

## ВЛИЯНИЕ УЛЬТРАЗВУКОВОЙ МЕХАНОАКТИВАЦИИ НА КИНЕТИКУ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ И МАРТЕНСИТНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ АМОРФНОГО СПЛАВА НА ОСНОВЕ TiNi

© 2017

*В.В. Непомнящая*, аспирант*В.В. Рубаник*, доктор технических наук,

профессор кафедры «Физика и техническая механика»

*Витебский государственный технологический университет, Витебск (Беларусь)*

**Ключевые слова:** ультразвуковая механоактивация; аморфные сплавы; сплавы с памятью формы.

**Аннотация:** Влияние ультразвуковой механоактивации на аморфные сплавы остается практически неизученным. Влияние ультразвука на кристаллизацию аморфных лент сплавов на основе TiNi, формирование их структуры и свойств до настоящего времени не было исследовано. В кристаллическом состоянии аморфные сплавы на основе TiNi испытывают термоупругие мартенситные превращения, которые являются основой для проявления необычных механических свойств – эффектов памяти формы. Аморфные сплавы с памятью формы являются наиболее перспективными материалами, которые после кристаллизации испытывают термоупругие мартенситные превращения. Такие материалы используют как основу для создания кристаллических материалов с заданными параметрами кристаллической структуры или для получения аморфно-кристаллических композитов. Целью работы являлось исследование влияния ультразвуковой механоактивации на кинетику кристаллизации и мартенситные превращения аморфного сплава с памятью формы методом дифференциально сканирующей калориметрии. Ультразвуковая механоактивация была проведена двумя способами: в волноводе продольных ультразвуковых колебаний и в ультразвуковой наковальне. В первом способе ультразвуковой механоактивации аморфная лента была закреплена в волноводе продольных колебаний и подвергнута ультразвуковому облучению различной длительности. Для инициирования ультразвуковых колебаний использован ультразвуковой низкочастотный диспергатор УЗДН-2Т частотой 22 кГц. Во втором способе аморфная лента располагается горизонтально, а вертикально расположенный волновод воздействует контактным способом. Такой способ применяется для поверхностного упрочнения металлов и сплавов. Для инициирования ультразвуковых колебаний использован ультразвуковой генератор УЗГ 1-1. В качестве объекта исследований были выбраны аморфные ленты состава  $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$ . Калориметрические измерения проводились с использованием дифференциально сканирующего калориметра Mettler Toledo 822e. Полученные данные показали, что после проведения ультразвуковой механоактивации температуры и энергии кристаллизации и мартенситных превращений изменяются, что может свидетельствовать об уменьшении размера зерна кристаллической фазы.

### ВВЕДЕНИЕ

Эффект механоактивации выявлен довольно давно [1; 2]. Как правило, под механической обработкой понимают высокоинтенсивное перемешивание в мельницах [3; 4], однако в последнее время в качестве механической обработки рассматривают и воздействие механических колебаний различной частоты. В большей степени это относится к ультразвуковым колебаниям (ультразвуковая механоактивация).

Впервые влияние ультразвуковых колебаний на изменение структуры твердых тел было обнаружено при кристаллизации металлов и сплавов из жидкого состояния. Введение ультразвуковых колебаний (УЗК) в расплав позволяет уменьшить размер образующихся кристаллических зерен за счет увеличения количества зародышей, предотвратить образование дендритной структуры, существенно уменьшить разброс зерен по размерам [5]. Кроме этого, ультразвуковое воздействие влияет на образование вторичных фаз и их распределение по объему сплава, т. е. позволяет получить более однородную структуру материала, что существенно улучшает как физические, так и механические свойства металла [6–8].

В качестве объектов для механоактивации было опробовано большое количество различных веществ: от металлов (для получения сплавов различного состава – эффект механолегирования [9]) до минералов (для увеличения степени извлечения ценного компонента [10]).

Однако влияние ультразвуковой механоактивации на аморфные сплавы с памятью формы оказывается практически неизученным.

Цель работы – исследование влияния ультразвуковой механоактивации на кинетику кристаллизации и мартенситные превращения аморфного сплава с памятью формы методом дифференциально сканирующей калориметрии.

### МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИЗМЕРЕНИЙ

Ультразвуковая механоактивация была проведена двумя способами: в волноводе продольных ультразвуковых колебаний и в ультразвуковой наковальне.

Ультразвуковую механоактивацию аморфных лент проводили при комнатной температуре 25 °С, которая находится ниже температур структурной релаксации материала. Материал подвергался воздействию ультразвуковых колебаний амплитудой 10 мкм частотой 22 кГц. Длительность ультразвукового воздействия в волноводе продольных ультразвуковых колебаний составляла 12 и 30 мин (рис. 1 а). Ультразвуковое выглаживание в наковальне производилось путем удара твердосплавного наконечника, закрепленного на торце излучателя, по поверхности образца с частотой 20 кГц (рис. 1 б).

Аморфные ленты были изготовлены из сверхчистых металлов с шестикратной переплавкой в дуговой печи в атмосфере аргона. Полученные слитки расплавлялись

в кварцевом тигле в атмосфере гелия и экструдировались через узкое сопло в тигле на поверхность быстро вращающегося медного диска. Скорость охлаждения при закалке составляла  $10^6$  К/с. Тонкие ленты имели толщину 40 мкм и ширину 1,5–2 мм. Состав лент приведен в таблице 1.



**Рис. 1.** *Обработка аморфных лент:*  
а) в разрезном волноводе  
продольных ультразвуковых колебаний;  
б) в ультразвуковой наковальне

**Таблица 1.** *Химический состав аморфной ленты*

Содержание элементов в ат. %		
Ti	Ni	Cu
50	25	25

В кристаллическом состоянии аморфные ленты сплавов испытывают термоупругие мартенситные превращения, которые являются основой для проявления необычных механических свойств – эффектов памяти формы [11; 12]. Параметры мартенситных переходов зависят от кристаллической структуры сплава, химического состава и размера зерен [13; 14].

Далее были проведены исследования влияния ультразвуковой механоактивации на параметры кристаллизации и мартенситных переходов в закристаллизованных образцах методом дифференциально сканирующей калориметрии (ДСК). Дифференциальная сканирующая калориметрия относится к термоаналитическим методам, которые служат для исследования химических реакций, фазовых и других физико-химических превращений, происходящих под влиянием тепла в химических соединениях или (в случае многокомпонентных систем) между отдельными соединениями [15]. ДСК позволяет определить кинетические параметры про-

цесса кристаллизации аморфных сплавов: температуры кристаллизации, энтальпию реакции, эффективные энергии активации стадий процесса [16]. Калориметрические измерения проводились с использованием дифференциально сканирующего калориметра Mettler Toledo 822e.

Исследования кинетики кристаллизации аморфных образцов проводили в камере дифференциально сканирующего калориметра Mettler Toledo 822e. Образцы массой 1–3 мг помещали в камеру и нагревали в интервале температур 25–500 °С с постоянной скоростью 10 К/мин, при этом на калориметрических кривых регистрировали пик выделения тепла, по которому определяли температуры (ошибка определения температуры составила 1 °С) и теплоту кристаллизации (ошибка измерения тепла, выделяющегося при кристаллизации, не превосходила 5 % от измеряемой величины) (рис. 2 а).

После кристаллизации аморфные материалы испытывают термоупругие мартенситные превращения [17]. Для того чтобы определить параметры фазовых переходов, образцы после кристаллизации охлаждали и нагревали в интервале температур от 100 до –100 °С, при этом на калориметрических кривых регистрировали два пика выделения тепла, по которым определяли температуры и энергии обратного и прямого перехода (рис. 2 б).

## РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 3 представлены калориметрические кривые, полученные при нагреве аморфных сплавов  $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$  с различной ультразвуковой обработкой. Видно, что при нагреве на калориметрических кривых в интервале температур 450–460 °С наблюдается пик выделения тепла, который соответствует кристаллизации сплава. Кристаллизация аморфных металлических сплавов является термически активируемым процессом [18]. Основные параметры кристаллизации аморфных сплавов: температура ее начала и температуры выпадения кристаллических фаз – являются кинетическими величинами. Они зависят от ряда факторов: состава сплавов, его «термической истории», способа получения, скорости нагрева образца и т. д. [19; 20].

При воздействии ультразвуковой наковальни параметры пика кристаллизации меняются: температура начала кристаллизации увеличивается, а энергия кристаллизации уменьшается. По калориметрическим кривым, представленным на рис. 3, были определены температуры и теплота кристаллизации, значения которых представлены в таблице 2.

Видно, что температуры и теплота процесса кристаллизации различаются, что связано с различной обработкой ультразвуком. Ленты кристаллизуются в кубическую В2 фазу, при этом никаких вторичных фаз, помимо фазы TiNi, обнаружено не было. Это указывает на то, что аморфные сплавы претерпевают полиморфную кристаллизацию, следовательно, в процессе кристаллизации химический состав аморфной и кристаллической фаз не меняется и остается одинаковым на всех этапах кристаллизации. Данные, представленные в таблице 2, указывают на то, что после обработки аморфных лент в волноводе продольных ультразвуковых колебаний температуры и энергия кристаллизации возрастают. После проведения обработки в ультразвуковой наковальне

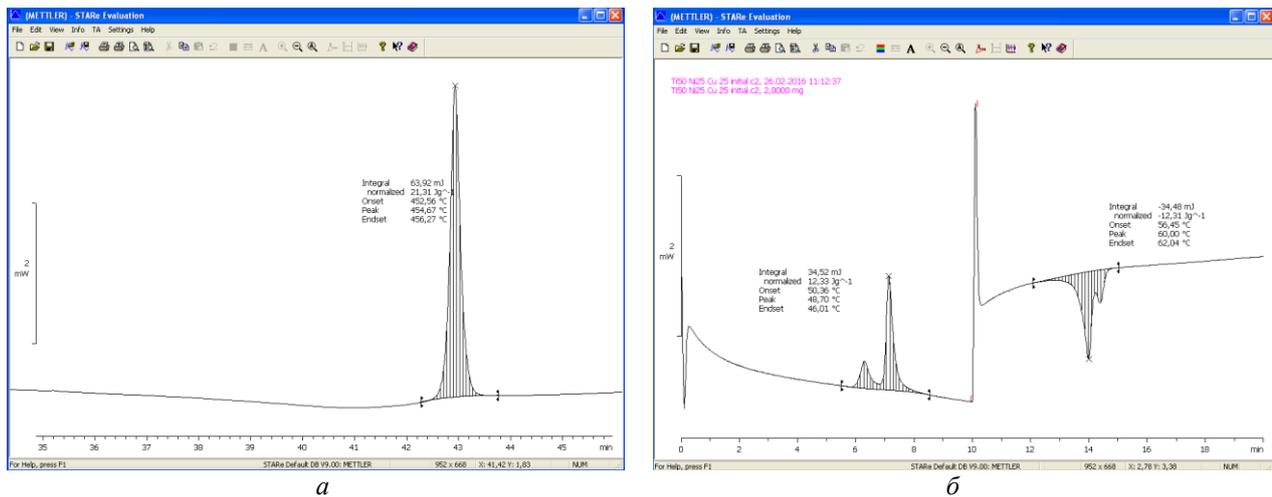


Рис. 2. ДСК кривые аморфного сплава: а) после кристаллизации; б) после охлаждения и нагрева

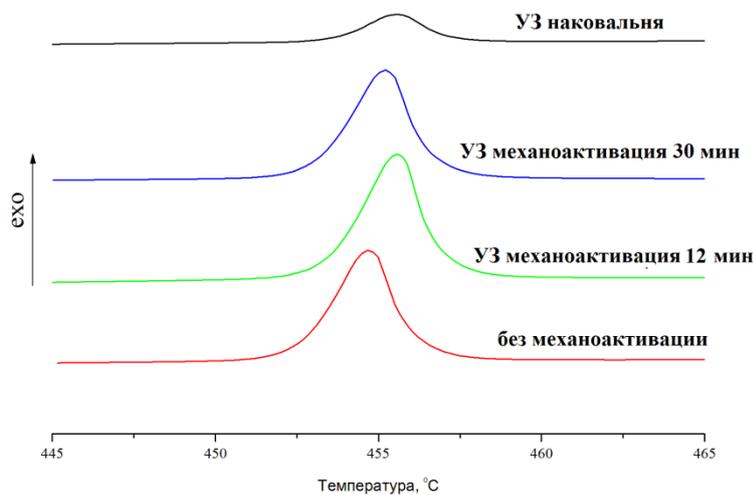


Рис. 3. Калориметрические кривые, полученные при нагреве аморфного сплава  $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$

Таблица 2. Температуры и теплота кристаллизации

Тип обработки	Кристаллизация			
	$T_{п}, ^\circ\text{C}$	$T_{п}, ^\circ\text{C}$	$T_{к}, ^\circ\text{C}$	$E, \text{Дж/г}$
Без обработки	452	454	456	21,8
Волновод, 12 мин	453	455	457	23
Волновод, 30 мин	453	455	457	24
УЗ наковальня	454	456	458	22,5

видно, что температуры кристаллизации увеличиваются, энергия кристаллизации, наоборот, уменьшается (рис. 4).

Для того чтобы установить, могут ли сплавы после ультразвуковой механоактивации претерпевать мартенситные переходы, а также для того чтобы определить параметры фазовых переходов, образцы после кристаллизации охлаждали и нагревали в интервале температур от 100 до  $-100^\circ\text{C}$ , полученные калориметрические кривые представлены на рис. 5.

Видно, что на калориметрических кривых, полученных при охлаждении, наблюдается пик выделения теп-

ла, что связано с реализацией прямого мартенситного перехода из кубической  $B2$  фазы в моноклинную  $B19'$ , а при нагревании – пик поглощения тепла, обусловленный обратным переходом. Следует отметить, что в образцах без обработки и образцах, подвергнутых ультразвуковой механоактивации в волноводе продольных колебаний, наблюдается двухстадийность процесса мартенситных превращений. Это, возможно, свидетельствует о том, что в сплаве присутствует бимодальное распределение по размеру зерна, т. е. наряду с нанокристаллами могут присутствовать кристаллы более

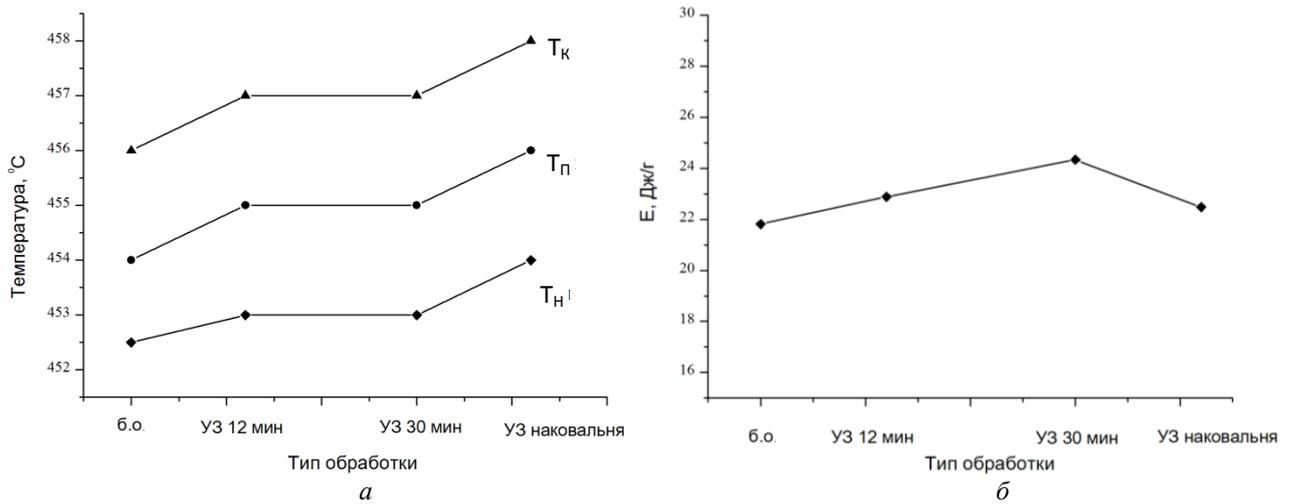


Рис. 4. Зависимости температур (а) и энергии (б) кристаллизации от воздействия ультразвуковой механоактивации

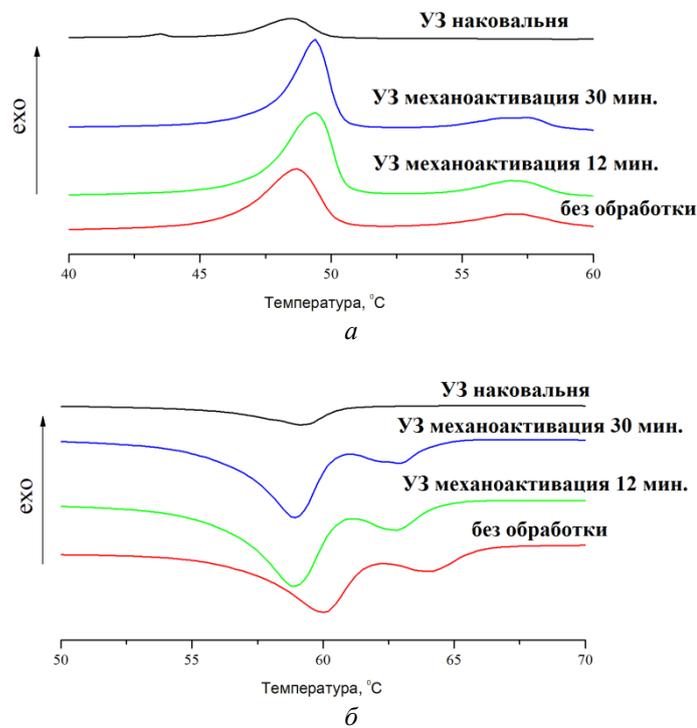


Рис. 5. Калориметрические кривые мартенситных превращений аморфного сплава  $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$  при охлаждении (а) и нагревании (б)

крупного размера. После ультразвукового выглаживания в наковальне двухстадийность процесса исчезает.

По калориметрическим кривым были определены температуры мартенситных пиков и тепловые эффекты, вычисленные как площади под соответствующими калориметрическими пиками. Данные представлены в таблице 3 и на рис. 6.

Таким образом, полученные результаты показали, что ультразвуковая наковальня понижает температуру начала кристаллизации аморфного сплава, расширяет температурный интервал кристаллизации, уменьшает теплоту, которая выделяется при кристаллизации. Кроме того, ультразвуковая механоактивация оказывает

влияние и на параметры термоупругих мартенситных переходов, температуры и теплота которых понижаются.

### ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

Проведенные исследования влияния ультразвуковой механоактивации на кинетику кристаллизации и мартенситные превращения аморфного сплава  $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$  методом дифференциально сканирующей калориметрии показали, что ультразвуковая механоактивация влияет на параметры кристаллизации и мартенситные переходы. Температуры и энергии кристаллизации увеличиваются после обработки аморфных лент в волноводе продольных колебаний. После обработки аморфных

Таблица 3. Влияние ультразвуковой механоактивации на параметры мартенситных переходов

Тип обработки	$M_{Н_2}$ , °C	$M_{К_2}$ , °C	$A_{Н_2}$ , °C	$A_{К_2}$ , °C	$E_{пр}$ , Дж/г	$E_{обр}$ , Дж/г
Без обработки	50	46	56,5	62	11,5	11,2
Волновод, 12 мин	50	47	56	60	12,0	11,9
Волновод, 30 мин	50	47	56	60	12,3	12,8
УЗ наковальня	49	46	55	60	9,0	10,3

Примечания:  $M_{Н_2}$ ,  $M_{К_2}$  – температуры начала и окончания прямого мартенситного превращения;  $A_{Н_2}$ ,  $A_{К_2}$  – температуры начала и окончания обратного мартенситного превращения;  $E_{пр}$  – тепло, которое выделилось при прямом переходе;  $E_{обр}$  – тепло, которое поглотилось при обратном превращении.

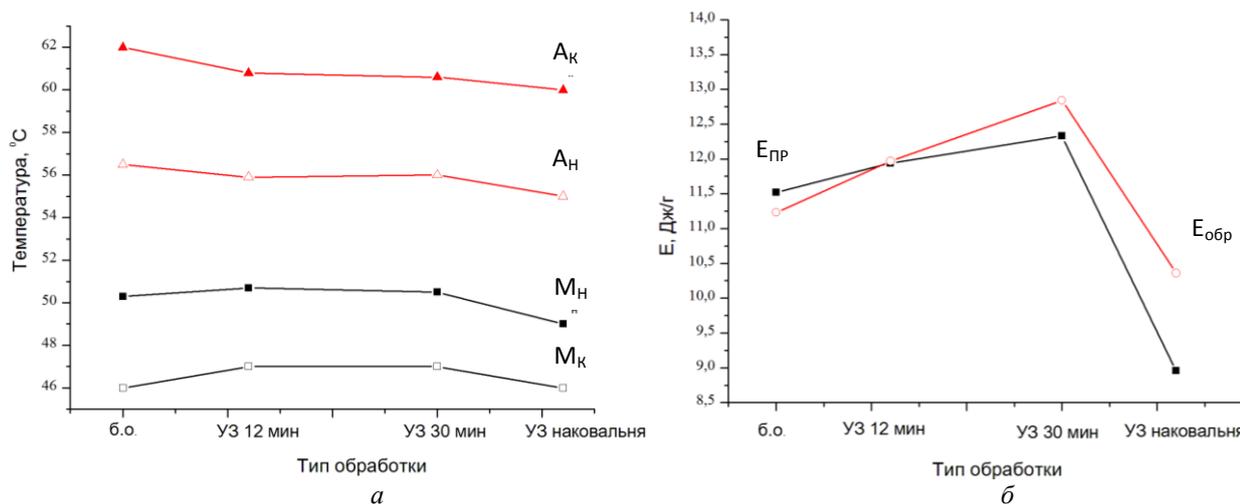


Рис. 6. Зависимости температур мартенситных превращений (а) и энергий (б), выделившихся при прямом и обратном превращениях

лент в ультразвуковой наковальне температуры кристаллизации увеличиваются, а энергия уменьшается. Исследование мартенситных превращений показало, что обработка в ультразвуковой наковальне приводит к уменьшению характеристических температур и величины тепловых эффектов, что может свидетельствовать об уменьшении размера зерна кристаллической фазы.

Работа выполнена при поддержке гранта Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований № Т16Р-203.

Статья подготовлена по материалам докладов участников VIII Международной школы «Физическое материаловедение» с элементами научной школы для молодежи, Тольятти, 3–12 сентября 2017 г.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Meyer K. Physikalisch-chemische Kristallographie. Leipzig: Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, 1968. 337 S.
- Хайнике Г. Трибохимия. М.: Мир, 1987. 584 с.
- Аввакумов Е.Г. Механические методы активации химических процессов. 2-е изд. Новосибирск: Наука, 1986. 305 с.
- Baláz P., Godočíková E., Kril'ová L., Lobotka P., Gock E. Preparation of nanocrystalline minerals by high-energy milling // Material Science and Engineering A. 2004. Vol. 386. № 1-2. P. 442–446.
- Клубович В.В., Кулак М.М., Хина Б.Б. Ультразвук в процессах самораспространяющегося вы-
- сокотемпературного синтеза. Минск: БНТУ, 2006. 279 с.
- Эскин Г.И. Обработка и контроль качества цветных металлов ультразвуком. М.: Металлургия, 1992. 124 с.
- Мощный ультразвук в металлургии и машиностроении / под общ. ред. О.В. Абрамова. М.: Янус-К, 2006. 688 с.
- Ефимов В.А., Эльдарханов А.С. Технологии современной металлургии. М.: Новые технологии, 2004. 784 с.
- Zhang D.L. Processing of advanced materials using high-energy mechanical milling // Progress in Materials Science. 2004. Vol. 49. № 3-4. P. 537–560.
- Медведев А.С. Выщелачивание и способы его интенсификации. М.: МИСИС, 2005. 239 с.
- Материалы с эффектом памяти формы. Т. 2. СПб.: НИИХ СПбГУ, 1998. 374 с.
- Лихачев В.А. Эффект памяти формы // Соросовский образовательный журнал. 1997. № 3. С. 107–114.
- Сплавы никелида титана с памятью формы. Ч. 1. Структура, фазовые превращения и свойства / под ред. В.Г. Пушина. Екатеринбург: Уро РАН, 2006. 438 с.
- Ильин А.А. Механизм и кинетика фазовых и структурных превращений в титановых сплавах. М.: Наука, 1994. 304 с.
- Уэндланд У. Термические методы анализа. М.: Мир, 1978. 528 с.
- Tunick M.H., Smith P.W., Holsinger V.H. Detection of recombined butter by DSC // Journal of Thermal Analysis. 1997. Vol. 49. № 2. P. 795–799.

17. Ооцука К., Симидзу К., Судзуки Ю. Сплавы с эффектом памяти формы. М.: Металлургия, 1990. 224 с.
18. Чен Х.С. Структурная релаксация в металлических стеклах // Аморфные металлические сплавы. М.: Металлургия, 1987. С. 52–74.
19. Boswell P.G. The effect of thermal history on the crystallization kinetics of a liquid-quenched metallic glass – Part 1 // *Journal of Materials Science*. 1980. Vol. 15. № 8. P. 1926–1938.
20. Шестак Я. Теория термического анализа. М.: Мир, 1987. 500 с.
8. Efimov V.A., Eldarkhanov A.S. *Tekhnologii sovremennoy metallurgii* [Technologies of modern metallurgy]. Moscow, Novye tekhnologii Publ., 2004. 784 p.
9. Zhang D.L. Processing of advanced materials using high-energy mechanical milling. *Progress in Materials Science*, 2004, vol. 49, no. 3-4, pp. 537–560.
10. Medvedev A.S. *Vyshchelachivanie i sposoby ego intensifikatsii* [Leaching and ways of its intensification]. Moscow, MISIS Publ., 2005. 239 p.
11. *Materialy s efektom pamyati formy* [Materials with shape memory effect]. Sankt Petersburg, NIIKh SPbGU Publ., 1998. Vol. 2, 374 p.
12. Likhachev V.A. Shape memory effect. *Sorosovskiy obrazovatelnyy zhurnal*, 1997, no. 3, pp. 107–114.
13. Pushin V.G., ed. *Splavy nikelida titana s pamyat'yu formy. Ch. 1. Struktura, fazovye prevrashcheniya i svoystva* [Titanium nickelide alloys with shape memory effect. P. 1. Structure, phase transformations and properties]. Ekaterinburg, Uro RAN Publ., 2006. 438 p.
14. Ilyin A.A. *Mekhanizm i kinetika fazovykh i strukturnykh prevrashcheniy v titanovykh splavakh* [Mechanism and kinetics of phase and structural transformations in titanium alloys]. Moscow, Nauka Publ., 1994. 304 p.
15. Wendlandt W. *Termicheskie metody analiza* [Thermal methods of analysis]. Moscow, Mir Publ., 1978. 528 p.
16. Tunick M.H., Smith P.W., Holsinger V.H. Detection of recombined butter by DSC. *Journal of Thermal Analysis*, 1997, vol. 49, no. 2, pp. 795–799.
17. Ootsuka K., Simidzu K., Sudzuki Yu. *Splavy s efektom pamyati formy* [Alloys with shape memory effect]. Moscow, Metallurgiya Publ., 1990. 224 p.
18. Chen Kh.C. Structural relaxation in metallic glasses. *Amorfnye metallicheskie splavy*. Moscow, Metallurgiya Publ., 1987, pp. 52–74.
19. Boswell P.G. The effect of thermal history on the crystallization kinetics of a liquid-quenched metallic glass – Part 1. *Journal of Materials Science*, 1980, vol. 15, no. 8, pp. 1926–1938.
20. Shestak Ya. *Teoriya termicheskogo analiza* [Theory of thermal analysis]. Moscow, Mir Publ., 1987. 500 p.

#### REFERENCES

1. Meyer K. *Physikalisch-chemische Kristallographie*. Leipzig, Deutscher Verlag fur Grundstoffindustrie, 1968. 337 S.
2. Khaynike G. *Tribokhimiya* [Tribochemistry]. Moscow, Mir Publ., 1987. 584 p.
3. Avvakumov E.G. *Mekhanicheskie metody aktivatsii khimicheskikh protsessov* [Mechanical methods of activation of chemical processes]. 2nd ed. Novosibirsk, Nauka Publ., 1986. 305 p.
4. Baláz P., Godočiková E., Kril'ová L., Lobotka P., Gock E. Preparation of nanocrystalline minerals by high-energy milling. *Material Science and Engineering A*, 2004, vol. 386, no. 1-2, pp. 442–446.
5. Klubovich V.V., Kulak M.M., Khina B.B. *Ultrazvuk v protsessakh samorasprostranyayushchegosya vysokotemperaturnogo sinteza* [Ultrasound in the processes of self-propagating high-temperature synthesis]. Minsk, BNTU Publ., 2006. 279 p.
6. Eskin G.I. *Obrabotka i control kachestva tsvetnykh metallov ultrazvukom* [Ultrasonic processing and quality control of non-ferrous metals]. Moscow, Metallurgiya Publ., 1992. 124 p.
7. Abramov O.V., ed. *Moshchniy ultrazvuk v metallurgii i mashinostroenii* [Strong ultrasound in metallurgy and mechanical engineering]. Moscow, Yanus-K Publ., 2006. 688 p.

THE INFLUENCE OF ULTRASONIC MECHANICAL ACTIVATION ON CRYSTALLIZATION KINETICS AND MARTENSITIC TRANSFORMATIONS OF TiNi-BASED AMORPHOUS ALLOYS

© 2017

*V.V. Niapomniashchaya*, postgraduate student  
*V.V. Rubanik*, Doctor of Sciences (Engineering),  
professor of Chair “Physics and engineering mechanics”  
*Vitebsk State Technological University, Vitebsk (Belarus)*

*Keywords:* ultrasonic mechanical activation; amorphous alloys; shape memory alloys (SMA).

*Abstract:* The influence of ultrasonic mechanical activation on the amorphous alloys is practically unstudied. The influence of ultrasound on crystallization of TiNi-based amorphous alloy ribbons, their structure and properties formation has not been investigated up to the present moment. Being in the crystalline state, TiNi-based amorphous alloys experience the thermoelastic martensitic transformations, which are the basis for manifestation of unusual mechanical properties – shape memory effect. Amorphous shape memory alloys are the advanced materials that experience thermoelastic martensitic transformations after crystallization. Such materials are used as the basis for the creation of crystalline materials with the specified parameters of crystalline structure or for producing the amorphous and crystalline composites. The goal of this work is the study of ultrasonic mechanical activation influence on the crystallization kinetics and martensitic transformations of an amorphous shape memory alloy using the differential scanning calorimetry (DSC) method. The ultrasonic mechanical activation was carried out using two methods: in the waveguide of longitudinal ultrasonic vibrations and in the ultrasonic anvil. During the first method of the ultrasound mechanical activation, the amorphous ribbon was fixed in the waveguide of longitudinal vibrations and experienced ultrasonic irradiation of various durations. To initiate ultrasonic vibrations, the authors used the UZDN-2T ultrasonic low-frequency dispergator with the frequency of 22 kHz. During the second method, the amorphous ribbon is placed horizontally and the vertically placed waveguide is applied using contact process. Such method is used for the surface strengthening of metals and alloys. To initiate the ultrasonic vibrations, the authors used the UZG 1-1 ultrasonic generator.  $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$  amorphous ribbons were selected as a subject of the study. Calorimetric measurements were carried out using the Mettler Toledo 822e differential scanning calorimeter. The obtained data showed that in the result of ultrasonic mechanical activation, temperatures and energies of crystallization and martensitic transformations change that can be the evidence of size reduction of a crystalline phase grain.