

УДК 669.24:669.25

МАРТЕНСИТНОЕ ПРЕВРАЩЕНИЕ В СПЛАВАХ НИКЕЛИДА ТИТАНА С ЭЛЕМЕНТАМИ VA-ПОДГРУППЫ

А. Г. Хунджуа, М. И. Захарова

(кафедра физики твердого тела)

В настоящее время экспериментально установлено, что легирование никелида титана d -переходными элементами стабилизирует высокотемпературную фазу — понижает точку M_s с увеличением концентрации растворенного элемента. Исключение составляет лишь псевдобинарный сплав TiNi—TiPd, но в этом случае повышение M_s с ростом концентрации палладия следует отнести на счет неустойчивости, присущей соединению TiPd [1]. Однако стабилизация в различных системах проявляется по-разному: в одних сплавах мартенситный переход $B2 \rightarrow B19'$ подавляется при концентрации легирующего элемента 2—3 ат.%, например в сплавах Ni—Ti—Cr, в других наблюдается лишь незначительное понижение точки M_s (NiTi—V, NiTi—Nb, NiTi—Ta) [2].

Из литературных данных следует, что наиболее перспективным в плане создания сплавов, испытывающих мартенситное превращение в относительно широком концентрационном интервале, является изоструктурное легирование.

В настоящей работе проведено экспериментальное исследование бездиффузионных структурных превращений, протекающих в сплавах на основе никелида титана, легированных ванадием, ниобием и танталом.

В качестве метода исследования кристаллической структуры был выбран рентгеновский анализ монокристаллов, позволяющий обнаружить структурные изменения на самых ранних стадиях фазовых превращений. Рентгеновская съемка монокристаллов проводилась на смешанном излучении молибдена в рентгеновской камере, снабженной приставкой для охлаждения и нагрева монокристалла. Охлаждение осуществлялось струей паров азота, нагревание — струей горячего воздуха. Температура M_s определялась путем съемки серии рентгенограмм в процессе охлаждения, по появлению рефлексов мартенситной фазы. По исчезновению рефлексов мартенсита в процессе нагревания можно было судить о температуре конца обратного превращения A_f . Определение температуры конца прямого M_f и начала обратного A_s превращения является весьма условным. Так, при использовании метода Дебая исчезновение или появление дифракционных линий $B2$ -фазы означает в действительности лишь то, что количество $B2$ -фазы ниже или выше порога чувствительности метода. Метод Лауэ намного чувствительнее, и в результате температурный интервал двухфазной области, определенный по этому методу, существенно превышает известные данные, полученные методами рентгеновского анализа поликристаллов, или данные термического анализа. Кроме того, на лауэграммах исчезновение рефлексов $B2$ -матрицы с различными индексами происходит не одновременно, а при разных температурах. На рис. 1 приведены характерные лауэграммы сплавов на основе никелида титана (ориентация монокристалла: $[001]_{B2}$ параллельно лучу) со структурами $B2$ и $R+B19'$.

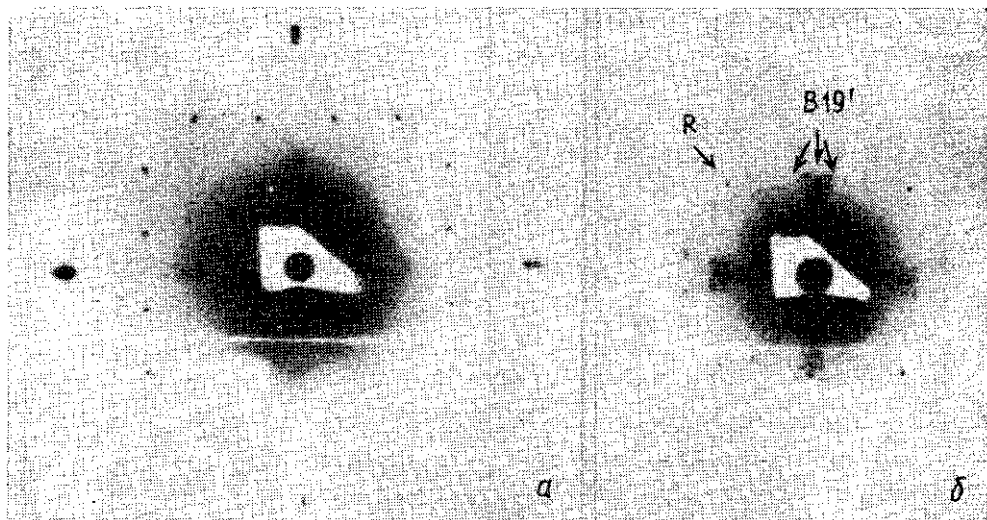


Рис. 1. Рентгенограмма неподвижного монокристалла сплава $Ti_{48}Ni_{48}V_4$ со структурой $B2$ (а) и $R+B19'$ (б)

По описанной методике были определены точки M_s и A_f , а также последовательности бездиффузионных структурных превращений при охлаждении и нагреве. Результаты сведены в таблицу.

В связи с обнаружением $B2 \rightarrow R$ -перехода в сплавах системы $Ni-Ti-V$ представилась возможность проверить его обратимость и наличие температурного гистерезиса. Результаты эксперимента показали, что в пределах точности измерений температуры (≈ 3 К) переход $B2 \rightarrow R$ полностью обратим без гистерезиса.

Легирование никелида титана различными элементами в большинстве случаев приводит к стабилизации $B2$ -структуры, что проявляется в снижении M_s . Однако степень стабилизации различна, что отчетливо видно из таблицы. Анализ полученных экспериментальных данных позволяет выделить следующие закономерности легирования по различным разрезам.

1. В сплавах с 4% ванадия температура M_s максимальна для состава $Ni_{48}Ti_{48}V_4$. Аналогичная картина имеет место и для сплавов с 4% ниобия.

2. При рассмотрении сплавов разрезов $NiTi-V$ и $NiTi-Nb$ имеет место нелинейная зависимость M_s от содержания легирующего элемента (рис. 2).

3. В сплавах $Ni_{48}Ti_{48}V_4$, $Ni_{48}Ti_{48}Nb_4$, $Ni_{48}Ti_{48}Ta_4$, легированных изоструктурными элементами VA -подгруппы, температура M_s возрастает при переходе от ванадия к ниобию и от ниобия к танталу.

Перечисленные закономерности можно качественно объяснить, рассматривая влияние размерного фактора. Объем, приходящийся на атом в никелиде титана, меньше соответствующих объемов в ОЦК решетках чистых элементов ванадия, ниобия, тантала. Следовательно, введение в кристаллическую решетку никелида титана атомов ванадия, ниобия, тантала приводит к возникновению локальных упругих напряжений, что до некоторой степени эквивалентно приложению внешнего давления. В то же время известно, что приложение внешнего давления повышает

Характеристики мартенситного превращения в сплавах

Сплав	M_s , К	A_f , К	T_R , К	Последовательность структурных превращений	
				охлаждение	нагрев
$Ti_{50}Ni_{46}V_4$	263	303	293	$B2 \rightarrow R \rightarrow R + B19' \rightarrow B19'$	$B19' \rightarrow B19' + R \rightarrow B19' + B2 \rightarrow B2$
$Ni_{50}Ti_{46}V_4$	<123	—	—	—	—
$Ni_{48}Ti_{48}V_4$	283	308	288	$B2 \rightarrow R \rightarrow R + B19' \rightarrow B19'$	$B19' \rightarrow B19' + R \rightarrow B19' + B2 \rightarrow B2$
$Ni_{48}Ti_{46}V_8$	258	293	258	$B2 \rightarrow R + B19' \rightarrow B19'$	$[B19' \rightarrow B19' + R \rightarrow B19' + B2 \rightarrow B2]$
$Ni_{50}Ti_{46}Nb_4$	<123	—	—	—	—
$Ti_{50}Ni_{46}Nb_4$	<123	—	133	$B2 \rightarrow R$	$R \rightarrow B2$
$Ni_{48}Ti_{48}Nb_4$	293	333	—	$B2 \rightarrow B2 + B19' \rightarrow B19'$	$B19' \rightarrow B19' + B2 \rightarrow B2$
$Ni_{46}Ti_{46}Nb_8$	263	323	—	$B2 \rightarrow B2 + B19' \rightarrow B19'$	$B19' \rightarrow B19' + B2 \rightarrow B2$
$Ni_{46}Ti_{46}Nb_{12}$	253	308	—	$B2 \rightarrow B2 + B19' \rightarrow B19'$	$B19' \rightarrow B19' + B2 \rightarrow B2$
$Ni_{48}Ti_{46}Ta_4$	328	373	—	$B2 \rightarrow B2 + B19' \rightarrow B19'$	$B19' \rightarrow B19' + B2 \rightarrow B2$

M_s . Таким образом, в сплавах NiTi—Nb, NiTi—V, NiTi—Ta, с одной стороны, легирование приводит к подавлению структурной неустойчивости электронного типа (как и в сплавах других систем), а с другой стороны, за счет размерного эффекта происходит повышение M_s . В результате в сплавах этих систем наблюдается плавное понижение M_s .

Наибольшее влияние размерных эффектов следует ожидать в сплаве с танталом, затем идут сплавы с ниобием и, наконец, сплавы с ванадием. Такая последовательность подтверждается экспериментально.

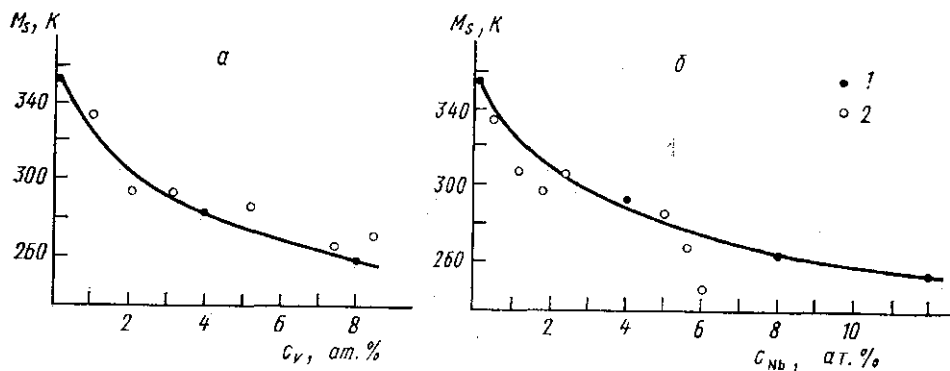


Рис. 2. Зависимость температуры M_s от концентрации легирующего элемента: ванадия (а) и ниобия (б); 1 — данные настоящей работы, 2 — данные работы [2]

С учетом размерных эффектов можно объяснить и нелинейность зависимости M_s от концентрации легирующих элементов в системах NiTi—V и NiTi—Nb. В этих сплавах при введении 4 ат. % ванадия или ниобия M_s понижается на 50–60 К (по сравнению с нелегированным никелидом титана, для которого M_s не превышает 353 К), а на интервалах от 4 до 8 и от 8 до 12 ат. % — приблизительно на 30 К. Поскольку для этих сплавов атомы легирующего элемента размещаются в подрешетках титана и никеля, число ближайших соседей типа V—V и Nb—Nb пропорционально квадрату концентрации легирующего элемента. Поэтому вклад размерного эффекта, повышающего M_s на фоне общего понижения, обусловленного электронным вкладом, существеннее для сплавов с большей концентрацией легирующего элемента.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] Хачин В. Н. // Изв. вузов. Физика. 1985. 27, № 5. С. 88—103. [2] Ковнеристый Ю. К. и др. // Сплавы титана с особыми свойствами. М., 1982. С. 4—10.

Поступила в редакцию
16.12.85