просвечивающей электронной микроскопии для сплава А1($Ti_{32}Hf_{18}Ni_{45}Cu_5$) в исходном “после получения” состоянии при комнатной температуре (светлопольное изображения и электронная дифракция) представлены на рис.5. Они подтверждают результаты рентгеноструктурного фазового анализа и свидетельствуют про то, что в сплаве А1 в исходном состоянии при комнатной температуре действительно сосуществуют аморфная и две кристаллические фазы: аустенит В2 и мартенсит В19. Мартенсит имеет пластинчатую морфологию, причем размер пластин варьируются в широком интервале от 0,05 до 0,75 мкм.

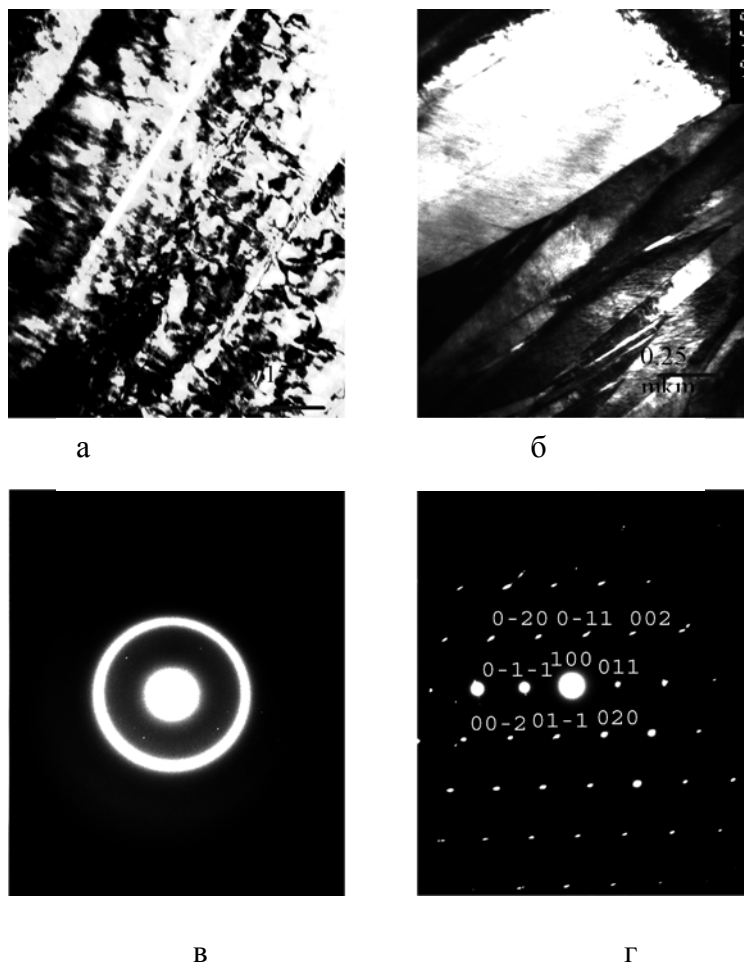


Рис. 5. Светлопольное а-б и электронная дифракция в (аморфная и кристаллические фазы), г (B19 мартенсит) снимки полученные с помощью ПЭМ для сплава A1(Ti₃₂Hf₁₈Ni₄₅Cu₅) в исходном состоянии; а – пластинки B19 мартенсита (шириной ~0,3-0,4 мкм); б – пластинки B19 мартенсита (шириной ~0,75 мкм).

Итак, анализируя полученных данных ,можно сделать несколько выводов:

- Все исследованные многокомпонентные сплавы серии А и В получены сверхбыстрой закалкой из расплава. Некоторые фольги в исходном состоянии (“после получения”) имеют смещенную структуру (аморфная и кристаллическая фаза), это сплавы A1 Ti₃₂Hf₁₈Ni₄₅Cu₅, B1 Ti₃₅Hf₁₅Ni₄₅Cu₅ и B2 Ti₃₅Hf₁₅Ni₄₀Cu₁₀. Но другие сплавы A2Ti₃₂Hf₁₈Ni₃₅Cu₁₅, A3Ti₃₂Hf₁₈Ni₂₅Cu₂₅ и B3-Ti₃₅Hf₁₅Ni₃₅Cu₁₅ имеют в исходном состоянии (“после получения”) полностью аморфную структуру.

- В сплавах A1 Ti₃₂Hf₁₈Ni₄₅Cu₅ и B1 Ti₃₅Hf₁₅Ni₄₅Cu₅ при комнатной температуре в исходном состоянии (“после получения”) присутствует мартенситная фаза B19 (орторомбическая). Эта же мартенситная фаза (B19) имеет при комнатной температуре в исходном состоянии пластинчатую морфологию.

ЛИТЕРАТУРА

1. Бабанлы М.Б. Быстрозакаленные сплавы. Баку, Элм, 2004, 441с.
2. Бабанлы М.Б. Некоторые вопросы получения аморфных и нанокристаллических материалов. Матер. науч. конфер. АзТУ, Баку, 2006, с.269-271.
3. Kolomytsev V., Babanly M., Musienko R., Sezonenko A. Structure and functional properties of some multicomponent TiNi-based Shape Memory melt-spun ribbons// Сб. статей «Фундаментальные и прикладные проблемы физики» г. Тернополь (Украина), 2000, p.159-160
4. Kolomytsev V., Babanly M., Musienko R., Sezonenko A., Ochin P., Dezellus A., Plaindoux P., Portier R., Vermaut P. The transformation kinetics of the multikomponent TiNi based melt spun ribbons from the amorphous to nanocrystalline state //Metallofizika i noveysie tehnologii Kiev, 2001, v.23, p. 124 – 137
5. Kolomytsev V., Pasko A., Portier R., Ochin P., Seerneels A., Moorleghem W., Cesari E., Seguí C. and Van Humbeeck J., The Ti-Ni-Me and Cu-Al-Me melt-spun shape memory ribbons: Relation between the microstructure and functional properties, Proc. SMM'99, Materials Science Forum **327-328** (2000) 307-310.
6. Бабанлы М.Б. Сплавы с эффектом памяти формы. Баку, Элм, 2006, 280 с.
7. Бабанлы М.Б. Некоторые вопросы получения аморфных и нанокристаллических материалов /Сб. науч. тр. конфер. АзТУ, Баку, 2006, с.153-156
8. Бабанлы М.Б. Особенности мартенситных превращений в многокомпонентных сплавах на основе TiNi//Ученые записки АзТУ, №1, 2007, с.97-101
9. Oikawa K., Wulff L., Iijima T., Gejima F., Ohmori T., Fujita A., Fukamichi K., Kainuma R., Ishida K., Promising ferromagnetic Ni-Co-Al shape memory alloy system, Appl. Phys. Lett. 79 (2001) 3290-3292.
10. Lin Z.C., Yu W., Zee R.H., Chin B.A., CuAlPd alloys for sensor and actuator applications, *Intermetallics* **8** (2000) 605-611.
11. Sawaguchi T., Sato M., Ishida A., Ti-Pd-Ni high temperature shape memory thin films formed with carousel type magnetron sputtering apparatus, *J. Physique IV* **11** (2001) Pr8-427.
12. Dalle F., Kolomytsev V., Ochin P., Portier R. "Melt-spun ribbons of Ti-Hf-Ni-Re shape memory alloys: Annealing above crystallisation temperature", *Scripta Materialia* **44** (2001) 929-934.
13. Dalle F., Despert G., Vermaut P., Portier R., Dezellus A., Plaindoux P., Ochin P., Ni_{49.8}Ti_{42.2}Hf₈ shape memory alloy strips production by the twin roll casting technique, *Mater. Sci. Eng.* **A346** (2003) 320-327.

Работа выполнена при поддержке УНТЦ (проект 3520).

TiNi ƏSASLI ÇOXKOMPONENTLİ ƏRİNTİLƏRDƏ FAZA VƏ STRUKTURUN VƏZİYYƏTİ

M.B.BABANLI, M.R.ALLAZOV, Y.İ.CƏFƏROV

XÜLASƏ

İfrat sürətlə təbləndirilmiş TiNi əsaslı çoxkomponentli ərintilərin sistemətik tədqiqatı aparılmışdır. Ti₃₂Hf₁₈Ni_{50-x}Cu_x (de x= 5; 15; 25 at. %) və Ti₃₅Hf₁₅Ni_{50-x}Cu_x (x= 5; 10; 15 at. %) nümunələrində misin və nikelin atom faizi dəyişdirilmişdir. İlkin vəziyyətdə ərintilərdə qarışıq struktur: amorf+kristallik fazalar və sırf amorf fazalı quruluş olduğu müəyyənləşdirilmişdir.

**PHASE AND STRUCTURAL CONDITIONS OF MULTICOMPONENT
ALLOYS ON BASIS TiNi**

M.B.BABANLI, M.R.ALLAZOV, Y.İ.JAFAROV

SUMMARY

Regular researches of structural conditions of melt spun ribbons of multicomponent alloys on basis TiNi where Ni and Cu in samples $Ti_{32}Hf_{18}Ni_{50-x}Cu_x$ (where $x= 5; 15; 25$ ar.%) and $Ti_{35}Hf_{15}Ni_{50-x}Cu_x$ (where $x=0; 5; 10; 15$ ar. %) in structure vary, were led. Alloys have mixed, amorphous – crystal and only amorphous structure, in a condition «after reception».