

УДК 538.911

ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ ФАЗЫ В БЫСТРОЗАКАЛЕННЫХ АМОРФНО-КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ЛЕНТАХ СПЛАВА $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{25}\text{Cu}_{25}$ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ЭНЕРГОВКЛАДА ПРИ ЭЛЕКТРОИМПУЛЬСНОЙ ОБРАБОТКЕ

© 2026 г. Н. Н. Ситников^{a, b, *}, С. В. Грешнякова^a, И. А. Залетова^a, А. В. Шеляков^b

^aГосударственный научный центр Российской Федерации “Исследовательский центр
имени М.В. Келдыша”, Москва, 125438 Россия

^bНациональный исследовательский ядерный университет “МИФИ”, Москва, 115409 Россия

*E-mail: Sitnikov_Nikolay@mail.ru

Поступила в редакцию 09.05.2025 г.

После доработки 06.06.2025 г.

Принята к публикации 18.06.2025 г.

В статье рассмотрены процессы формирования кристаллической фазы в быстрозакаленных аморфно-кристаллических лентах сплава $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{25}\text{Cu}_{25}$ (ат. %) при электроимпульсной обработке (ЭИО) единичным импульсом электрического тока с длительностью воздействия 1 мс. Получена последовательная серия образцов обработанных лент с повышением степени разогрева до и после достижения температуры рекристаллизации аморфной части лент при плотностях электрического тока от 680 до 900 А/мм². Исследования микроструктуры поперечного сечения обработанных образцов и калориметрических эффектов при протекании мартенситных превращений (МП) показали согласование величины и характера МП с наблюдаемой микроструктурой лент после ЭИО с различной степенью отжига. Увеличение энерговклада при ЭИО приводит к формированию в ленте более однородной кристаллической структуры, характеризующейся преимущественно столбчатыми кристаллами, которые растут от поверхностей ленты во внутреннюю часть и соприкасаются в ее средней части. При увеличении энерговклада температуры МП повышаются, температура пика аустенитного превращения в обработанных образцах изменяется от 39.0°C в исходном состоянии до 64.5°C при плотности тока 891 А/мм². После ЭИО с плотностью тока более 758 А/мм² в образцах при термоциклировании в интервале мартенситного превращения присутствует эффект памяти формы.

Ключевые слова: электроимпульсная обработка, TiNiCu , сверхбыстрая закалка, аморфное состояние, кристаллическое состояние, микроструктура, фазовый переход

DOI: 10.56304/S2079562926010434

ВВЕДЕНИЕ

Сплавы, обладающие эффектом памяти формы (ЭПФ), являются одним из перспективных направлений развития материаловедения. Способность таких материалов проявлять реакции на изменения внешних условий, например, температуры или магнитного поля, позволяют использовать их как функциональные материалы для создания на их основе приводов различного назначения. Среди материалов с ЭПФ ярким примером являются сплавы на основе TiNi [1–3]. Такие сплавы способны восстанавливать свою форму при нагреве выше температуры аустенитного превращения после деформирования вплоть до 8% [3–5]. Области применения сплавов с ЭПФ разнообразны и постоянно расширяются, к ним относятся: энергетика, приборостроение, робототехника, микроэлектромеханические системы

(МЭМС), медицина и другие [6–8]. В последнее время сплавы с ЭПФ продемонстрировали свою эффективность как микроразмерные приводные устройства [9, 10]. Зачастую в таких устройствах требуются мгновенные срабатывания при температурах близких к комнатным, а также минимальный гистерезис свойств, который характеризуется мартенситными превращениями (МП). Для применений в микромеханике одними из самых перспективных материалов являются сплавы квазибинарной системы TiNi-TiCu . Например, в сплаве $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{25}\text{Cu}_{25}$ (ат. %) гистерезис МП В2-В19, ответственных за реализацию эффекта памяти формы, составляет несколько градусов в интервале температур чуть выше комнатной, а величина ЭПФ составляет около 2–3% [11, 12].

Получение данного сплава стандартными методами литья проблематично, а в некоторых слу-

чаях невозможно, так как при охлаждении расплава в формируемой кристаллической структуре происходит выпадение эвтектик, которые охрупчивают сплав. Дальнейшее получение функциональных тонкомерных (микротолщинных) лент, пленок или проволок методами прокатки и волочения трудозатратно или невозможно. Тонкие пленки сплава $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$ получают различными методами напыления или осаждения. Для получения тонких протяженных лент перспективным является метод закалки расплава на быстровращающемся диске (метод спиннингования расплава). Данный метод имеет преимущество получения различных композиций сплавов в виде тонких однородных лент толщиной несколько десятков мкм в различных структурных состояниях. Уникальные структурные состояния материалов формируются за счет достижения скорости охлаждения порядков 10^5 – 10^7 °C/с [13, 14]. В зависимости от параметров закалки (скорости охлаждения расплава) и характеристик закаливаемого материала возможно получение лент в полностью аморфном или кристаллическом состоянии, а также в смешанном аморфно-кристаллическом состоянии.

При спиннинговании расплава $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$ со скоростью охлаждения более 10^6 °C/с формируются ленты в аморфном состоянии, а при охлаждении в диапазоне 10^5 – 10^6 °C/с возможно получение ленты со слоистой аморфно-кристаллической структурой. Аморфное состояние сплава само по себе является уникальным состоянием материала, которое можно перевести в кристаллическое состояние различными обработками, например, термическая обработка, электроимпульсная термообработка, обработка концентрированными пучками энергий, интенсивная пластическая деформация и др. [15–17].

Термообработка позволяет сформировать кристаллическую структуру с заданными характеристиками МП, которые в свою очередь определяют параметры ЭПФ. В частности, параметры изотермической кристаллизации аморфного состояния сплава $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$ и формируемой структуры все-сторонне изучены в работах [4, 18, 19]. Одним из способов получения оптимальных характеристик кристаллического состояния сплава $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$ из быстрозакаленного аморфного состояния является изотермическая обработка при температуре 500°С в течение 300 с. Получаемая кристаллическая структура характеризуется субмикронными кристаллами и интервалом МП от 60 до 70°С с ярко выраженной реализацией ЭПФ при протекании МП.

В быстрозакаленной слоистой аморфно-кристаллической ленте из сплава $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$ без какой-либо обработки наблюдается эффект обратной памяти формы (ЭОПФ) с деформацией изгибом при термоциклировании в интервале МП [9,

14, 20]. Такие уникальные слоистые структурные композиты с ЭОПФ имеют перспективы для использования в микромеханике, один из ярких примеров – это микрозахваты для различных назначений. Изотермическая термообработка приводит к утере ЭОПФ и реализации ЭПФ.

Быстрозакаленные слоистые аморфно-кристаллические ленты могут быть дополнительно подвергнуты различным обработкам для получения новых свойств и модификации уже имеющихся эффектов памяти формы. Одним из перспективных вариантов термообработки без температурной выдержки является электроимпульсная обработка (ЭИО), которая заключается в пропускании через образец (ленту) единичного или серии коротких импульсов электрического тока. Этот метод позволяет дозированно разогревать образец за малые времена без температурной выдержки, что приводит к формированию кристаллической структуры с иными характеристиками свободной и упругой энергии. Такая термообработка быстрозакаленных аморфных сплавов квазибинарной системы $TiNi$ – $TiCu$ позволила получить новые структурные состояния, которые обеспечили проявление ЭПФ в сплавах $Ti_{50}Ni_{16}Cu_{34}$ и $Ti_{50}Ni_{12}Cu_{38}$ (ат. %), что до этого не наблюдалось в таких композициях [17].

ЭИО без термической выдержки применима для обработки быстрозакаленных слоистых аморфно-кристаллических лентах из сплава $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$ для модификации уже имеющихся эффектов памяти и получения новых свойств.

Влияние ЭИО на такие аморфно-кристаллические материалы изучено недостаточно. Особый интерес представляет изучение процессов формирования кристаллической фазы при ЭИО слоистых аморфно-кристаллических лент без термической выдержки в сравнении с изотермической кристаллизацией. Эта задача представляет интерес не только с фундаментальной стороны, но и может привести к разработке методов создания новых структурно-композитных функциональных материалов с заданным ЭОПФ для микромеханических устройств. Цель настоящей работы состоит в исследовании особенностей формирования кристаллической фазы в быстрозакаленных слоистых аморфно-кристаллических лентах из сплава $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$ без термической выдержки при ЭИО в зависимости от режимов и их влияния на МП.

ОПИСАНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТА. ПОЛУЧЕНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ОБРАЗЦОВ

Образцы быстрозакаленных слоистых аморфно-кристаллических лент из сплава квазибинарной интерметаллической системы $TiNi$ – $TiCu$ с содержанием меди 25 ат. % были получены сверх-

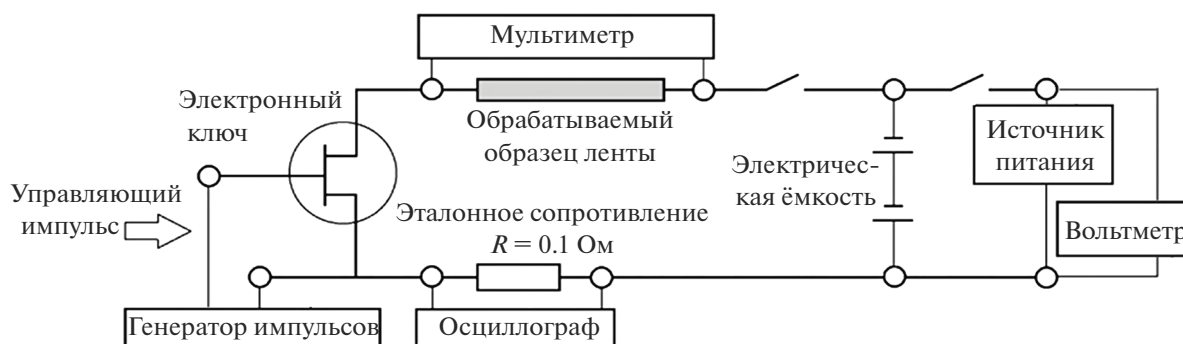


Рис. 1. Схематическое изображение блоков установки для электроимпульсной обработки (ЭИО).

быстрой закалкой из жидкого состояния на быстровращающемся закалочном диске (спиннингование расплава). Предварительно слитки сплава $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{25}\text{Cu}_{25}$ были приготовлены из сверхчистых металлов (электродный никель Н0, бескислородная медь М0 и йодидный титан) с шестикратной переплавкой в дуговой печи в атмосфере аргона. Далее полученные слитки расплавлялись в кварцевом тигле и методом планарного литья инжигировались на поверхность медного закалочного диска. В процессе закалки расплава скорость охлаждения составила около $4 \cdot 10^5 \text{ °C/с}$ для формирования сплавов в слоистом аморфно-кристаллическом состоянии. В результате получали протяженные слоистые аморфно-кристаллические ленты шириной около 1.2 мм и толщиной около 40 мкм. До проведения ЭИО протяженные участки ленты изучались на отсутствие дефектов и неоднородностей, далее от нее отделялись отрезки с одинаковыми параметрами для равномерного отжига.

ЭИО осуществлялась на лабораторной установке, в которой реализовано пропускание через обрабатываемый образец ленты одиночного импульса электрического тока с заданной амплитудой и длительностью. Схема установки показана на рис. 1. Применяемый метод обработки и лабораторная установка позволяют дозированно разогревать обрабатываемый образец ленты за времени от 0.1 до 100 мс. В установке для ЭИО при отжиге на источнике питания выставлялось необходимое значение напряжения, которым заряжалась электрическая емкость. Далее электрическая емкость замыкалась в рабочую электрическую цепь и разряжалась управляющим импульсом, необходимой для обработки длительностью, через электронный ключ (полевой транзистор).

Для обеспечения тепловой энергии, необходимой для нагрева сплава до заданной температуры, использовалось оценочное соотношение (1), связывающее плотность тока J с длительностью воздействия электрического тока и параметрами обрабатываемого образца ленты:

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

где ρ_v — удельная плотность ($6.5 \cdot 10^{-6} \text{ кг/мм}^3$), ρ — удельное электросопротивление ($\rho = 2.3 \text{ мОм} \cdot \text{мм}$), C — удельная теплоемкость ($500 \text{ Дж/(кг} \cdot \text{К)}$), ΔT — температурный интервал нагрева от исходной температуры до необходимой. Удельные значения плотности, электросопротивления и теплоемкости в расчетах брались для аморфного состояния сплава $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{25}\text{Cu}_{25}$. Значение плотности тока на обрабатываемом образце ленты пересчитывалось из получаемых значений напряжения на эталонном сопротивлении и известных параметров сечения обрабатываемой ленты.

В качестве значения температуры, до которой необходимо разогреть ленту, бралась температура пика кристаллизации аморфной части ленты (454°C), определенная методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) при скорости нагрева 10°C/мин . Длительность ЭИО была выбрана 1 мс. Рассчитано, что для нагрева образцов лент при н.у. до температуры 454°C за 1 мс необходимо обеспечить плотность тока 819 А/мм^2 . Полученное значение плотности тока является оценочным, относительно которого далее проводилось варьирование степени недогрева и перегрева образцов в процессе ЭИО. Более информативными для оценки степени отжига являются осциллограммы изменения напряжения, характеризующие степень нагрева образца при ЭИО и переход из аморфного состояния в кристаллическое.

Для получения последовательной серии обработанных образцов с различной степенью кристаллизации в процессе ЭИО проводились отжижки с отклонением от расчетного значения плотности тока, реализуя недогрев и перегрев образцов. Для оценки параметров недогрева и перегрева в процессе ЭИО отслеживалась динамика изменения разницы потенциалов на эталонном сопротивлении, которая отражает изменение электрического сопротивления образца при переходе аморфной части ленты в кристаллическое состо-

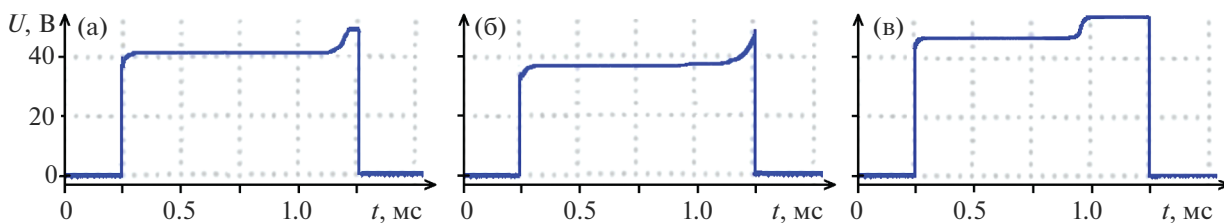


Рис 2. Осциллограммы изменения напряжения, характеризующие степень отжига образцов при ЭИО и переход из аморфного состояния в кристаллическое состояние: переход в конечной области импульса без перегрева (а); неполный переход в конечной области импульса (б); переход в промежуточной области импульса с перегревом (в).

яние (рис. 2). При достижении температуры близкой к температуре расстеклования и перехода аморфной фазы в кристаллическое состояние сопротивление обрабатываемого образца уменьшается, что в свою очередь отображается на электрических параметрах рабочей цепи. Описанные выше состояния “оптимальной” с точки зрения энергозатрат кристаллизации характеризуются динамикой изменения электрического сопротивления ленты, показанной на рис. 2а. В правой части импульса на осциллограмме наблюдается увеличение сигнала, которое переходит на постоянное значение (выходит на “полочку”). Часть импульса после изменения сопротивления обрабатываемого образца отражает перегрев после кристаллизации (рис. 2а, в). При недостаточном энергозатрате для нагрева образца до температуры кристаллизации П-образная форма импульса на осциллограмме сохраняется, а при нагреве до частично кристаллизованного состояния наблюдается изменение сигнала без перехода на “полочку” (рис. 2б). В случае энергозатраты больше чем необходимо для разогрева образца до температуры кристаллизации аморфной части на осциллограмме наблюдается увеличение сигнала импульса в отдалении от его правой части (рис. 2в). Чем левее относительно правого края импульса наблюдается переход, тем больший будет перегрев образца после кристаллизации.

Длина обрабатываемого образца ленты составляла 24 мм, концы ленты на длину около 2 мм залуживались припоем и далее припаивались к электрическим контактам в установке. В процессе пайки обрабатываемая длина ленты могла незначительно изменяться, что влияло на ее итоговое электрическое сопротивление в цепи и параметры обработки (отжига). Параметры обрабатываемых лент подбирались приблизительно одинаковые, что контролировалось измерением сопротивления в электрической цепи. Далее при каждой J проводилась серия отжигов 3–5 образцов, для дальнейшего исследования выбирались типичные образцы исходя из полученных осциллограмм и в меньшей степени из внешнего вида ленты (обычно эти параметры коррелируют между собой). Экспериментально было установлено,

что в областях дефектов явно проявляются области перегрева с изменением цвета окисного слоя. Такие образцы удалялись при выборке.

В зависимости от отклонения расчетных параметров плотности тока импульса состояние получаемых образцов варьируется:

1) При “оптимальном” значении плотности тока ЭИО (осциллограмма как на рис. 2а) происходит разогрев образца и появляется кратковременный (мгновенный) накал ленты до красного цвета, а образец после накала и остывания приобретает синеватый окисный слой. Такие образцы характеризуются преимущественно однородной степенью отжига. Лента после такой ЭИО теряет исходную упругость, становится мягкой и в ней после деформирования и последующего нагрева выше температуры аустенитного превращения наблюдается ЭПФ. При термоциклировании в интервале МП в образцах присутствует слабовыраженный ЭОПФ.

2) При уменьшении плотности тока импульса ЭИО ниже “оптимального”, излучение от накала ленты ослабевает, а при уменьшении плотности тока импульса более чем на 10% накала не наблюдается. В зависимости от нагрева образцы характеризуются голубовато-золотистым и золотистым окисным слоем, в случае более слабого разогрева окисный слой не образуется. При ЭИО, характеризующейся голубовато-золотистым и золотистым окисным слоем, лента теряет исходную упругость, становится мягкой и в ней, как в первом случае, наблюдается однократный ЭПФ. В некоторых образцах при термоциклировании в интервале МП присутствует слабовыраженный ЭОПФ. В образцах, обработанных с плотностью тока менее 90% от расчетного значения (без окисного слоя), заметных проявлений эффектов памяти формы не наблюдалось. Также в этом случае отмечается возрастание неоднородности отжига образцов и появление изгиба образца поперек сечения ленты (эффект корыта).

3) При увеличении плотности тока импульса ЭИО выше “оптимального”, происходит избыточный перегрев ленты, отмечается продолжительный накал до светло-красного цвета. Окис-

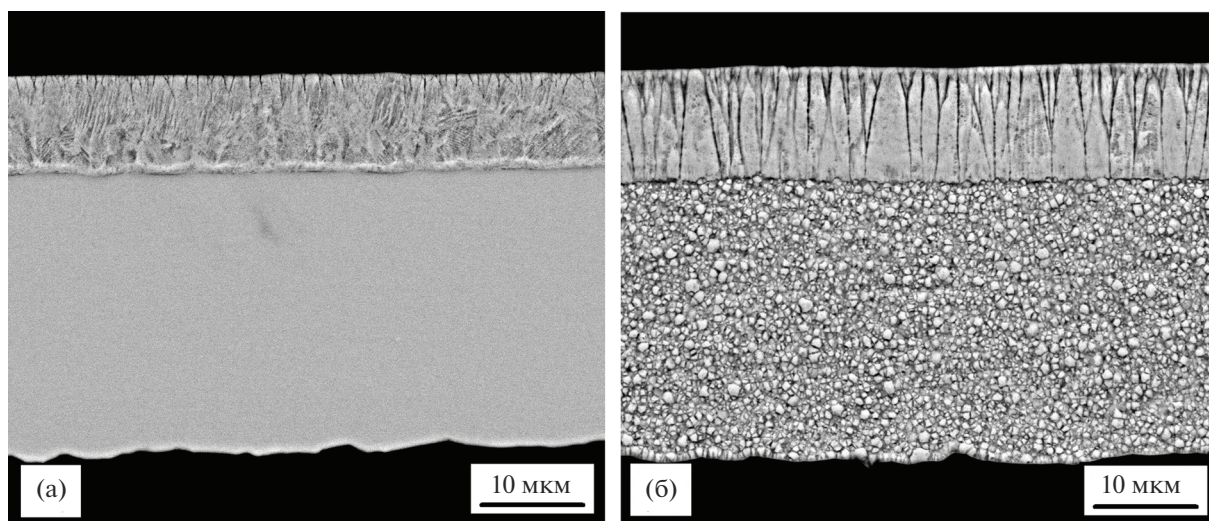


Рис. 3. Микроструктура (РЭМ) поперечного сечения образцов аморфно-кристаллических лент сплава $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{25}\text{Cu}_{25}$ в исходном состоянии (а) и после ИТО (б) при температуре 500°C с выдержкой 300 с.

ный слой обработанного образца становится более синим, а при более значительном перегреве приобретает фиолетовый оттенок. С увеличением плотности тока импульса ЭИО может происходить коробление и охрупчивание обрабатываемого образца. В этом случае эффекты памяти формы практически не проявляются, особенно в случае значительного перегрева.

В результате проведения ЭИО аморфно-кристаллических лент была получена серия экспериментальных образцов полностью или частично кристаллизованных при плотности тока от 680 до 900 А/мм^2 . Далее выбранный типичный образец для каждого режима обработки разделялся на две половины, одна половина направлялась на изготовление шлифа, а вторая половина на ДСК. Для наиболее интересных отжигов (значений J) исследовались два типичных образца для сравнения структур и свойств, а также проводился рентгеноструктурный анализ. Состоянию осциллограммы, “оптимальной” с точки зрения энерговклада, как показано на рис. 2а, соответствовало плотности тока 784 А/мм^2 .

Для сравнения формируемых структур и характеристик была проведена изотермическая обработка (ИТО) образца ленты в исходном состоянии в муфельной печи при температуре 500°C в течении 300 с.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ МИКРОСТРУКТУРЫ

Исследование микроструктур поперечных сечений полученных экспериментальных образцов показало, что исходная лента характеризуется слоистой аморфно-кристаллической структурой с

кристаллическим слоем толщиной около 9.7 мкм (с неконтактной стороны ленты по отношению к закалочному диску), а толщина аморфного слоя составляет около 27.9 мкм (рис. 3а). После ИТО в ленте формируется биморфная кристаллическая структура, состоящая из рекристаллизованного кристаллического слоя (с неконтактной стороны) и кристаллического слоя, сформированного из аморфной части ленты с контактной стороны (рис. 3б). Сформированные структуры имеют четко определенную границу раздела. Рекристаллизованный кристаллический слой с неконтактной стороны характеризуется средней толщиной 11.5 мкм . Полученные данные свидетельствуют о небольшом росте кристаллического слоя в процессе изотермической обработки. Кристаллическая структура, сформированная из аморфной части с контактной стороны, характеризуется равномерной структурой с размерами кристаллов от 0.4 до 1.4 мкм .

При воздействии на аморфно-кристаллическую ленту импульсом электрического тока длительностью 1 мс наблюдаются существенные изменения кристаллообразования в аморфном слое (рис. 4). После ЭИО с расчетной плотностью тока около 819 А/мм^2 в структуре присутствует неоднородное распределение кристаллов по толщине ленты: вблизи поверхностей ленты наблюдается столбчатая структура кристаллов, а в объеме ленты присутствуют сгруппированные более крупные кристаллы (рис. 4д). При ЭИО в зависимости от степени вкладываемой энергии в обработанных образцах лент микроструктура различается. При варьировании степени отжига в процессе ЭИО от недогрева до перегрева относительно расчетного значения плотности тока наблюдается

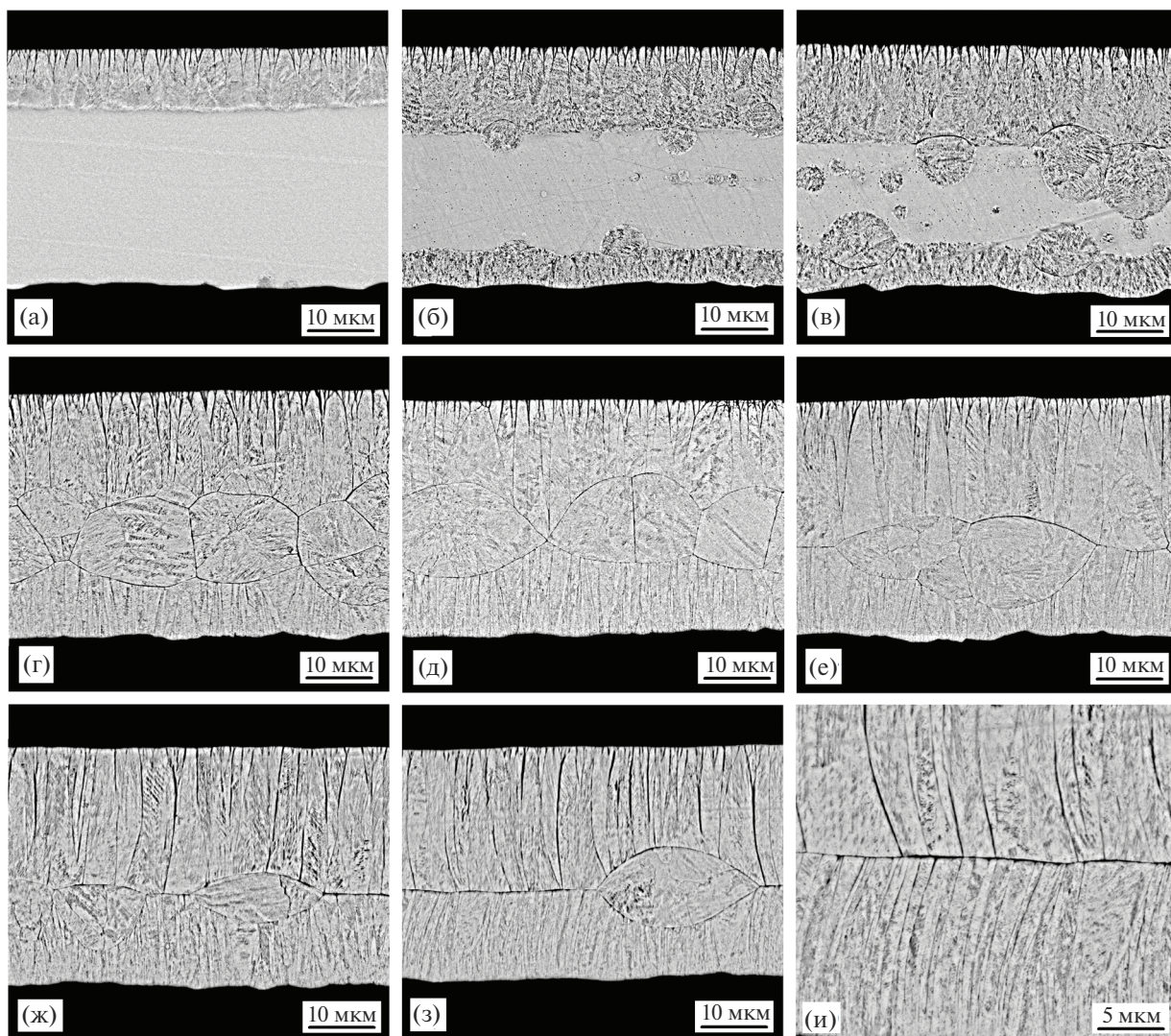


Рис. 4. Микроструктура (РЭМ) поперечного сечения образцов аморфно-кристаллических лент сплава $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{25}\text{Cu}_{25}$ после ЭИО с различной плотностью тока, А/мм^2 : 713 (а); 758 (б); 775 (в); 784 (г); 819 (д); 850 (е); 877 (ж); 891 (з), (и).

последовательное развитие процессов формирования кристаллической фазы в быстрозакаленных слоистых аморфно-кристаллических лентах.

При плотности тока менее 750 А/мм^2 в аморфном слое не наблюдается образование заметного количества новых кристаллических фаз, а кристаллический слой не претерпевает заметных структурных изменений (рис. 4а). С увеличением плотности тока более 750 А/мм^2 в аморфном слое формируется кристаллическая фаза, которая растет от границ аморфного слоя, а во внутреннем объеме образуются сферулиты (рис. 4б, $J = 758 \text{ А/мм}^2$). При дальнейшем увеличении плотности тока сферические кристаллы из внутренней аморфной части ленты укрупняются и группируются (рис. 4в, $J = 775 \text{ А/мм}^2$). У границ аморфного слоя наблюдается увеличивающаяся структура из столбчатых

кристаллов, которые контактируют с кристаллами, образованными из внутренней аморфной части. Этот факт свидетельствует о том, что при недостаточном энерговкладе ЭИО, преимущественный рост кристаллов идет от границ аморфного слоя с контактной поверхности и от исходного поверхностного кристаллического слоя. Образование кристаллов внутри аморфной части ленты требует большего вклада энергии, чем формирование и рост кристаллов у границ аморфного слоя.

Увеличение вкладываемой энергии при ЭИО приводит к формированию большего количества кристаллов во внутренней аморфной части ленты. При ЭИО с плотностью тока 784 А/мм^2 и более в поперечном сечении ленты наблюдается полностью кристаллическая микроструктура лент с неоднородным распределением кристаллов по толщине ленты: вблизи поверхностей ленты формиру-

ется структура из столбчатых кристаллов, а в объеме ленты присутствуют единичные или сгруппированные крупные кристаллы (рис. 4г). Столбчатые кристаллы от исходного кристаллического слоя с неконтактной поверхности ленты увеличиваются в размерах и прорастают во внутреннюю часть ленты до кристаллов, сформированных из внутренней части аморфной фазы. В процессе роста столбчатые кристаллы соприкасаясь с кристаллами, сформированными в объеме ленты, образуют неоднородную границу. С увеличением вкладываемой энергии при ЭИО реализуется режим отжига с перегревом, который соответствует типовой осциллограмме, показанной на рис. 2в, на начальной стадии такой отжиг приводит к увеличению доли столбчатых кристаллов и уменьшению доли кристаллов, сформированных из внутренней части ленты (рис. 4д, 4е).

Дальнейшее развитие отжига с перегревом приводит к формированию кристаллической структуры, состоящей преимущественно из столбчатых кристаллов. При ЭИО с плотностью тока 877 и 891 А/мм² чаще наблюдаются области, в которых столбчатые кристаллы соприкасаются в центральной части ленты, а между ними формируется ровная граница раздела, при этом в средней части между столбчатыми кристаллами встречаются единичные линзообразные кристаллы (рис. 4ж–4и). Ленты, обработанные с плотностью тока 900 А/мм², характеризовались наличием пережженных хрупких областей и далее не исследовались. Из полученных данных следует, что режим ЭИО с кристаллизацией в промежуточной области импульса и дальнейшим перегревом приводит к формированию кристаллической структуры, характеризующейся преимущественно столбчатыми кристаллами.

Полученные образцы лент сплава $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{25}\text{Cu}_{25}$ в исходном состоянии, после ИТО и ЭИО с плотностями тока 819 и 891 А/мм² были охарактеризованы методом рентгеноструктурного анализа (рис. 5). Исследования проводились с контактной и неконтактной поверхностями лент. На рентгенограмме от контактной поверхности исходной аморфно-кристаллической ленты не наблюдается пиков от кристаллических фаз, таким образом, подтверждается формирование аморфной структуры. Рентгеноструктурные исследования с неконтактной поверхности исходной ленты показали наличие нестандартно расположенных основных рефлексов структуры типа В19 в области 58°–65° и остаточного аустенита В2, который обуславливаются механическими напряжениями в текстурированном поверхностном кристаллическом слое [21].

В образцах лент после изотермической и электроимпульсной кристаллизации, как и в исходном состоянии с неконтактной поверхности наблюдаются рефлексы структуры В19 в области

58°–65°, а рефлексы от фазы В2 отсутствуют. При термообработке происходит релаксация механических напряжений в поверхностном кристаллическом слое, при которой аустенитная фаза В2 переходит в мартенситную В19. Исследования с контактной стороны ленты показали наличие основных рефлексов фазы В19, расположенных в стандартной для этого типа сплава области 38°–46°. В общем виде расположение кристаллографических рефлексов от структур после ИТО при температуре 500°С с выдержкой 300 с аналогичны рефлексам, полученным после ЭИО с плотностью тока 819 и 891 А/мм². Отмечается, что интенсивность пиков от контактной поверхности значительно меньше, чем от неконтактной поверхности. Это различие объясняется сохранением текстурированности кристаллического слоя с неконтактной поверхности после применяемых работ.

Таким образом, микроструктурные и рентгеноструктурные исследования показали, что ЭИО и ИТО приводят к формированию в лентах биморфной кристаллической структуры, состоящей из рекристаллизованного кристаллического слоя (с неконтактной стороны), и кристаллической структуры, сформированной из аморфной части ленты с различными кристаллографическими ориентациями.

РЕЗУЛЬТАТЫ ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНОЙ СКАНИРУЮЩЕЙ КАЛОРИМЕТРИИ

Изучение процессов протекания МП в полученных образцах проводилось методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) при нагреве и охлаждении в интервале температур от 30 до 100°С со скоростью 5°С/мин (рис. 6). На полученных кривых при охлаждении интервал температур ниже 40°С не отображается из-за особенностей процесса измерения при температурах близких к комнатной в применяемой конфигурации калориметра. Для анализа характера и интервалов МП большее внимание было уделено кривым ДСК при нагреве, в которых отображается аустенитный переход, ответственный за реализацию эффекта памяти формы. Кривые ДСК и соответствующие изменения МП, полученные при охлаждении, характеризуются аналогичными тенденциями как при нагреве. Измеренные значения температуры и энтальпии МП в исследованных образцах лент сплава $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{25}\text{Cu}_{25}$ представлены в табл. 1.

На полученных ДСК кривых видно, что в исходной аморфно-кристаллической ленте при нагреве в интервале температур от 34 до 46°С наблюдается слабовыраженный пик поглощения тепла, очевидно от реализации МП в кристаллическом слое у неконтактной стороны ленты. Температура пика аустенитного превращения соста-

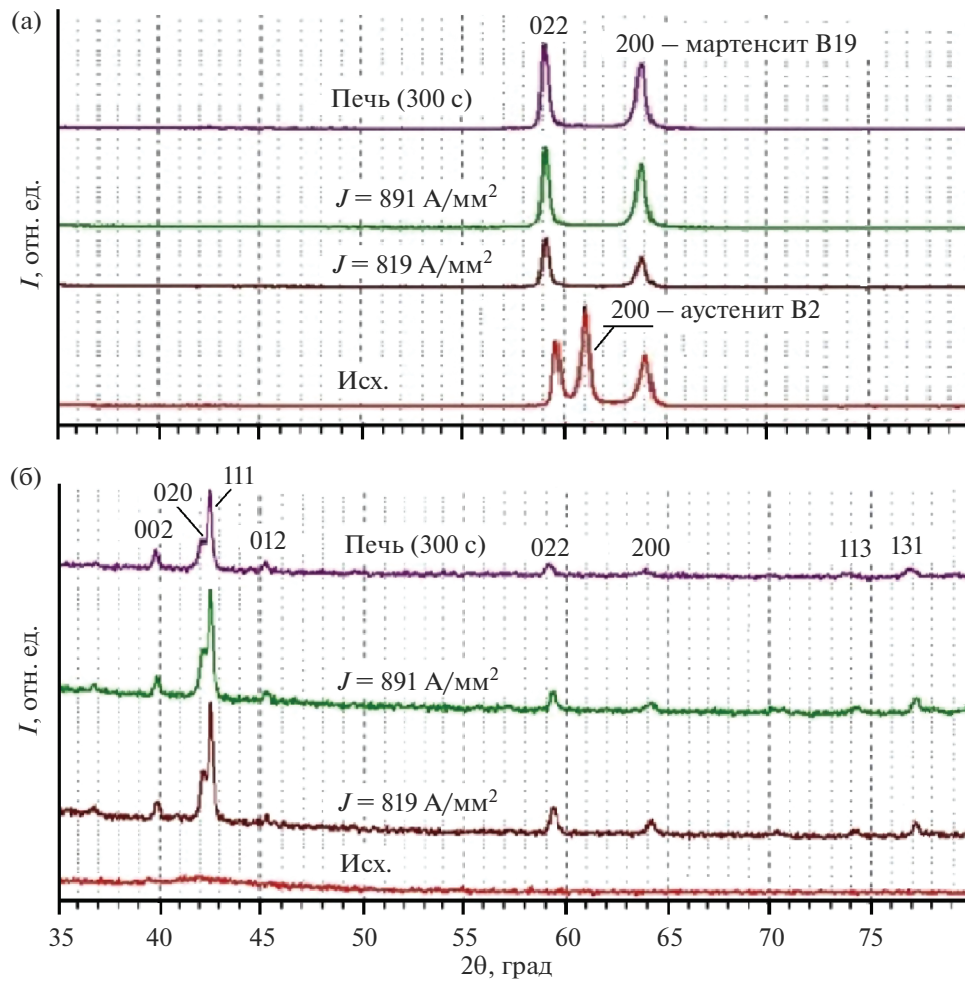


Рис. 5. Рентгенограммы от неконтактной (а) и контактной (б) поверхностей лент сплава $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{25}\text{Cu}_{25}$ в исходном состоянии, после ИТО при температуре 500°C с выдержкой 300 с и ЭИО с плотностями тока 819 A/mm^2 и 891 A/mm^2 .

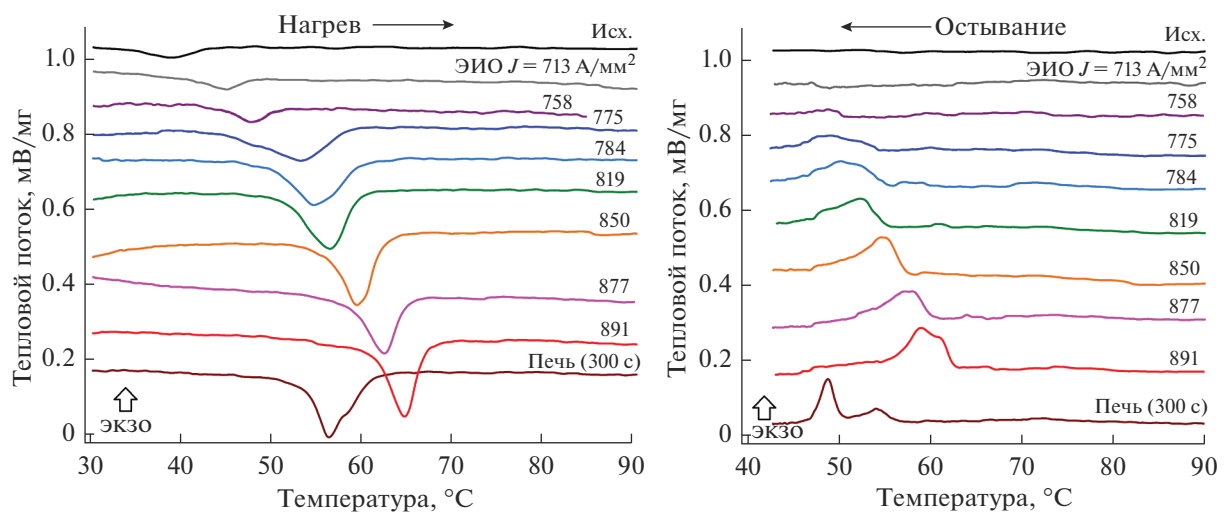


Рис. 6. ДСК-кривые нагрева и охлаждения образцов аморфно-кристаллических лент сплава $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{25}\text{Cu}_{25}$ в исходном состоянии (до обработки), после ЭИО с различной J и после ИТО при 500°C в течение 300 с

Таблица 1. Температуры и энтальпия мартенситных превращений, протекающих в образцах лент сплава $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{25}\text{Cu}_{25}$ в исходном состоянии (до обработки), после ЭИО с различной J и после ИТО при 500°C в течение 300 с

Состояние образца		Нагрев				Охлаждение			
		$T_{\text{нач.}}, ^\circ\text{C}$	$T_{\text{оконч.}}, ^\circ\text{C}$	$T_{\text{ДСК-пика}}, ^\circ\text{C}$	$H, \text{Дж/г}$	$T_{\text{нач.}}, ^\circ\text{C}$	$T_{\text{оконч.}}, ^\circ\text{C}$	$T_{\text{ДСК-пика}}, ^\circ\text{C}$	$H, \text{Дж/г}$
Исх. сост-е ЭИО с различной J , А/мм ²		34.7	45.6	39.0	−0.91	—	—	—	—
	713	40.9	49.8	46.7	−2.01	—	—	—	—
	758	43.5	59.6	53.0	−2.24	—	—	—	—
	775	48.7	60.0	54.5	−7.02	55.6	45.2	52.4	9.63
	784	47.0	60.2	56.8	−10.03	55.7	46.1	52.6	9.65
	819	51.0	60.1	56.3	−10.22	55.5	45.3	52.4	10.22
	850	53.0	63.2	59.3	−9.81	57.6	47.9	54.7	10.42
	877	55.3	65.6	62.4	−9.68	60.7	51.6	57.8	9.06
	891	56.9	67.7	64.5	−10.31	62.8	55.1	61.1	8.73
ИТО при 500°C в течение 300 с		52.0	61.5	56.1	−9.88	56.4	47.0	54.2	9.94

вила 45.6°C , а энтальпия (H) МП -0.91 Дж/г. При охлаждении пик мартенситного превращения не попал в диапазон измерений.

На кривых ДСК от образца аморфно-кристаллической ленты сплава $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{25}\text{Cu}_{25}$ после ИТО при температуре 500°C с выдержкой 300 с в интервале температур от 52 до 56.4°C наблюдаются ярко выраженные сдвоенные пики от протекания МП в кристаллической структуре, сформированной из аморфной части ленты (низкотемпературная часть пика), и слоя столбчатых кристаллов у неконтактной стороны ленты (более высокотемпературная часть пика). При охлаждении пики прямого мартенситного превращения более разъединены, чем пики аустенитного превращения. Низкотемпературная часть пика соответствует МП в кристаллической структуре, сформированной из аморфной части ленты, а более высокотемпературная часть пика от кристаллического слоя с неконтактной стороны ленты. Температура основного пика аустенитного превращения от кристаллической структуры, сформированной из аморфной части ленты, составила 56.1°C , а $H = -9.88$ Дж/г.

Исследование образцов после ЭИО методом ДСК показало последовательное изменение величины энтальпии и температур МП от формируемой структуры лент в зависимости от вкладываемой энергии при отжиге. Из полученных ДСК-кривых нагрева видно, что при увеличении плотности тока ЭИО от 713 до 891 А/мм^2 и, соответственно, степени нагрева энтальпия и температуры МП последовательно увеличиваются. Температура пика аустенитного превращения в обработанных образцах в зависимости от увеличения плотности тока возрастает от 39.0°C в необработанном исходном состоянии до 64.5°C при плотности тока 891 А/мм^2 .

При плотности тока 713 А/мм^2 , несмотря на отсутствие структурных изменений, наблюдаются отличия в характере протекания МП в кристаллическом слое и увеличение энтальпии превращения относительно исходного состояния. Кривые ДСК от образцов, обработанных с плотностью тока 758 и 775 А/мм^2 , характеризуются более выраженным пиком аустенитного превращения и величинами $H_{758} = -2.24$ Дж/г и $H_{775} = -7.0$ Дж/г, что соответствует наблюдаемой структуре с частичной кристаллизацией аморфной части ленты. Образцы, отожженные с плотностью тока 784 А/мм^2 и более, характеризуются полностью кристаллизованными состояниями со средними значениями энтальпии около -10 Дж/г. На ДСК-кривых отмечается наличие сдвоенности пиков аустенитного превращения в частично и полностью кристаллизованных образцах, обработанных с плотностями тока от 784 до 850 А/мм^2 . Наблюдаемые пики являются объединением двух близкорасположенных пиков, о чем свидетельствуют перегибы и кривые производных от сигнала, что хорошо согласуется с наблюдаемым биморфным распределением кристаллов в структуре образцов (рис. 4г–е). Пик МП в изотермически кристаллизованном образце, также характеризующийся сдвоенностью, располагается в области температур образцов, полученных при ЭИО с плотностью тока от 784 до 819 А/мм^2 . В образце с плотностью тока 891 А/мм^2 пик поглощения тепла немного сужается, что хорошо согласуется с наблюдаемой микроструктурой, которая более однородная и состоит преимущественно из столбчатых кристаллов (рис. 4з). При этом пик МП на кривой ДСК при охлаждении от этого образца характеризуется ярко выраженной сдвоенностью. После ЭИО с плотностью тока более 780 А/мм^2 в образцах при термоциклировании в интервале мартенситного превраще-

ния присутствует отчетливо выраженный эффект памяти формы.

Полученные данные наглядно демонстрируют согласование величины и характера калориметрических эффектов при протекании МП с наблюдаемой микроструктурой лент после ЭИО с различной степенью отжига. Увеличение энергии импульса ЭИО и перегрева после кристаллизации аморфного состояния приводит к формированию более однородной кристаллической структуры, характеризующейся преимущественно столбчатыми кристаллами, и повышению температуры МП. Увеличение температур МП при повышении энергии импульса ЭИО может быть объяснено увеличением границ структурных элементов и возникновением напряжений, которые затрудняют МП, в том числе из-за возможного образования фаз Ti–Cu, которые могут образовываться при перегреве.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведения электроимпульсной обработки (ЭИО) была получена последовательная серия отожженных образцов быстрозакаленных аморфно-кристаллических лент из сплава $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{25}\text{Cu}_{25}$ (ат. %) с различными степенями кристаллизации. В полученных образцах лент сформированы уникальные структурные состояния, которые кардинально отличаются от структуры, получаемой при изотермических обработках.

ЭИО единичным импульсом электрического тока с длительностью воздействия 1 мс с плотностью электрического тока 784 А/мм^2 и более приводит к формированию в ленте кристаллической структуры, которая характеризуется неравномерным распределением кристаллов по толщине ленты: с контактной и неконтактной сторон ленты наблюдаются столбчатые кристаллы, а во внутренней части ленты присутствуют крупные кристаллы. Повышение энерговклада при ЭИО и перегрева при кристаллизации приводит к формированию в ленте более однородной кристаллической структуры, характеризующейся увеличением доли столбчатых кристаллов, которые растут от поверхностей ленты во внутреннюю часть и соприкасаются в ее средней части.

Наблюдаемая микроструктура поперечного сечения лент после ЭИО с различной степенью отжига наглядно демонстрирует согласование с величинами и характером калориметрических эффектов при протекании МП. При увеличении энерговклада и степени отжига температуры МП в сформированной кристаллической структуре повышаются. Температура пика аустенитного превращения в обработанных образцах изменяется от 39.0°C в исходном состоянии до 64.5°C при плотности электрического тока 891 А/мм^2 . После ЭИО с плотностью электрического тока более 758 А/мм^2

в полностью кристаллизованных образцах при их термоциклировании в интервале мартенситного превращения присутствует эффект памяти формы.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работы выполнены при поддержке проекта РНФ № 24-22-00035, <https://rscf.ru/project/24-22-00035/>.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ/REFERENCES

1. Razov A.I. // Phys. Met. Metallogr. 2004. V. 7 (1). P. 97–126.
2. Otsuka K., Ren X. // Prog. Mater. Sci. 2005. V. 50. P. 511–678.
3. Velmurugan C., Senthilkumar V., Dinesh S., et al. // Mater. Today Proc. 2018. V. 5. P. 14597–14606.
4. Otsuka K., Wayman C.M. Shape Memory Materials. 1999. Cambridge: Cambridge Univ. Press.
5. Humbeeck J.V., Liu Y., Xie Z. // Mater. Sci. Eng. A. 1999. V. 273–275. P. 673–678.
6. Stachiv I., Alarcon E., Lamac M. // Metals. 2021. V. 11. P. 415.
7. Kohl M., Ossmer H., Gueltig M., et al. // Shape Mem. Superelasticity. 2018. V. 4. P. 127–142.
8. Shelyakov A., Sitnikov N., Menushenkov A., et al. // Acta Phys. Polonica A. 2018. V. 134 (3). P. 708–713.
9. Shelyakov A., Sitnikov N., Sheyfer D., et al. // Mater. Sci. Found. 2015. V. 81. P. 532.
10. Ai W., Xu Q. // Adv. Robot. Res. 2014. V. 1 (1). P. 1–19.
11. Sitnikov N., Shelyakov A., Rizakhanov R., et al. // Mater. Today Proc. 2017. V. 4. P. 4680–4684.
12. Sitnikov N.N., Shelyakov A.V., Khabibullina I.A., et al. // Russ. Metall. 2017. V. 2017 (10). P. 794–800.
13. Kang S.W., Lim Y.M., et al. // Scr. Mater. 2010. V. 62. P. 71–74.
14. Shelyakov A.V., Sitnikov N.N., Menushenkov A.P., et al. // Bull. Rus. Acad. Sci.: Phys. 2015. V. 79 (9). P. 1281–1287.
15. Liu Y. // Mater. Sci. Eng. A. 2003. V. 354. P. 286–291.
16. Chang S.H., Wu S.K. // Intermetallics. 2007. V. 15. P. 233–240.
17. Shelyakov A.V., Sitnikov N.N., Khabibullina I.A., et al. // Mater. Lett. 2019. V. 248. P. 48–51.
18. Matveeva N.M., Pushin V.G., Shelyakov A.V., et al. // Phys. Met. Metallogr. 1997. V. 83 (6). P. 626–632.
19. Potapov P.L., Shelyakov A.V., Schryvers D. // Scr. Mater. 2001. V. 44 (1). P. 1–7.
20. Gratowski S.V., Zhukovskaya M.I., Lunichkin A.M., et al. // Tech. Phys. 2023. V. 68 (8). P. 1135–1142.
21. Sitnikov N.N., Zaletova I.A., Shelyakov A.V. // Met. Sci. Heat Treat. 2021. V. 63. P. 5–6.

Features of the Formation of the Crystalline Phase in Rapid-Quenched Amorphous Crystalline $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{25}\text{Cu}_{25}$ Alloy Ribbons Depending on the Energy Input During Electric Pulse Processing

N. N. Sitnikov^{1, 2, *}, S. V. Greshniyкова¹, I. A. Zaletova¹, and A. V. Shelyakov²

¹State Scientific Center of the Russian Federation “M.V. Keldysh Research Centre”, Moscow, 125438 Russia

²National Research Nuclear University MEPhI (Moscow Engineering Physics Institute), Moscow, 115409 Russia

*e-mail: Sitnikov_Nikolay@mail.ru

Received May 9, 2025; revised June 6, 2025; accepted June 18, 2025

Abstract—The article discusses the processes of crystal phase formation in rapid-quenched amorphous crystalline $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{25}\text{Cu}_{25}$ alloy ribbons (at %) during electric pulse treatment (EPT) with a single pulse of electric current with a duration of 1 ms. A sequential series of samples of treated ribbons was obtained with an increase in the degree of heating before and after reaching the recrystallization temperature of the amorphous part of the ribbons at electric current densities from 680 to 900 A/mm². Studies of the microstructure of the cross-section of the treated samples and the calorimetric effects during martensitic transformations (MT) have shown that the magnitude and nature of MT are consistent with the observed microstructure of ribbons after EPT with varying degrees of annealing. An increase in the energy input during EPT leads to the formation of a more homogeneous crystalline structure in the ribbon, characterized mainly by columnar crystals that grow from the surfaces of the ribbon into the inner part and touch in its middle part. As the energy input increases, the MT temperatures increase, and the peak temperature of the austenitic transformation in the treated samples varies from 39.0°C in the initial state to 64.5°C at electric current densities 891 A/mm². After EPT with at electric current densities of more than 758 A/mm², the shape memory effect is present in the samples during thermal cycling in the range of martensitic transformation.

Keywords: electric pulse treatment, TiNiCu, rapid-quenched, amorphous state, crystalline state, microstructure, phase transition