

АКАДЕМИЯ НАУК УКРАИНЫ

ИНСТИТУТ МЕТАЛЛОФИЗИКИ

На правах рукописи

УДК.539.216.2 : 536.42

БАБАНЛЫ

Мустафа Баба оглы

ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ В ЗАКАЛЕННЫХ ИЗ РАСПЛАВА

СПЛАВАХ $TiNiCu$

Специальность 01.04.07 - Физика твердого тела

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т

диссертации на соискание ученой степени

кандидата физико - математических наук

КИЕВ - 1993



00376115 (N)

8
39

Работа выполнена в Институте металловедения и физики металлов

Научный руководитель: доктор технических наук, ведущий научный сотрудник Лободж В.А.

Официальные оппоненты: доктор физ.-мат.наук, профессор Белоус М.В.

доктор физ.-мат.наук, профессор

Устинов А.И.

Ведущая организация: Институт металловедения и физики металлов (Москва)

Защита состоится "20" сентября 1993 г. на заседании Специализированного совета К 016.37.01 при Институте металлофизики АН Украины по адресу: 252680, ГСП, г.Киев-142; пр.Вернадского, 36.

Отзывы на автореферат в двух экземплярах, заверенные печатью учреждения, просим направлять по вышеуказанному адресу.

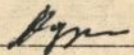
С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Института металлофизики АН Украины.

Автореферат разослан "9" июля 1993 г.

Ученый секретарь

Специализированного совета К 016.37.01

канд.физ.-мат.наук

 ВЛАСЕНКО Л.Е.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

АКТУАЛЬНОСТЬ РАБОТЫ. Применение сплавов с памятью формы, сверхупругостью и другими необычными свойствами, обусловленными мартенситными превращениями, требует как глубокого понимания механизма и кинетических особенностей этого вида фазовых переходов, так и разработки физических принципов регулирования параметров этих переходов - характеристических температур, интервалов и гистерезиса превращения. Одним из основных способов воздействия на параметры мартенситных переходов является термическая и термомеханическая обработка. В последние годы все более широкое использование находят нетрадиционные методы получения сплавов с памятью формы - прессование порошков, напыление различными способами, сверхбыстрая закалка из жидкого состояния. Закалка из расплава имеет ряд преимуществ - возможность фиксирования высокотемпературного состояния, предотвращения распада твердого раствора, в определенных пределах регулировать размер зерна и толщину получаемых лент. Кроме того, при таком способе получения материалов ожидается возникновение новых структурных и фазовых состояний.

В связи с этим представляет большой научный и практический интерес исследование влияния скорости закалки из расплава и толщины получаемых лент на фазовые и структурные состояния и параметры мартенситных переходов в таких практически важных сплавах как TiNiCu. Известен факт влияния на особенности фазовых переходов как размера зерен, так и размера частиц, в которых протекают эти переходы. Имеются также некоторые данные о влиянии толщины на процессы упорядочения и мартенситного превращения в сплавах на основе Cu. Представляется поэтому целесообразным и актуальным исследование влияния толщины получаемых скоростной за-

калкой из расплава или дополнительно утоненных пленок на особенности фазовых переходов в $Ti_{50}Ni_{50-x}Cu_x$.

ЦЕЛЬ РАБОТЫ заключается в установлении закономерностей фазовых превращений в пленках сплавов $Ti_{50}Ni_{50-x}Cu_x$ ($x=5, 10, 15, 25$ и 32 ат.%), полученных закалкой из жидкого состояния с скоростями $10^4 \div 10^6$ °C/с.

В связи с поставленной целью решались следующие задачи:

1. Определение параметров МП (характеристических температур и интервалов прямого и обратного перехода, величины гистерезиса) и их зависимость от концентрации меди в сплаве, скорости закалки, толщины получаемой при закалке из расплава пленки или после ее дополнительного утонения.

2. Установление морфологических и микроструктурных особенностей мартенсита, возникающего в пленках, полученных закалкой из жидкого состояния, их зависимости от состава сплава, скорости закалки из расплава и толщины пленки.

3. Изучение влияния концентрации Cu и скорости закалки из расплава на возникновение новых фазовых состояний в сплавах $Ti_{50}Ni_{50-x}Cu_x$ ($x=5, 10, 15, 25$ и 32 ат.%).

4. Исследование особенностей мартенситного превращения и фазового состава в пленках, полученных закалкой из жидкого состояния.

НАУЧНАЯ НОВИЗНА. В работе установлен ряд новых закономерностей фазовых переходов (мартенситного и после кристаллизации из аморфного состояния) в пленках толщиной $120 - 3$ мкм сплавов $Ti_{50}Ni_{50-x}Cu_x$ ($x=5, 10, 15, 25$ и 32 ат.%), полученных закалкой из жидкого состояния. :

1. Характеристические температуры прямого и обратного мартенситного превращения смещаются в сторону низких температур, а гис-

терезис перехода сокращается по сравнению с превращением в сплавах, выплавленных традиционными методами. Это приводит к изменению вида метастабильной фазовой диаграммы.

2. Утонение полученных закалкой из расплава пленок до 3 мкм обуславливает дополнительное изменение параметров мартенситных превращений.

3. Установлено, что независимо от концентрации Cu и скорости закалки из расплава при охлаждении образуется два морфологических типа мартенсита; их количественное соотношение зависит от содержания меди в сплаве, скорости охлаждения из расплава и толщины пленки.

4. Показано, что при скорости закалки 10^6 °C/с в зависимости от состава может возникать аморфно-кристаллическое состояние (при содержании Cu 10÷15 ат.%) или полностью аморфное состояние (при 25 и 32 ат.% Cu).

ПРАКТИЧЕСКАЯ ЦЕННОСТЬ - состоит в установлении возможности целенаправленного изменения параметров мартенситных переходов в сплавах TiNiCu не только путем изменения состава, но и за счет специфических способов получения материалов и регулирования параметров этих способов (скорости закалки из расплава, толщины пленки). Изменением концентрации Cu в сплавах $Ti_{50}Ni_{50-x}Cu_x$ и скорости закалки можно регулировать состояние пленки: аморфно-кристаллическое или аморфное. При скорости закалки меньше 10^6 °C/с образуется кристаллическое состояние. Изменяя путем нагрева до $T = 450\div 500$ °C размер и общий объем аморфных областей, величину накапливаемой при прямом превращении под нагрузкой обратимой деформации, можно регулировать за счет изменения объема превращающегося материала (регулируя соотношение объемов кристаллического и аморфного состояния). Практическую ценность представ-

ляет и обнаруженная в сплавах $Ti_{50}Ni_{50-x}Cu_x$ зависимость электросопротивления аморфного состояния от температуры : в достаточно широком интервале температур ($-196 \div +450^{\circ}C$) электросопротивление сохраняется почти постоянным (небольшой отрицательный наклон) даже при термоциклировании.

ЗАЩИЩАЕМЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ.

1. Увеличение скорости закалки из жидкого состояния сплавов $Ti_{50}Ni_{50-x}Cu_x$ ($x=5, 10, 15, 25$ ат%) от 10^4 до 10^6 $^{\circ}C/c$ приводит к понижению на $20 \div 30$ К характеристических температур прямого и обратного мартенситного превращения и сокращению на $5 \div 15$ К величины гистерезиса, что обусловлено изменением структурного состояния пленок.

2. Морфологические и микроструктурные особенности мартенсита, возникающего в полученных закалкой из расплава пленках $Ti_{50}Ni_{50-x}Cu_x$ ($x=10-25$ ат.%), слабо зависят от концентрации Cu и скорости закалки. Существует критическая толщина пленок (3 мкм), приводящая к изменению соотношения морфологических типов мартенсита (пластин - трехгранных призм).

3. Возникновение кристаллического или аморфного состояния в пленках $Ti_{50}Ni_{50-x}Cu_x$ ($x=5, 10, 15, 25$ и 32 ат.%) зависит от концентрации Cu и скорости закалки из жидкого состояния. При скорости закалки 10^6 $^{\circ}C/c$ в сплавах с $5 \div 15$ ат.% Cu образуется аморфно-кристаллическое состояние, а в сплавах с 25 и 32 ат.% Cu полностью аморфное состояние. Мартенситное превращение после кристаллизации аморфного состояния имеет тот же характер, что и в кристаллизующихся при закалке сплавах того же состава.

АПРОВАЦИЯ РАБОТЫ. Основные результаты и положения диссертации доложены и обсуждены на Всесоюзной конференции по мартенситным превращениям в твердом теле (г.Косов, Украина, 1991г.), на V республиканской школе "Фазовые и структурные превращения в металлах и сплавах" (г.Славско, Украина, 1992г.) и на XXIX семинаре "Актуальные проблемы прочности" (г.Псков, Россия, 1993г.).

ПУБЛИКАЦИИ. По теме диссертации опубликовано 7 работ. Список приведен в конце автореферата.

СТРУКТУРА И ОБЪЕМ ДИССЕРТАЦИИ. Диссертация состоит из введения, пяти глав с короткими выводами, обсуждения, общих выводов, списка цитируемой литературы, включающего 124 наименования. Диссертация изложена на 189 страницах машинописного текста, содержит 60 рисунков и 11 таблиц.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ:

Во введении обоснована научная и практическая актуальность темы, необходимость исследования мартенситных превращений в легированных сплавах на основе никелида титана, полученных сверхбыстрым охлаждением из расплава, важность изучения влияния закалки из жидкого состояния и толщины лент на характеристики мартенситных превращений, сформулирована цель работы.

В первой главе "Особенности мартенситного превращения в сплавах TiNi и TiNiMe" излагаются литературные данные о кристаллической структуре и области гомогенности высокотемпературной B2 фазы интерметаллического соединения TiNi, о мартенситных превращениях в деоидных и легированных сплавах на основе TiNi, а также

об особенностях мартенситных превращений в тонких пленках.

По данным ряда работ, при комнатной температуре область гомогенности β фазы сплавов TiNi составляет $0,5 \pm 1$ ат. % и находится в интервале $49,8 \pm 50,8$ ат. % Ni. Отклонение от этих составов в сторону увеличения ат. % Ti приводит к выделениям фазы Ti_2Ni , которая имеет сложную ГЦК структуру, а в сторону увеличения ат. % Ni - к выделениям фазы Ni_3Ti .

В большинстве исследований структуры мартенситных фаз в двойных сплавах на основе TiNi установлено существование моноклинной $B19'$ и ромбоэдрической R фаз. Температуры M_H и T_R превращений $B2 \rightleftharpoons B19'$ и $B2 \rightleftharpoons R$ соответственно понижаются с увеличением содержания в сплаве никеля. Легированием третьим элементом можно снижать или повышать характеристические температуры мартенситных превращений. Легирование приводит также к изменению кристаллической структуры и параметров решетки мартенситных фаз. Рассмотрены некоторые особенности механизма образования мартенсита в пленках, полученных нетрадиционными способами (напылением, сверхбыстрой закалкой и др.). Исходя из того, что скоростная закалка из расплава приводит к ряду особенностей в состоянии материала и, кроме того, отсутствуют систематические данные о влиянии различных параметров закалки на последующие фазовые переходы, в конце главы сформулированы основные задачи работы.

Во второй главе "Получение сплавов TiNiCu и экспериментальные методы исследования" описаны способы приготовления образцов, приведено обоснование выбора методов исследования и техники эксперимента. Описана оригинальная установка для измерения электросопротивления в тонких пленках в широком интервале температур ($-196 \pm 600^\circ C$).

В третьей главе "Параметры мартенситных переходов в пленках

сплавов $TiNiCu$, полученных закалкой из жидкого состояния" изложены результаты исследований влияния скорости закалки из расплава, состава и толщины лент на характеристические температуры и величины гистерезиса мартенситных превращений.

Предварительные исследования показали, что в зависимости от состава и скорости закалки наблюдается два принципиально отличающихся друг от друга вида графиков электросопротивления (рис. 1 а, б):

а) При охлаждении образцов, полученных с $V_{зак.} = 10^5$ °C/с, наблюдается обычная зависимость электросопротивления от температуры, т. е. при понижении температуры уменьшается электросопротивление. В интервале мартенситного перехода наблюдается нелинейное изменение электросопротивления.

б) При охлаждении закаленных с скоростями больше 10^5 °C/с образцов до -196 °C происходит незначительное, почти линейное, повышение электросопротивления. Никаких фазовых переходов в интервале $+200 \div -196$ °C не наблюдается.

Исследование влияния состава на характеристические температуры и гистерезис мартенситного превращения провели в пленках, полученных при скорости закалки 10^5 °C/с. Как показали проведенные исследования, в тонких пленках сплавов $Ti_{50}Ni_{50-x}Cu_x$ ($x=5, 10, 15, 25$ и 32 ат.%) по мере увеличения концентрации меди резистометрические кривые закономерно изменяют свой вид от одностадийного (5 ат.%) к двухстадийному (10 и 15 ат.%) и затем снова к одностадийному (25 и 32 ат.%) мартенситному переходу (рис. 2). Такая концентрационная зависимость фазового состава совпадает с последовательностью мартенситных превращений в массивных образцах сплавов $TiNiCu$, однако в лентах оба мартенситных перехода смещены в сторону более низких температур. Интервал прямого превращения

самый широкий в сплаве с 5 ат.% Cu - 190 К, в сплаве с 10 ат.% Cu - 130 К (второй переход). Гистерезис превращения, оцененный как разность температур образования 50% мартенситной и исходной фаз ($\Delta T = M_{50} - A_{50}$), минимальный в сплаве с 5 ат.% Cu (~ 4К), а в других сплавах немного выше.

Результаты измерений характеристических температур, интервалов превращения и гистерезиса в изученных сплавах при $V_{\text{Зак.}} = 10^5$ °C/с приведены в таблице I.

Таблица I.

образуется	Cu, ат. %	M_H	M_K	$^{\circ}\text{C}$		
				A_H	A_K	ΔT_{50}
B19' фаза	5	37	-170	-155	56	4
	10	-9	-140	-123	3	22
	15	-65	-125	-120	-60	6
B19 фаза	10	37	29	35	48	6
	15	53	31	52	80	13
	25	40	3	21	80	22
	32	55	25	38	63	5

В третьем разделе изложены результаты изучения влияния скорости закалки из жидкого состояния и циклирования в интервале температур превращения (до 10 циклов) на характеристические температуры, гистерезис и интервалы прямого ($M_H - M_K$) и обратного ($A_H - A_K$) мартенситных переходов в тройных сплавах $Ti_{50}Ni_{50-x}Cu_x$ ($x = 5, 10, 15, 25$ и 32 ат.%), закаленных из жидкого состояния с скоростями $10^4, 10^5$ и 10^6 °C/с.

Сравнение характеристических температур мартенситного превращения в массивных образцах сплавов $TiNiCu$ и полученных с различными скоростями закалки из расплава показывает, что в обоих случаях наблюдается одни и те же фазовые переходы. Однако в тонких пленках при всех скоростях охлаждения оба мартенситных перехода смещены в сторону более низких температур по сравнению с температурами образования этих фаз в массивных образцах на 20...30 К. Величина гистерезиса уменьшается на 5...15 К при увеличении скорости закалки. Например, в сплаве $Ti_{50}Ni_{35}Cu_{15}$, при увеличении скорости уменьшается толщина получаемых лент от 120 до 35 мкм и при всех скоростях закалки наблюдается два мартенситных превращения: $VI2 \rightleftharpoons VI9$ и $VI9 \rightleftharpoons VI9'$. Начало мартенситного перехода (первого) смещается к более низким температурам при увеличении скорости закалки: 65°C (10^4 °C/c), 50°C (10^5 °C/c), и 43°C (10^6 °C/c). Интервал температур, разделяющий первое превращение от второго, увеличивается на 15 К при изменении скорости от 10^4 до 10^6 °C/c. Результаты измерений характеристических температур, интервалов превращения и гистерезиса, их изменения с увеличением скорости закалки (для сплава $Ti_{50}Ni_{35}Cu_{15}$) приведены в таблице 2.

В четвертом разделе изучено влияние толщины пленок, полученных закалкой из расплава с различными скоростями и затем дополнительно утоненных до 3 мкм (до минимального размера зерен образовавшихся при сверхбыстрой закалке), на параметры мартенситного превращения в сплавах $Ti_{50}Ni_{50-x}Cu_x$ ($x=5 \div 32$ ат.%).

Исследования процессов зарождения мартенсита и последующего превращения в малых частицах свидетельствуют о существовании критического размера, ниже которого мартенситное превращение не происходит.

Проведенные исследования показали, что характер зависимости

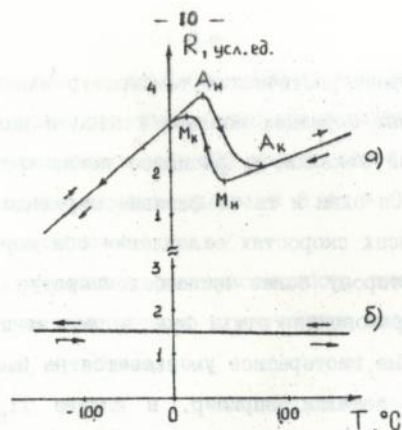


Рис.1. Резистометрические кривые для сплава $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$:

а) $V_{зак.} = 10^4$ °C/с ; б) $V_{зак.} = 10^6$ °C/с.

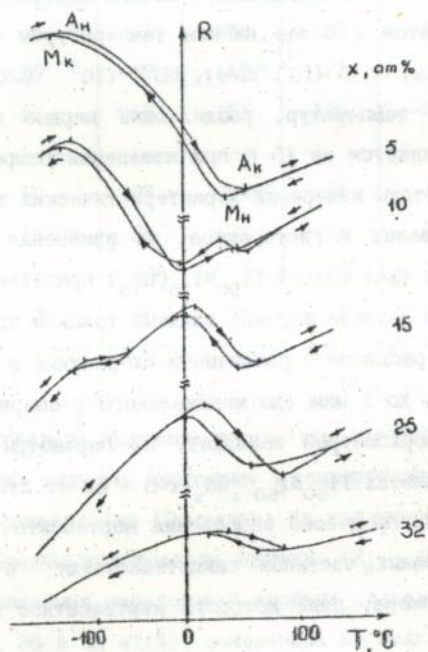


Рис.2. Резистометрические кривые для сплавов $Ti_{50}Ni_{50-x}Cu_x$,

$V_{зак.} = 10^5$ °C/с.

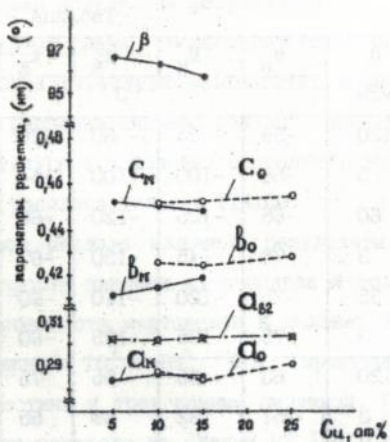


Рис.3. Зависимость параметров решеток исходной (B2) и мартенситных (орторомбической, моноклинной) фаз от концентрации меди.

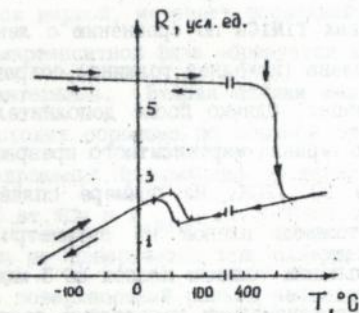


Рис.4. Переход из аморфного в кристаллическое состояние в

$Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$, $V_{зак.} = 10^6$ °C/с.

Таблица 2.

образуется	$V_{\text{зак.}}$ °C/с	d мкм	M_H	M_K	A_H	A_K	ΔT_{50}
			°C				
В19' фаза	10^4	120	-38	-84	-80	-26	16
		3	-58	-100	-100	-54	4
	10^5	60	-65	-125	-120	-60	6
		3	-70	-145	-130	-67	2
	10^6	35	-75	-120	-110	-60	4
		3	-75	-135	-125	-60	2
В19 фаза	10^4	120	63	35	55	75	12
		3	51	32	39	55	4
	10^5	60	53	31	52	80	13
		3	40	20	27	50	6
	10^6	35	46	7	20	56	10
		3	42	18	24	60	4

температур начала первого и второго мартенситного переходов от содержания Си в сплавах $TiNiCu$ по сравнению с лентами, полученными закалкой из расплава (исходная толщина) сохраняется и в утоненных до 3 мкм образцах. Однако после дополнительного утонения происходит смещение интервала мартенситного превращения в сторону низких температур на 10...20К. На примере сплава $Ti_{50}Ni_{35}Cu_{15}$ рассмотрим влияние толщины пленок на параметры мартенситного превращения. При уменьшении толщины пленок до 3 мкм интервал между первым и вторым мартенситными переходами растет, понижаются характеристические температуры: например, M_H второго перехода составляет -38°C (толщина 120 мкм) и -58°C ($d=3$ мкм). Изменяются и другие параметры (см. табл.2). Причины, влияющие на понижение температур превращения при уменьшении толщины образца, рассмотре-

ны в обсуждении полученных результатов.

В четвертой главе "Морфологические особенности, тонкая и кристаллическая структура мартенсита, возникающего в полученных закалкой из расплава сплавах TiNiCu", приведены результаты исследования структурных и фазовых состояний, возникающих в полученных закалкой из расплава сплавах TiNiCu.

В первом разделе изложены результаты исследования влияния состава, скорости закалки из расплава и толщины лент на морфологические особенности мартенсита в сплавах TiNiCu, полученных при скоростях закалки $10^4 \div 10^6$ °C/с. Характерной структурой рельефа являются пластины и трехгранные пирамиды. При охлаждении процесс мартенситного перехода на стадии B2 \rightarrow B19 развивается путем последовательного образования новых мартенситных кристаллов (появления новых пирамидальных фигур или пластин). Пирамиды растут с очень высокой скоростью, практически мгновенно достигают конечного размера. Обратное превращение протекает при небольшом температурном гистерезисе в противоположной последовательности (пирамида, образовавшаяся первой, исчезает последней) по такой же кинетике. Более 50% мартенситной фазы образуется в весьма узком (3 К) температурном интервале. Вторая стадия мартенситного перехода B19 \rightarrow B19' происходит обратимо по обычной атермической кинетике термоупругих превращений. Превращение протекает в весьма широком (до 140 К при 10 ат.%Cu и $V_{\text{зак.}} = 10^5$ °C/с) температурном интервале и полностью не завершается при охлаждении до -80°C (ниже этой температуры поверхностный рельеф наблюдать не удастся, т.к. поверхность исследуемого объекта покрывается инеем). По мере увеличения концентрации Cu и уменьшения скорости закалки на поверхности преобладают мартенситные кристаллы в виде трехгранных пирамид. После утонения до 3 мкм во всех исследованных сплавах (вне

зависимости от скорости закалки) образуется мартенсит в виде пластин. После первого же нагрева выше A_K и охлаждения до комнатной температуры возникает мартенсит в виде треугольников. При термоциклировании (до 10 циклов) их размеры увеличиваются.

Исследование морфологии мартенсита в сплавах с 10 и 15 ат. % Cu, полученных с скоростью закалки 10^6 °C/с, показали, что в этих сплавах присутствуют аморфные участки, окружающие кристаллические островки в виде правильных окружностей, в которых при изменении температуры протекает мартенситное превращение. При утонении аморфные участки не исчезают, т.е. они образуются по всей толщине пленки.

С помощью приставки для хим. анализа (LINC SYSTEM) в растровом электронном микроскопе TESLA было проведено исследование состава: а) на различных поверхностях: соприкасающейся с барабаном ("внутренней") и торца; б) в зависимости от скорости закалки, в) в участках с различной морфологией мартенсита: пластинках и трехгранных пирамидах. В пределах точности измерений состав сплава (концентрация входящих в него элементов) примерно одинаков.

Проведенные методом растровой микроскопии исследования позволили качественно проследить за изменением размера и формы зерен высокотемпературной фазы при увеличении скорости закалки и концентрации Cu в сплаве. Размеры зерна с стороны барабана и на свободной поверхности отличаются. Ближе к свободной поверхности размер зерна в $\sim 3...4$ раза выше, что обусловлено более высокой скоростью охлаждения соприкасающейся с барабаном поверхности чем свободной поверхности. Этим объясняется и различие в размерах зерен по толщине. Проведенные исследования показали, что сверхбыстрая закалка из расплава вносит некоторые изменения в строение пленок сплавов TiNiCu по толщине. В зависимости от скорости за-

калки и слоя пленки размеры образовавшихся зерен могут быть различными.

В третьем разделе изложены результаты исследования структуры исходной и мартенситных фаз, возникающих в сплавах $Ti_{50}Ni_{50-x}Cu_x$ ($x = 5 - 32$ ат.%), полученных сверхбыстрым охлаждением из расплава с скоростью 10^5 °C/с. Изучено влияние скорости закалки из расплава на кристаллическую структуру мартенсита, определены параметры решетки мартенситных моноклинной и орторомбической фаз. Эти данные приведены на рис.3. При увеличении концентрации Cu до 15 ат.% параметры a_M и b_M моноклинной решетки немного увеличиваются, а c_M и угол моноклинности β уменьшаются. Параметры орторомбической решетки a_O , b_O , c_O с ростом концентрации Cu немного повышается, а параметры кубической a_{B2} практически не изменяется.

В четвертом разделе изложены результаты электронномикроскопических исследований. Показано, что микроструктурно B2 фаза не отличается от состояния в массивных сплавах, полученных традиционным способом. Ширина мартенситных пластинок в зависимости от скорости закалки изменяется от 20... до ...150 нм. Внутри мартенситных кристаллов наблюдается как дислокационная субструктура, так и тонкая полосчатость. Удалось одновременно наблюдать рефлексы от исходной и мартенситной (орторомбической или моноклинной) фаз, что позволило определить взаимную ориентировку между этими фазами.

При сверхбыстрой закалке из расплава сохраняется упорядоченное состояние B2 фазы, но размеры зерен уменьшаются до 8...10 мкм при увеличении скорости закалки до 10^5 °C/с.

В пятой главе, "Аморфное состояние и мартенситное превращение (после кристаллизации) в быстрозакаленных сплавах $TiNiCu$ ", представлены результаты исследований аморфного и аморфно-

кристаллического состояний, образующихся в пленках $TiNiCu$ при сверхбыстрой закалке, а также особенности мартенситного превращения в таких пленках после кристаллизации. Исследованы особенности перехода из аморфного в кристаллическое состояние. Показано, что в зависимости от толщины лент изменяется температура перехода из аморфного в кристаллическое состояние. В дополнительно утоненных до 3 мкм лентах этот процесс протекает быстрее.

Рассмотрим кристаллизацию аморфного сплава на примере сплава $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$, полученного с скоростью 10^6 °C/с. На рис.4 приведен график изменения электросопротивления R в зависимости от температуры. Видно, что с повышением температуры R несколько снижается, сохраняя линейную зависимость. Начиная с $420^{\circ}C$, линейность нарушается, дальнейший нагрев приводит к резкому падению сопротивления, обусловленному переходом из аморфного в кристаллическое состояние. Следует отметить, что этот переход при непрерывном нагреве (10 К/мин) протекает в интервале температур 20...30 К. Окончание кристаллизации отмечается началом обычной температурной зависимости электросопротивления, т.е. линейным повышением R с ростом температуры. Рентгеноструктурные исследования показали, что при нагреве до $420^{\circ}C$ сплав оказывается рентгеноаморфным, т.е. вместо четких (узких) брегговских максимумов наблюдается широкое ($\sim 12^{\circ}$) отражение в положении линии $(110)_{B2}$. При дальнейшем нагреве происходит кристаллизация с образованием структуры $B2$, появляются узкие дифракционные пики. При охлаждении до комнатной температуры протекает мартенситное превращение с образованием орторомбического мартенсита. В случае аморфно - кристаллического состояния (сплавы $Ti_{50}Ni_{40}Cu_{10}$ и $Ti_{50}Ni_{35}Cu_{15}$, $v_{зак.} = 10^6$ °C/с) наблюдается широкая линия в положении $(110)_{B2}$ (до 5°), на которой виден узкий небольшой пик. Дальнейший переход в полностью

кристаллическую структуру происходит по описанной выше схеме.

Электронномикроскопические исследования показали, что в аморфных сплавах полностью отсутствуют структурные особенности, а на электронограммах наблюдаются диффузные "галы". После кристаллизации появляются рефлексы от высокотемпературной В2 фазы. Морфология и кристаллическая структура мартенсита, образовавшегося после кристаллизации, полностью совпадает с структурой мартенсита в сплавах, полученных с меньшими (10^4 и 10^5 °C/с) скоростями закалки из расплава в кристаллическом виде.

В обсуждении обобщены закономерности структурных и фазовых изменений, происходящих в сплавах TiNiCu, полученных сверхбыстрым охлаждением из расплава, показана их связь с закономерностями изменения электросопротивления. В частности, обнаруженное влияние скорости закалки и размера (толщины) образца в изученных сплавах TiNiCu связывается с изменением (перестройкой) дефектной структуры, напряженного состояния, а также анизотропией напряжений, обусловленной большей их релаксацией перпендикулярно фольге по сравнению с направлением вдоль поверхности, что приводит к различию в соотношениях химической и упругой энергий в этих двух направлениях и, соответственно, к различиям в протекании мартенситного превращения в поверхностных слоях и перпендикулярно им.

Проведен сравнительный анализ полученных результатов с массивными образцами и проведено построение на основе собственных результатов диаграмма метостабильных состояний системы Ti-Ni-Cu.

ВЫВОДЫ

Проведенные исследования показали существенное влияние условий закалки из жидкого состояния сплавов $Ti_{50}Ni_{50-x}Cu_x$ ($x = 5 \div 32$ ат.%) на структурное состояние возникающих фаз и параметры мартенситного превращения. На основании выполненных исследований можно сделать следующие выводы:

1. Установлено, что в изученных сплавах образующиеся при закалке структурные состояния зависят от концентрации Cu и скорости закалки из расплава. При содержании меди 5-15 ат.% и скорости закалки 10^4 и 10^5 °C/с возникает кристаллическое состояние, при скорости закалки 10^6 °C/с - аморфно - кристаллическое. В сплавах с концентрацией Cu более 25 ат.% и скорости охлаждения выше 5×10^5 °C/с всегда образуется только аморфное состояние; при меньших скоростях - сплав кристаллизуется в процессе закалки.

2. Определены параметры мартенситного превращения (характеристические температуры, интервалы прямого и обратного превращения, гистерезис) в закаленных из жидкого состояния сплавах и изучено влияние концентрации меди, скорости закалки, толщины образцов и термоциклирования в интервале превращения. Показано, что при повышении скорости закалки и уменьшении толщины образцов характеристические температуры понижаются, а гистерезис превращения сужается.

3. Определена кристаллическая структура мартенситных фаз, возникающих в закаленных из расплава пленках изученных сплавов. Параметры решеток обеих мартенситных фаз слабо зависят от состава (концентрации Cu) и не зависят от скорости закалки.

Построена диаграмма метастабильных состояний системы Ti-Ni-Cu.

4. Показано, что в закаленных из жидкого состояния сплавах при охлаждении образуется два морфологических типа мартенсита - пластинки и трехгранные призмы. Установлено, что морфология мартенсита не зависит от концентрации Cu и фазового состава (кристаллической структуры мартенсита). Скорость закалки и толщина образца влияет на количественное соотношение этих двух морфологических типов. При увеличении скорости закалки растет количество трехгранных призм, а при уменьшении толщины до 3 мкм - их число понижается.

5. Установлено, что кристаллическая и аморфная фаза в одних и тех же сплавах имеет различную температурную зависимость электросопротивления. В аморфном состоянии электросопротивление при понижении температуры немного повышается, а в кристаллическом состоянии наблюдается обычная температурная зависимость (уменьшение с понижением температуры).

Основное содержание диссертации опубликовано в работах:

1. Бабанлы М.Б., Лободюк В.А., Матвеева Н.М. Структурное состояние и характеристики мартенситного превращения в сплавах $Ti_{50}Ni_{50-x}Cu_x$ закаленных из жидкого состояния // Тез. докл. Всесоюзн. конф. по мартенситным превращениям в тв. теле. Г.Косов, 1991 г., с 178.

2. Бабанлы М.Б., Лободюк В.А., Матвеева Н.М. Особенности мартенситных превращений в закаленных из расплава сплавах $Ti_{50}Ni_{50-x}Cu_x$ // В сб. "Мартенситные превращения в твердом теле". Киев, 1992 г., с 338-342.

3. Бабанлы М.Б., Лободюк В.А., Матвеева Н.М. Характеристики

мартенситного превращения и микроструктурные особенности мартенсита в полученных закалкой из расплава сплавах $Ti_{50}Ni_{50-x}Cu_x$. // Известия РАН, "Металлы", 1993, N4.

4. Бабанлы М.Б., Лободюк В.А., Фирстов Г.С. Кристаллическая структура мартенситных фаз, возникающих в полученных закалкой из расплава пленках сплавов $Ti_{50}Ni_{50-x}Cu_x$. // Металлофизика, 1993, N4. с.92 - 95.

5. Бабанлы М.Б., Лободюк В.А., Матвеева Н.М. Размерный эффект при мартенситном превращении в сплавах $TiNiCu$. // ФММ, 1993, N5, с. 89-95.

6. Бабанлы М.Б., Лободюк В.А. Установка для измерения электросопротивления тонких образцов в интервале температур, $-196 - + 600^{\circ}C$. // Зав. лаб., 1993, N6.

7. Бабанлы М.Б., Лободюк В.А., Матвеева Н.М. Влияние состава и скорости закалки из расплава на фазовые переходы в сплавах $TiNiCu$. // Сб. "Актуальные проблемы прочности", Псков, 1993 г., с. 200-206.

М. Бабанлы

Подписано в печать 28.06.93г формат 60x84/16

Бумага писчая, Усл.печ.л. 1,0. Тираж 100 экз. заказ № 1245

Отпечатано ЦУОП ГНПП "Плодвинконсерв" г.Киев,Саксаганского, 1

AB 28.003