

## Особенности структуры и термоупругих мартенситных превращений в тройных сплавах Ni–Ti–Hf с высокотемпературными эффектами памяти формы

© В.Г. Пушин,<sup>1,2</sup> Н.Н. Куранова,<sup>1</sup> А.В. Пушин,<sup>1,2</sup> А.Н. Уксусников,<sup>1</sup> Н.И. Коуров<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Институт физики металлов им. М.Н. Михеева УрО РАН,  
620990 Екатеринбург, Россия

<sup>2</sup> Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина,  
620002 Екатеринбург, Россия  
e-mail: pushin@imp.uran.ru

(Поступило в Редакцию 30 сентября 2015 г.)

Методами трансмиссионной и сканирующей электронной микроскопии, дифракции электронов и рентгеновских лучей изучено влияние легирования гафнием в количестве от 12 до 20 at.% на структуру, фазовый состав и термоупругие мартенситные превращения в тройных сплавах квазибинарного разреза NiTi–NiHf. По данным температурных измерений электросопротивления определены критические температуры и с учетом данных фазового состава построена полная диаграмма высокотемпературных термоупругих мартенситных превращений  $B2 \leftrightarrow B19'$ , происходящих в интервале температур от 320 до 600 К по мере увеличения содержания гафния в пределах от 12 до 20 at.%. Измерены параметры кристаллической решетки  $B2$ - и  $B19'$ -фаз и установлены особенности изменения микроструктуры  $B19'$ -мартенсита.

### Введение

Среди разработанных к настоящему времени металлических материалов с термоупругими мартенситными превращениями (ТМП) и эффектами памяти формы (ЭПФ) наилучшим комплексом физико-механических характеристик обладают, как известно, бинарные сплавы никелида титана [1–6]. Однако даже их применение в обычном поликристаллическом состоянии не всегда обеспечивает требуемые практикой физико-механические параметры. В последние годы особое внимание привлекают сплавы с высокотемпературными ТМП и ЭПФ [4–22]. Известно, что такие элементы, как Pd, Au, Pt (в большом количестве являясь  $B2$  дестабилизаторами), замещая в сплавах  $Ti_{50}Ni_{50}$  атомы никеля, существенно повышают температуры  $B2 \leftrightarrow B19$ , но при их малых концентрациях, напротив, несколько снижают температуры  $B2 \leftrightarrow B19'$ , а при промежуточных средних концентрациях приводят к последовательным ТМП  $B2 \leftrightarrow B19 \leftrightarrow B19'$  [4,5]. При легировании медью никелида титана также происходят качественно аналогичные изменения типа и последовательности данных ТМП, однако, тем не менее их критические температуры не удается существенно повысить по сравнению с температурами ТМП в бинарном эквивалентном никелиде титана [2,5]. Замещение гафнием атомов титана от 10 до 30 at.% повышает температуры единственного ТМП  $B2 \leftrightarrow B19'$  вплоть до 800 К [7,13]. Однако в сплавах с содержанием никеля вблизи 50 at.% не удается сохранить твердый раствор на основе  $B2$  сверхструктуры и, как следствие, возможно образование ряда избыточных фаз [7,13,14,16]. Так, в сплавах при содержании Ni более 50 at.% при их термообработке происходит выделение частиц типа  $Ni_{74}(Ti,Hf)_3$  [16], а в сплавах с

концентрацией Ni, меньшей чем 50 at.%, при высокотемпературной термообработке, например при 973 К, образуются выделения фазы типа  $(Ti,Hf)_2Ni$  [14]. Очевидно, что распад твердых растворов на основе  $B2$  Ni–Ti–Hf будет приводить к существенному изменению критических температур ТМП и свойств данных сплавов.

Таким образом, от концентрации гафния, прецизионности исполнения легирования и при необходимости термообработки, сохраняющих стехиометрическое квазибинарное замещение гафнием именно атомов титана и предотвращающих распад, критически зависят реализация ТМП и физико-механические свойства сплавов. В частности, избыточные фазы, образующиеся в нестехиометрических тройных сплавах Ni–Ti–Hf, могут являться одной из ключевых причин их пониженной пластичности. Поскольку образованию кристаллов моноклинного  $B19'$ -мартенсита (подобного мартенситу в бинарных сплавах Ti–Ni) начинает предшествовать распад  $B2$ -фазы, это приводит, как известно, к изменению параметров ЭПФ и других конструктивных и функциональных характеристик данных сплавов. Вместе с тем в литературе до сих пор имеются существенные различия и разногласия по ключевым характеристикам ТМП и физико-механических свойств сплавов, близких к квазибинарным составам NiTi–NiHf [7–22]. В настоящей работе были комплексно изучены тройные сплавы  $Ni_{50}Ti_{50-x}Hf_x$  ( $12 \leq x \leq 20$  at.%) с прецизионным химическим составом по никелю, титану и гафнию.

### Материал и методы исследования

Сплавы для исследования были получены электродуговой плавкой из высокочистых Ni, Cu (чисто-

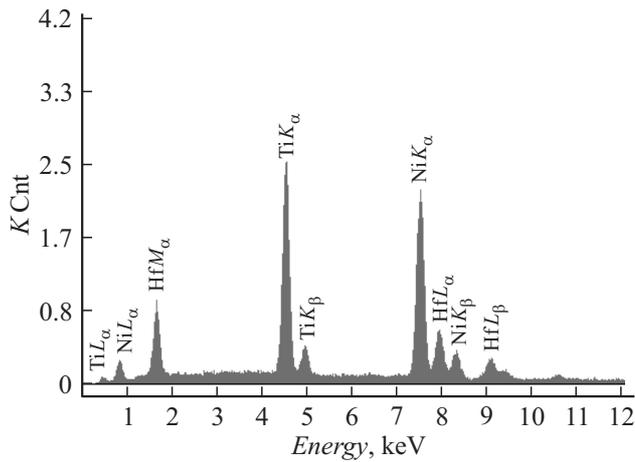


Рис. 1. Типичный спектр характеристического рентгеновского излучения сплава  $\text{Ni}_{50}\text{Ti}_{38}\text{Hf}_{12}$ .

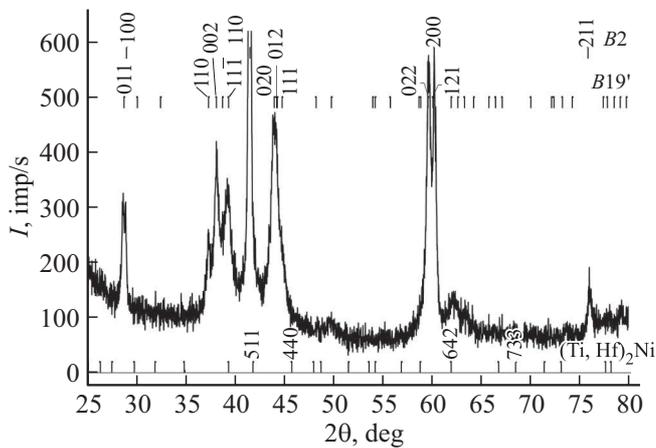


Рис. 2. Фрагмент рентгеновской дифрактограммы  $\text{Ni}_{50}\text{Ti}_{38}\text{Hf}_{12}$ .

той 99.99%), Ti (99.8%), Hf (99.9%) в атмосфере очищенного гелия. Предварительно отобранные по химическому составу сплавы для гомогенизации подвергали переплавам не менее трех раз, последующим горячей осадке прессом на 5–10%, длительным отжигам в аргоне при 1073 К и закалке. Это обеспечило в данных сплавах по сравнению с литыми сплавами — прототипами образование существенно более однородного распределения зерен по размеру (в пределах 50–70  $\mu\text{m}$ ) и химическому составу и практически исключило эффект ликвации после выплавки. Для комплексного исследования были отобраны сплавы с химическим составом по Ni, несколько меньшим 50 at.%, — в пределах (49.5–49.7) at.%. Структуру и фазовые превращения в сплавах, закаленных от 1073 К, изучали с помощью методов рентгеновского фазового и структурного анализа (РФСА) и электронной микроскопии, трансмиссионной (ТЭМ) и сканирующей (СЭМ), включая *in situ* эксперименты при нагреве или охлаждении образцов. Рентгенодифрактометрический анализ  $\theta/2\theta$  проводили

на аппарате ДРОН-3М, используя излучение  $\text{CuK}\alpha$ , монохроматизированное графитовым монокристаллом. Электронно-микроскопические исследования выполняли в ЦКП ИФМ УрО РАН на трансмиссионных электронных микроскопах *JEM-200 CX* (максимальное ускоряющее напряжение 200 кВ) и *Tecnai G2 30* (максимальное ускоряющее напряжение 300 кВ) и сканирующем электронном микроскопе *Quanta 200* (ускоряющее напряжение до 30 кВ), оборудованном системой *Pegasus* (включая *EDS* и *EBSD*). Были также измерены зависимости электросопротивления сплавов в широком интервале температур.

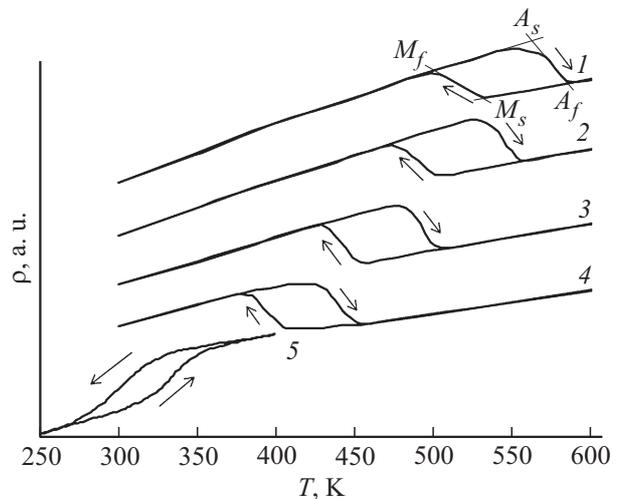


Рис. 3. Температурные зависимости электросопротивления сплавов  $\text{Ni}_{50}\text{Ti}_{50-x}\text{Hf}_x$  (кривые 1 — 20, 2 — 18, 3 — 15, 4 — 12, 5 — 0 at.% Hf).

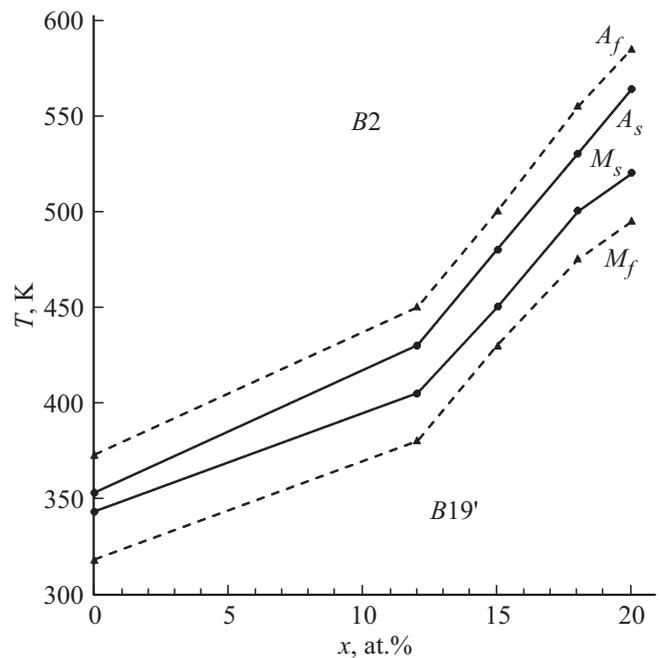
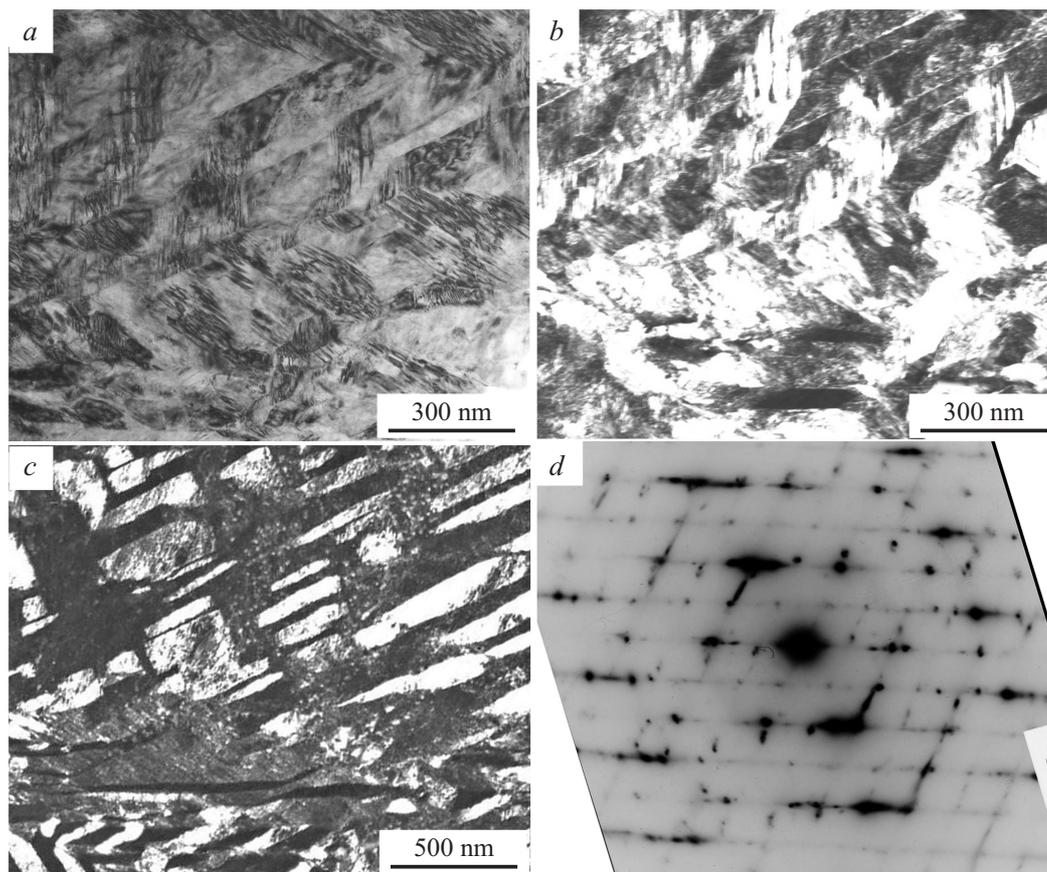


Рис. 4. Диаграмма термоупругого мартенситного превращения  $B2 \leftrightarrow B19'$  в сплавах  $\text{Ni}_{50}\text{Ti}_{50-x}\text{Hf}_x$  ( $0 \leq x \leq 20$ ).



**Рис. 5.** Светло- (*a*) и темнопольные (*b, c*) ПЭМ-изображения и соответствующая микроэлектронограмма (*d*) сплава  $\text{Ni}_{50}\text{Ti}_{32}\text{Hf}_{18}$ . Однопакетная морфология.

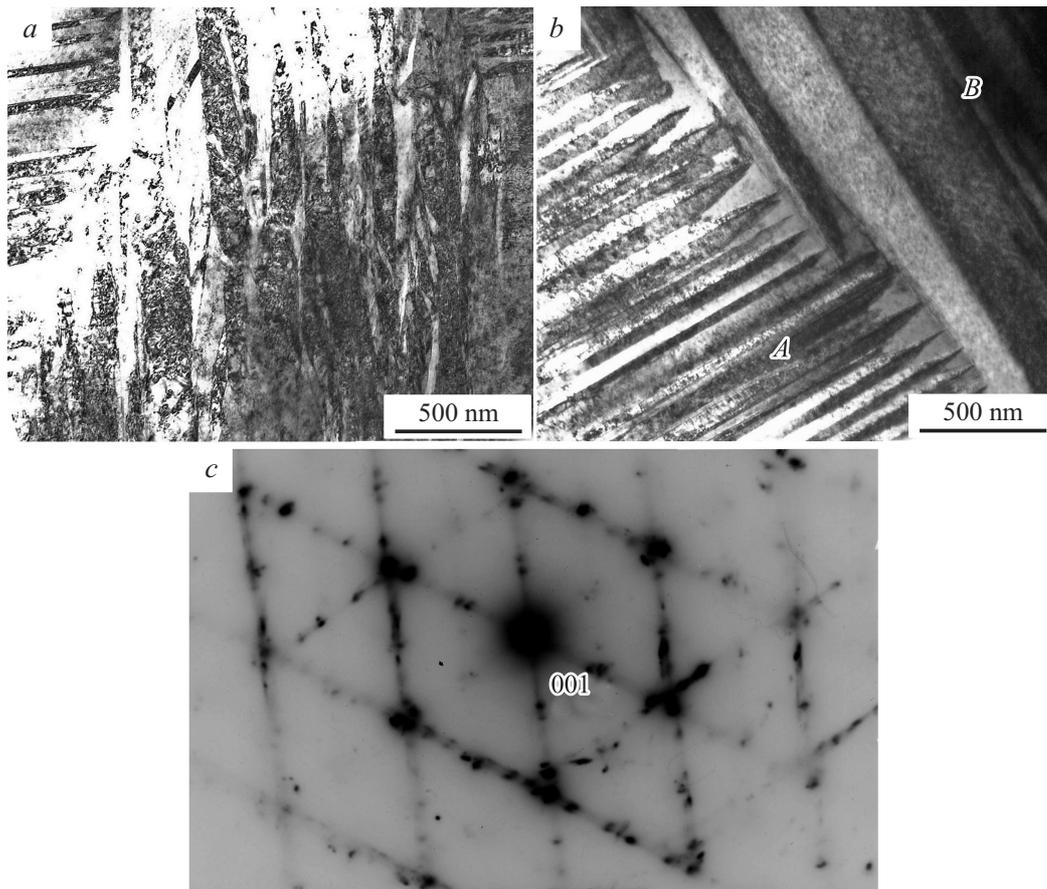
## Результаты исследования и их обсуждение

Аттестацию химического состава всех изучаемых сплавов выполняли, используя рентгеновский энергодисперсионный спектрометр фирмы *EDAX*, которым оснащен СЭМ *Quanta Pegasus*. На рис. 1 приведен типичный пример спектра характеристического рентгеновского излучения одного из исследованных сплавов номинального состава  $\text{Ni}_{50}\text{Ti}_{38}\text{Hf}_{12}$ , который, по данным энергодисперсионного микроанализа, содержит Ni (49.52), Ti (38.14), Hf (12.34) at.%. Как уже отмечалось, для комплексного систематического изучения среди изготовленных были отобраны сплавы с содержанием никеля (49.5–49.7) at.%, чтобы, с одной стороны, избежать влияния процесса низкотемпературного распада сплавов с выделением обогащенных никелем фаз на характеристики ТМП, а с другой — получить максимально близкие к стехиометрии сплавы, учитывая имеющее место образование уже при высоких температурах частиц фазы типа  $\text{Ti}_2\text{Ni}$ , обогащенных титаном и, возможно, гафнием и кислородом [11].

РФСА показал, что при комнатной температуре все сплавы находятся преимущественно в мартенситном состоянии. По рентгенодифрактометрическим данным

был установлен фазовый состав и измерены параметры  $B2$ -аустенита и  $B19'$ -мартенсита сплавов. На рис. 2 представлен типичный фрагмент рентгеновской дифрактограммы одного из исследованных сплавов и штрих-диаграммы обнаруживаемых фаз. Анализ показал, что параметры  $B2$ -аустенита при легировании сплавов Hf от 0 до 20 at.% возрастают в пределах 0.3015–0.3090 nm. При этом также возрастают и параметры  $B19'$ -мартенсита. Если в сплаве  $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{50}$  параметры решетки  $B19'$  составляют  $a_{B19'} = 0.289\text{--}0.291$  nm,  $b_{B19'} = 0.412\text{--}0.411$  nm,  $c_{B19'} = 0.464\text{--}0.466$  nm,  $\beta_{B19'} = 96.8\text{--}97.8^\circ$  [15], то в сплавах с Hf (0–20 at.%) они варьируют в пределах  $a_{B19'} = 0.301\text{--}0.302$  nm,  $b_{B19'} = 0.410\text{--}0.408$  nm,  $c_{B19'} = 0.480\text{--}0.485$  nm,  $\beta_{B19'} = 99.3\text{--}102.8^\circ$ , что согласуется с известными экспериментальными и теоретическими данными для изученных тройных сплавов с 12, 15, 18, 20 at.% Hf [9,11,14,16,17]. Кроме того, на рентгенограммах всегда присутствовали слабые эффекты избыточной фазы  $(\text{Ti,Hf})_2\text{Ni}$  с параметром кристаллической решетки  $a_{(\text{Ti,Hf})_2\text{Ni}} = 1.120$  nm.

На основании анализа данных химического состава и практически линейной зависимости параметров решетки  $B19'$ -фазы от содержания гафния можно сделать вывод о том, что полученные тройные сплавы Ni–Ti–Hf соста-



**Рис. 6.** Светлопольные (*a, b*) ПЭМ-изображения и соответствующая микроэлектронограмма (*c*) сплавов  $\text{Ni}_{50}\text{Ti}_{35}\text{Hf}_{15}$  (*a*) и  $\text{Ni}_{50}\text{Ti}_{30}\text{Hf}_{20}$  (*b, c*). Стыки двух пакетов (*A, B*).

Критические температуры ТМП  $B2 \leftrightarrow B19'$  в квазибинарных сплавах  $\text{Ni}_{50}\text{Ti}_{50-x}\text{Hf}_x$

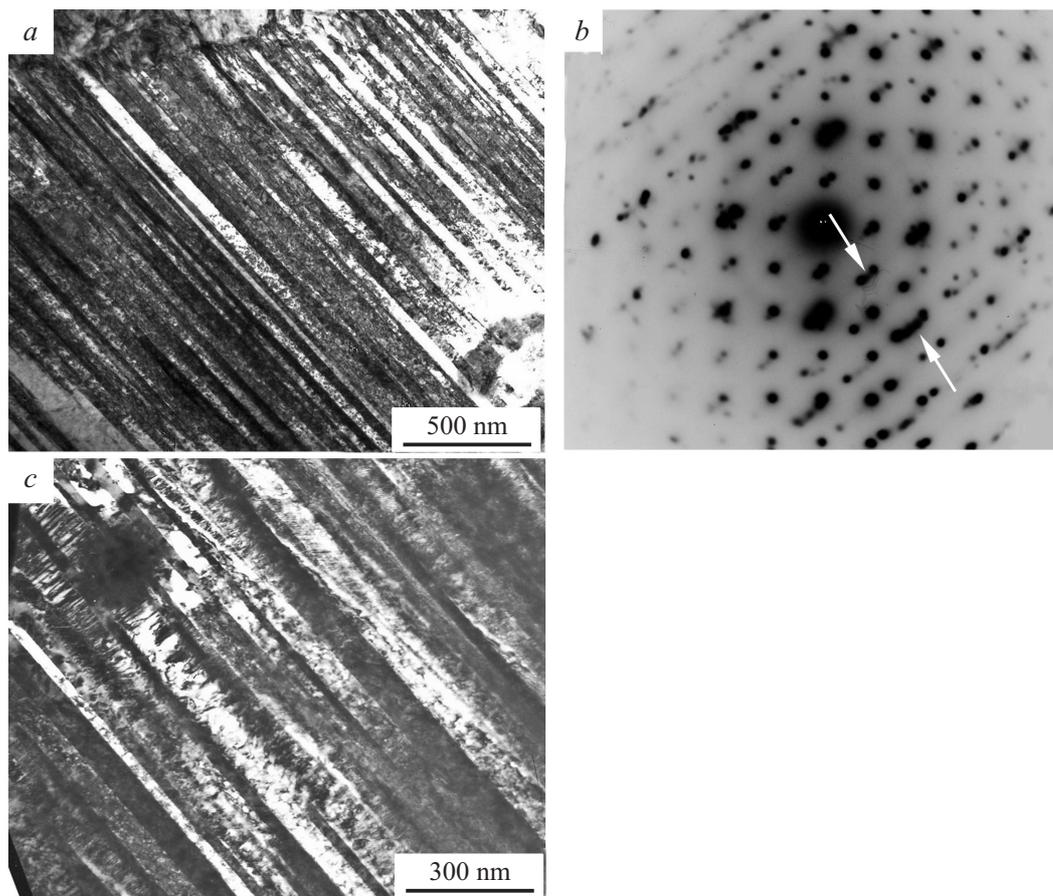
Сплав	$M_s$ , К	$M_f$ , К	$A_s$ , К	$A_f$ , К	$\Delta M$	$\Delta A$	$(A_f - M_s)$	$(A_s - M_f)$	$(A_f - M_f)$	$(A_s - M_s)$
$\text{Ni}_{50}\text{Ti}_{50}$	343	318	353	373	25	20	30	35	55	10
$\text{Ni}_{50}\text{Ti}_{38}\text{Hf}_{12}$	405	380	430	450	25	20	45	50	70	25
$\text{Ni}_{50}\text{Ti}_{35}\text{Hf}_{15}$	450	430	480	500	20	20	50	50	70	30
$\text{Ni}_{50}\text{Ti}_{32}\text{Hf}_{18}$	500	475	530	555	25	25	55	55	80	30
$\text{Ni}_{50}\text{Ti}_{30}\text{Hf}_{20}$	520	495	564	585	25	20	65	70	90	45

вов, близких к стехиометрическому, являются твердыми растворами замещения. При этом одна из подрешеток  $B2$ -сверхструктуры действительно статистически заполнена атомами титана и гафния с более близкими радиусами, а другая — атомами никеля.

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 используют три метода температурных измерений — электросопротивление  $\rho(T)$ , магнитную восприимчивость  $\chi(T)$  и дифференциальную сканирующую калориметрию (ДСК) [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. 3). Критические температуры ТМП были определены по  $\rho(T)$  методом двух касательных. Они приведены в таблице и использованы для построения диаграммы ТМП данных сплавов (рис. 4). Анализ показал, что по мере легирования в пределах (12–20) at.% Hf все температуры единственного ТМП  $B2 \leftrightarrow B19'$  увеличиваются практически одинаково.

Из полученных для сплавов критических температур ТМП можно сделать выводы о температурных характеристиках его гистерезисов в разных сплавах (таблица).



**Рис. 7.** Светло- (a) и темнопольные (c) ПЭМ-изображения и соответствующая микроэлектронограмма (b) сплава  $\text{Ni}_{50}\text{Ti}_{38}\text{Hf}_{12}$ . Однопакетная морфология. На электронограмме видны слабые рефлексы  $B2$ -аустенита, отмеченные стрелками.

Отметим, что гистерезис литых сплавов, исследованных в [18], оказался вдвое больше, чем гистерезис изученных в настоящей работе деформированных и рекристаллизованных сплавов, что, по-видимому, связано с ликвационной неоднородностью и разнотернистостью литых сплавов, изученных в [18]. Наконец, самым узким гистерезисом характеризуется бинарный сплав  $\text{Ni}_{50}\text{Ti}_{50}$ .

Электронно-микроскопическое изучение микроструктуры исследуемых квазибинарных сплавов показало следующее. Типичной особенностью их структуры является преимущественно пакетная морфология мартенситных кристаллов (рис. 5–7). Пакетный характер морфологии  $B19'$ -кристаллов с тонкими вторичными двойниками по системе сдвига  $\{011\}\langle 01\bar{1}\rangle_{B19'}$  наиболее выражен в сплавах при ориентациях данных кристаллов, представленных, например, на рис. 7 осями зон отражающих плоскостей (OЗ)  $[100]_{B19'} \parallel [100]_{B19'}^{*b} \parallel [100]_{B2}$ . Отметим, что именно в данном случае наиболее достоверно выявляются слабые рефлексы остаточного  $B2$ -аустенита, например, типа  $100_{B2}$  и  $200_{B2}$  (рис. 7, b).

В другом типичном примере одно-двух пакетной морфологии мартенсита, когда ОЗ близки  $[110]_{B19'} \parallel [111]_{B2}$ , параллельные кристаллы исходной ориентации чередуются с микродвойниками I-типа по  $(1\bar{1}1)_{B19'}$  (рис. 5, 6).

Внутри них присутствуют также тонкие вторичные составные нанодвойники по  $(001)_{B19'}$  (рис. 5, a, b). При этом на электронограммах (рис. 5, d, 6, c) им отвечают острые тяжи по направлениям обратной решетки по  $[001]_{B19'}$ . Нанодвойники типа  $(001)_{B19'}$ , расположенные под углом к границам двойников в пакетах, выявляются и на темнопольном изображении рис. 7, c. Из анализа электронограмм следует, что ориентационные соотношения мартенситных кристаллов  $B19'$  близки бейновским:  $(100)_{B2} \parallel (100)_{B19'}$ ;  $[011]_{B2} \parallel [010]_{B19'}$ ;  $[0\bar{1}1]_{B2} \parallel [001]_{B19'}$ .

В сравнении с субструктурой  $B19'$ -мартенсита в бинарном никелиде титана  $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{50}$ , в котором доминирует двойниковая мода II типа  $\langle 011 \rangle$ , ответственная за сдвиг с инвариантной решеткой при ТМП  $B2 \leftrightarrow B19$ , в соответствии с феноменологическими кристаллографическими теориями [21], в сплавах с гафнием  $B19'$  мартенсит отличается преобладанием двойников I типа  $(011)$  и  $(1\bar{1}1)_{B19'}$ , а также составных двойников по  $(001)_{B19'}$  и не наблюдаются двойники II типа [8,9,11,19,21]. Вообще говоря, указанные двойники I типа также могут обеспечить геометрически необходимый сдвиг с инвариантной решеткой при ТМП  $B2 \leftrightarrow B19$  в данных сплавах. Предполагается, что составные двойники по  $(001)_{B19'}$  имеют деформационно-аккомодационное происхождение.

## Заключение

Таким образом, в результате проведенных исследований были получены следующие результаты. Измерены критические температуры и построены обобщенные полные диаграммы высокотемпературных термоупругих мартенситных превращений  $B2 \leftrightarrow B19'$  в квазибинарных поликристаллических сплавах NiTi-NiHf с содержанием Hf до 20 at.%. При комнатной температуре наряду с доминирующей мартенситной фазой в закаленных сплавах сохраняется некоторое количество остаточного  $B2$ -аустенита и выявляется интерметаллидная фаза типа  $(\text{Ti,Hf})_2\text{Ni}$ . Определены параметры кристаллических решеток всех фаз  $B19'$ ,  $B2$  и  $(\text{Ti,Hf})_2\text{Ni}$ . Для структуры мартенситной фазы  $B19'$  типичной является пакетная морфология попарно-тонкодвойникованных пластинчатых кристаллов с преобладанием двойников I типа  $(011)$  и  $(1\bar{1}1)_{B19'}$ . Внутри мартенситных кристаллов присутствуют составные двойники и дефекты упаковки по  $(001)_{B19'}$ , характерные для  $B19'$ -мартенсита во всех сплавах никелида титана.

Исследования выполнены за счет гранта Российского научного фонда (проект № 15-12-10014).

## Список литературы

- [1] Лихачев В.А., Кузьмин С.Л., Каменцева З.П. Эффект памяти формы. Л.: ЛГУ, 1987. 218 с.
- [2] Ооцука К., Симидзу К., Судзуки Ю. и др. Сплавы с эффектом памяти формы. М.: Металлургия, 1990. 224 с.
- [3] Хачин В.Н., Пушин В.Г., Кондратьев В.В. Никелид титана: Структура и свойства. М.: Наука, 1992. 160 с.
- [4] Пушин В.Г., Кондратьев В.В., Хачин В.Н. Предпереходные явления и мартенситные превращения. Екатеринбург: УрО РАН, 1998. 368 с.
- [5] 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.
- [6] Pushin V.G. // PhMM. 2000. Vol. 90. Suppl. 1. P. 568–595.
- [7] Agunst D., Thoma P., Kao M. // J. de Physique IV. 1995. Colloque C8. P. 747–752.
- [8] Han X.D., Zou W.H., Wang R., Zhang Z., Yang D.Z. // Acta Mater. 1996. Vol. 44. P. 3711–3718.
- [9] Han X.D., Wang R., Zhang Z., Yang D.Z. / Acta Mater. 1998. Vol. 46. P. 273–277.
- [10] Hsieh S.F., Wu S.K. // Mater. Charact. 1998. Vol. 41. P. 151–162.
- [11] Zheng Y.F., Cai W., Zhang J.X., Wang Y.Q., Zhao L.C., Ye H.Q. // Mater. Lett. 1998. Vol. 36. P. 142–147.
- [12] Otsuka K., Ren X. // Prog. Mater. Sci. 1999. Vol. 7. P. 511–528.
- [13] Besseghini S., Villa E., Tuissi A. // Mater. Sci and Eng. A. 1999. Vol. 273–275. P. 390–394.
- [14] Meng X.L., Zheng Y.F., Wang Z., Zhao L.C. // Scripta Mater. 2000. Vol. 42. P. 341–348.
- [15] Firstov C.S., Van Humbeeck J., Koval Yu.N. // Scripta Mater. 2004. Vol. 50. P. 243–248.
- [16] Meng X.L., Cai W., Chen F., Zhao L.C. // Scripta Mater. 2006. Vol. 54. P. 1599–1604.
- [17] Tan C.L., Cai W., Tian X.H. // Chinese Phys. 2006. Vol. 15. № 11. P. 2718–2723.
- [18] Kolomytsev V., Babanky M., Pasko A. et al. // Advances in Sci and Technology. 2008. Vol. 59. P. 113–118.
- [19] Meng X.L., Fu Y.D., Cai W., Li Q.F., Zhao L.C. // Phil. Mag. Lett. 2009. Vol. 89. № 7. P. 431–438.
- [20] Denowh C.M., Miller D.A. // Smart. Mater. Struct. 2012. Vol. 21. P. 065020.
- [21] Evirgen A., Karaman I., Karaea H.E., Noebe R.D. // Acta Mater. 2013. Vol. 61. P. 6191–6206.
- [22] Кунцевич Т.Э., Пушин А.В., Пушин В.Г. // Письма в ЖТФ. 2014. Т. 40. № 10. С. 88–94.