

ВЛИЯНИЕ ЛЕГИРОВАНИЯ МЕДЬЮ И ЖЕЛЕЗОМ НА ТЕРМОУПРУГИЕ МАРТЕНСИТНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ И ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СПЛАВОВ НИКЕЛИДА ТИТАНА С ЭФФЕКТАМИ ПАМЯТИ ФОРМЫ

¹Куранова Н.Н., ¹Окулов А.В., ¹Пушин А.В., ^{1,2}Пушин В.Г., ¹Уксусников А.Н.

¹ФГБУН «Институт физики металлов имени М.Н. Михеева Уральского отделения
Российской академии наук», Екатеринбург, e-mail: pushin@imp.uran.ru;

²ФГАОУ ВПО я «Уральский федеральный университет имени первого Президента России
Б.Н. Ельцина», Екатеринбург, e-mail: pushin@imp.uran.ru

В данной работе были изучены фазовые превращения, структура и свойства сплавов Ti-Ni, Ti-Ni-Fe, Ti-Ni-Cu. Исследования проводили методами измерений электросопротивления, упругих модулей, просвечивающей и сканирующей электронной микроскопии, дифракции электронов и рентгеновских лучей. Обнаружено, что температуры мартенситного превращения легированных сплавов могут быть значительно ниже температурного интервала превращения в бинарных сплавах $Ti_{50}Ni_{50}$ и зависят от избыточного содержания по никелю относительно стехиометрического состава, концентрации железа или меди, замещающих никель. В тройных сплавах, легированных железом, термоупругое мартенситное превращение происходит ступенчато по схеме B2-R-B19' или B2-R, а в легированных медью и железом по схеме B2-B19-B19'. Установлено, что B19 и B19'-мартенситы имеют преимущественную морфологию в виде иерархии пакетов попарно двойникованных тонких когерентных пластин нано- и субмикроструктурных кристаллов с плоскими границами габитусов по (111) или (011)_{B19/B19'}, тогда как R-мартенсит имеет плоскости двойникования по (101) и (100)_R.

Ключевые слова: Мартенситные превращения, микроструктура, легирование, эффект памяти формы, физико-механические свойства

THE EFFECT OF COPPER AND IRON ALLOYING ON THERMOELASTIC MARTENSITIC TRANSFORMATIONS AND PHYSICAL-MECHANICAL PROPERTIES OF ALLOYS OF TITANIUM NICKELIDE WITH SHAPE MEMORY EFFECTS

¹Kuranova N.N., ¹Okulov A.V., ¹Pushin A.V., ^{1,2}Pushin V.G., ¹Uksusnikov A.N.

¹M.N. Miheev Institute of Metal Physics of Ural Branch of Russian Academy of Sciences,
Ekaterinburg, e-mail: ebeloshudceva@mail.ru;

²Federal State Autonomous Educational Institution of Higher Professional Education «Ural Federal
University named after the first President of Russia B.N. Yeltsin», Ekaterinburg, pushin@imp.uran.ru

Phase transformations, structure and properties of alloys based on Ti-Ni, Ti-Ni-Fe, Ti-Ni-Cu were studied in this work. The measurements of electrical resistivity, elastic constant transmission and scanning electron microscopy, electron diffraction, and x-rays methods of the study were carried out. It was found that the temperature of martensite transformation of alloys could be considerably below the temperature range of transformation of binary alloys $Ti_{50}Ni_{50}$. It was established that martensite has preferential morphology in a hierarchy of packages slim coherent plates of nano- and submicrocrystalline crystals with flat borders habitus (close {011}_{B2}), pairwise downtown in one of systems dolnikowski shift {011}<011>_{B2}.

Keywords: Martensitic transformations, microstructure, alloying, shape memory effect, physical and mechanical properties

Известно, что легирование третьими компонентами сплавов никелида титана путем замещения атомов никеля или титана, как правило, приводит к резкому снижению критических температур термоупругих мартенситных превращений (ТМП) и даже их полному подавлению и только небольшое количество химических элементов, образуя твердые растворы на основе B2-сверхструктуры, в частности медь, цирконий, палладий, гафний, платина, золото, оказывают противоположное действие на стабильность B2-аустенита данных сплавов [1–7]. Чрезвычайно перспективными в качестве промышленных материалов явля-

ются трехкомпонентные сплавы Ti-Ni-Cu [2, 3]. В них даже при концентрации меди до 25–35 ат. % имеют место ТМП и в достаточно заметной степени проявляются эффекты памяти формы (ЭПФ). Имеется ряд преимуществ данных сплавов на основе Ti-Ni-Cu: относительно слабая зависимость от содержания меди температур ТМП и ЭПФ; небольшая разность температур начала и конца прямого и обратного ТМП. Легирование Fe, Co или Mn, напротив, приводит к снижению критических температур и смене последовательности ТМП. Однако, комплексное легирование сплавов никелида титана химическими элементами, слабо или сильно

влияющими на критические температуры, практически не изучено. В настоящей работе проведено сравнительное исследование влияния комплексного легирования медью и железом на устойчивость В2-аустенита и ТМП, а также физические свойства сплавов никелида титана.

Цель исследования

Комплексное изучение структуры, фазовых превращений и физических свойств сплавов на основе никелида титана, бинарных и тройных, легированных Cu и Fe.

Материалы и методы исследования

Сплавы прецизионного состава выплавляли методом электродуговой плавки в атмосфере очищенного аргона (таблица). Для гомогенизации их подвергали многократным переплавам (не менее трех раз) с последующим длительным отжигом в вакууме при температуре 1173 К. Исходными компонентами для изучаемых материалов служили высокочистые металлы (чистотой 99,98–99,99%). Исследовали моно- и поликристаллические образцы (последние после закалки в воду). Рентгеноструктурный фазовый анализ (РСФА) проводили в медном излучении $\text{Cu } K_{\alpha}$, монохроматизированном графитовым монокристаллом в УрФУ и ИФМ УрО РАН. Электросопротивление $\rho(T)$ сплава измеряли потенциометрическим методом по схеме двойного моста в интервале температур от 100 до 1170 К. Электронно-микроскопические исследования на просвет в режимах светлого и темного полей выполняли на просвечивающих электронных микроскопах JEM-200CX и CM-30. Для идентификации фаз применяли метод микродифракции от выбранного участка. Аттестацию их химического состава и структуру массивных образцов, изучали на сканирующем электронном микроскопе Quanta-200 Pegasus, оборудованном системой EDS. Применяли оборудование отдела электронной микроскопии ЦКП «Испытательный центр нанотехнологий и перспективных материалов» ИФМ УрО РАН.

Результаты исследования и их обсуждение

Аттестацию химического состава всех изучаемых сплавов выполняли, используя рентгеновский энергодисперсионный спектрометр фирмы EDAX, которым оснащен СЭМ Quanta Pegasus. Была поставлена зада-

ча получить для исследования сплавы, максимально близкие к стехиометрии (таблица).

РСФА показал, что при комнатной температуре все сплавы находятся преимущественно в В2 аустенитном состоянии. По низкотемпературным рентгенодифрактометрическим данным был установлен фазовый состав и измерены параметры В2-аустенита и мартенсита сплавов.

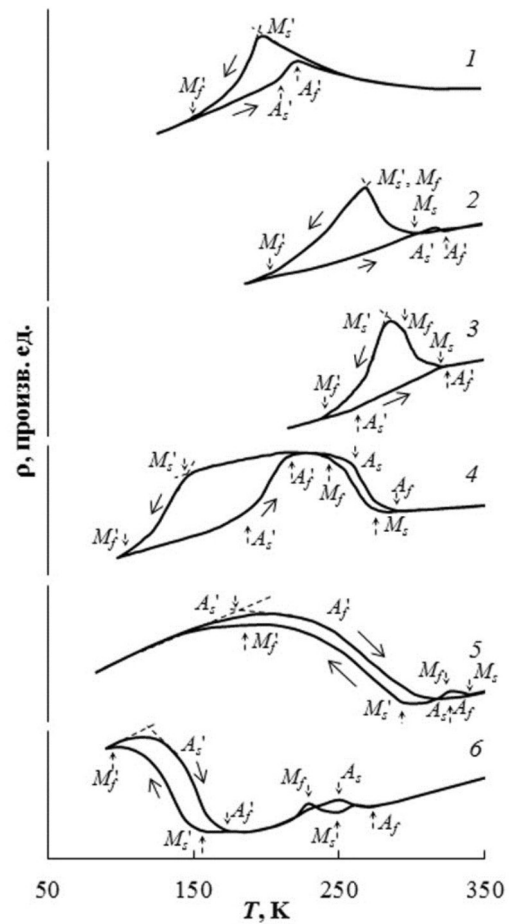


Рис. 1. Температурные зависимости электросопротивления сплавов $\text{Ti}_{49}\text{Ni}_{51}$ (кривая 1), $\text{Ti}_{49.5}\text{Ni}_{50.5}$ (кривая 2), $\text{Ti}_{30}\text{Ni}_{49}\text{Fe}_1$ (кривая 3), $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{47}\text{Fe}_3$ (кривая 4), $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{40}\text{Cu}_{10}$ (кривая 5), $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{38}\text{Cu}_{10}\text{Fe}_2$ (кривая 6)

Критические температуры ТМП в сплавах никелида титана

Сплав	Последовательность ТМП	M_s, K	M_p, K	M'_s, K	M'_p, K	A_s, K	A_p, K	A'_s, K	A'_p, K
$\text{Ti}_{49}\text{Ni}_{51}$	B2–B19'–B2	195	150			210	220		
$\text{Ti}_{49.5}\text{Ni}_{50.5}$	B2–R–B19'–B2	300	270	270	210	320	325		
$\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{49}\text{Fe}_1$	B2–R–B19'–B2	310	290	280	245	260	320		
$\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{47}\text{Fe}_3$	B2–R–B19'–R–B2	270	250	150	120	190	215	255	280
$\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{40}\text{Cu}_{10}$	B2–B19–B19'–B19–B2	330	300	230	150	185	235	310	345
$\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{38}\text{Cu}_{10}\text{Fe}_2$	B2–B19–B19'–B19–B2	250	230	150	105	120	175	250	270

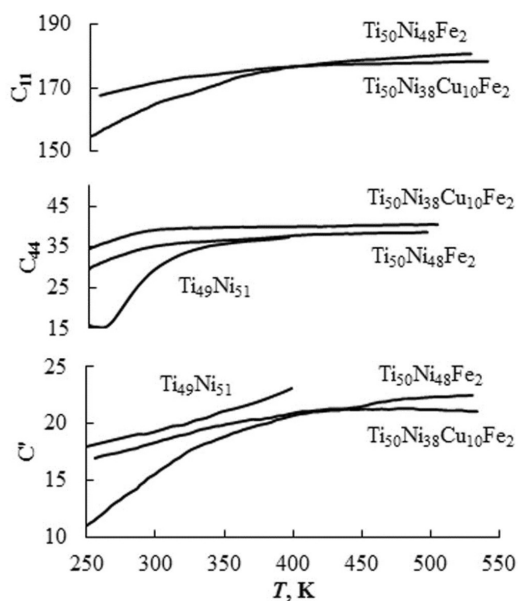


Рис. 2. Температурные зависимости модулей упругости (в ГПа)

Как правило, в сплавах никелида титана для измерений критических температур начала (M_s , A_s) и конца (M_f , A_f) прямого (M_s , M_f) и обратного (A_s , A_f) ТМП наиболее часто используют температурные измерения электросопротивления $\rho(T)$ [1–6]. Нами были выполнены измерения кривых $\rho(T)$ в термоциклах «охлаждение – нагрев – охлаждение» для всех изучаемых сплавов, на которых отчетливо идентифицируются температурные «петли» $\rho(T)$, соответствующие температурным гистерезисам ТМП (рис. 1). Критические температуры ТМП были определены по $\rho(T)$ методом двух касательных. Они приведены в таблице.

Анализ показал, что по мере обогащения никелем относительно стехиометрического состава или легирования железом

(1 и 3 ат.%), медью (10 ат.%) или медью (10 ат.%) и железом (2 ат.%) все температуры ТМП снижаются в разной степени в зависимости от содержания легирующих добавок. При этом усложняется и последовательность ТМП: легирование железом вызывает образование промежуточного R-мартенсита, а легирование медью, напротив, промежуточного V19-мартенсита. Интересно, что дополнительное легирование железом в сплаве с медью, не изменив последовательности ТМП, привело лишь к пропорциональному снижению критических температур.

Измерение упругих констант на монокристаллах показало, что все изученные сплавы на основе никелида титана испытывают ярко выраженное предмартенситное квазиизотропное размягчение кристаллической решетки B2-аустенита, при котором все независимые модули C_{11} , C_{44} и $C'=(C_{11}-C_{12})/2$ испытывают практически одинаковое уменьшение при приближении к межкритическому интервалу температур ТМП (рис. 2) [3, 4].

Электронномикроскопическое изучение микроструктуры исследуемых квазибинарных сплавов показало следующее. В сплавах формируется преимущественно пакетная морфология попарно двойникованных мартенситных кристаллов (рис. 3–5). При этом общим для мартенситов R, V19 и V19' является наличие тонких вторичных двойников I типа по различным системам сдвига, практически параллельным системе мягкого сдвига $\{011\}\langle 01\bar{1}\rangle$, в B2-аустените, индивидуальным для каждого мартенсита (для R – по плоскостям $\{101\}$ и $\{100\}$, для V19 и V19 по (111) или (011)). Особенность внутренней структуры кристаллов V19' заключается в присутствии тонких вторичных составных нанодвойников и дефектов упаковки по $(001)_{B19'}$ (рис. 3 и 5).

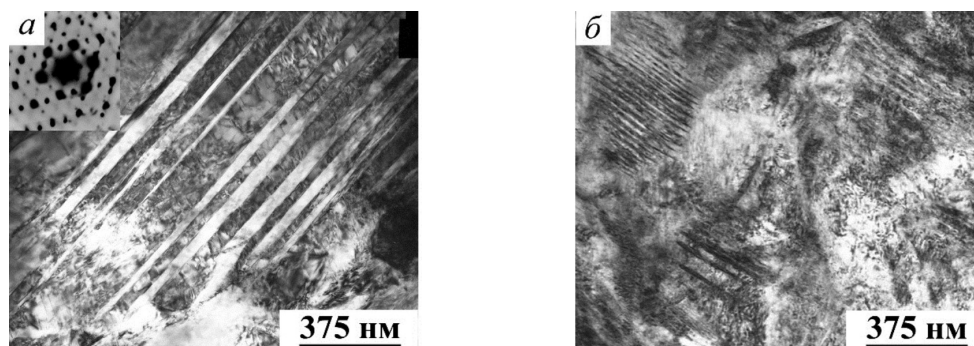


Рис. 3. Электронномикроскопические изображения V19'-мартенсита сплава $Ti_{50}Ni_{50}$

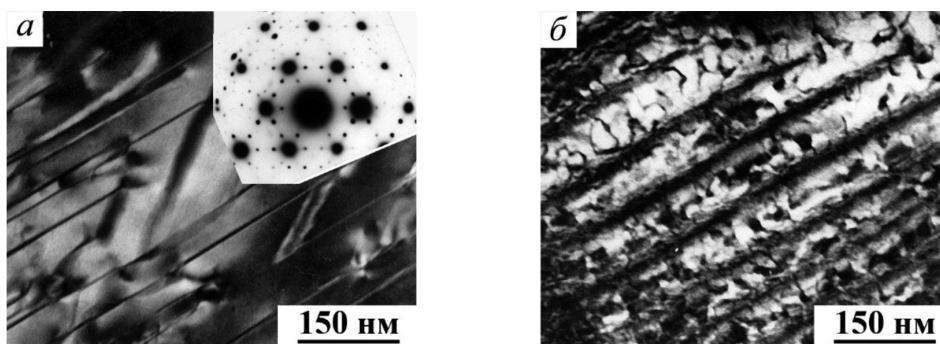


Рис. 4. Электронномикроскопические изображения R-мартенсита сплава $Ti_{50}Ni_{47}Fe_3$

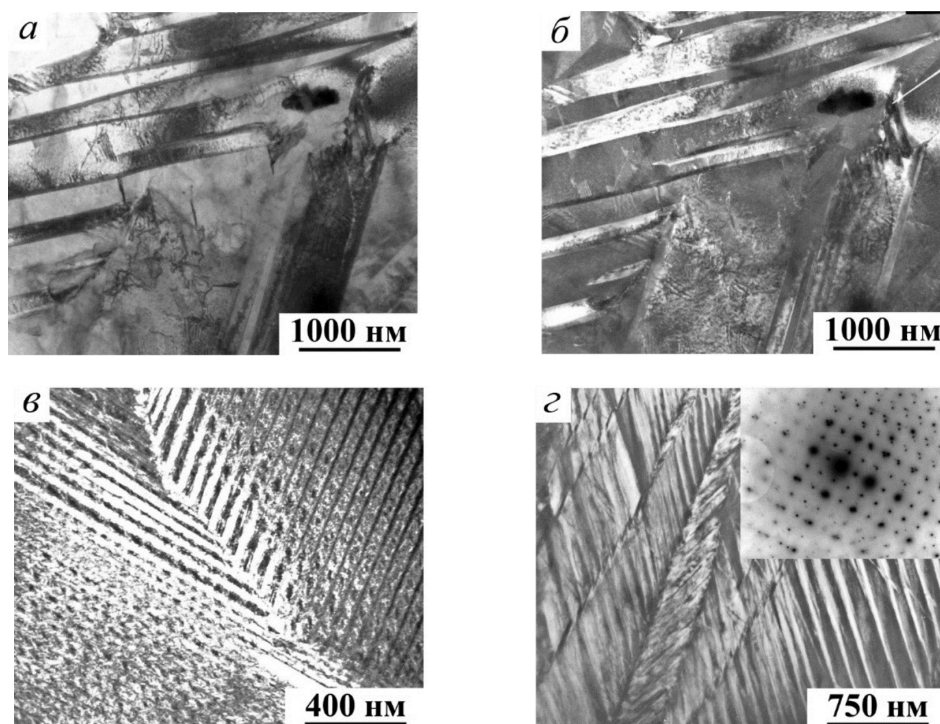


Рис. 5. Электронномикроскопические изображения мартенсита сплавов $Ti_{50}Ni_{40}Cu_{10}$ (а, б) и $Ti_{50}Ni_{38}Cu_{10}Fe_2$ (в, з); B19 (а-в) и B19' (з)

При этом на электронограммах им отвечают острые тяжи по направлениям обратной решетки по $[001]_{B19'}$. Нанодвойники типа $(001)_{B19'}$, расположенные под углом к границам двойников в пакетах, выявляются, например, и на темнопольном изображении рис. 5 г. Необычной характерной особенностью внутренней структуры кристаллов R и B19 мартенсита является наличие антифазных доменов, визуализируемых на темнопольных электронномикроскопических изображениях по их границам (АФГ), см. рис. 4, б, 5, в. Очевидно, что столь высокая дефектность об-

разующейся при ТМП тонкой структуры обуславливает возрастание электросопротивления в межкритическом интервале температур.

Заключение

Таким образом, в результате проведенных исследований были измерены критические температуры ТМП в исследованных сплавах. Установлены особенности и различия пакетной микроструктуры попарно-двойникованных кристаллов мартенсита, системы двойникового сдвига в которых наследуются от систем мягкого сдви-

га $\{011\} \langle 01\bar{1} \rangle$, в В2-аустените. Измерены упругие модули. Установлена природа возрастания электросопротивления в сплавах никелида титана в межкритическом интервале температур.

Исследования выполнены по госзаданию ИФМ УрО РАН «Структура» при частичном финансировании за счет гранта №15-15-2-16 «Арктика».

Список литературы

1. Лихачев В.А., Кузьмин С.Л., Каменцева З.П. Эффект памяти формы. – Ленинград: ЛГУ, 1987. – 218 с.
2. Ооцука К., Симидзу К., Судзуки Ю., и др. Сплавы с эффектом памяти формы. – М.: Металлургия, 1990. – 224 с.
3. Пушин В.Г., Кондратьев В.В., Хачин В.Н. Предпереходные явления и мартенситные превращения. – Екатеринбург: УрО РАН, 1998. – 368 с.
4. Пушин В.Г., Прокошкин С.Д., Валиев Р.З. и др. Сплавы никелида титана с памятью формы. Ч. I. Структура, фазовые превращения и свойства. – Екатеринбург: УрО РАН, 2006. – 440 с.
5. Пушин В.Г., Коуров Н.И., Куранова Н.Н., Пушин А.В., Уксусников А.Н. Особенности структуры и фазовых превращений в тройных сплавах на основе TiNiFe, подвергнутых пластической деформации кручением под высоким давлением и термообработке // ФММ. – 2014. – Т. 115. № 4. – С. 391–405.
6. Хачин В.Н., Пушин В.Г., Кондратьев В.В. Никелид титана: Структура и свойства. – М.: Наука, 1992. – 160 с.
7. Pushin V.G. Alloys with a Thermomechanical Memory: structure, properties and application // PhMM. 2000. V. 90, Suppl. 1. P. 568–595.