

ВЛИЯНИЕ ИСХОДНОГО СОСТОЯНИЯ И УСЛОВИЙ ТЕРМООБРАБОТКИ НА СТРУКТУРУ БЫСТРОЗАКАЛЕННОГО СПЛАВА TiNiCu

**Дядечко А.А., Шеляков А.В., Ситников Н.Н.,
Хабибуллина И.А., Бородако К.А.**

*Национальный исследовательский ядерный
университет МИФИ, Москва, Россия*

Работа выполнена за счет гранта РФ (проект №19-12-
00327)

Получение сплава TiNiCu методом быстрой закалки из жидкого состояния

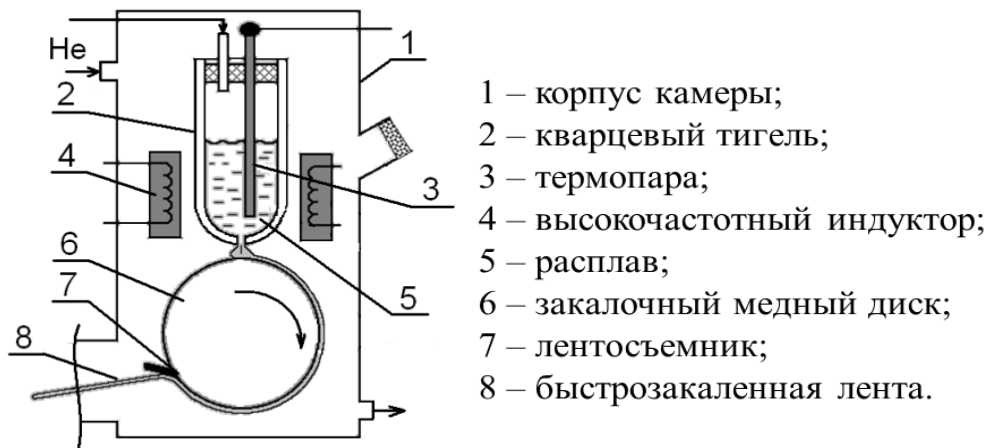


Схема установки для получения лент методом быстрой закалки из расплава



Внешний вид получаемой ленты в исходном состоянии

В качестве материала был выбран сплав квазибинарной системы TiNi–TiCu с содержанием меди 25 ат. %. Слитки сплава $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$ расплавлялись токами высокой частоты в кварцевом тигле в атмосфере гелия, затем расплав экструдировался через узкое сопло в тигле на поверхность быстро вращающегося медного диска, затвердевая в виде тонкой ленты.

Оценка скорости охлаждения расплава проводилась по выражению:

$$V = 2\pi \cdot R \cdot n \cdot (T_m - T_g) / L, \text{ где:}$$

T_m и T_g – температуры плавления и стеклования;

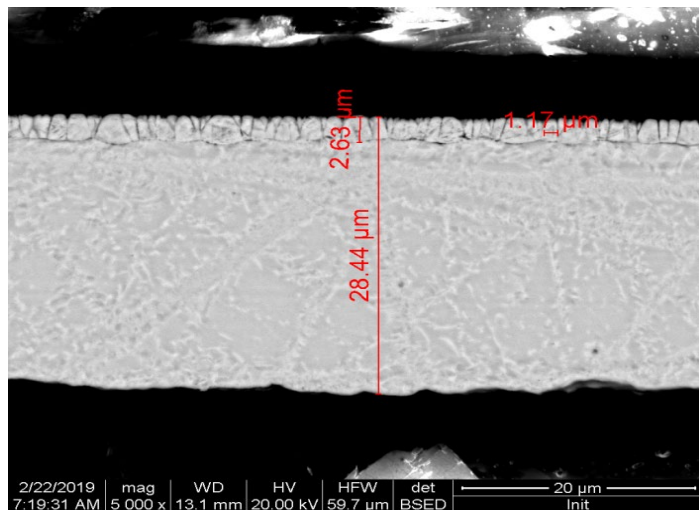
R – радиус закалочного диска (200 мм);

n – скорость вращения диска (об/мин);

L – размер зоны столкновения струи расплава с поверхностью барабана (4 мм).

Для дальнейших исследований была выбрана быстрозакаленная лента со средней толщиной 28 мкм и шириной около 1,5 мм, полученная со скоростью охлаждения около $8,5 \cdot 10^5$ К/с.

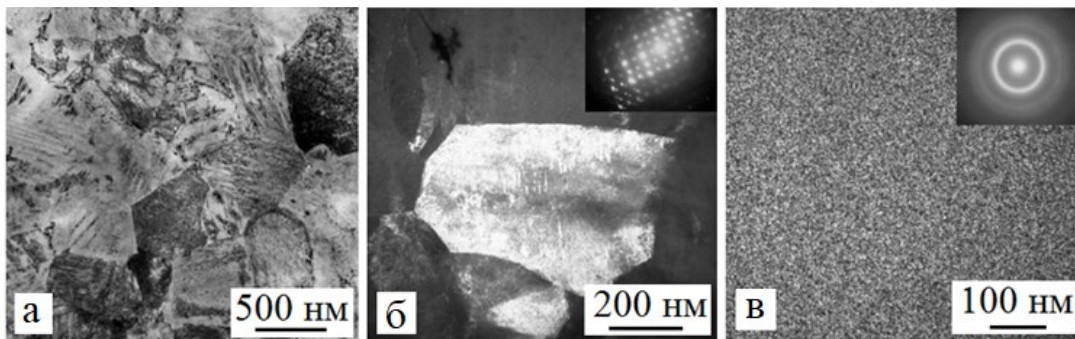
Исследование структуры быстрозакаленной ленты из сплава методами СЭМ и ПЭМ



СЭМ-изображение поперечного сечения слоистого аморфно-кристаллического композита из сплава $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$

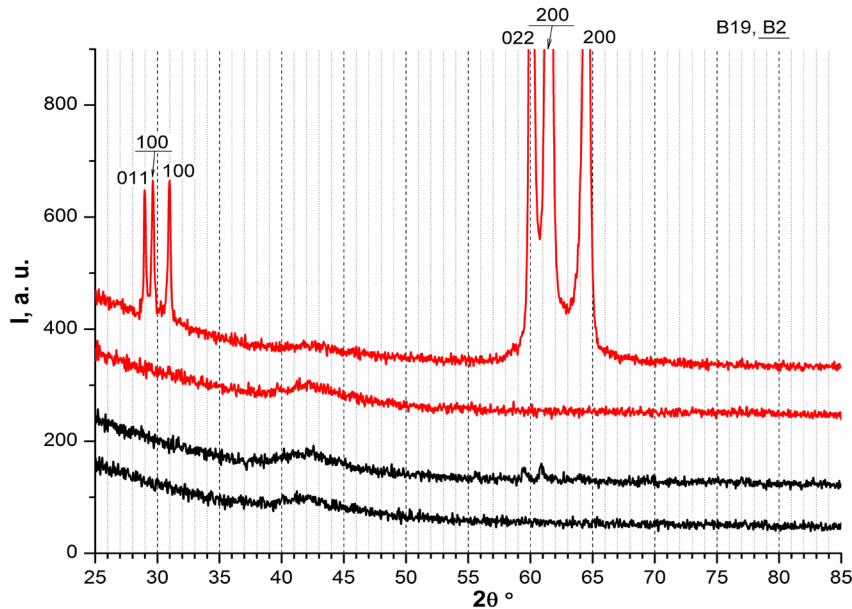
Электронно-микроскопические исследования в сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) поперечного сечения лент выявили слоистую аморфно-кристаллическую структуру с резкой границей между аморфным (с контактной стороны) и кристаллическими слоями без заметной переходной зоны, а также показали, что кристаллический слой имеет столбчатую структуру.

Исследование в просвечивающем электронном микроскопе (ПЭМ) позволило установить, что в зернах кристаллического слоя наблюдается характерная для мартенсита пластинчатая структура со средним размером пластин 30-80 нм, а микродифракционная картина соответствует фазе ромбического мартенсита В19. На ПЭМ-изображениях контактной стороны наблюдался типичный для аморфной фазы ультрадисперсный абсорбционный контраст.

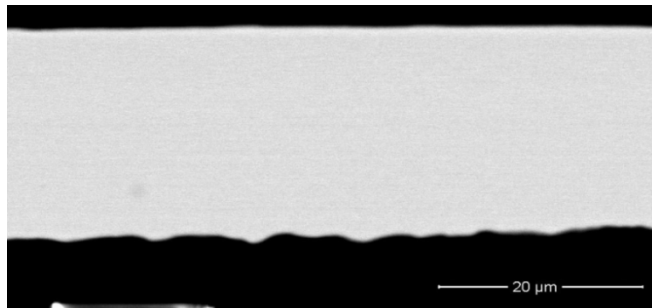


ПЭМ-изображения кристаллического (а, б) и аморфного (в) слоёв с соответствующими им электронограммами

Получение аморфной ленты методом электрохимической полировки



Рентгенограммы быстрозакаленной ленты до (красный цвет) и после ЭХП (черный цвет) с контактной и неконтактной поверхности



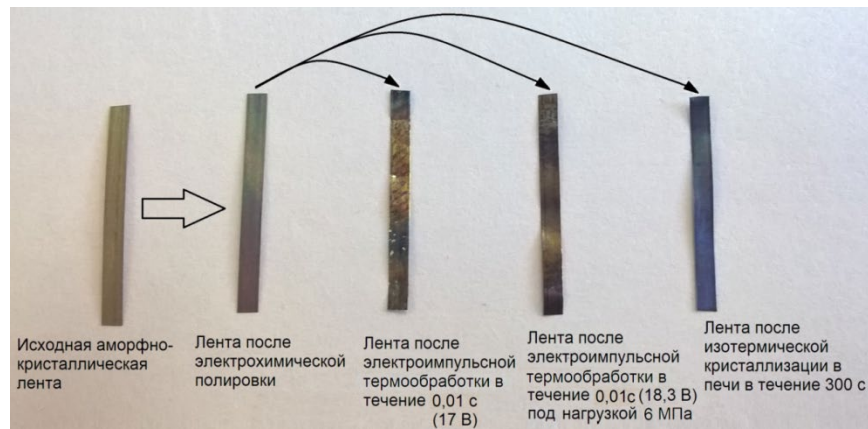
СЭМ-изображение поперечного сечения ленты после ЭХП

На рентгенограмме неконтактной стороны исходной ленты наблюдаются ярко выраженные дифракционные пики как мартенситной фазы B19, так и аустенитной фазы B2, а также проявляется след от аморфного «галло», что указывает на небольшую толщину кристаллического слоя.

Для получения полностью аморфной ленты проводилось удаление кристаллического слоя при помощи электрохимической полировки (ЭХП) в течение 12 мин при напряжении 5 В.

После ЭХП на рентгенограммах неконтактной поверхности ленты присутствуют пики малой интенсивности от мартенситной фазы, вклад в которые могут давать единичные кристаллы, а с контактной стороны ленты пики отсутствуют. СЭМ-изображение поперечного сечения ленты показало отсутствие кристаллического слоя и достаточно однородную по сечению структуру.

Кристаллизация аморфных лент



Внешний вид исследуемых образцов, полученных с помощью различных способов термообработки

$$J(\Delta t) = \frac{1}{\sqrt{\Delta t}} \sqrt{C \cdot \Delta T \frac{\rho_V}{\rho}} \quad (1)$$

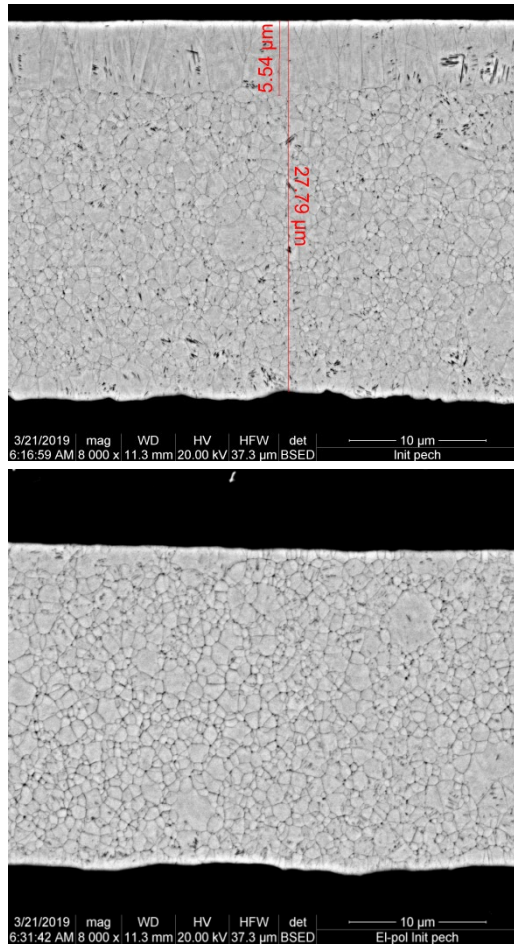
где ρ_V – удельная плотность аморфного сплава ($6,5 \cdot 10^{-6}$ кг/мм³), ρ – удельное электросопротивление ($\rho = 0,0023$ Ом·мм), C – удельная теплоемкость ($C = 500$ Дж/(кг·К)), ΔT – температурный интервал от исходной температуры до температуры кристаллизации (от 20 до 500 °С).

Кристаллизацию аморфного состояния осуществляли двумя способами:

1. Изотермическая термообработка (ИТО) проводилась по стандартной методике в муфельной печи при 500°С со временем выдержки 300 с.

2. Электроимпульсная обработка (ЭТО) выполнялась пропусканием через образец одиночного импульса электрического тока с варьируемой длительностью в диапазоне от 1 до 5000 мс. Для обеспечения тепловой энергии, необходимой для нагрева сплава до температуры кристаллизации, использовалось полученное в работе соотношение (1), связывающее плотность тока J и длительность Δt импульса тока.

Микроструктура образцов после изотермической кристаллизации



а

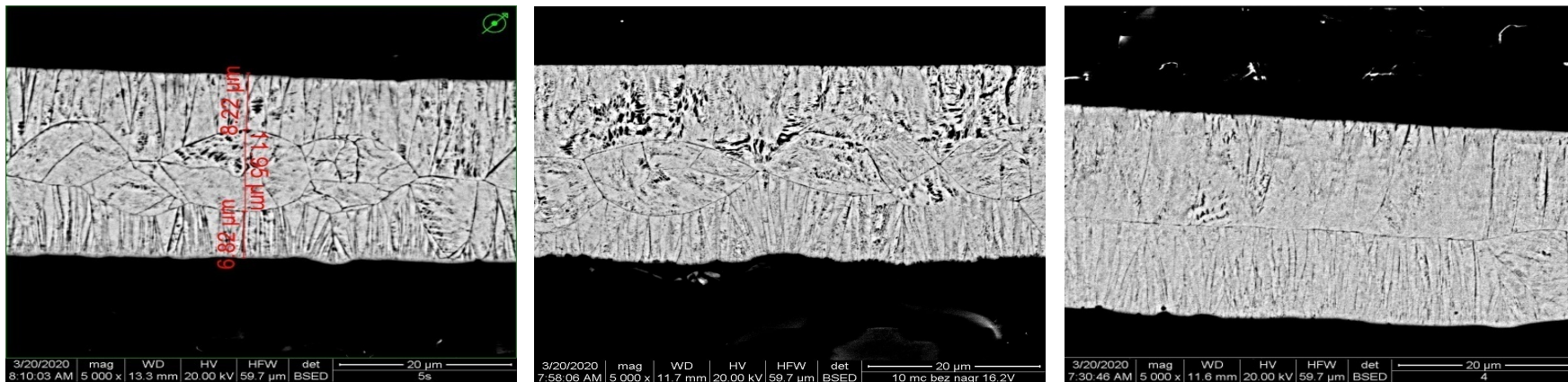
б

Установлено, что ИТО исходной ленты приводит к формированию в ленте биморфных кристаллических структур, состоящих из рекристаллизованного кристаллического слоя (с неконтактной (свободной) стороны ленты) и кристаллического слоя, сформированного из аморфной части ленты. Кристаллический слой со свободной стороны сохраняет столбчатую структуру и характеризуется преимущественно одинаковой толщиной, а граница раздела с кристаллами, сформированными из внутренней части ленты, является ровной и чётко определённой. Рекристаллизованный кристаллический слой после ИТО имеет среднюю толщину 5-6 мкм, а до ИТО 2,5-3 мкм, что говорит о росте кристаллического слоя в процессе термообработки.

В образце, термообработанном после ЭХП, поверхностные столбчатые кристаллы практически не наблюдаются, а кристаллическая структура в целом характеризуется однородным распределением субмикронных кристаллов.

Микроструктура поперечного сечения ленты, подвергнутой ИТО в исходном состоянии (а) и после ЭХП (б)

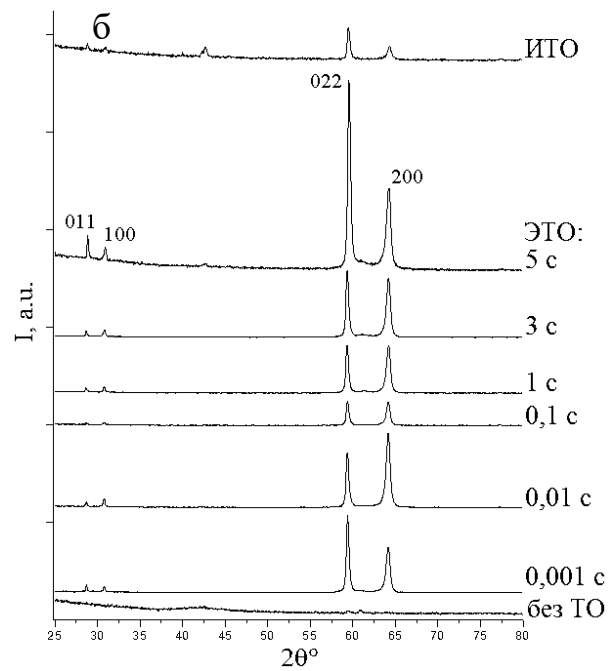
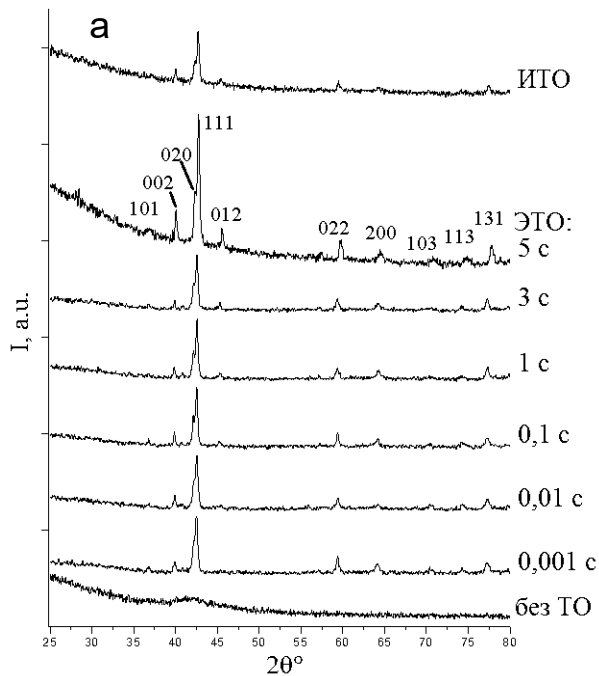
Микроструктура образцов после электроимпульсной кристаллизации



Микроструктура поперечного сечения лент после ЭТО (5000 мс, 10 мс, 1 мс)

Воздействие на аморфную ленту импульсом электрического тока (ЭТО) существенно изменяет характер кристаллообразования. Структура лент в поперечном сечении характеризуется неоднородным распределением кристаллов: вблизи поверхностей ленты присутствуют столбчатые кристаллы, а в объеме ленты наблюдаются единичные или сгруппированные крупные кристаллы. Столбчатые кристаллы с обеих сторон ленты прорастают внутрь на разную глубину, при этом формируется неровная граница раздела с кристаллами из внутренней части. При ЭТО длительностью 10 мс и меньше скорость роста столбчатых кристаллов от поверхностей ленты начинает превосходить скорость образования и роста кристаллов из внутренней части ленты. В поперечном сечении таких образцов наблюдаются области, в которых столбчатые кристаллы соприкасаются в центральной части ленты, при этом между ними формируется ровная граница раздела. Столбчатые кристаллы с контактной стороны ленты имеют характерные размеры 1-2 мкм.

Рентгеноструктурные исследования термообработанных образцов

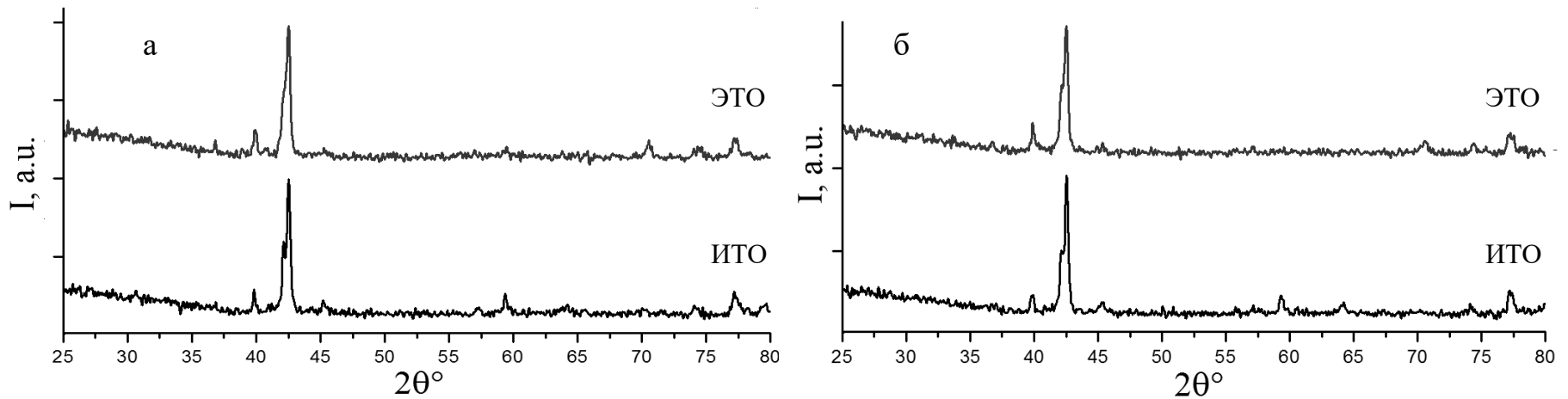


Рентгенограммы образцов с контактной (а) и свободной (б) сторон ленты после термообработки (рефлексы от фазы В19)

Данные рентгеноструктурных исследований подтвердили, что ИТО и ЭТО приводят к кристаллизации аморфного состояния, при этом после ЭТО в сравнении с ИТО не наблюдается кардинальных изменений в расположении кристаллографических рефлексов. Обращает на себя внимание тот факт, что в процессе термообработки аморфной ленты с разных её сторон формируются кристаллические структуры с различными кристаллографическими ориентациями. На рентгенограммах со свободной поверхности ленты повторяется нехарактерное расположение наиболее интенсивных рефлексов фазы В19 в области 58-65 градусов, что свидетельствует о сохранении после термообработки «эффекта текстурированности» от исходного поверхностного кристаллического слоя, который мог быть локально не до конца удалён или остались напряжения в области его границы с аморфной частью.

Рентгеноструктурные исследования термообработанных образцов

Дополнительно была получена серия лент, обработанных ЭХП с длительностью 20 минут и подвергнутых стандартной ИТО и ЭТО. На рентгенограммах со свободной стороны ленты не наблюдается пиков, свидетельствующих о повторении структурной морфологии и текстурированности исходного поверхностного кристаллического слоя. Полученные данные свидетельствуют о том, что при полном удалении исходного поверхностного слоя при ЭТО от обеих поверхностей ленты формируется структура столбчатых кристаллов с одинаковой кристаллографической ориентацией.



Рентгенограммы образцов с контактной (а) и свободной (б) сторон ленты после ЭХП 20 мин и термообработки

Заключение

Сплав квазибинарной системы TiNi-TiCu с содержанием меди 25 ат.% получен методом быстрой закалки из расплава в виде слоистой аморфно-кристаллической ленты. С помощью электроимпульсной термообработки (ЭТО) в сплаве получены новые структурные состояния. ЭТО со временем воздействия менее 5 с приводит к значительному изменению формируемой кристаллической структуры по сравнению со структурой, полученной при стандартной изотермической термообработке (ИТО) в течение 300 с при температуре 500°C.

1. После ЭТО микроструктура сплавов в поперечном сечении имеет неоднородное распределение кристаллов по толщине ленты: вблизи поверхностей ленты формируется структура из столбчатых кристаллов, а в объеме ленты присутствуют единичные или сгруппированные крупные кристаллы. Наблюдаемые столбчатые кристаллы от поверхности уходят вглубь ленты до кристаллов, сформированных в объеме ленты, некоторая часть столбчатых кристаллов соприкасаются по центру ленты, при этом формируется однородная граница.

2. Уменьшение времени электроимпульсного воздействия до 1 мс приводит к росту доли столбчатых кристаллов, увеличению их высоты и уменьшению их ширины.

3. Столбчатые кристаллы, растущие со свободной стороны ленты от исходного поверхностного кристаллического слоя, повторяют его структурную морфологию и текстурированность.

4. Полное удаление поверхностного кристаллического слоя с помощью метода электрохимической полировки приводит к тому, что в процессе ЭТО от обеих поверхностей ленты формируется структура столбчатых кристаллов с одинаковой кристаллографической ориентацией.