УДК 669.245
doi 10.18101/978–5–9793–0803–6–7–11

СТРУКТУРНО-ФАЗОВЫЕ СОСТОЯНИЯ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ НИКЕЛИДА ТИТАНА, ЛЕГИРОВАННЫХ Cu И Mo, ОБЛАДАЮЩИХ ЭФФЕКТАМИ ПАМЯТИ ФОРМЫ

Статья написана в рамках научного проекта (№ 8.1.42.2015), выполненного при поддержке программы «Научный фонд Томского государственного университета им. Д. И. Менделеева» в 2015 г.

© ***Клопотов Анатолий Анатольевич***, доктор физико-математических наук, профессор кафедры прикладной механики и материаловедения
Томского государственного архитектурно-строительного университета
Россия, г. Томск
E-mail: klopotovaa@tsuab.ru

© ***Гюнтер Виктор Эдуардович***, доктор технических наук, профессор, директор НИИ медицинских материалов и имплантатов с памятью формы Сибирского физико-технического института
Томского государственного университета
Россия, г. Томск
E-mail: nii_mm@sibmail.com

© ***Марченко Екатерина Сергеевна***, кандидат физико-математических наук, научный сотрудник, НИИ медицинских материалов и имплантатов с памятью формы Сибирского физико-технического института
Томского государственного университета
Россия, г. Томск
E-mail: marchenko84@vtomske.ru

© ***Потекаев Александр Иванович***, доктор физико-математических наук, профессор, директор Сибирского физико-технического института
Томского государственного университета
Россия, г. Томск

Исследованы структурно-фазовые состояния сплавов с эффектами памяти формы TiNi, легированные 0,3 ат. % Mo и Cu. Получены концентрационные зависимости параметра решетки аустенитной фазы B2 в сплавах $Ti_{50}Ni_{49,7-X}Mo_{0,3}Cu_X$. Обнаружен нелинейный характер зависимости параметра решетки от концентрации меди, такое изменение параметра решетки свидетельствует об отклонении от закона Вегарда. Установлено, что температурная область существования мартенситных превращений в сплавах $Ti_{50}Ni_{49,7-X}Mo_{0,3}Cu_X$, $Ti_{50}Ni_{44-X}Co_6Cu_X$ и $Ti_{50}Ni_{47,5-X}Fe_{2,5}Cu_X$ меняется в основном за счет понижения температуры окончания перехода M_f. В то время как на температуру начала прямого мартенситного превращения M_s в сплавах на основе никелида титана замена атомов Ni на атомы Cu не оказывает такого влияния.

Ключевые слова: память формы, мартенситные превращения, никелид титана, сверхэластичность, гистерезис, квазибинарный разрез, характеристические температуры.

STRUCTURAL AND PHASE CONDITIONS OF MULTICOMPONENT OF THE SME TINI BASIS ALLOYS, DOPED CU AND MO

Anatoly A. Klopotov, Doctor of Physical and Mathematical Sciences,
Professor at the Applied Mechanics and Material Sciences Department,
Tomsk State University of Architecture and Building,
Tomsk, Russia

Viktor E. Günter, Doctor of Engineering Sciences, Professor,
Director of Scientifically Research Institute of Medical Materials
and Implants with Shape Memory of the Siberian Physics and Technology Institute
Tomsk State University
Tomsk, Russia

Ekaterina S. Marchenko, Candidate of Physical
and Mathematical Sciences, Research Associate, Scientific Research Institute
of Medical Materials and Implants with Shape Memory
of the Siberian Physics and Technology Institute, Tomsk State University
Tomsk, Russia

Aleksandr I. Potekaev, Doctor of Physical and Mathematical Sciences,
Professor, Director of the Siberian Physics and Technology Institute, Tomsk State University
Tomsk, Russia

The structural and phase conditions of the SME TiNi alloys doped 0,3 at % Mo and Cu have been investigated. Concentration dependences of the austenitic phase B2 lattice parameter in $Ti_{50}Ni_{49,7-X}Mo_{0,3}Cu_X$ alloys have been received. Nonlinear nature of dependence of the lattice parameter on concentration of copper has been found, such change of lattice parameter testifies the deviation from Vegard's law. It is established that the temperature area of existence the martensitic transformations in $Ti_{50}Ni_{49,7-X}Mo_{0,3}Cu_X$, $Ti_{50}Ni_{44-X}Co_6Cu_X$ and $Ti_{50}Ni_{47,5-X}Fe_{2,5}Cu_X$ alloys changes generally due to the fall of temperature of the end of transition of M_f. While in the SME TiNi basis alloys replacement of atoms of Ni by atoms of Cu has no such impact on the temperature at the beginning of direct martensitny transformation of M_s.
Keywords: shape memory, martensitic transformations, nekel titanium, superelasticity, hysteresis, quasibinary section, characteristic temperatures.

1. Введение

Сплавы на основе никелида титана обладают высокими физико-механическими и биомеханическими свойствами и уникальными эффектами памяти формы (ЭПФ) и сверхэластичности. Для более эффективного применения сплавов на основе никелида титана необходимо создавать сплавы, которые проявляют ЭПФ в различных температурных интервалах и с разной шириной с различными температурными интервалами мартенситного превращения (МП) и величиной гистерезиса [1; 2]. Для этого используют различные методы: термомеханическая обработка и изменение химического состава при помощи легирования разными компонентами.

Для повышения физико-механических свойств сплавов перспективным является легирование сплава марки ТН-10 медью.

Данная работа посвящена исследованию многокомпонентных сплавов на основе никелида титана, легированных Cu и Mo, обладающих эффектами памяти формы.

2. Материалы и методика эксперимента

Рентгеноструктурные исследования образцов проводились на дифрактометре «XRD-6000» Shimadzu. Съемка проводилась с использованием CuK_{α}-излучения с монохроматором в угловом интервале сканирования 2θ:10 — 120˚.

Измерения температурных зависимостей удельного электросопротивления ρ(T) проводили четырехточечным методом [1].

Сплавы $Ti_{50}Ni_{49,7-x}Cu_{.x}Mo_{0.3}$ (x = 1.9, 6.5, 7.5, 9.0, 11.9, 14.9, 19.9, 24.9) были получены в индукционной печи в атмосфере аргона. Слитки были раскатаны в полосы толщиной в 1,1 мм и отожжены при температуре 900 °C.

3. Структурно-фазовые состояния сплавов $Ti_{50}Ni_{49,7-X}Mo_{0,3}Cu_X$

На основе рентгенофазового анализа установлено, что во всех сплавах $Ti_{50}Ni_{49,7-X}Mo_{0,3}Cu_X$ при комнатной температуре основной является структура B2, но обнаружено небольшое присутствие дополнительных фаз Ti_2Ni, $TiNi_3$, Ti (Cu, Ni) и структурных линий от низкотемпературной фазы B19′, причем объемная доля вторичных фаз не превышает 5 % во всех сплавах. Были построены концентрационные зависимости параметров элементарных ячеек (в фазе B2). На рисунке 1*б* видны три разных характерных зависимости параметра решетки от концентрации. Это позволяет разбить сплавы на три группы. В первую группу входят сплавы с концентрацией меди от 0 до 5 ат. %. Вторая группа содержит сплавы от 5 до 10 ат. % Cu и третья группа — это сплавы с высоким содержанием меди от 10 до 25 ат. %. Такое закономерное изменение параметров решетки от концентрации коррелирует с диаграммой мартенситных превращений в тройных сплавах TiNi-TiCu (рис. 1*а*).

Наличие нелинейного характера зависимости параметра решетки от концентрации меди свидетельствует об отклонении от закона Вегарда (рис. 1*б*). Это отклонение может быть обусловлено либо геометрическим, либо энергетическим факторами. Геометрический фактор связывают с разницей атомных размеров легирующего элемента и растворителя. Поскольку, как уже было показано ранее, размерное несоответствие между атомами Ni и Cu небольшое и составляет величину порядка 4 %, этот фактор не может играть доминирующей роли в изменении коэффициента плотности упаковки. Остается энергетический фактор. Этот фактор связывают с тем обстоятельством, что легирующий элемент вызывает изменение энергии взаимодействия для пар атомов Ni-Ti и Ni-Ni. О том, что именно этот фактор играет важную роль, свидетельствует то обстоятельство, что в зависимости от концентрации легирующего элемента в сплавах при понижении температуры наблюдается широкий спектр МП, которого не наблюдается в бинарном сплаве TiNi.

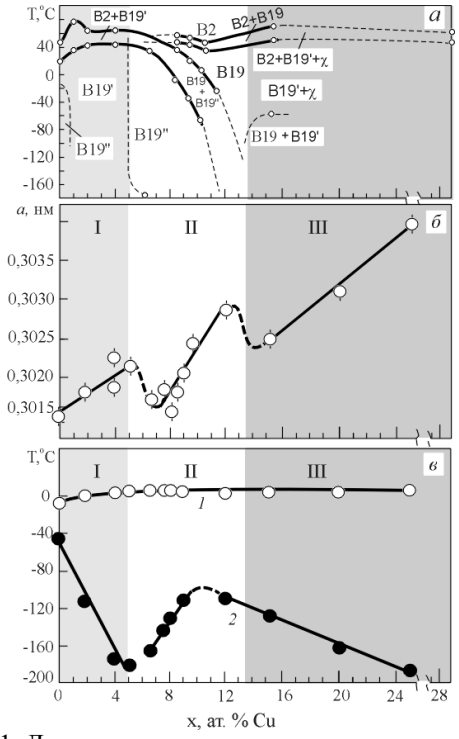

Рис. 1. Диаграмма мартенситных превращений
в сплавах квазибинарного разреза TiNi-TiCu [1] (*а*),
концентрационная зависимость параметра решетки интерметаллида B2
в сплавах $Ti_{50}Ni_{49,7-X}Mo_{0,3}Cu_X$(*б*) и температуры начала (1) и конца (2)
мартенситных превращений (*в*)

4. Влияние легирования Cu на температуры МП

Легирование сплавов на основе нивелида титана медью вместо никеля приводит к тому, что температура начала прямого мартенситного превращения при охлаждении — M_s, температуры начала и конца обратного мартенситного превращения при нагреве — A_s и A_f — почти не меняются в широком диапазоне концентраций от 2 ат. до 25 ат. % (рис. 1*в*). В свою очередь, температура конца прямого мартенситного превращения при охлаждении — M_f — меняется более интенсивно. При изменении концентрации меди до 5 ат. % температура M_f убывает и достигает –180 °С. Далее происходит резкое возрастание температуры M_f до –110 °С при изменении концентрации меди от 5 до 10 ат. %. Увеличение концентрации меди до 25 ат. % приводит к плавному снижению температуры M_f. Температуры начала и конца обратного мартенситного превращения при изменении концентрации меди от 0 до 25 % изменяются незначительно. В дальнейшей работе была рассчитана ширина температурного гистерезиса $\Delta H = A_f - M_s$. Изменение концентрации меди от 2 до 5 ат. % приводит к уширению гистерезиса и увеличению диссипативных потерь, при увеличении концентрации меди до 10 ат. % происходит сужение

петли гистерезиса до нескольких десятков градусов. При концентрации меди 10 и более ат. % температурный интервал превращения снова увеличивается.

Такое закономерное изменение характеристических температур от концентрации Cu коррелирует с диаграммой МП в тройных сплавах TiNi-TiCu (рис. 1). На диаграмме МП тоже можно выделить три области, в которых существует разная последовательность МП в зависимости от концентрации. Как уже было сказано выше, температуры начала МП в сплавах $Ti_{50}Ni_{49,7-X}Mo_{0,3}Cu_X$, полученные по температурным зависимостям кривых электросопротивления, практически не зависят от концентрации легирующего элемента. Тогда как температура конца МП–M_f — в этих же сплавах имеет не монотонный характер зависимости от концентрации (рис. 1*в*). Разный характер изменения температуры окончания МП коррелирует с особенностями изменения параметра решетки в B2 фазе в зависимости от концентрации легирующего элемента (рис. 1*б*). Такое не монотонное изменение параметра решетки от концентрации может свидетельствовать о включении разных механизмов в изменение сил межатомного взаимодействия и, как следствие, в изменение энергии смешения W в четырехкомпонентном сплаве.

Заключение

1. Обнаружено, что основной фазой (до 95 %) при комнатной температуре является фаза с B2 структурой, также обнаружено присутствие вторичных фаз Ti_2Ni, $TiNi_3$ и структурные линии от фазы B19′.

2. Установлен сложный характер отклонения от закона Вегарда (Зена) в зависимости от концентрации легирующего элемента.

3. Выявлено, что температурная область существования МП в сплавах $Ti_{50}Ni_{49,7-X}Mo_{0,3}Cu_X$, $Ti_{50}Ni_{44-X}Co_6Cu_X$ и $Ti_{50}Ni_{47,5-X}Fe_{2,5}Cu_X$ в основном изменяется за счет понижения температуры окончания МП, тогда как на температуру начала МП в сплавах на основе никелида титана замена атомов Ni на атомы Cu не оказывает такого влияния.

Литература

1. Медицинские материалы и имплантаты с памятью формы. Медицинские материалы с памятью формы / В. Э. Гюнтер [и др.]; под ред. В. Э. Гюнтера. Томск: НПП «МИЦ», 2011. Т. 1. 533 с.

2. Слабоустойчивые предпереходные структуры в никелиде титана / А. И. Потекаев, А. А. Клопотов, Э. В. Козлов, В. В. Кулагина. Томск: Изд-во НТЛ, 2004. С. 296.