

УДК 669.295.5:669.296.5

## СТРУКТУРНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В ЛЕГИРОВАННОМ НИКЕЛИДЕ ТИТАНА: РАСПАД ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ И МАРТЕНСИТНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ

Е. А. Бровкина, А. Г. Хунджуа

(кафедра физики твердого тела)

E-mail: elena@solst.phys.msu.ru; khundjua@solst.phys.msu.ru

Рассмотрены сплавы, относящиеся к трем основным разрезам системы Ti–Ni–Me (Me — легирующий металл), отвечающим формулам  $Ti_{50}Ni_{50-x}Me_x$ ,  $Ti_{50-x}Ni_{50}Me_x$ ,  $Ti_{50-x}Ni_{50-x}Me_{2x}$ . Проведен анализ экспериментальных данных по растворимости легирующих элементов, мартенситным превращениям и распаду твердых растворов в указанных системах. Сделан вывод о наличии по крайней мере двух типов распада В2-твердого раствора в сплавах на основе никелида титана, каждый из которых сопровождается закономерными изменениями характеристик мартенситных превращений.

### Растворимость металлов в никелиде титана

Интерметаллическое соединение TiNi (ОЦК В2-структура) является фазой переменного состава с максимальной областью гомогенности 5–7 ат.% [1]. Многие металлы образуют с никелидом титана твердые растворы замещения, и их растворимость может меняться в широком интервале концентраций. При этом важным оказывается как выбор конкретного легирующего элемента, так и то, в какую подрешетку никелида титана (из двух возможных) этот элемент вводится. Например, такие элементы, как Au, Fe, Pd, Pt, Co при замещении атомов никеля обладают неограниченной растворимостью в В2-фазе, образуя непрерывные ряды псевдобинарных твердых растворов TiNi–TiAu, TiNi–TiFe, TiNi–TiPd, TiNi–TiPt, TiNi–TiCo. В то же время растворимость этих элементов при введении их в подрешетку титана не превышает нескольких атомных процентов [1]. Таким образом, целесообразно исследовать растворимость элементов с учетом того, в какую из подрешеток этот элемент вводится. Поэтому далее будут рассмотрены сплавы, относящиеся к трем основным разрезам системы Ti–Ni–Me (Me — легирующий металл), отвечающим формулам  $Ti_{50}Ni_{50-x}Me_x$ ,  $Ti_{50-x}Ni_{50}Me_x$ ,  $Ti_{50-x}Ni_{50-x}Me_{2x}$ .

Следует помнить, что во многих других системах соблюдение аналогичных формул еще не гарантирует размещение атомов легирующего элемента в соответствующей подрешетке. Однако в большинстве сплавов на основе никелида титана такая гарантия есть: дело в том, что атомный объем по Гольдшмидту  $\Omega_{Me}$  для большинства металлов, используемых для легирования, лежит в интервале

$$\Omega_{Ni} < \Omega_{Me} < \Omega_{Ti} \quad (1)$$

(выполняется для Me = Co, Fe, Mn, Cr, Cu, V, Nb, Au, Pd, Pt, Re, Mo и не выполняется для Ta, Hf, Zr, Al, у которых атомный объем больше или равен атомному объему титана). Кроме того, отсутствие растворимости самого титана в соединении TiNi сви-

детельствует о невозможности размещения атомов титана в никелевой подрешетке выше уровня, определяемого степенью дальнего порядка соединения NiTi. Поэтому есть основание полагать, что при малой концентрации легирующих элементов, при которых выполняется условие (1), их атомы будут с большой вероятностью попадать в нужную подрешетку в соответствии с приведенными выше формулами. В пользу этого свидетельствуют результаты исследования сплавов Ti–Ni–Fe методом эффекта Мёссбауэра [2], а также приведенные в литературе экспериментальные значения параметра решетки ОЦК В2-фазы для легированных сплавов [3].

**Сплавы разреза  $Ti_{50}Ni_{50-x}Me_x$ .** Как уже было отмечено, неограниченной растворимостью в никелиде титана при замещении никеля обладают Fe, Co, Au, Pt и Pd. Высокой растворимостью обладает медь: твердые растворы  $Ti_{50}Ni_{50-x}Cu_x$  исследованы до значения  $x = 35$  [4]. По-видимому, речь идет о метастабильных пересыщенных твердых растворах, поскольку отмечается, что при содержании меди, превышающем 28 ат.%, в сплаве выделяются фазы на основе соединения TiCu с тетрагональной упорядоченной решеткой типа В11. Этими шестью металлами исчерпывается список хорошо растворимых элементов. К малорастворимым относятся Al, Zr, Hf, Ta, Nb, V, Mn, Mo, Cr. По данным различных авторов, их растворимость не превышает 2–4 ат.% (возможно, большей растворимостью обладает ванадий). Следует отметить, что влияние термической обработки на экспериментальные результаты не должно исключаться, так как растворимость обычно зависит от температуры, и при этом границы растворимости определены довольно условно. Например, по данным работы [2], предел растворимости Nb в никелиде титана не превышает 2 ат.%, а в нашей работе закалкой после гомогенизации при 1000°C получены однофазные твердые растворы состава  $Ti_{50}Ni_{46}Nb_4$ .

**Сплавы разреза  $Ti_{50-x}Ni_{50}Me_x$ .** В отличие от сплавов предыдущего разреза при замещении

атомов титана все исследованные легирующие элементы относятся к малорастворимым (2–4 ат.%). В работе [2] в качестве легирующих элементов были исследованы Sc, Zr, Hf, Cr, Mn, Al, Ga. В наших работах, обобщенных в [3], закалкой после гомогенизации при 1000°C были получены однофазные B2-твердые растворы  $Ni_{50}Ti_{46}V_4$ ,  $Ni_{50}Ti_{46}Nb_4$ ,  $Ni_{50}Ti_{46}Mo_4$ ,  $Ni_{50}Ti_{46}Ta_4$ ,  $Ni_{50}Ti_{46}Re_4$ ,  $Ni_{50}Ti_{46}Hf_4$ ,  $Ni_{50}Ti_{46}Zr_4$ . Данные о фазовом составе сплавов, исследованных в нашей лаборатории, приведены в таблице. При замене 10 ат.% титана алюминием, молибденом и цирконием закаленные сплавы содержали значительное количество второй фазы.

**Сплавы разреза  $Ti_{50-x}Ni_{50-x}Me_{2x}$ .** Растворимость по этому разрезу также не превышает 4 ат.%. В работе [5] показано, что закаленные твердые растворы  $Ti_{48}Ni_{48}V_4$  и  $Ti_{48}Ni_{48}Nb_4$  однофазны, а сплавы с 8 и 12 ат.% легирующего элемента содержат в незначительном количестве вторую фазу, идентифицировать которую не удалось. При легировании медью по данному разрезу удалось получить однофазный твердый раствор состава  $Ti_{48}Ni_{48}Cu_4$ . Предпринятые нами попытки увеличения содержания меди в твердом растворе до 8 ат.% не удалось: закаленный сплав оказался двухфазен и кроме B2-фазы содержал тройное соединение  $TiNiCu$  [6].

### Мартенситные превращения в легированных сплавах

В настоящее время экспериментально установлено влияние легирования на мартенситные характеристики твердых растворов на основе  $TiNi$ . Общий вывод сводится к тому, что любое легирование, так же как и отклонение состава от стехиометрии  $TiNi$  в бинарных сплавах системы  $Ti-Ni$ , вызывает стабилизацию высокотемпературной B2-фазы. Стабилизация высокотемпературной фазы при легировании различными элементами может приводить к смещению (более или менее резко) области реализации прямых и обратных мартенситных превращений в сторону низких температур или к полному подавлению мартенситных превращений [3, 7].

С теоретических позиций резкое понижение температур начала мартенситных превращений  $M_i$  и  $T_R$  при увеличении концентрации никеля (стабилизация высокотемпературной B2-фазы) на качественном уровне связывается с особенностями электронного энергетического спектра вблизи уровня Ферми [8]. В никелиде титана стехиометрического состава уровень Ферми располагается вблизи острого максимума плотности состояний, поэтому любое изменение электронной концентрации сплава вследствие отклонения состава от стехиометрии или легирования нарушает экстремальную ситуацию и приводит к ста-

Тип распада в сплавах на основе никелида титана

Состав сплава	Разрез	Фазовый состав	Мартенситные превращения***	Тип распада
$Ti_{50}Ni_{46}Nb_4$	1	B2	$B2 \rightarrow R \rightarrow R + B19' \rightarrow B19'$	Не установлен
$Ti_{46}Ni_{50}Nb_4$	2	B2	Отсутствуют до 5 К	$B2 \rightarrow B2 + Ti_3Ni_4$
$Ti_{48}Ni_{48}Nb_4$	3	B2	$B2 \rightarrow B2 + B19' \rightarrow B19'$	Не установлен
$Ti_{46}Ni_{46}Nb_8$	3	B2	$B2 \rightarrow B2 + B19' \rightarrow B19'$	Не установлен
$Ti_{50}Ni_{46}V_4$	1	B2	$B2 \rightarrow R \rightarrow R + B19' \rightarrow B19'$	$B2 \rightarrow B2(1) + B2(2)$
$Ti_{46}Ni_{50}V_4$	2	B2	Отсутствуют до 5 К	$B2 \rightarrow B2 + Ti_3Ni_4$
$Ti_{48}Ni_{48}V_4$	3	B2	$B2 \rightarrow R \rightarrow R + B19' \rightarrow B19'$	$B2 \rightarrow B2(1) + B2(2)$
$Ti_{46}Ni_{46}V_8$	3	B2	$B2 \rightarrow R \rightarrow R + B19' \rightarrow B19'$	$B2 \rightarrow B2(1) + B2(2)$
$Ti_{46}Ni_{50}Mo_4$	2	B2	Отсутствуют до 5 К	$B2 \rightarrow B2 + Ti_3Ni_4$
$Ti_{50}Ni_{46}Mo_4$	1	B2	$B2 \rightarrow R \rightarrow R + B19' \rightarrow B19'$	Не установлен
$Ti_{46}Ni_{50}Ta_4$	2	B2	Отсутствуют до 5 К	$B2 \rightarrow B2 + Ti_3Ni_4$
$Ti_{48}Ni_{48}Ta_4$	3	B2	$B2 \rightarrow B2 + B19' \rightarrow B19'$	Не установлен
$Ti_{46}Ni_{50}Cr_4$	2	B2	Отсутствуют до 5 К	$B2 \rightarrow B2 + Ti_3Ni_4$
$Ti_{46}Ni_{50}Mn_4$	2	B2	Отсутствуют до 5 К	$B2 \rightarrow B2 + Ti_3Ni_4$
$Ti_{46}Ni_{50}Re_4$	2	B2	Отсутствуют до 5 К	$B2 \rightarrow B2 + Ti_3Ni_4$
$Ti_{49.5}Ni_{50.5}$	2*	B2	$B2 \rightarrow B2 + B19' \rightarrow R + B19' \rightarrow B19'$	$B2 \rightarrow B2 + Ti_3Ni_4$
$Ti_{49}Ni_{51}$	2*	B2	$B2 \rightarrow B2 + B19' \rightarrow R + B19' \rightarrow B19'$	$B2 \rightarrow B2 + Ti_3Ni_4$
$Ti_{48}Ni_{52}$	2*	B2	Отсутствуют до 5 К	$B2 \rightarrow B2 + Ti_3Ni_4$
$Ti_{46}Ni_{50}Zr_4$	3**	B2	$B2 \rightarrow B2 + B19' \rightarrow B19'$	Не установлен
$Ti_{46}Ni_{50}Hf_4$	3**	B2	$B2 \rightarrow B2 + B19' \rightarrow B19'$	Не установлен

Примечание. Фазовый состав приведен при температурах выше  $M_C$ .

\* Сплавы отнесены к разрезу 2, так как в них концентрация никеля превышает концентрацию титана.

\*\* Сплавы отнесены к разрезу 3, так как в них концентрация никеля равна суммарной концентрации титана и его аналога (циркония или гафния).

\*\*\* Мартенситные превращения в закаленных сплавах.

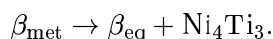
билизации В2-фазы и существенно понижает температуру начала мартенситного превращения  $M_i$ .

### Распад твердых растворов на основе никелида титана

При исследовании структурных превращений в легированном никелиде титана необходимо учитывать его термическую историю: для пересыщенного твердого раствора, полученного закалкой, не исключено протекание процессов распада. Эти процессы связаны с объемной диффузией и, следовательно, с изменениями концентрации и могут существенно влиять на характеристики мартенситных превращений.

Анализ известных экспериментальных данных показывает, что в никелиде титана, легированном  $d$ -переходными элементами V–VIII подгрупп, тип распада твердого раствора определяется не конкретным легирующим элементом, а принадлежностью сплава к одному из трех основных разрезов диаграммы состояний системы Ti–Ni–Me.

В сплавах разреза  $Ni_{50}Ti_{50-x}Me_x$  закаленные метастабильные В2-твердые растворы ( $\beta$ -фаза) распадаются по схеме



Распад метастабильного твердого раствора  $\beta_{met}$  сопровождается его обеднением никелем, в результате чего температуры начала мартенситных превращений  $M_i$  и  $T_R$  в мартенситы В19' и R монотонно смещаются вверх по температурной шкале, причем диапазон смещения мартенситных точек для некоторых сплавов достигает величин  $\sim 300$  К. Распад по схеме  $\beta_{met} \rightarrow \beta_{eq} + Ni_4Ti_3$  имеет место практически во всех исследованных сплавах данного разреза:  $Ni_{50}Ti_{46}Mo_4$ ,  $Ni_{50}Ti_{46}Nb_4$ ,  $Ni_{50}Ti_{46}V_4$ ,  $Ni_{50}Ti_{46}Ta_4$ ,  $Ni_{50}Ti_{46}Mn_4$ ,  $Ni_{50}Ti_{46}Re_4$  [3].

Другой тип распада имеет место в сплавах, принадлежащих к двум другим разрезам тройной диаграммы состояний  $Ti_{50-x}Ni_{50-x}Me_{2x}$  и  $Ni_{50-x}Ti_{50}Me_x$  [9]. А именно в сплавах  $Ni_{48}Ti_{48}V_4$ ,  $Ni_{46}Ti_{46}V_8$ ,  $Ti_{50}Ni_{46}V_4$  на ранних стадиях распада наблюдается расслоение В2-твердого раствора на две изоморфные фазы В2(1) и В2(2). Фазы В2(1) и В2(2) отличаются либо концентрацией элементов, либо типом упорядочения и в соответствии с классификацией распадающихся мартенситных сплавов испытывают мартенситные превращения с характерными особенностями, обусловленными неоднородностью исходной аустенитной фазы. К этим особенностям прежде всего следует отнести сложную последовательность мартенситных превращений при охлаждении и аномальный температурный гистерезис превращения В2  $\rightarrow$  R при термоциклировании. Следует отметить, что если сложную последовательность мартенситных превращений при охлаждении удастся объяснить в рамках аддитивной модели [10] как суперпозицию двух последовательностей в твердых растворах В2(1) и В2(2), то ано-

мальный температурный гистерезис в рамках этой модели необъясним.

Известно, что вопросу о термической устойчивости нелегированного никелида титана посвящено не одно исследование, но считать эту проблему решенной пока нет оснований. Возможно, что в никелиде титана и в твердых растворах разрезов  $Ti_{50-x}Ni_{50-x}Me_{2x}$  и  $Ni_{50-x}Ti_{50}Me_x$  структурные изменения протекают медленно и ограничиваются лишь перераспределением атомов по подрешеткам. В этом случае их непосредственное выявление будет затруднено и может потребовать проведения прецизионных измерений. В такой ситуации важными становятся косвенные признаки расслоения, выявляемые по порядку протекания мартенситных превращений. Отметим, что прежде всего речь идет о превращении В2  $\rightarrow$  R, так как оно по термодинамическим характеристикам приближается к фазовым переходам второго рода, что позволяет судить о расслоении по наличию интервалов двухфазного равновесия. Превращение в мартенсит В19' является фазовым переходом первого рода, протекающим по схеме В2  $\rightarrow$  В2 + В19', и уже само по себе приводит к двухфазному состоянию, существующему практически во всей области температур ниже  $M_H$ . Если к этому добавить, что многие легирующие элементы подавляют именно превращение В2  $\rightarrow$  R, становится понятным, почему вопрос о расслоении В2-фазы затрагивается сравнительно редко.

Таким образом, имеющиеся экспериментальные данные позволяют сделать вывод о наличии по крайней мере двух типов распада В2-твердого раствора в сплавах на основе никелида титана, каждый из которых сопровождается закономерными изменениями характеристик мартенситных превращений.

### Литература

1. Хачин В.Н., Пушин В.Г., Кондратьев В.В. Никелид титана: структура и свойства. М., 1992.
2. Лотков А.И. Структурные и фазовые превращения в сплавах на основе никелида титана: Автореф. дис. ... д-ра физ.-мат. наук. Томск, 1992.
3. Хунджуа А.Г. Структурные превращения мартенситного типа в распадающихся твердых растворах замещения: Автореф. дис. ... д-ра физ.-мат. наук. М., 1998.
4. Токарев В.Н., Саввинов А.С., Хачин В.Н. // ФММ. 1984. **56**, № 2. С. 340.
5. Хунджуа А.Г., Захарова М.И. // Вестн. Моск. ун-та. Физ. Астрон. 1987. **28**, № 1. С. 74 (Moscow University Phys. Bull. 1987. **42**, N 4. P. 84).
6. Захарова М.И., Хунджуа А.Г., Осипов Э.К., Ковнеристый Ю.К. // Металлы. 1984. № 5. С. 143.
7. Kolomytsev V.I. // Scr. Met. et Mat. 1994. **31**, N 10. P. 1415.
8. Шабаловская С.А., Лотков А.И., Батулин А.А. // ФММ. 1983. **56**, № 6. С. 1118.
9. Илюшин А.С., Хунджуа А.Г., Муслим М.М. // Вестн. Моск. ун-та. Физ. Астрон. 1994. № 3. С. 90 (Moscow University Phys. Bull. 1994. N 3. P. 88).
10. Хунджуа А.Г. // Материаловедение. 2000. № 6. С. 26.