

05

## Кристаллохимические факторы и диаграммы мартенситных превращений в сплавах на основе никелида титана

© А.А. Клопотов, В.Э. Гюнтер, Т.Л. Чекалкин, Э.В. Козлов

Научно-исследовательский институт медицинских материалов  
и имплантатов с памятью формы  
при Сибирском физико-техническом институте, Томск  
E-mail: guntsme@elefot.tsu.ru

В окончательной редакции 11 апреля 2002 г.

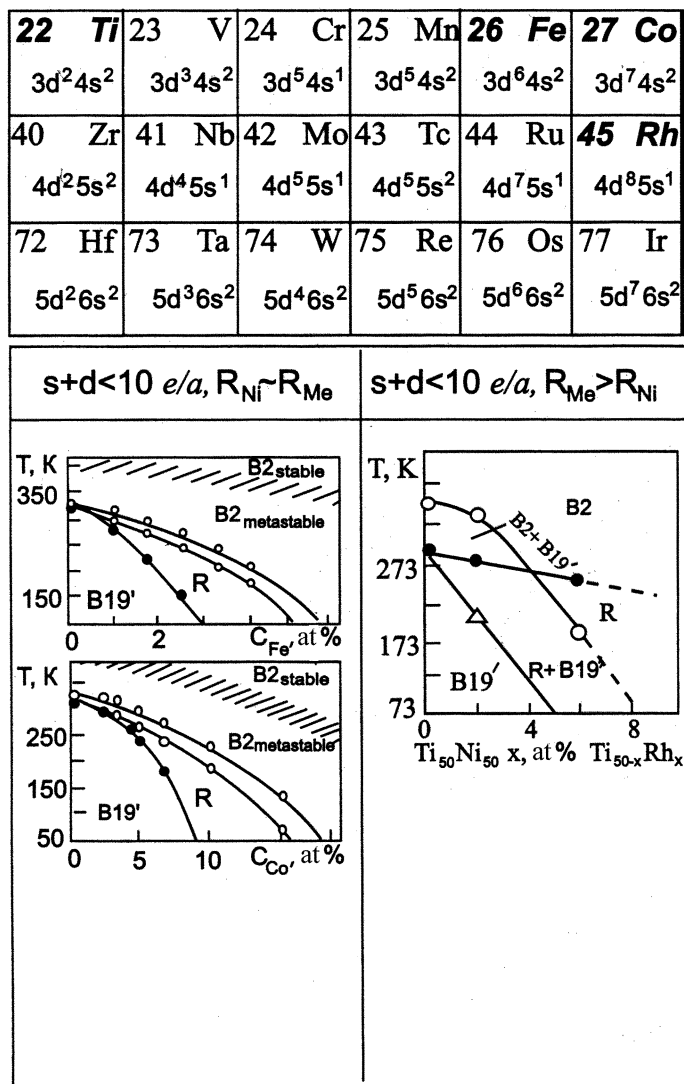
В представленной работе на основе анализа кристаллохимических факторов получены закономерности, связывающие изменения диаграмм мартенситных превращений в тройных сплавах на основе никелида титана.

Одной из основных проблем при практическом применении сплавов на основе никелида титана является прогнозирование изменения их свойств. В частности, большое значение имеет исходное положение температурных интервалов проявления эффектов памяти формы и сверхэластичности [1]. Одним из возможных путей решения этой проблемы является установление закономерностей влияния легирования на изменение последовательности и интервалов мартенситных переходов (МП) в никелиде титана.

В данной работе представлены результаты исследования измерений МП, кристаллохимических факторов и общих закономерностей при легировании бинарного сплава никелида титана (TiNi) третьим элементом.

Из анализа положения легирующих элементов в периодической таблице Менделеева и особенностей МП были выявлены следующие закономерности [1,2].

При расположении легирующего элемента в таблице левее никеля ( $s + d < 10e/a$ ,  $R_{Me} \sim R_{Ni}$  и  $R_{Me} > R_{Ni}$ , где  $R_{Ni}$  и  $R_{Me}$  — радиусы атомов Ni и легирующего элемента) наблюдается узкая область возможной концентрации легирующего элемента от 0 до  $\sim 10$  at. %, в которой проходят мартенситные превращения  $B2 \rightarrow R \rightarrow B19'$  (рис. 1). При этом с увеличением количества легирующего элемента МП смещаются в область низких температур.



**Рис. 1.** Фрагмент таблицы Д.И. Менделеева и диаграммы мартенситных превращений систем TiNi–TiMe.

<b>28 Ni</b> 3d <sup>8</sup> 4s <sup>2</sup>	<b>29 Cu</b> 3d <sup>10</sup> 4s <sup>1</sup>	30 Zn 3d <sup>10</sup> 4s <sup>2</sup>	31 Ga 4s <sup>2</sup> 4p <sup>1</sup>	32 Ge 4s <sup>2</sup> 4p <sup>2</sup>	33 As 4s <sup>2</sup> 4p <sup>3</sup>
<b>46 Pd</b> 4d <sup>10</sup> 5s <sup>0</sup>	47 Ag 4d <sup>10</sup> 5s <sup>1</sup>	48 Cd 4d <sup>10</sup> 5s <sup>2</sup>	49 In 5s <sup>10</sup> 5p <sup>1</sup>	50 Sn 5s <sup>2</sup> 5p <sup>2</sup>	51 Sb 5s <sup>2</sup> 5p <sup>3</sup>
<b>78 Pt</b> 5d <sup>8</sup> 6s <sup>2</sup>	<b>79 Au</b> 5d <sup>10</sup> 6s <sup>1</sup>	80 Hg 5d <sup>10</sup> 6s <sup>2</sup>	81 Tl 6s <sup>10</sup> 6p <sup>1</sup>	82 Pb 6s <sup>2</sup> 6p <sup>2</sup>	83 Bi 6s <sup>2</sup> 6p <sup>3</sup>

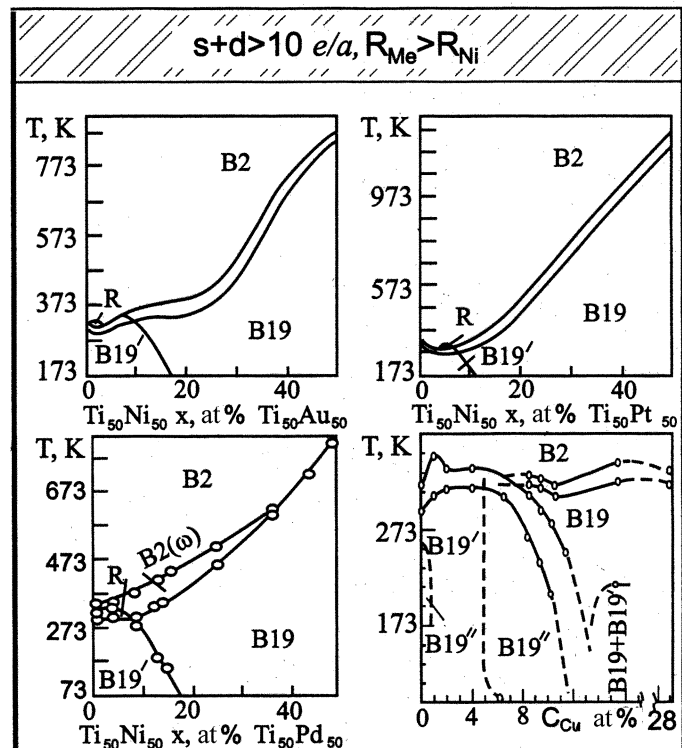
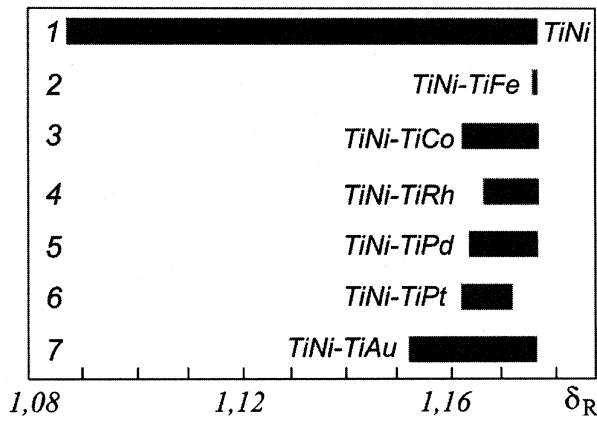


Рис. 1 (продолжение).

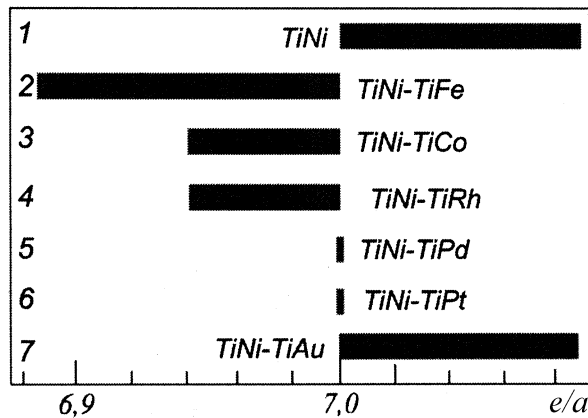


**Рис. 2.** Области существования  $R(\omega)$ -фазы в сплавах на основе TiNi–TiMe в зависимости от размерного фактора  $\delta_R$ .

Если легирующий элемент расположен правее никеля или находится в том же столбце периодической таблицы (заштрихованная область с  $s + d = 10e/a$  и  $s + d > 10e/a$ ,  $R_{Me} > R_{Ni}$  и  $R_{Me} \sim R_{Ni}$ ), имеет место различная последовательность МП ( $B2 \rightarrow R \rightarrow B19'$ ,  $B2 \rightarrow B19'$ ,  $B2 \rightarrow B19$ ,  $B2 \rightarrow B19''$ ) и широкая область концентраций легирующего элемента вплоть до полного замещения атомов никеля.

Как в первом, так и во втором случае области существования  $R(\omega)$  фазы зависят от электронного и размерного факторов в тройных сплавах TiNi–TiMe.

На рис. 2 показаны области существования  $R(\omega)$ -фазы в сплавах на основе TiNi–TiMe в зависимости от размерного фактора  $\delta_R = C_{Ti}R_{Ti}/(C_{Ni}R_{Ni} + C_{Me}R_{Me})$ , где  $C_{Ti}$ ,  $C_{Ni}$  и  $C_{Me}$  — концентрация компонентов титана, никеля и легирующего элемента соответственно. Бинарный сплав TiNi, как следует из рисунка, обладает наиболее протяженной областью существования  $R(\omega)$ -фазы в зависимости от размерного фактора. Менее протяженной представлена область  $R(\omega)$ -фазы в сплавах легированных Rh, Co, Pd, Pt и Au и очень узкая — в сплавах TiNi(Fe). Размеры атомов железа близки с размерами атомов никеля, и существование  $R(\omega)$ -фазы в сплавах TiNi–TiFe, вероятно, обусловлено электронным фактором. В тройных сплавах TiNi–TiPd,



**Рис. 3.** Области существования  $R(\omega)$ -фазы в сплавах на основе TiNi–TiMe в зависимости от электронной концентрации.

TiNi–TiPt и TiNi–TiAu, когда при легировании осуществляют замещение атомов никеля атомами третьего элемента с бóльшим радиусом, чем атом никеля, то образование  $R(\omega)$ -фазы происходит в ограниченном концентрационном и температурном интервале [1]. В сплавах системы TiNi–TiRh атомы Rh, замещающие Ni, обладают бóльшими размерами, и это отражено на величине области существования  $R(\omega)$ -фазы и размерного фактора (рис. 2).

Анализ диаграмм МП тройных систем TiNi–TiFe, TiNi–TiCo и TiNi–TiRh (рис. 1) показывает наличие переходов  $B2 \rightarrow R(\omega) \rightarrow B19'$  во всем концентрационном интервале МП. В системе TiNi–TiCu не обнаружено  $R(\omega)$ -фазы (рис. 1), хотя радиусы атомов никеля и меди близки. Однако легирование медью по схеме  $Ti_{50-x}Ni_{50-x}Cu_x$  приводит к образованию  $R(\omega)$ -фазы [2]. Приведенные на рис. 2 области существования  $R$ -фазы в тройных сплавах TiNi(Me) в зависимости от размерного фактора не позволяют выявить простые закономерности.

Зависимость области существования  $R(\omega)$ -фазы от электронной концентрации (число  $s + d$  электронов на атом) в сплавах на основе TiNi–TiMe приведены на рис. 3. В никелиде титана область существования  $R(\omega)$ -фазы наблюдается в более широком диапазоне значений отношения  $e/a$ , чем в тройных сплавах на основе TiNi–TiMe. При

этом интервал электронной концентрации с областью существования  $R(\omega)$ -фазы в бинарных сплавах на основе TiNi больше  $7 e/a$  и совпадает со значениями в тройном сплаве на основе TiNi–TiAu. Тогда как в сплавах TiNi–TiFe, TiNi–TiCo и TiNi–TiRh значения электронного фактора меньше  $7 e/a$ .

Из анализа влияния размерного ( $\delta_R$ ) и электронного ( $e/a$ ) факторов на области существования  $R(\omega)$ -фазы установлены следующие закономерности: в сплавах TiNi–TiPd и TiNi–TiPt основное влияние и вклад в образование  $R(\omega)$ -фазы дает размерный фактор, в сплавах TiNi–TiFe и TiNi–TiCo — электронный, а в сплавах TiNi–TiRh и TiNi–TiAu совместное влияние оказывают как электронный, так и размерный факторы.

Приведенные данные позволяют выделить основные особенности, связанные с влиянием легирования третьим элементом на фазовый переход  $B2 \rightarrow R(\omega)$  в сплавах на основе никелида титана. В случае, если при замещении никеля атомами большего радиуса создается в сплаве электронная концентрация в пределах от 7.0 до 7.07, то в этих сплавах существуют узкие концентрационные и температурные интервалы существования  $R(\omega)$ -фазы. Это наблюдается в системах TiNi–TiPd, TiNi–TiPt и TiNi–TiAu. Когда в тройных сплавах TiNi–TiMe (Me — Fe, Co, Rh) радиусы легирующих элементов равны или выполняется условие  $R_{Ni} < R_{Me} < R_{Ti}$  и диапазон электронной концентрации находится в пределах от 6.9 до 7.0, то область существования  $R(\omega)$  более протяженная по концентрационным и температурным интервалам. В сплавах системы TiNi–TiCu обнаружено подавление фазового перехода  $B2 \rightarrow R(\omega)$ . В этой системе, хотя размеры атомов меди и никеля близки, но электронная концентрация тройного сплава принимает значения, превышающие величину 7.0. Результаты этого анализа сведены в таблицу.

Протяженная по концентрации и температуре область существования $R$ -фазы	Узкая по концентрации и температуре область существования $R$ -фазы	Нет $R$ -фазы
$(s + d) \sim 6.9 - 7.0 e/a$ $R_{Ni} \sim R_{Me}$ или $R_{Ni} < R_{Me} < R_{Ti}$	$(s + d) \sim 7.0 - 7.07 e/a$ $R_{Ni} < R_{Me} < R_{Ti}$	$(s + d) > 7.0$ $R_{Ni} \sim R_{Me}$

### Выводы

В работе проанализированы результаты влияния кристаллохимических факторов на стабильность структур  $B2$  и  $R$ ,  $B19'$  в сплавах на основе никелида титана, легированных железом, кобальтом, медью, палладием, платиной, золотом и родием. Установлена связь размерного и электронного факторов с последовательностью мартенситных превращений. Вид диаграмм мартенситных превращений зависит от расположения легирующего элемента в периодической таблице относительно VIII группы (правее или левее относительно никеля). Расчет значений сверхструктурного сжатия позволил выявить зависимость от электронной концентрации и размерного факторов. Установлено однозначное соответствие между значениями электронного и размерного факторов, концентрационными и температурными интервалами существования  $R$ -фазы.

### Список литературы

- [1] Гюнтер В.Э., Дамбаев Г.Ц., Сысолятин П.Г. и др. Медицинские материалы и имплантанты с памятью формы. Томск: ТГУ, 1998. 486 с.
- [2] Чернов Д.Б., Монасевич Л.А., Башанова Н.Н., Паскаль Ю.И. // ФММ. 1985. Т. 59. В. 6. С. 1226–1228.