

**Received:** 09.11.2018

**Revised:** 27.11.2018

**Accepted:** 30.11.2018


**DOI:** 10.17804/2410-9908.2018.6.051-058



## FEATURES OF LOW-TEMPERATURE CRYSTALLIZATION OF Ti<sub>2</sub>NiCu AMORPHIZED BY THE METHOD OF SPINNING FROM MELT



A. V. Pushin<sup>1, 2, a)</sup>, E. S. Belosludtseva<sup>1, b)</sup>, N. N. Kuranova<sup>1, 2, c)</sup>, and V. G. Pushin<sup>1, 2, d)\*</sup>



<sup>1</sup>*M.N. Miheev Institute of Metal Physics, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences,  
18 S. Kovalevskoy St., Ekaterinburg, 620108, Russian Federation*

<sup>2</sup>*Ural Federal University named after the first President of Russia B.N. Yeltsin,  
19 Mira St., Ekaterinburg, 620002, Russian Federation*

a)  avpushin@rambler.ru;

b)  <https://orcid.org/0000-0001-5626-3801>  belosludtseva@imp.uran.ru;

c)  <https://orcid.org/0000-0002-5330-7909>  kuranova@imp.uran.ru;

d)  <https://orcid.org/0000-0001-7569-0999>  pushin@imp.uran.ru

\*Corresponding author. E-mail: pushin@imp.uran.ru

Address for correspondence: ul. S. Kovalevskoy, 18, Ekaterinburg, 620002, Russian Federation

Tel.: +7 (343) 378 35 32; fax: +7 (343) 374 52 44

Ti<sub>50</sub>Ni<sub>25</sub>Cu<sub>25</sub> alloy ribbons of different thicknesses have been obtained by rapid quenching from the melt by spinning; the structural and phase transformations during synthesis and subsequent thermal treatment are studied. The investigations are performed by X-ray diffraction, analytical transmission and scanning electron microscopy, electron microdiffraction, including in situ, during heating and cooling in an electron microscope. The features of the initial amorphized structure of the ribbons and the mechanisms of their crystallization during heating are established, as well as the thermokinetic conditions and peculiarities of the formation of ultrafine-grained structure. It has been found that the structural states in the ribbons of both types are significantly different both in the initial amorphized state and after complete crystallization into B2 austenite under heating, as well as after cooling to room temperature resulting in the B2→B19 thermoelastic martensitic transformation.

**Keywords:** rapid quenching from melt, phase transformations, microstructure, amorphization, shape memory effect.

### Acknowledgment

*The work was performed on theme No. AAAA-A18-118020190116-6 (Structure) and supported by UB RAS project No. 18-10-2-39.*

### References

1. Likhachev V.A., Kuzmin S.L., Kamentseva Z.P. *Effect pamyati formy* [Shape Memory Effect]. Leningrad, LGU Publ., 1987, 218 p. (In Russian).
2. *Precision Machinery and Robotics*, vol. 1, ed. H Funakubo, New York, Gordon and Breach Sci. Publ., 1987.
3. Pushin V.G., Kondrat'ev V.V., Khachin V.N. *Predperekhodnye yavleniya i martensitnye prevrashcheniya* [Pretransition Phenomena and Martensitic Transformations]. Yekaterinburg, Izd-vo UrO RAN Publ., 1998, 368 p. (In Russian).

4. Pushin V.G., Prokoshkin S.D., Valiev R.Z. et al., *Splavy nikelida titana s pamyat'yu formy*, Ch. I: Struktura, fazovye prevrashcheniya i svoistva [Titanium Nickelide Alloys with Shape Memory, part I: Structure, Phase Transitions, and Properties]. Yekaterinburg, UrO RAN Publ., 2006, 440 p. (In Russian).
5. Pushin V.G., Volkova S.B., Matveeva N.M. Structural and Phase Transformations in Quasi-binary TiNi–TiCu Alloys Rapidly Quenched from the Melt: I. High-Copper Amorphous Alloys. *Physics of Metals and Metallography*, 1997, vol. 83, no. 3, pp. 275–282.
6. Pushin V.G., Volkova S.B., Matveeva N.M., Yurchenko L.I., Chistyakov A.S. Structural and Phase Transformations in Quasi-Binary TiNi–TiCu Alloys Rapidly Quenched from the Melt: IV. The Microstructure of Crystalline Alloys. *Physics of Metals and Metallography*, 1997, vol. 83, no. 6, pp. 673–678.
7. Pushin A.V., Popov A.A., Pushin V.G. Effect of the deviation of the chemical composition from the stoichiometric composition on the structural and phase transformations and properties of rapidly quenched  $Ti_{50+x}Ni_{25-x}Cu_{25}$  alloys. *Physics of Metals and Metallography*, 2012, vol. 113, no. 3, pp. 283–294. DOI: 10.1134/S0031918X12030131.
8. Pushin A.V., Popov A.A., Pushin V.G. Effect of Deviations of Composition from the Quasi-Binary Section TiNi–TiCu on Structural and Phase Transformations in Rapidly Quenched Alloys. *Physics of Metals and Metallography*, 2013, vol. 114, no. 8, pp. 692–702. DOI: 10.1134/S0031918X13060136.
9. Khachin V.N., Pushin V.G., Kondrat'ev V.V. *Nikelid titana: struktura i svoistva* [Titanium Nickelide: Structure and Properties]. Moscow, Nauka Publ., 1992, 160 p. (In Russian).

Подана в журнал: 09.11.2018

УДК 538.91


DOI: 10.17804/2410-9908.2018.6.051-058


## ОСОБЕННОСТИ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ СПЛАВА $Ti_2NiCu$ АМОРФИЗИРОВАННОГО МЕТОДОМ СПИННИНГОВАНИЯ СТРУИ РАСПЛАВА


А. В. Пушин<sup>1, 2, а)</sup>, Е. С. Белослудцева<sup>1, б)</sup>, Н. Н. Куранова<sup>1, 2, в)</sup>, В. Г. Пушин<sup>1, 2, г)\*</sup>

<sup>1</sup>Институт физики металлов им. М.Н. Михеева УрО РАН,  
ул. С. Ковалевской 18, г. Екатеринбург, Российская Федерация  
<sup>2</sup>Уральский федеральный университет, г. Екатеринбург, Российская Федерация

а) ✉ avpushin@rambler.ru;

б)  <https://orcid.org/0000-0001-5626-3801> ✉ belosludtseva@imp.uran.ru;

в)  <https://orcid.org/0000-0002-5330-7909> ✉ kuranova@imp.uran.ru;

г)  <https://orcid.org/0000-0001-7569-0999> ✉ pushin@imp.uran.ru

\*Ответственный автор. Электронная почта: pushin@imp.uran.ru

Адрес для переписки: Екатеринбург, ул. С. Ковалевской, 18, 620002, Российская Федерация

Тел.: +7 (343) 378–35–32; факс: +7 (343) 374–52–44

В работе были получены быстрой закалкой из расплава спиннингованием ленты различной толщины сплава  $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$  и изучены структурно-фазовые превращения в них при синтезе и последующей термической обработке. Исследования были выполнены методами рентгеноструктурного анализа, аналитической просвечивающей и сканирующей электронной микроскопии, микродифракции электронов, в том числе *in situ* при нагреве и охлаждении в колонне микроскопа. Установлены особенности исходной аморфизированной структуры лент, механизмы их кристаллизации при нагреве и термокинетические условия и особенности формирования ультрамелкозернистой структуры. Обнаружено, что структурные состояния в обеих лентах существенно различаются как в исходном аморфизированном состоянии, так и после их полной кристаллизации в В2 аустенит при нагреве, а также и после охлаждения до комнатной температуры, приводящего к термоупругому мартенситному превращению В2→В19.

**Ключевые слова:** быстрая закалка из расплава, фазовые превращения, микроструктура, аморфизация, эффект памяти формы.

### 1. Введение

Известно, что легирование третьими компонентами сплавов никелида титана путем замещения атомов никеля или титана, как правило, приводит к резкому снижению критических температур термоупругих мартенситных превращений (ТМП) и даже их полному подавлению вследствие распада исходно пересыщенных твердых растворов, и только небольшое количество химических элементов, образуя твердые растворы на основе той или иной подрешетки В2-сверхструктуры, в частности медь, цирконий, палладий, гафний, платина, золото, оказывают противоположное действие на стабильность В2-аустенита данных сплавов [1–6]. Чрезвычайно перспективными в качестве промышленных материалов являются трехкомпонентные сплавы Ti-Ni-Cu [2, 4]. В них даже при концентрации меди до 25–35 ат. % имеют место ТМП и в достаточно заметной степени проявляются эффекты памяти формы (ЭПФ). Имеется ряд преимуществ данных сплавов на основе Ti-Ni-Cu: относительно слабая зависимость от содержания меди температур ТМП и ЭПФ; небольшая разность температур

начала и конца прямого и обратного ТМП; наконец, удивительная склонность сплавов никелида титана, легированных достаточным количеством меди, к аморфизации при быстрой закалке расплава (БЗР) [1–9]. Однако в подавляющем большинстве известных публикаций исследовали в основном тонкие (толщиной 35–40 мкм) ленты сплава состава  $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$ , которые можно было получить при БЗР в аморфном состоянии, а при последующем отжиге в состоянии поликристаллической В2-фазы, способной к ТМП и ЭПФ. В настоящей работе проведено сравнительное исследование двух типов БЗР сплавов  $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$ , аморфизированные ленты которых имели толщину 40 и 200 мкм.

## 2. Материал и методика

Сплав  $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$  был получен электродуговой плавкой из высокочистых Ti (чистотой 99,8 %), Ni и Cu (99,99 %) в атмосфере очищенного гелия. Для гомогенизации отобранный по химическому составу (с отклонением  $x < 0,1$  ат. % от целочисленных значений) сплав подвергали многократным переплавам (не менее трех раз) с последующим длительным отжигом в аргоне при 1073 К после горячей осадки прессом на 3–5 %. Сплавы, быстрозакаленные из расплава (БЗР), синтезировали методом спиннингования струи на быстровращающийся медный барабан при скорости охлаждения  $10^6 \cdot K/c$  в виде обычной тонкой ленты толщиной 35–40 мкм и шириной 1.5 мм и толстой ленты толщиной 200 мкм и шириной 10 мм. Структуру и мартенситные превращения изучали с помощью методов рентгеновского фазового и структурного анализа (РФСА) и электронной микроскопии, трансмиссионной (ТЭМ) и сканирующей (СЭМ). Рентгенодифрактометрический анализ  $\theta/2\theta$  проводили в медном излучении, монохроматизированном монокристаллом графита. Электронномикроскопические исследования выполняли на трансмиссионных электронных микроскопах *JEM-200 CX* (максимальное ускоряющее напряжение 200 кВ) и *Tecnai G<sup>2</sup> 30* (максимальное ускоряющее напряжение 300 кВ), сканирующем электронном микроскопе *Quanta 200* (ускоряющее напряжение до 30 кВ), оснащенных системами, позволяющими проводить структурный, элементный и текстурный микроанализы. Электронномикроскопические исследования на просвет (ПЭМ) проводили в режимах светлого и темного полей. Для идентификации фаз был использован метод микродифракции от выбранного участка с использованием стандартных селекторных диафрагм. Были получены электронномикроскопические изображения аморфного, аустенитного и мартенситных состояний, микроэлектроннодифракционные картины этих фаз. Электронно-микроскопические исследования проводили на оборудовании ЦКП «Испытательный центр нанотехнологий и перспективных материалов» ИФМ УрО РАН.

## 3. Результаты и обсуждение

Электронно-микроскопические исследования показали, что тонкие ленты исходно аморфного БЗР сплава  $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$ , синтезированные спиннингованием со скоростью закалки  $10^6 \cdot K/c$ , имели типичную аморфную структуру с изолированными сферолитами различного размера (рис. 1 а). Такая структура сохраняется в сплаве вплоть до температур термообработки в интервале 670–700 К. При увеличении температуры в данном интервале происходит заметный рост размеров сферолитов и это означает, что вначале при нагреве реализуется гетерогенный механизм полиморфной кристаллизации сплава (без изменения химического состава по данным СЭМ). В крупных сферолитах при комнатной температуре наблюдали кристаллы В19 мартенсита пакетно-пирамидальной двойниковой морфологии.

Термообработка при 723 К (5 и 10 мин) привела к практически полной кристаллизации в тонкой ленте сплава с образованием полиэдрической ультрамелкозернистой (УМЗ) структуры, очевидно, уже по гомогенному полиморфному механизму. В данных УМЗ сплавах при охлаждении до комнатной температуры происходило полное ТМП В2→В19 с образованием в зрнах однопакетной морфологии двойникового мартенсита (рис. 2 а, б).

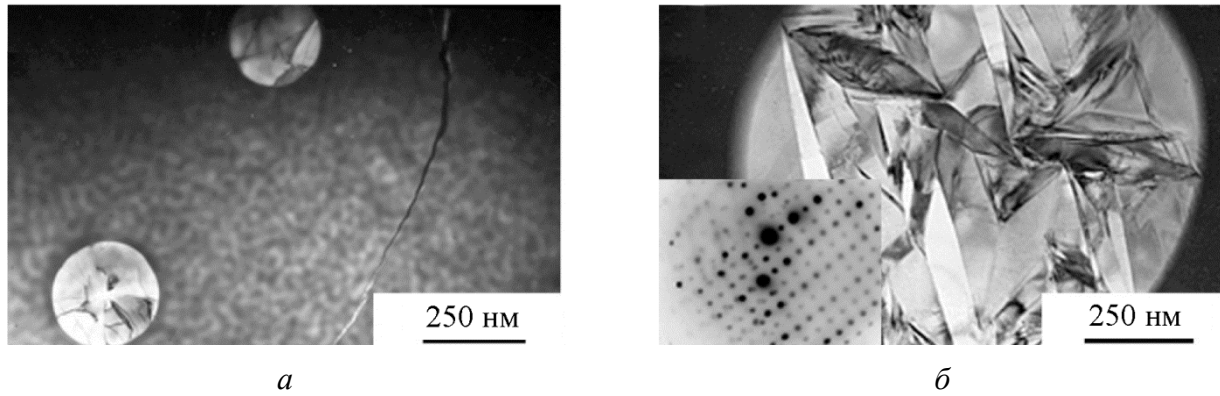


Рис. 1. Светлопольные электронномикроскопические изображения аморфно-кристаллической структуры тонкой ленты БЗР сплава  $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$  в исходном состоянии (*а*) и после термообработки при 700 К в течение 5 мин (*б*). На вставке приведена соответствующая микроэлектроннограмма с осью зоны  $[100]_{B2}||[100]_{B19}$  одного из сферолитов в состоянии двойникового В19-мартенсита

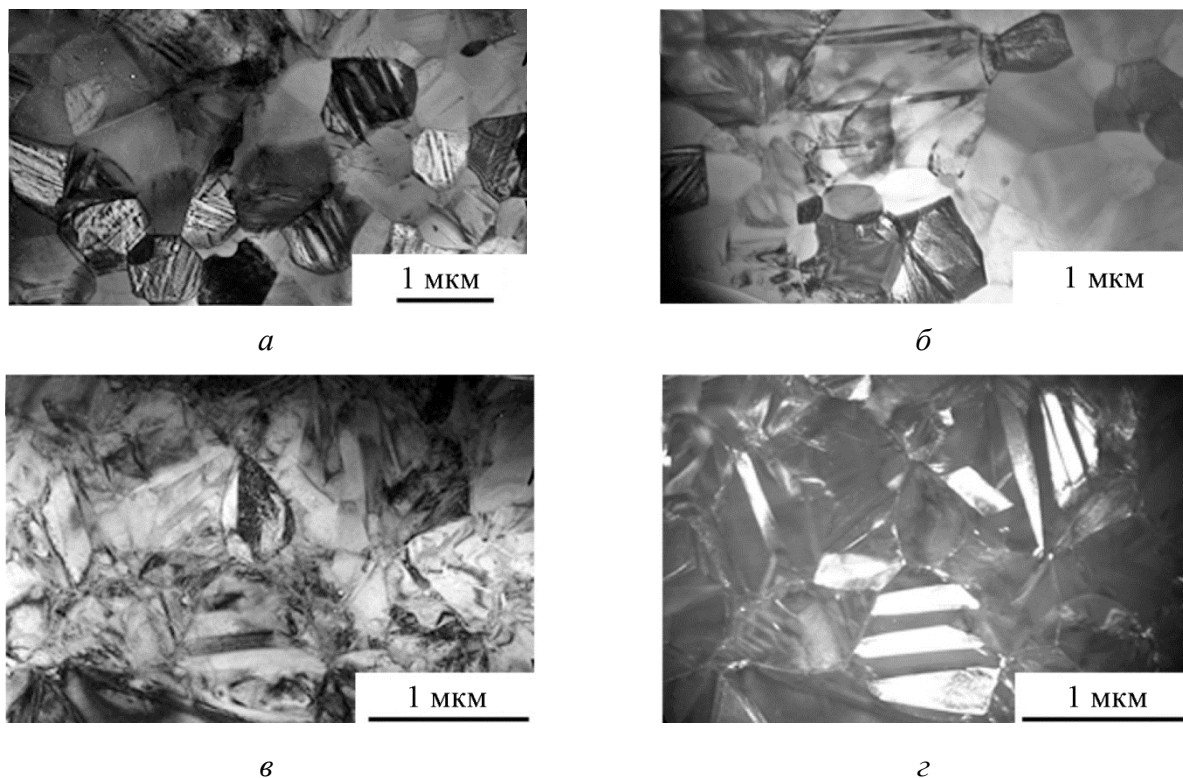


Рис. 2. Светло- (*а–в*) и темнопольное (*г*) электронномикроскопические изображения УМЗ структуры тонкой ленты БЗР сплава  $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$  после термообработки при 723 К в течение 5 мин (*а, б*) или 10 мин (*в, г*)

Это было подтверждено рентгенографически. Типичные рентгенограммы сплава в разных состояниях (В2 и В19) представлены на рис. 3.

Электронномикроскопическое исследование при комнатной температуре толстой ленты сплава  $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$  в исходном состоянии после БЗР показало, что в сплаве сформировалась аморфная структура с большим числом нановключений В2-фазы размером 20–30 нм и более крупных, до 100 нм, которые находились в состоянии В19-мартенсита, что было установлено по результатам расшифровки микроэлектроннограмм (рис. 4 *а, б*). Последующая термообработка при 723 К в течение 10 мин обеспечила полную кристаллизацию в толстой

ленте сплава с бимодальным размерным распределением смеси образовавшихся нано- и суб-микрористаллических В2 фаз (рис. 5 а, б). При охлаждении до комнатной температуры более крупные зерна испытали ТМП В2→В19.

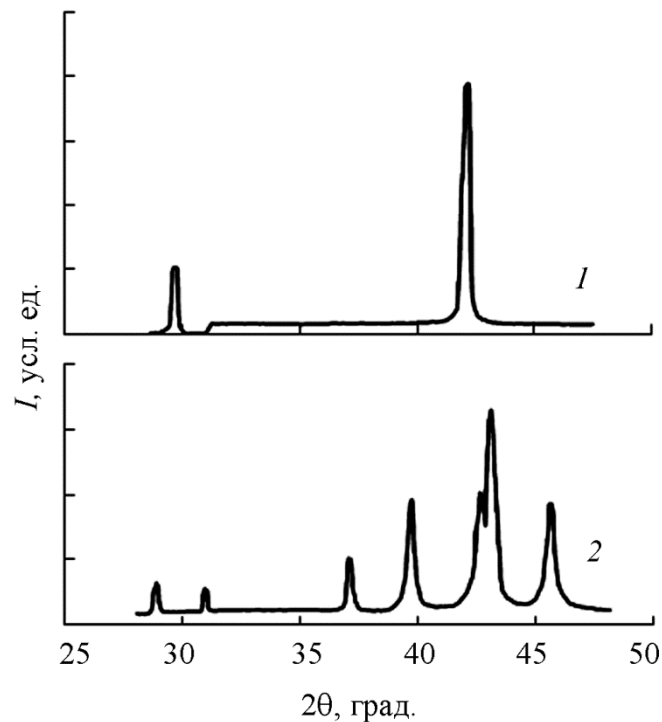


Рис. 3. Фрагменты типичных рентгенограмм сплава  $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$  в состоянии В2 (кривая 1, съемка при 370 К) и В19 (кривая 2, съемка при комнатной температуре)

Термообработка при более высокой температуре (823 К в течение 10 мин) привела к кристаллизации сплава (рис. 5 в) с образованием смеси грубозернистой и ультрамелкозернистой структуры с выделением в крупных зернах В2 аустенита тонких пластин фазы В11-TiCu, о чем свидетельствует наличие рефлексов типа  $001_{B11}$  и тяжелой диффузного рассеяния (рис. 5 з). При охлаждении до комнатной температуры в таких более крупных зернах при ТМП В2→В19 образовался мартенсит пакетной морфологии (область А на рис. 5 в). Сплав в УМЗ областях испытал распад при термообработке с выделением дисперсных равноосных частиц фазы В11-TiCu, а при охлаждении до комнатной температуры в нем также произошло ТМП В2→В19 (рис. 5 в, область Б).

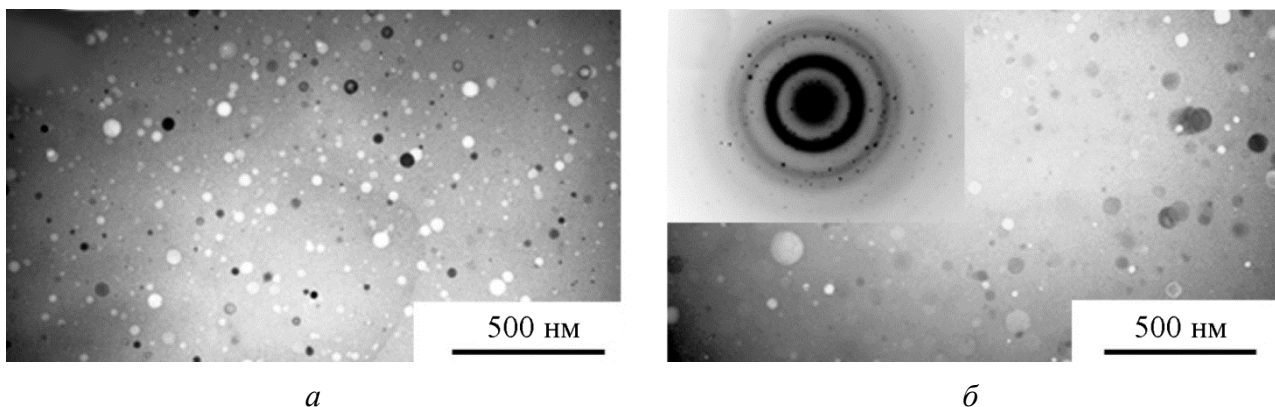


Рис. 4. Светлопольные электронномикроскопические изображения (а, б) и соответствующая микроэлектроннограмма (на вставке) аморфно-нанокристаллической толстой ленты БЗР сплава  $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$  в исходном состоянии

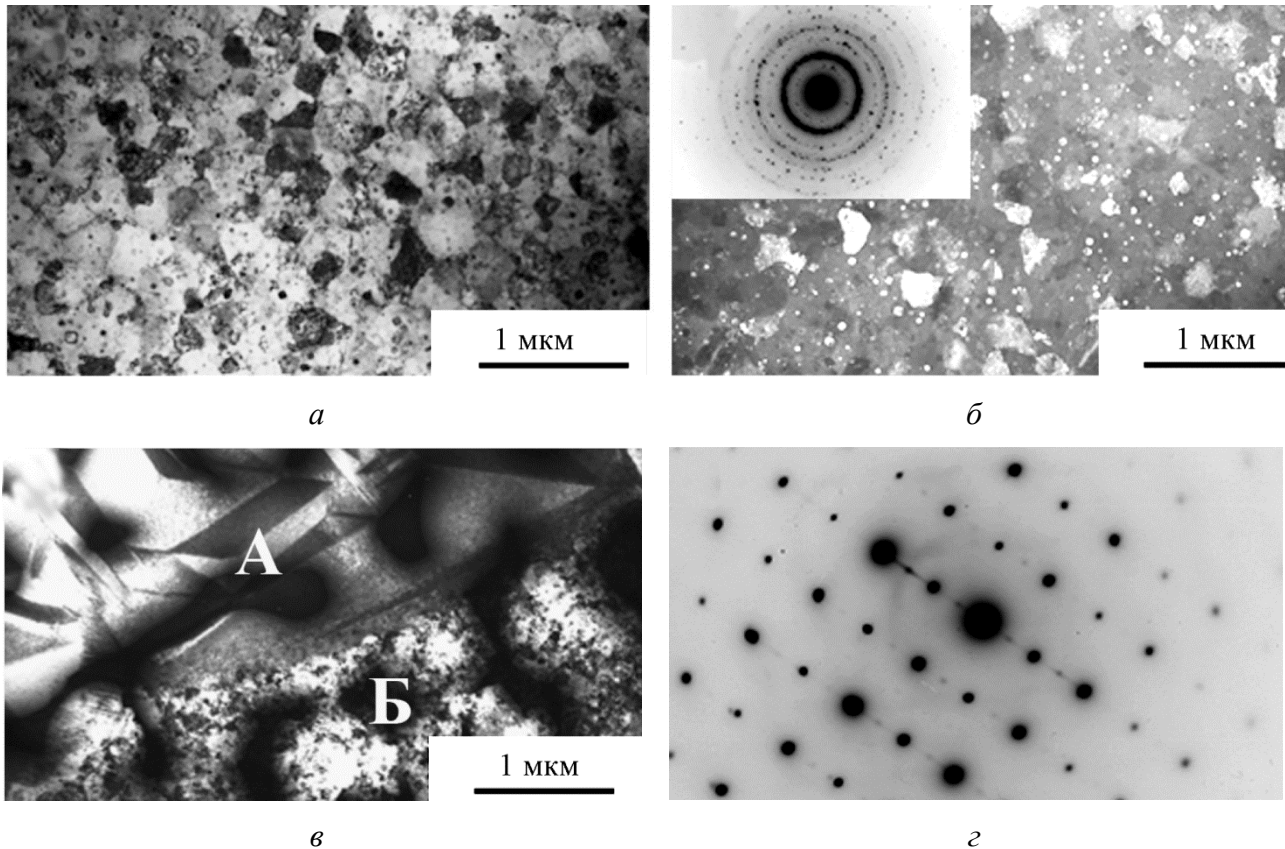


Рис. 5. Светло- (*а, в*) и темнопольное (*б*) электронномикроскопические изображения и микроэлектронogramмы (*б, г*) толстой ленты БЗР сплава  $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$  после термообработки при 723 К в течение 10 мин (*а, б*) и 823 К в течение 10 мин (*в, г*)

#### 4. Заключение

Таким образом, в работе выполнено сравнительное рентгенофазовое и электронномикроскопическое исследование лент БЗР-сплава  $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$ . Установлено, что исходное состояние аморфизированных лент различается: в тонких лентах наблюдаются только отдельные сравнительно крупные сферолиты, а в толстых, напротив, присутствуют в большом количестве высокодисперсные округлые кристаллы, более крупные из которых, как и в тонкой ленте, испытывают при охлаждении до комнатной температуры ТМП В2→В19. Существенно различаются и поликристаллические состояния в обеих лентах после их полной кристаллизации в В2 аустенит при нагреве, а также и после охлаждения до комнатной температуры, приводящей к ТМП В2→В19. Ленты сплава толщиной 40  $\mu m$  после завершения процесса кристаллизации имели УМЗ-структуру с одномодальным распределением по размерам. В ленте толщиной 200  $\mu m$  уже при БЗР произошло образование дисперсных зерен по механизму первичной нанокристаллизации, после завершения, которой при термообработке сформировалось бимодальное распределение зерен вследствие распада с образованием частиц избыточной фазы В11-TiCu.

#### Благодарность

Работа выполнена по теме структура № АААА-А18-118020190116-6 и при поддержке проекта УрО РАН № 18-10-2-39.

## Литература

1. Лихачев В. А., Кузьмин С. Л., Каменцева З. П. Эффект памяти формы. – Ленинград : ЛГУ, 1987. – 218 с.
2. Сплавы с эффектом памяти формы / К. Ооцука, К. Симидзу, Ю. Судзуки, Ю. Сэкигити, Ц. Тадаки, Т. Хомма, С. Миядзаки / пер. с японск. – М. : Металлургия, 1990. – 224 с.
3. Пушин В. Г., Кондратьев В. В., Хачин В. Н. Предпереходные явления и мартенситные превращения. – Екатеринбург : УрО РАН, 1998. – 368 с.
4. Сплавы никелида титана с памятью формы. Ч. I. Структура, фазовые превращения и свойства / В. Г. Пушин, С. Д. Прокошкин, Р. З. Валиев, В. Браиловский, Э. З. Валиев, А. Е. Волков, А. М. Глезер, С. В. Добаткин, В. Ф. Дударев, Ю. Т. Жу, Ю. Г. Зайнулин, Ю. Р. Колобов, В. В. Кондратьев, А. В. Королев, А. И. Коршунов, Н. И. Коуров, Н. В. Кудреватых, А. И. Лотков, Л. Л. Мейснер, А. А. Попов, Н. Н. Попов, А. И. Разов, М. А. Хусаинов, Ю. И. Чумляков, С. В. Андреев, А. А. Батурин, С. П. Беляев, В. Н. Гришков, Д. В. Гундеров, А. П. Дюпин, К. В. Иванов, В. И. Итин, М. К. Касымов, О. А. Кашин, И. В. Киреева, А. И. Козлов, Т. Э. Кунцевич, Н. Н. Куранова, Н. Ю. Пушина, Е. П. Рыклина, А. Н. Укусников, И. Ю. Хмелевская, А. В. Шеляков, В. Я. Шкловер, Е. В. Шорохов, Л. И. Юрченко. – Екатеринбург : УрО РАН, 2006. – 440 с.
5. Pushin V. G., Volkova S. B., Matveeva N. M. Structural and Phase Transformations in Quasi-binary TiNi–TiCu Alloys Rapidly Quenched from the Melt: I. High-Copper Amorphous Alloys // *Physics of Metals and Metallography*. – 1997. – Vol. 83, no. 3. – P. 275–282.
6. Structural and Phase Transformations in Quasi-Binary TiNi–TiCu Alloys Rapidly Quenched from the Melt: IV. The Microstructure of Crystalline Alloys / V. G. Pushin, S. B. Volkova, N. M. Matveeva, L. I. Yurchenko, A. S. Chistyakov // *Physics of Metals and Metallography*. – 1997. – Vol. 83, no. 6. – P. 673–678.
7. Pushin A. V., Popov A. A., Pushin V. G. Effect of the deviation of the chemical composition from the stoichiometric composition on the structural and phase transformations and properties of rapidly quenched  $Ti_{50+x}Ni_{25-x}Cu_{25}$  alloys // *Physics of Metals and Metallography*. – 2012. – Vol. 113, no. 3. – P. 283–294. – DOI: 10.1134/S0031918X12030131.
8. Pushin A. V., Popov A. A., Pushin V. G. Effect of Deviations of Composition from the Quasi-Binary Section TiNi–TiCu on Structural and Phase Transformations in Rapidly Quenched Alloys // *Physics of Metals and Metallography*. – 2013. – Vol. 114, no. 8. – P. 692–702. – DOI: 10.1134/S0031918X13060136.
9. Хачин В. Н., Пушин В. Г., Кондратьев В. В. Никелид титана: Структура и свойства. – М. : Наука, 1992. – 160 с.