

На правах рукописи

Ситников Николай Николаевич

ЭФФЕКТЫ ПАМЯТИ ФОРМЫ В КОМПОЗИТНЫХ И
НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛАХ
НА ОСНОВЕ СПЛАВОВ Ti–Ni–Cu

01.04.07 – «Физика конденсированного состояния»

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата технических наук

Автор



Москва – 2013

Работа выполнена в федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего профессионального образования «Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ»

Научный руководитель: доктор физико-математических наук, профессор
Менушенков Алексей Павлович, НИЯУ МИФИ

Научный консультант: кандидат физико-математических наук
Шеляков Александр Васильевич, НИЯУ МИФИ

Официальные оппоненты: доктор физико-математических наук, профессор
Прокошкин Сергей Дмитриевич, НИТУ «МИСиС»
доктор технических наук, профессор
Столяров Владимир Владимирович, ИМАШ РАН

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН

Защита состоится «20» марта 2013 г. в 15 часов 00 минут
на заседании диссертационного совета Д 212.130.04 при НИЯУ МИФИ
по адресу: 115409, Москва, Каширское шоссе, 31

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке НИЯУ МИФИ

Автореферат разослан «19» февраля 2013 года.

Просим принять участие в работе совета или прислать отзыв в одном экземпляре,
заверенный печатью организации, по адресу НИЯУ МИФИ.

Ученый секретарь диссертационного совета
д.ф.-м.н., профессор



Чернов И.И.

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы

В настоящее время одним из приоритетных направлений развития современных технологий является разработка новых материалов и улучшение свойств уже известных, причем задачи этого направления связаны не только с исследованием и собственно разработкой, но также и с возможностью применения этих материалов в новых областях науки и техники. Сплавы, обладающие эффектом памяти формы (ЭПФ), безусловно, являются типичным примером такого материала. Благодаря своим уникальным свойствам они позволили найти нестандартные решения важнейших технических задач, области их применения весьма разнообразны и постоянно расширяются. Это, прежде всего, микромеханика, космические и авиационные технологии, робототехника, медицина, энергетика. Особое положение в ряду материалов с ЭПФ занимают сплавы на основе TiNi, которые наиболее полно отвечают комплексу требований, предъявляемых к сплавам с ЭПФ.

Возрастающая потребность в миниатюризации, повышении экономичности и быстродействия устройств приводит к необходимости разработки и исследования тонкомерных материалов с ЭПФ. Одним из наиболее перспективных методов получения таких материалов является сверхбыстрая закалка из расплава (методы спиннингования расплава и планарного литья). Этот метод позволяет получать тонкомерные материалы с ЭПФ с высокой степенью гомогенизации сплава и более мелким размером зерна в сравнении с традиционными технологиями (отливка с последующей прокаткой или волочением, напыление и осаждение), проявляющие при этом высокие свойства ЭПФ. Кроме того, при высоких скоростях охлаждения расплава, сплавы TiNi, легированные большим количеством меди (более 17 ат. %), могут быть получены в аморфном состоянии. В зависимости от вида последующей термообработки в них формируется субмикро- или нанокристаллическое состояние и наблюдается ярко выраженный ЭПФ, свойства которого в значительной степени определяются структурными параметрами сплава. В связи с этим является актуальным исследование влияния режимов кристаллизации быстрозакаленных аморфных сплавов на их микроструктуру и термомеханические свойства.

Следует отметить, что сплавы с ЭПФ используются, как правило, в устройствах циклического действия, т.е. требуется реализовать обратимое изменение формы элемента с ЭПФ в цикле нагрев-охлаждение. В таких применениях, особенно микромеханических, наиболее предпочтительно использовать так называемый эффект обратимой памяти формы (ЭОПФ). Поскольку ЭПФ принципиально однократный эффект,

то для формирования ЭОПФ в большинстве случаев требуется специальная термомеханическая тренировка.

Другой хорошо известный способ получения многократной обратимой деформации базируется на комбинации однократного ЭПФ с упругой внешней силой, которая возвращает элемент с ЭПФ к его первоначальной форме при охлаждении. В последнее время особый интерес вызывают композитные материалы с ЭОПФ. Существующие методы получения композитных материалов направлены на соединение разнородных материалов различными методами (сварка, электрохимическое осаждение, напыление, скрепление взрывной волной и т.д.). Основными недостатками подобных схем являются либо большие размеры элементов, ограничивающие их применение, либо плохая адгезия (плохое соединение) разнородных материалов, причем зачастую в совокупности со сложностью технологических операций. В то же время, с помощью метода сверхбыстрой закалки из расплава за счет варьирования состава сплава и скорости охлаждения расплава возможно получение композитной аморфно-кристаллической тонкой ленты из сплава Ti–Ni–Cu. Разработка, изготовление и комплексное исследование свойств такой ленты может способствовать созданию нового композитного материала с ЭОПФ, позволяющего устранить вышеуказанные недостатки, в особенности для микромеханических применений.

Таким образом, разработка и исследование тонкомерных субмикро- и нанокристаллических функциональных материалов с ЭПФ и ЭОПФ с целью создания на их основе микро- и, возможно, наноустройств несомненно является актуальной и представляет интерес как с точки зрения понимания основных закономерностей формирования структуры и свойств таких интеллектуальных материалов, так и с точки зрения их практического применения.

Цель работы. Установление закономерностей влияния параметров закалки из жидкого состояния и последующей термической обработки на структуру, характеристики термоупругого мартенситного превращения и особенности эффектов памяти формы в сплавах Ti–Ni–Cu.

Для достижения поставленной цели в работе решены **следующие задачи:**

1. Получены аморфно-кристаллические композиты на основе сплавов Ti–Ni–Cu с различным соотношением кристаллической и аморфной фаз.
2. Получены субмикро- и нанокристаллическое состояния в быстрозакаленных аморфных сплавах Ti–Ni–Cu методом динамической кристаллизации, заклю-

- чающемся в нагреве образца пропусканием одиночного импульса электрического тока.
3. Проведено комплексное исследование микроструктуры быстрозакаленных сплавов Ti–Ni–Cu.
 4. Исследованы температурные интервалы мартенситных превращений (МП) в сплавах Ti–Ni–Cu в различных структурных состояниях.
 5. Определены параметры эффекта памяти формы и эффекта обратимой памяти формы в сплавах Ti–Ni–Cu.
 6. Разработана структурная модель аморфно-кристаллического композита с ЭПФ.
 7. Разработаны микромеханические устройства различного назначения на основе быстрозакаленных сплавов Ti–Ni–Cu с ЭПФ.

Научная новизна.

1. Впервые показано, что аморфно-кристаллический ленточный композит на основе сплава $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$, полученный методом сверхбыстрой закалки из расплава при скорости охлаждения в диапазоне $10^5 \div 10^6$ К/с, проявляет эффект обратимой памяти формы на изгиб более 1000 циклов без дополнительной термомеханической обработки.

2. Установлено, что изменение отношения толщины кристаллического слоя d_k к толщине аморфного слоя d_a в ленточном композите от 0,34 до 1,40 не приводит к изменению температур формовосстановления, в то время как минимальный радиус изгиба ленты уменьшается от 8 до 2,4 мм, при этом максимальная обратимая деформация составляет 0,4% при $d_k/d_a = 0,81$.

3. Установлено, что формоизменение аморфно-кристаллического ленточного композита происходит за счет протекания МП в кристаллическом слое и сопутствующего ЭПФ. Предложена структурная модель механического поведения композитного материала, состоящего из аморфного слоя и псевдопластически деформированного растяжением кристаллического слоя с ЭПФ, объясняющая полученные экспериментальные результаты.

4. Впервые разработана и опробована методика динамической кристаллизации аморфных лент из сплава $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$ с помощью нагрева одиночным импульсом электрического тока с варьируемой длительностью от 0,5 до 100 мс и плотностью электрического тока от 80 до 1100 А/мм².

5. Показано, что уменьшение времени импульсного воздействия электрического тока при динамической кристаллизации аморфного сплава $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$ до 2 мс приводит к значительному измельчению структуры сплава, сопровождающемуся формированием наноразмерных мартенситных пластин (20÷60 нм).

6. Установлено, что переход в нанокристаллическое состояние при динамической кристаллизации аморфного сплава может приводить к увеличению (до 10%) обратной деформации сплава, возвращаемой за счет ЭПФ.

Практическая значимость работы.

На основе полученных результатов были разработаны и изготовлены функциональные элементы с ЭОПФ из быстрозакаленного сплава $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$ для микромеханических устройств, в том числе:

- термочувствительный элемент толщиной 10 мкм и размером 0,5×2,0 мм для волоконно-оптического термодатчика;
- макет микрозажима для переноса и фиксации тонкопленочных образцов в электронном микроскопе;
- макет микропинцета, имеющий внешние размеры 3,2×2,0×1,5 мм, с использованием которого продемонстрирована возможность захвата микрообъектов размером от 10 до 500 мкм;
- функциональный материал на основе наноструктурированного сплава $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$, использованный для создания макета «нанопинцета» с рекордно малыми размерами (0,9×5×30 мкм) – микромеханического инструмента, обеспечивающего захват и удержание для трехмерного перемещения и препарирования микро- и нанообъектов (размерами в интервале 30÷3000 нм) для задач нанотехнологии, медицины, биологии, микро- и наноэлектроники.

Основные положения, выносимые на защиту.

1. Результаты исследования влияния закалки из жидкого состояния сплава $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$ при скоростях охлаждения 10^5 ÷ 10^6 К/с на формирование слоистого аморфно-кристаллического композита, проявляющего эффект обратимой памяти формы без дополнительной термомеханической обработки.

2. Установленные зависимости радиуса изгиба и температур формоизменения ленточного композита от соотношения толщин аморфного и кристаллического слоев.

3. Разработанная структурная модель, корректно описывающая особенности проявления эффекта обратимой памяти формы в аморфно-кристаллическом композитном материале.

4. Результаты исследования влияния динамической кристаллизации аморфного сплава $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$ одиночным импульсом электрического тока с миллисекундной длительностью на дисперсность структуры сплава.

5. Функциональные элементы (лабораторные макеты устройств) с эффектом обратимой памяти формы и функциональный материал на основе наноструктурированного сплава $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$ для микромеханических устройств различного назначения, обладающих повышенными характеристиками по миниатюрности, быстродействию и экономичности.

Достоверность и обоснованность результатов и выводов обеспечены применением апробированных современных научно-обоснованных технологий получения быстрозакаленных сплавов и методов их исследования с использованием современного исследовательского оборудования, привлечением взаимодополняющих методов исследований и статистической обработки результатов эксперимента, широкой апробацией результатов работы и сравнением с данными других авторов.

Личный вклад автора. Представленные в диссертации экспериментальные результаты структурных исследований и изучения основных параметров эффекта памяти формы в сплавах $Ti-Ni-Cu$ получены автором самостоятельно. Автором созданы экспериментальные установки для электрохимической полировки быстрозакаленных лент из сплавов $Ti-Ni-Cu$ и динамической кристаллизации аморфных лент из сплава $Ti-Ni-Cu$, а также разработаны макеты микропинцета, микрозажима и термочувствительного элемента для волоконно-оптического термодатчика на основе тонкомерных элементов с ЭОПФ. Постановка задач исследований, обсуждение полученных результатов и подготовка публикаций проводились совместно с научным руководителем и научным консультантом.

Апробация работы. Основные положения и результаты исследования были доложены на следующих российских и международных конференциях: Европейский симпозиум по мартенситным превращениям (ESOMAT 2012) (Санкт-Петербург, 2012 г.); Международная научно-техническая конференция «Нанотехнологии функциональных материалов» (НФМ 2012) (Санкт-Петербург, 2012 г.); Научная сессия НИЯУ МИФИ (Москва, 2009, 2010, 2011, 2012 гг.); Курчатовская молодежная научная школа (Москва, 2009, 2011 гг.); XIX научно-техническая конференция молодых ученых и специалистов, посвященная 50-летию первого полета человека в космос (Королев, 2011 г.); VI Всероссийская молодежная научная конференция «Микромеханизмы пластичности, разрушения и сопутствующих явлений» (Тольятти, 2011 г.);

Международная конференция по мартенситным превращениям 2011 (ICOMAT 2011) (Осака, Япония, 2011 г.); VI Международная конференция «Фазовые превращения и прочность кристаллов» (ФППК–2010) (Черноголовка, 2010 г.); V Международная конференция по проблемам технологии тонких пленок и физики поверхности (ThinFilms 2010) (Харбин, Китай, 2010 г.); Всероссийская выставка научно-технического творчества молодежи (НТТМ–2010) (Москва, 2010 г.); 13 Международная телекоммуникационная конференция студентов и молодых ученых «Молодежь и наука» (Москва, 2010 г.); Первая Всероссийская конференция с элементами научной школы для молодежи «Функциональные наноматериалы для космической техники» (Москва, 2010 г.); 8-й Европейский симпозиум по мартенситным превращениям (Прага, Чешская Республика, 2009 г.).

Публикации. По теме диссертационной работы опубликована 21 научная работа, в том числе 7 статей в рецензируемых журналах из перечня ВАК РФ и индексируемых международными базами данных, получены 2 патента РФ.

Объем и структура диссертации.

Диссертационная работа изложена на 140 страницах, содержит 100 рисунков, 5 таблиц, состоит из введения, четырех глав, выводов и списка цитируемой литературы из 171 наименования.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность выбранной темы, описано современное состояние рассматриваемого научного направления, сформулированы цель и задачи исследования, изложены основные положения, выносимые на защиту.

В первой главе проанализированы литературные данные о свойствах сплавов с ЭПФ и методах создания функциональных материалов нового поколения экстремальными воздействиями на твердое тело. Отдельно рассмотрены работы по применению тонкомерных материалов с ЭПФ для создания микромеханических систем. Анализ современного уровня развития материалов с ЭПФ и их применения выявил необходимость разработки новых методов получения тонкомерных материалов с субмикронной и нанокристаллической структурой, обладающих как однократным ЭПФ, так и обратимым ЭПФ. На основе обзора и анализа литературных данных поставлены задачи исследования.

Во второй главе описаны состав материалов, методы получения образцов, методики проведения эксперимента и обработки полученных результатов.

В качестве объекта исследования был выбран сплав квазибинарной системы TiNi-TiCu с 25 ат. % Cu, полученный методом сверхбыстрой закалки из расплава (метод спиннингования расплава). В результате этого процесса, происходящего со скоростью охлаждения расплава $10^5 \div 10^6$ К/с, получали тонкие ленты толщиной 30÷50 мкм и шириной от 1 до 2 мм в аморфном и аморфно-кристаллическом состояниях.

Метод электрохимической полировки использовался для утонения лент до толщины 5 мкм.

Для получения субмикро- и нанокристаллического состояний был разработан и применен метод динамической кристаллизации аморфных лент, заключающийся в пропускании одиночных импульсов электрического тока с варьируемой длительностью в диапазоне от 100 до 0,5 мс и плотностью электрического тока от 80 до 1100 А/мм² в специально изготовленной лабораторной установке.

Подготовка образцов для металлографических исследований проводилась на оборудовании для изготовления шлифов фирмы *BUEHLER*. Последняя ступень полировки поперечных шлифов лент проводилась с использованием смешанной суспензии *MASTERPOLISH* с абразивом зернистостью 50 нм ($Al_2O_3 + SiO_2$).

Микротвердость образцов измерялась на микротвердомере *Micromet 5114* при нагрузке 0,049 Н и времени выдержки 5 с.

Микроструктура поверхностей и поперечного сечения образцов изучались с помощью инвертированного металлографического микроскопа отраженного света *Carl Zeiss Axiovert 40 MAT* и растрового электронного микроскопа (РЭМ) *FEI Quanta 600 FEG* с приставкой энергодисперсионного рентгеновского микроанализатора *EDAX*.

Электронно-микроскопическое исследование тонкой структуры проводилось на просвечивающем электронном микроскопе *JEM 2100*.

Рентгеноструктурный фазовый анализ проводился по фокусировке Брэгга-Брентано с использованием гибридного монохроматора на дифрактометре *PANalytical Empyrean* в $Cu-K_\alpha$ излучении.

Исследование температурных интервалов кристаллизации и мартенситного превращения проводилось методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) с помощью калориметров «*Mettler Toledo 822*» и «*STA 449 F1 Jupiter*», а также методами измерения электросопротивления и температурной зависимости формоизменения при реализации ЭПФ.

Для исследования термомеханических свойств была использована лабораторная установка, измеряющая зависимость деформации сплава от температуры при термоциклировании под постоянной нагрузкой.

В третьей главе представлены результаты исследования аморфно-кристаллических ленточных композитов на основе сплава $Ti_{50}Ni_{50}Cu_{25}$, полученных методом спиннингования расплава.

В зависимости от скорости охлаждения расплава в процессе спиннингования формируется аморфное или аморфно-кристаллическое состояние ленты. Типичные поперечные сечения быстрозакаленных лент показаны на рис. 1. При скоростях охлаждения расплава около 10^6 K/c лента аморфизуется (рис. 1, а). Более низкие скорости охлаждения расплава (до 10^5 K/c) приводят к образованию кристаллического слоя толщиной $2 \div 10$ мкм на неконтактной поверхности ленты (рис. 1, б).

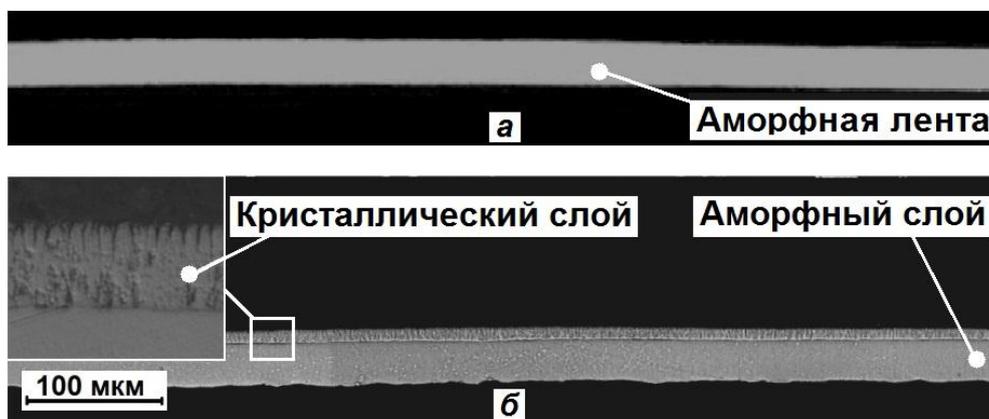


Рис. 1. Изображение типичного поперечного сечения быстрозакаленных лент, полученных при различных скоростях охлаждения: (а) – 10^6 K/c, (б) – $5 \cdot 10^5$ K/c

На рис.2 представлены дифрактограммы контактной (обращенной к поверхности закалочного диска) и неконтактной (свободной) поверхностей ленты, показанной на рис.1, б, при комнатной температуре. Все наблюдаемые дифракционные пики на дифрактограмме свободной поверхности ленты относятся к орторомбической решетке типа $B19$ и находятся в хорошем соответствии с ранее полученными другими исследователями результатами исследования мартенситного состояния в сплавах $Ti-Ni-Cu$. В то же время на дифрактограмме контактной стороны ленты характерные пики отсутствуют, что свидетельствует об аморфном состоянии этого слоя. Таким образом, установлено, что полученная при скорости охлаждения $5 \cdot 10^5$ K/c быстрозакаленная лента представляет собой слоистый аморфно-кристаллический композит.

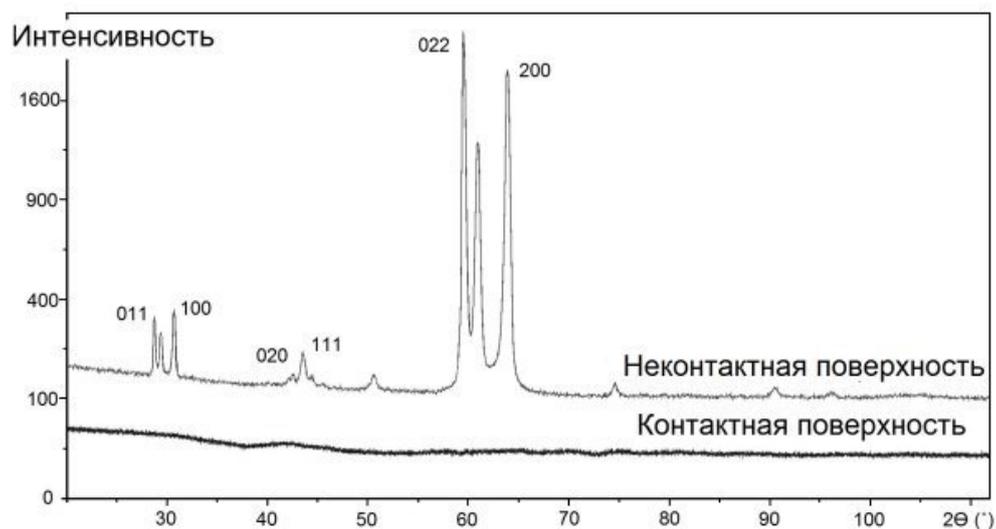


Рис. 2. Рентгенограмма быстрозакаленного слоистого аморфно-кристаллического композита из сплава $Ti_{50}Ni_{50}Cu_{25}$

Измерение микротвердости ленты в поперечном сечении выявило значительное отличие ее величины в объеме ленты, соответствующем аморфному состоянию, и поверхностном кристаллическом слое (для исследуемого образца 5,73 и 3,82 ГПа, соответственно), что также является подтверждением того, что такая лента представляет собой композитный материал.

Электронно-микроскопические исследования в растровом микроскопе свободной поверхности и поперечного сечения аморфно-кристаллического композита после полировки и последующего травления показали, что кристаллический слой имеет столбчатую структуру с характерным поперечным размером кристаллов 0,5–1 мкм (рис. 3), а также выявили резкую границу между аморфным и кристаллическим слоями (рис. 3, б). При этом соотношение толщин аморфного и кристаллического слоев при неизменной толщине ленты варьировалось за счет изменения скорости охлаждения расплава, определяемой технологическими параметрами сверхбыстрой закалки из расплава. Оценка скорости охлаждения проводилась по выражению:

$$V \cong 2\pi \cdot R \cdot n \cdot (T_m - T_g) / L,$$

где T_m и T_g – температуры плавления и стеклования; R – радиус закалочного диска; n – число оборотов вращения закалочного диска; L – размер зоны столкновения струи расплава с поверхностью барабана.

В частности, для ленты толщиной около 40 мкм уменьшение скорости охлаждения от 10^6 до $5 \cdot 10^5$ К/с приводит к увеличению толщины кристаллического слоя до 10 мкм.

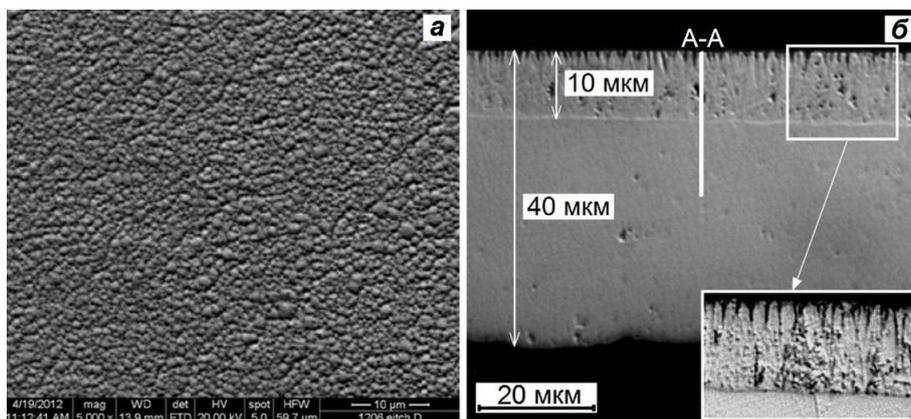


Рис. 3. Неконтактная поверхность (а, СЭМ) и поперечное сечение (б, оптическая микроскопия) ленты аморфно-кристаллического композита после травления

Следует отметить, что одной из причин появления кристаллического поверхностного слоя (в дополнение к разной скорости затвердевания свободной и контактной поверхности ленты) могло бы стать отличие химического состава сплава в объеме ленты и в поверхностном слое. Для выяснения этого обстоятельства было проведено исследование элементного состава в поперечном сечении ленты с помощью энергодисперсионного рентгеновского микроанализатора *EDAX*. Было установлено, что содержание каждого из компонентов сплава (Ti, Ni и Cu) вдоль белой линии А–А (см. рис. 3, б), проходящей через слои аморфной и кристаллической фаз, не претерпевает каких-либо заметных изменений (рис. 4, а). Отклонения элементного состава около неконтактной поверхности композита объясняются тем, что на краях ленты область анализа захватывает компаунд, в котором запрессован образец аморфно-кристаллического композита.

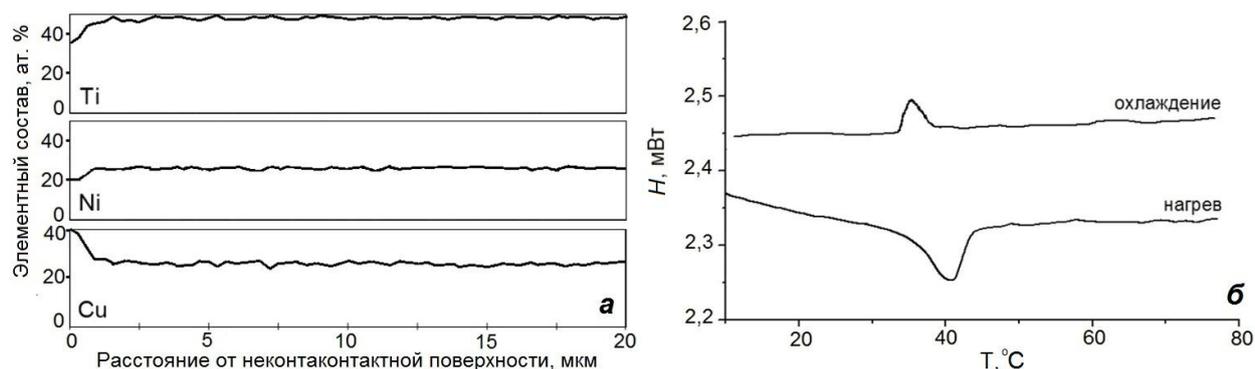


Рис. 4. Элементный состав по данным *EDAX* (а) и кривые ДСК (б) аморфно-кристаллического композита

Для быстрозакаленного слоистого аморфно-кристаллического композита были выполнены циклы нагрева и охлаждения в интервале от 20 до 100 °С со скоростью 10 °С/мин в дифференциальном сканирующем калориметре (ДСК). Как видно из кривых ДСК (рис. 4, б), в исходном образце при нагреве и охлаждении наблюдаются характерные пики поглощения и выделения тепла, сопровождающие мартенситные пре-

вращения, в области температур $31 \div 44$ °С. Температуры начала и конца прямого и обратного МП имеют следующие значения: $M_n=38,7$; $M_k=31,7$; $A_n=34,7$; $A_k=43,8$ °С. Энергии превращений составляют 1,4 Дж/г и 2,0 Дж/г при прямом и обратном МП, соответственно.

Исследование термомеханических характеристик аморфно-кристаллического композита проводилось посредством термоциклирования образца в интервале мартенситного превращения. В исходном состоянии при комнатной температуре образец имеет прямолинейную форму (рис. 5, а). При нагреве выше температуры A_n в кристаллическом слое происходит обратное МП, в результате чего образец начинает изгибаться (рис. 5, б), принимая форму, близкую к кольцу при температуре выше A_k (рис. 5, в). Охлаждение образца до комнатной температуры приводит к его возврату в исходное прямолинейное состояние. Таким образом, в быстрозакаленных аморфно-кристаллических лентах из сплава TiNiCu реализуется ЭОПФ без каких-либо дополнительных термообработок. При увеличении толщины кристаллического слоя (за счет снижения скорости охлаждения расплава) диаметр кольца уменьшается, принимая значение 16 мм при толщине кристаллического слоя 10 мкм. Характерная температурная зависимость изгибной деформации образца приведена на рис. 5, г. Измеренные значения критических температур формоизменения аморфно-кристаллического композита составляют: $M_n = 41,7$; $M_k = 29,8$; $A_n = 33,5$; $A_k = 43,0$ °С.

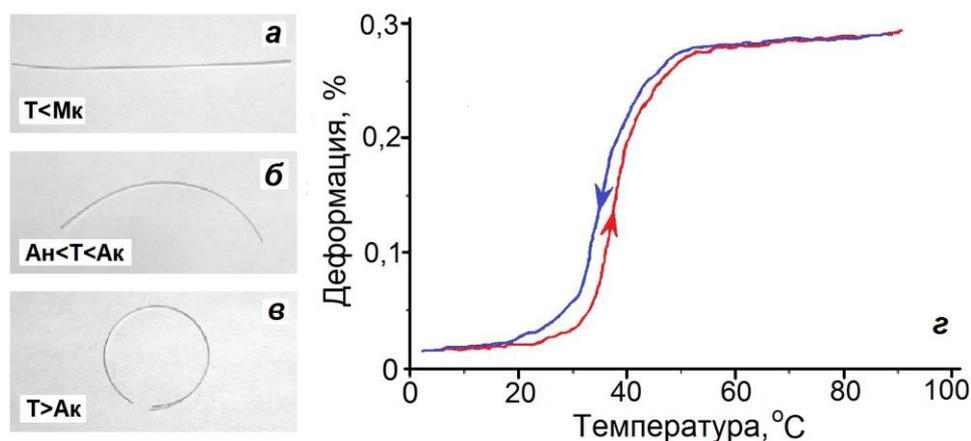


Рис. 5. Температурная зависимость формоизменения быстрозакаленного аморфно-кристаллического композита

Сравнение полученных значений температур формовосстановления с критическими температурами МП, полученными методом ДСК, подтверждают, что формоизменение ленты происходит за счет протекания МП в кристаллическом слое и реализации ЭПФ.

Для исследования влияния кристаллического слоя на свойства ЭОПФ была получена серия образцов с различным соотношением толщин аморфного (d_a) и кристал-

лического (d_k) слоев (рис. 6 и табл. 1). Поскольку прецизионно менять это соотношение за счет изменения скорости охлаждения при спиннинговании расплава весьма затруднительно, в работе для этой цели использовался метод электрохимической полировки. Установлено, что при изменении соотношения d_k/d_a температуры формовостановления практически не изменяются, в то время как минимальный радиус изгиба ленты уменьшается от 8 мм до 2,4 мм при увеличении отношения d_k/d_a от 0,34 до 1,40 (рис. 7). Максимальная обратимая деформация составляет 0,4 % при $d_k/d_a = 0,81$.

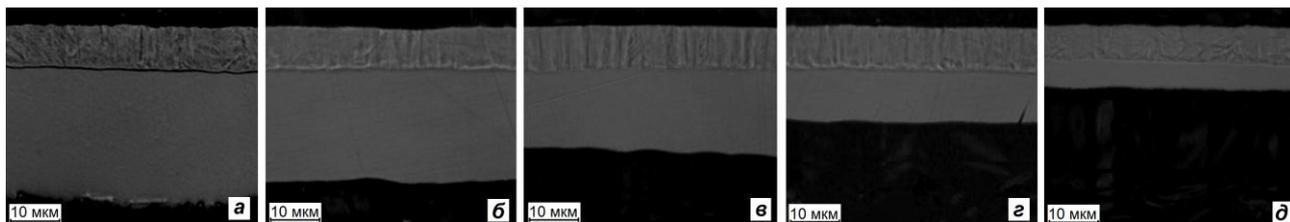


Рис.6. Поперечные сечения лент аморфно-кристаллического композита с различным соотношением d_k/d_a (рисунки $a \div d$ – образцы №1÷5, соответственно)

Таблица 1. Толщина образцов после электрохимической полировки

№ образца	d , мкм	d_k , мкм	d_k/d_a	R_{min} , мм
1 (исходный)	40	10	0,33	8,0
2	31	9	0,41	6,8
3	25	8	0,47	5,9
4	20	9	0,81	2,5
5	12	7	1,4	2,4

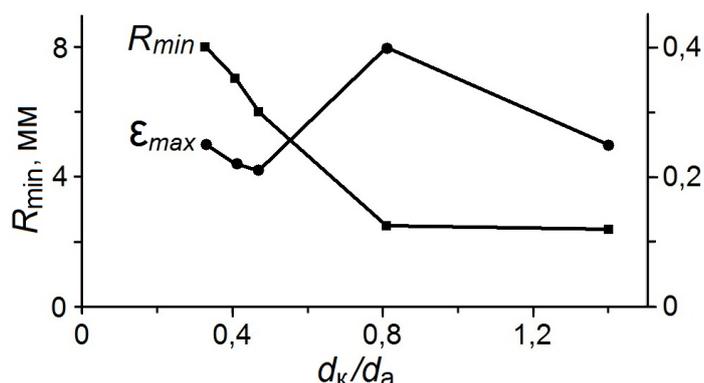


Рис. 7. Зависимость минимального радиуса кривизны и максимальной деформации композита от соотношения толщин кристаллического и аморфного слоев

На основе полученных экспериментальных результатов предложена структурная модель, объясняющая природу происходящих явлений в быстрозакаленном аморфно-кристаллическом ленточном композите. Формирование аморфно-кристаллической структуры сплава и появление ЭОПФ можно поэтапно описать следующим образом:

1. В процессе изготовления ленты часть расплава при попадании на закалочный медный диск затвердевает с образованием аморфной фазы, тогда как другая часть расплава затвердевает не на поверхности закалочного диска, а на уже образовавшемся аморфном слое сплава (рис. 8, а). При этом скорость охлаждения внешнего (неконтактного) слоя снижается, что при затвердевании приводит к формированию в этом слое кристаллической структуры.

2. Дальнейшее охлаждение кристаллического слоя должно было бы привести к его сокращению из-за процесса термического сжатия, однако аморфный слой, имеющий меньший коэффициент термического линейного расширения (КТЛР), более высокую прочность и большую толщину, препятствует этому процессу (рис. 8, б).

3. В результате при охлаждении до комнатной температуры кристаллический слой оказывается растянутым (рис. 8, в).

4. Если такой композит нагреть выше температуры A_n в материале кристаллического слоя, то за счет реализации ЭПФ кристаллический слой будет стремиться к сжатию, что приведет к изгибу композита подобно биметаллической пластине (рис. 8, г). При охлаждении за счет упругости аморфного слоя композит возвращается в исходное состояние (рис. 8, в).

При помощи этой модели объясняются экспериментально наблюдаемые явления, в частности, уменьшение радиуса изгиба при уменьшении толщины аморфного слоя и исчезновение ЭОПФ при полном удалении аморфного слоя.

В четвертой главе представлены результаты исследования влияния динамической кристаллизации быстрозакаленного аморфного сплава $Ti_{50}Ni_{50}Cu_{25}$ на его микроструктуру и термомеханические свойства.

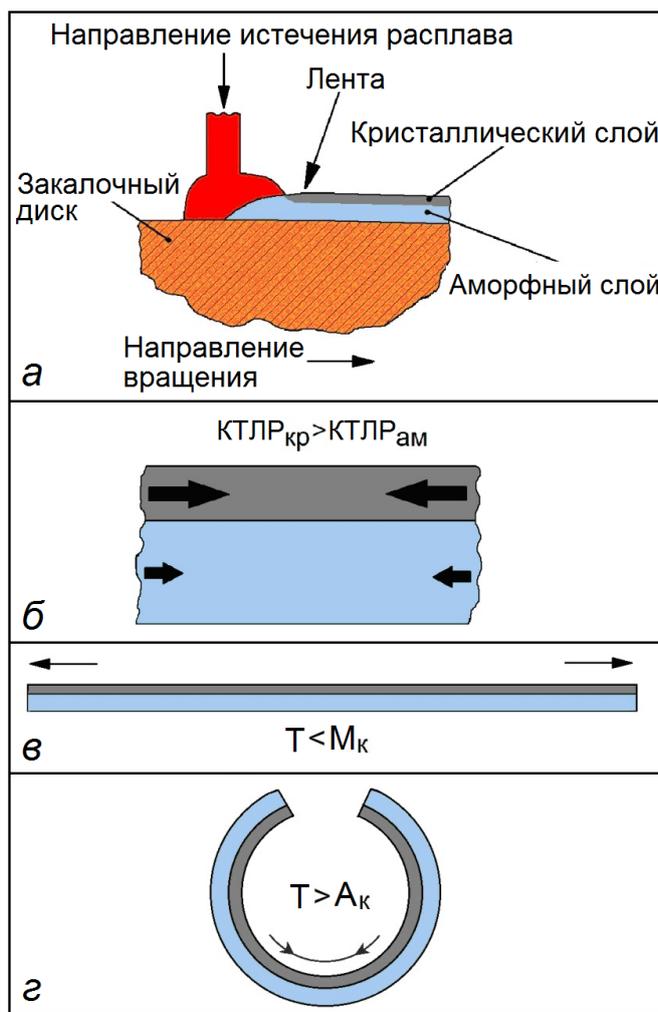


Рис. 8. Схематическое изображение процесса получения и формоизменения быстрозакаленного аморфно-кристаллического композита

Электронно-микроскопические исследования показали, что образцы сплава $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$, полученные методом спиннингования расплава со скоростью его охлаждения около 10^6 К/с, в исходном состоянии являются аморфными, о чем свидетельствуют размытые кольцеобразные гало на электронограмме, а на изображении в аморфной структуре отсутствуют какие-либо включения (рис. 9, а). Изотермическая кристаллизация сплава в печи при температуре 500 °С в течение 300 с приводит к формированию однофазной структуры *B2* (решетка типа CsCl), при охлаждении претерпевающей МП с образованием ромбического мартенсита *B19* (решетка типа AuCd), электронно-микроскопические изображения и электронограмма которого показаны на рис. 9, б. Средний размер зерна составляет 300÷500 нм.

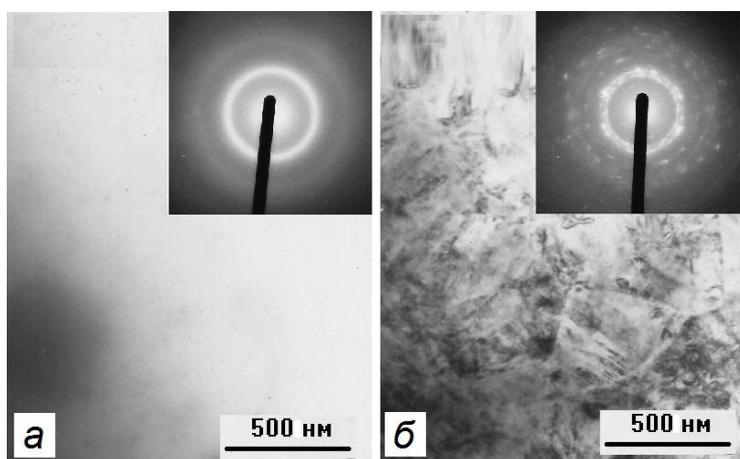


Рис. 9. Электронограммы и электронно-микроскопические изображения микроструктуры быстрозакаленного сплава $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$ в исходном состоянии (а) и после изотермической кристаллизации в печи (б)

В случае кристаллизации аморфных образцов электрическим током величина затрачиваемой энергии зависит от теплоемкости, температуры кристаллизации и геометрических параметров образца. Поэтому для одинаковых образцов эта величина одна и та же и определяется временем воздействия и плотностью электрического тока. Для расчета требуемой плотности электрического тока в процессе динамической кристаллизации аморфного образца пропусканием через него одиночного импульса тока было получено следующее выражение:

$$J(\Delta t) = (d \cdot C \cdot \Delta T / (\Delta t \cdot \rho))^{1/2},$$

где Δt – длительность импульса тока; d – плотность образца; ρ – удельное электрическое сопротивление образца; C – теплоемкость образца; ΔT – температурный интервал нагрева.

В динамически кристаллизованных образцах уже при времени кристаллизации 100 мс заметны изменения механизма кристаллизации (рис. 10), характеризующиеся формированием колоний наноразмерных кристаллитов. С уменьшением времени кристаллизации до 2 мс наблюдается образование мартенситных пластин с характерным

размером $20\div 60$ нм. При этом фазовый состав сплава остается неизменным, т.е. как и в образце, изотермически кристаллизованном в печи, реализуется фазовое МП $B2 \rightarrow B19$.

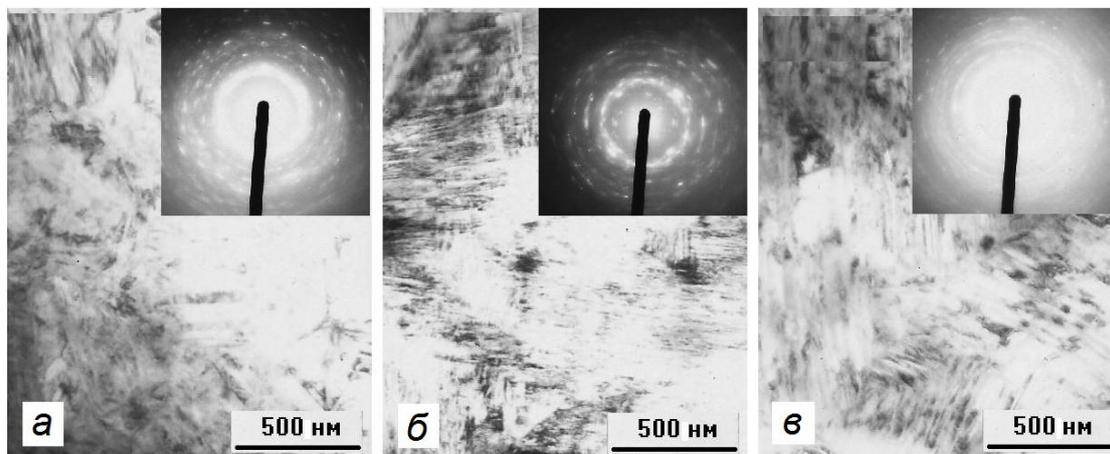


Рис. 10. Электронограммы и электронно-микроскопические изображения микроструктуры быстроокаленного сплава $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$ после динамической кристаллизации (*а* – 100 мс, *б* – 10 мс, *в* – 2 мс)

Для образцов сплава $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$, кристаллизованных с разной скоростью, были выполнены циклы нагрева и охлаждения в интервале от 20 до 100 °С со скоростью 10 °С/мин (рис. 11). Как видно из кривых ДСК, в исходном образце при нагреве и охлаждении не происходит каких-либо фазовых превращений. После кристаллизации сплава появляются характерные пики поглощения и выделения тепла в области температур $55\div 80$ °С.

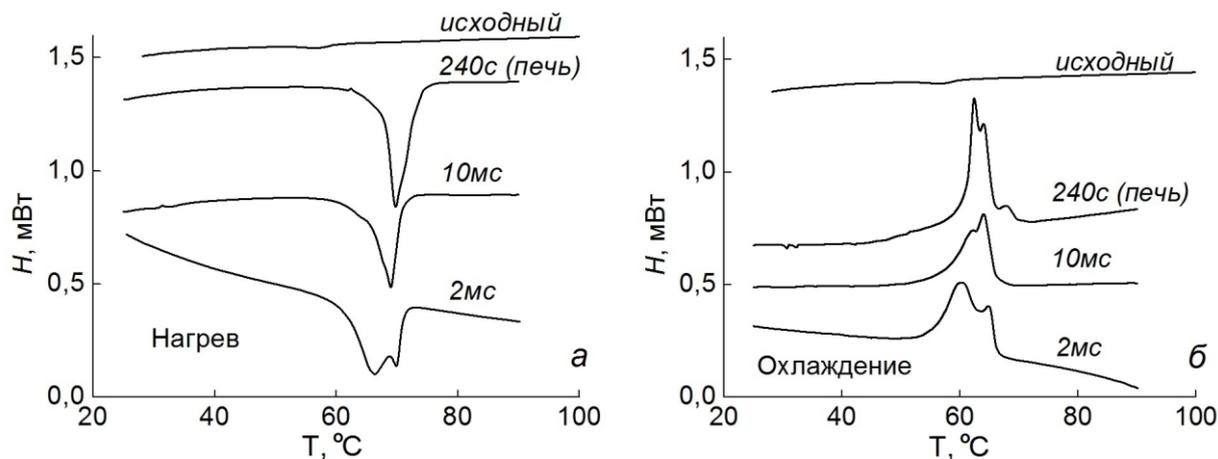


Рис. 11. Кривые ДСК при нагреве (*а*) и охлаждении (*б*) быстроокаленного сплава $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$

Установлено, что увеличение скорости кристаллизации приводит к незначительному уменьшению критических температур МП (на $2\div 4$ °С) и сужению гистерезиса МП. Следует отметить, что при коротких временах кристаллизации появляется двухстадийность процесса МП. Это, возможно, свидетельствует о том, что в структуре сплава присутствует бимодальное распределение зерен по размеру, т.е. наряду с

нанокристаллами могут присутствовать кристаллы более крупного размера, что также наблюдалось в электронно-микроскопических исследованиях.

Исследования температурных интервалов МП методом измерения температурной зависимости электрического сопротивления сплава показали, что с уменьшением времени кристаллизации уменьшаются значения критических температур МП, что хорошо согласуется с данными, полученными методом ДСК.

Для исследования термомеханических свойств сплава образцы подвергали термоциклированию под постоянной нагрузкой. Зависимость изгибной деформации образцов от температуры представлена на рис. 12. По величине возвращаемой деформации можно судить о формовосстановлении образца за счет ЭПФ, т.е. фактически о величине ЭПФ. Как видно из полученных кривых, в динамически кристаллизованных наноструктурированных образцах наблюдается увеличение величины ЭПФ по сравнению с образцами, кристаллизованными в печи, которое в некоторых случаях достигает 10 %. Кроме того, было установлено, что уменьшение времени кристаллизации приводит к уменьшению температур формовосстановления (рис. 13).

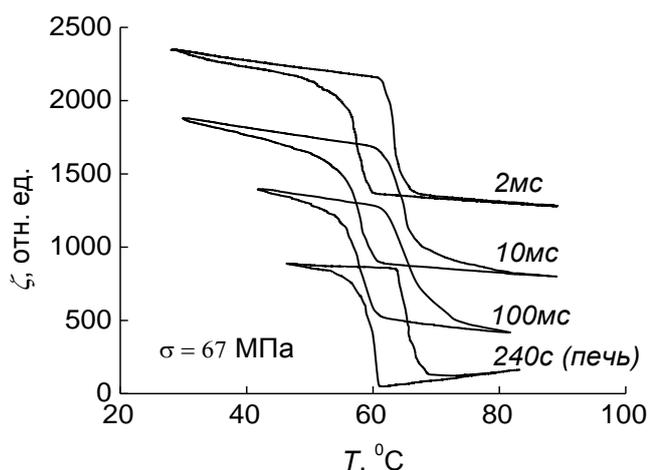


Рис.12. Температурная зависимость деформации быстроокаленных лент из сплава $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$ под постоянной нагрузкой

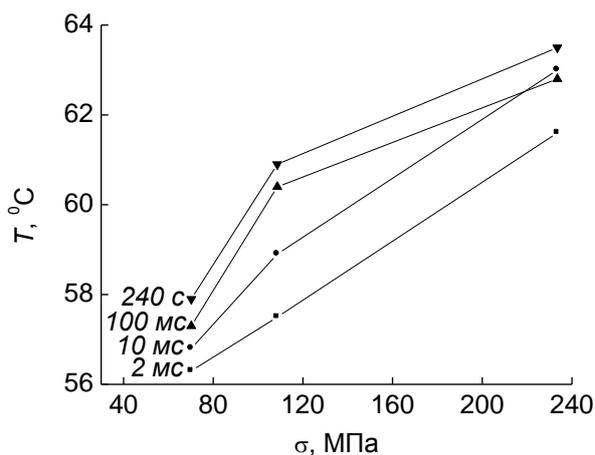


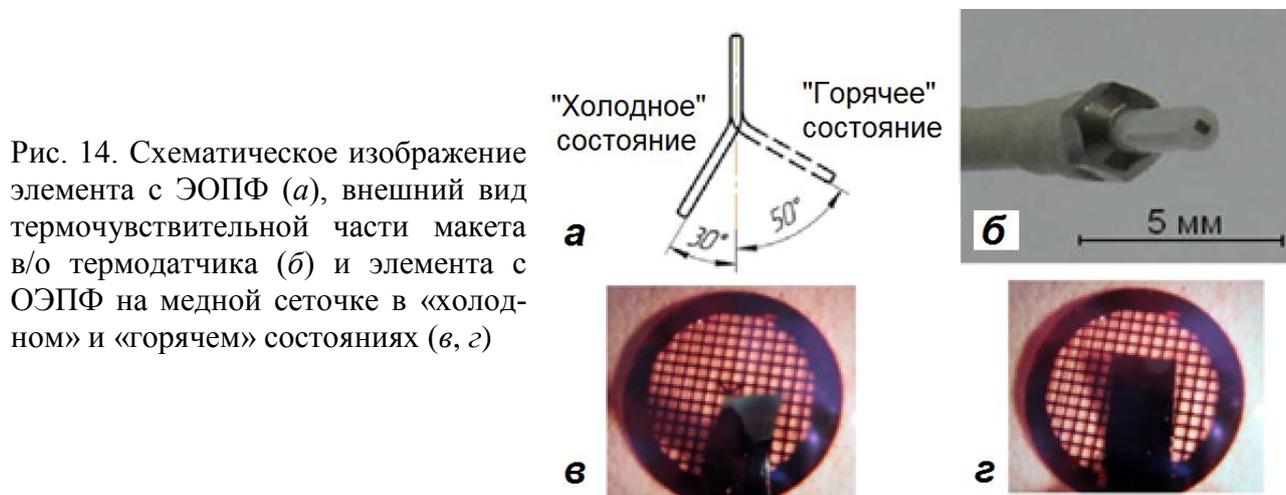
Рис.13. Зависимость температуры начала МП от величины постоянной нагрузки в быстроокаленном сплаве $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$

В пятой главе показана возможность изготовления микромеханических устройств на основе быстроокаленных сплавов $TiNiCu$ с ЭПФ, в частности, для использования в микроэлектромеханических системах (МЭМС).

На основе полученных тонкомерных материалов, включающих как аморфные, так и аморфно-кристаллические ленты, были изготовлены миниатюрные функциональные элементы с ЭОПФ на изгиб.

Для макета волоконно-оптического (в/о) термодатчика был изготовлен термочувствительный элемент размером $0,5 \times 2,0$ мм из ленты толщиной 10 мкм, обладаю-

щий ЭОПФ на изгиб (рис. 14, а, б). Данный элемент помещается на торец оптического волокна и выполняет функцию термо-подвижной шторки. В зависимости от температуры шторка меняет свое положение, прижимаясь или отклоняясь от торца волокна, и модулирует излучение, распространяющееся по волокну.



Для обеспечения возможности зажима тонкопленочных образцов и микрообъектов в камере электронного микроскопа был изготовлен макет устройства, в котором элемент с ЭОПФ размером $2,1 \times 0,8$ мм и толщиной 32 мкм одним концом жестко прикреплен к пластине (в частности, к стандартной сеточке для ПЭМ, рис. 14, в, г), а другой конец элемента выполняет функцию прижима. В «холодном» состоянии элемент прижимается к пластине, фиксируя объект, а в «горячем» состоянии изгибается для освобождения объекта.

На основе аморфно-кристаллического композита толщиной 40 мкм и шириной 1 мм был разработан и изготовлен макет микропинцета. Устройство состоит из двух функциональных элементов, закрепленных на разделительной пластине и снабженных тонкопленочным нагревателем (рис. 15). Свободные части аморфно-кристаллического композита образуют зажимные части. Данное устройство способно совершать обратимые перемещения зажимных частей при подаче электрического напряжения (около 4В) на контакты тонкопленочного нагревателя, тем самым выполняя функцию микропинцета. Размеры прототипа составляют $3,2 \times 2 \times 1,5$ мм, причем зазор микропинцета может регулироваться в диапазоне от 10 до 500 мкм в зависимости от размера захватываемых микрообъектов.

На основе наноструктурированного сплава TiNiCu был разработан функциональный материал, использованный для изготовления макета «нанопинцета» с рекордно малыми размерами ($0,9 \times 5 \times 30$ мкм) – микромеханического инструмента, обеспечивающего захват и удержание для трехмерного перемещения и препарирования

микро- и нанообъектов (размерами в интервале 30÷3000 нм) для задач нанотехнологии, медицины, биологии, микро- и нанoeлектроники. Данный материал получен из быстрозакаленной аморфной ленты, утоненной методом электрохимического травления до толщины около 10 мкм, затем динамически кристаллизованной импульсом электрического тока длительностью 0,5 мс и псевдопластически деформированной растяжением на 3 % в мартенситном состоянии при комнатной температуре. Из полученного материала в НИТУ МИСиС совместно с ИРЭ РАН с использованием технологии фокусированных ионных пучков (ФИП) был изготовлен прототип «нанопинцета» и продемонстрирована возможность пространственного манипулирования микро- и нанообъектами различного происхождения: углеродными нанотрубками, графеновыми листами, нановолокнами, наночастицами и биологическими объектами (рис.16).

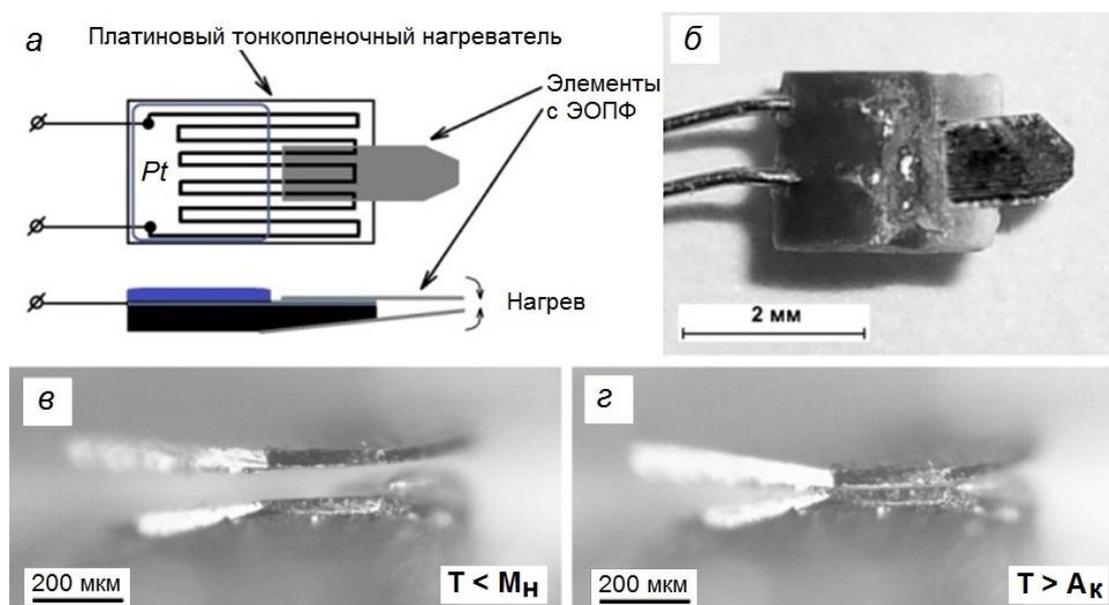


Рис. 15.Схема (а), внешний вид (б) и вид с торца на зажимные части (в, г) макета микропинцета на основе функциональных элементов с ЭОПФ

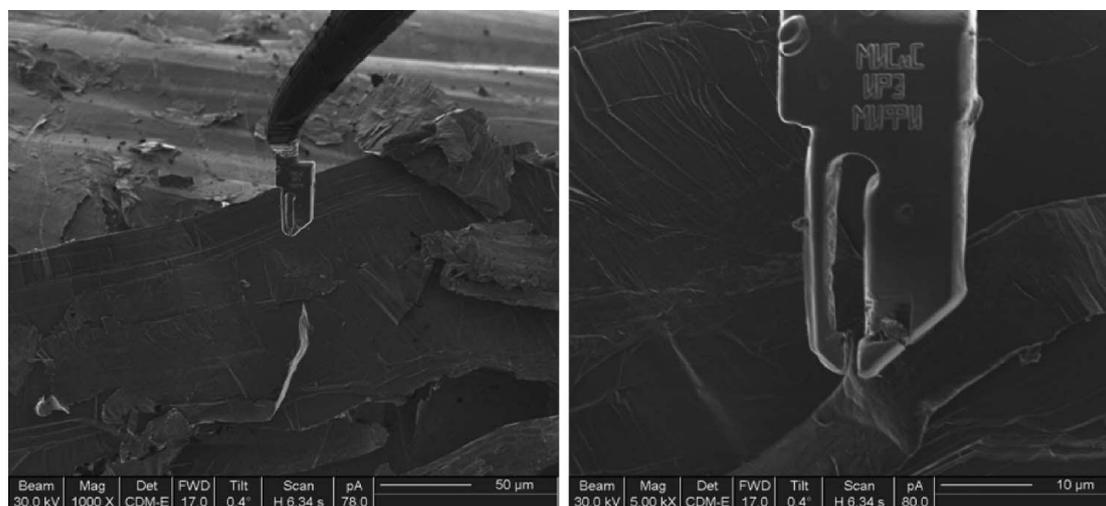


Рис. 16. 3D манипулирование графеновыми листами с помощью прототипа «нанопинцета», установленного на микроманипуляторе «Omniprobe»

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Показано, что закалка из жидкого состояния сплава $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{25}\text{Cu}_{25}$ при скоростях охлаждения расплава $10^5 \div 10^6$ К/с приводит к формированию слоистого аморфно-кристаллического композита, при этом с контактной стороны ленты затвердевание расплава происходит с образованием аморфной фазы, а на свободной поверхности ленты формируется кристаллический слой.

2. Установлено, что аморфно-кристаллический ленточный композит из сплава $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{25}\text{Cu}_{25}$ проявляет самопроизвольный эффект обратимой памяти формы с деформацией изгибом без дополнительной термомеханической обработки, причем при изменении соотношения толщины кристаллического и аморфного слоев d_k/d_a от 0,34 до 1,40 температуры формовосстановления практически не изменяются, в то время как радиус изгиба ленты уменьшается от 8 до 2,4 мм, а максимальная обратимая деформация составляет 0,4% при $d_k/d_a = 0,81$.

3. Установлено, что формоизменение аморфно-кристаллического ленточного композита происходит за счет протекания мартенситного превращения в кристаллическом слое и сопутствующего ему эффекта памяти формы.

4. Предложена качественная структурная модель композитного материала, состоящего из аморфного слоя и псевдопластически деформированного растяжением кристаллического слоя с эффектом памяти формы, которая корректно описывает механическое поведение композита при реализации самопроизвольного эффекта обратимой памяти формы.

5. Разработан метод и изготовлена оригинальная экспериментальная установка для динамической кристаллизации аморфных лент из сплава $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{25}\text{Cu}_{25}$ при пропускании импульсов электрического тока с варьируемой длительностью в диапазоне от 100 до 0,5 мс. Показано, что уменьшение времени импульсного воздействия электрического тока до 2 мс приводит к значительному измельчению структуры сплава, сопровождающемуся формированием наноразмерных мартенситных пластин (20÷60 нм), а также к снижению критических температур МП на 2÷4 °С.

6. Установлено, что наноструктурирование сплавов приводит к увеличению на 10% величины обратимой деформации сплава, возвращаемой за счет эффекта памяти формы.

7. На основе полученных результатов разработаны и изготовлены функциональные элементы с ЭОПФ из быстрозакаленного сплава $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{25}\text{Cu}_{25}$ для микромеханических устройств, в том числе:

- термочувствительный элемент толщиной 10 мкм и размером 0,5×2,0 мм для волоконно-оптического термодатчика;
- макет микрозажима для переноса и фиксации тонкопленочных образцов в электронном микроскопе;
- макет микропинцета, имеющий внешние размеры 3,2×2,0×1,5 мм, с использованием которого продемонстрирована возможность захвата микрообъектов размером от 10 до 500 мкм.

8. Изготовлен функциональный материал на основе наноструктурированного сплава $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$, успешно использованный для создания макета «нанопинцета» с рекордно малыми размерами (0,9×5×30 мкм) – микромеханического инструмента, обеспечивающего захват и удержание для трехмерного перемещения и препарирования микро- и нанообъектов (размерами в интервале 30÷3000 нм) для задач нанотехнологии, медицины, биологии, микро- и наноэлектроники.

ОСНОВНЫЕ ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. Шеляков А.В., Ситников Н.Н., Глезер А.М., Менушенков А.П. Наноструктурированные сплавы системы TiNi-TiCu с эффектом памяти формы // Известия РАН. Сер. физич. 2010. Т.74, № 11. С.1606–1608.
2. Shelyakov A.V., Sitnikov N.N., Menushenkov A.P., Koledov V.V., Irjak A.I., Nanostructured thin ribbons of shape memory TiNiCu alloy // Thin Solid Films. 2011. V. 519. P. 5314–5317.
3. Сеньковский Б.В., Усачев Д.Ю., Федоров А.В., Ульянов П.Г., Ярославцев А.А., Гришина О.В., Шеляков А.В., Ситников Н.Н., Менушенков А.П., Адамчук В.К. Особенности поверхностных слоев тонких лент сплавов на основе никелида титана // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2011. №6. С. 83–88.
4. Shelyakov A.V., Sitnikov N.N., Koledov V.V., Kuchin D.S., Irzhak A.I., Tabachkova N.Yu. Melt-spun thin ribbons of shape memory TiNiCu alloy for micromechanical applications // International J. of Smart and Nano Materials. 2011. V. 2. №2. P. 68–77.
5. Yaroslavtsev A.A., Menushenkov A.P., Chernikov R.V., Grishina O.V., Zubavichus Y.V., Veligzhanin A.A., Shelyakov A.V., Sitnikov N.N., Peculiarities of TiNi-based shape memory alloys local crystalline structure // J. of Physics: Conference Series. 2011. V. 291. P. 012025(1–7).

6. Shelyakov A.V., Sitnikov N.N., Menushenkov A.P., Korneev A.A., Rizakhanov R.N., Fabrication and characterization of amorphous-crystalline TiNiCu melt-spun ribbons // *J. of Alloys and Compounds*. 2012. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2012.02.146>.
7. Irzhak A., Koledov V., Zakharov D., Lebedev G., Mashirov A., Afonina V., Akatyeva K., Kalashnikov V., Sitnikov N., Tabachkova N., Shelyakov A., Shavrov V. Development of laminated nanocomposites on the bases of magnetic and non-magnetic shape memory alloys: Towards new tools for nanotechnology // *J. of Alloys and Compounds*. 2012. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2012.10.119>.
8. Shelyakov A., Sitnikov N., Saakyan S., Menushenkov A., Korneev A. Study of two-way shape memory behavior of amorphous-crystalline TiNiCu melt-spun ribbon // *Materials Science Forum*. 2013. V. 738–739 (2013). P. 352–356.
9. Новые наукоемкие технологии в технике: энциклопедия, том 30. Нанотехнологии – новый уровень решения проблем при создании перспективных изделий РКТ. Под ред. А.Н.Котова. М.: ЗАО НИИ «ЭНЦИТЕХ», 2011. – 404 с.
10. Шеляков А.В., Ситников Н.Н., Менушенков А.П., Корнеев А.А. Волоконно-оптический термодатчик // Патент РФ № 2441205, МПК G01K11/00, 24.05.2010.
11. Афонина В.С., Захаров Д.И., Иржак А.В., Коледов В.В., Лега П.В., Маширов А.В., Пихтин Н.А., Ситников Н.Н., Шавров В.Г., Шеляков А.В. Микромеханическое устройство, способ его изготовления и система манипулирования микро- и нанообъектами // Патент РФ № 2458002, В81В3/00, 05.08.2010.
12. Шеляков А.В., Ситников Н.Н., Менушенков А.П., Ризаханов Р.Н., Исследование аморфно-кристаллического сплава TiNiCu с обратимой памятью формы // В сб.: Труды Международной научно-технической конференции «Нанотехнологии функциональных материалов», Санкт-Петербург, 27–29 июня 2012 г., стр. 347–351.
13. Ситников Н.Н., Шеляков А.В., Менушенков А.П. Изготовление и исследование аморфно-кристаллических быстрозакаленных лент из сплава TiNiCu // В сб.: Труды XIX научно-технической конференции молодых ученых и специалистов. РКК «Энергия» им. С.П. Королева. 2012. Сер. XII. В. 1–2. С. 221–225.
14. Shelyakov A.V., Sitnikov N.N., Menushenkov A.P., Korneev A.A. Fabrication and characterization of nanocrystalline SMA melt-spun ribbons // *In Proc. of International Conference on Martensitic Transformations 2011 (ICOMAT 2011)*, P1-23, p 92.
15. Ситников Н.Н., Шеляков А.В., Менушенков А.П., Коледов В.В. Аморфно-кристаллический композит на основе быстрозакаленного сплава системы TiNi-TiCu с эффектом памяти формы // В сб.: Конкурсные доклады VI Всероссийской молодеж-

ной научной конференции «Микромеханизмы пластичности, разрушения и сопутствующих явлений». Тольятти. 2011. С. 165–170.

16. Ситников Н.Н., Шемяков А.В., Применение материалов с эффектом памяти формы для управления оптическим излучением // В сб.: Труды научной сессии НИЯУ МИФИ–2011. М.: НИЯУ МИФИ. 2011.Т. Фотоника и информационная оптика. С.90–91.

17. Ситников Н.Н., Шемяков А.В., Менушенков А.П., Коледов В.В., Кучин Д.С., Шавров В.Г. Влияние электрохимической полировки и динамической кристаллизации на морфологию поверхности и элементный состав быстрозакаленных сплавов TiNiCu // В сб.: Тезисы VI Международной конференции «Фазовые превращения и прочность кристаллов» (ФППК–2010). Черногловка. 2010. С.71.

18. Ситников Н.Н., Шемяков А.В. Волоконно-оптический датчик температуры // В сб.: Труды научной сессии НИЯУ МИФИ–2010. М.: НИЯУ МИФИ. 2010.Т. Фотоника и информационная оптика. С.38–39.

19. Ситников Н.Н., Шемяков А.В., Наноструктурированные сплавы с эффектом памяти формы для оптических устройств // В сб.: Труды научной сессии НИЯУ МИФИ–2009. М.: НИЯУ МИФИ. 2009.Т. 6. С.107–110.

20. Shelyakov A., Sitnikov N., Resnina N., Glezer A., Korneev A. Effect of pulsed heat treatment on structural and thermomechanical properties of rapidly quenched TiNiCu alloys // In: ESOMAT 2009 – The 8th European Symposium on Martensitic Transformations, Article № 04011.<http://dx.doi.org/10.1051/esomat/200904011>.

21. Ситников Н.Н., Менушенков А.П., Шемяков А.В. Наноструктурированные сплавы системы TiNi-TiCu с эффектом памяти формы // В сб.: Материалы первой всероссийской конференции с элементами научной школы для молодежи «Функциональные наноматериалы для космической техники». Москва. 2009.С. 254–257.