

НИИ МЕДИЦИНСКИХ МАТЕРИАЛОВ И ИМПЛАНТАТОВ С ПАМЯТЬЮ ФОРМЫ
Сибирского физико-технического института при Томском государственном университете

МАТЕРИАЛЫ
С ПАМЯТЬЮ ФОРМЫ
И НОВЫЕ ТЕХНОЛОГИИ
В МЕДИЦИНЕ



Томск
2007

28. Somsen Ch., Khalil-Allafi J., George E.P. Influence of iridium on the martensitic transformation in Ni-Ti shape memory alloys // *Mat. Let.* 2002. Vol. 52. P. 234–239.
29. Cuevas F., Latroche M. Relationship between polymorphism and hydrogenation properties in $Ti_{0.64}Zr_{0.36}Ni$ alloy // *J. Alloys and Compounds.* 2005. P. 404–406; 545–549.
30. Chen S.L., Hsieh S.F., Lin H.C., Lin M.H. Huang Electrical discharge machining of TiNiCr and TiNiZr ternary shape memory alloys // *Mat. Sci. Eng. A.* 2007. Vol. 445–446. P. 486–492.
31. Lin H.C., Yang C.H., Lin M.C., Lin C.S., Lin K.M. Chang Aging effect on a $Ti_{47.25}Ni_{48.75}V_4$ shape memory alloy // *J. Alloys and Compounds.* 2007. In press.
32. Kim H.Y., Sasaki T., Okutsu K. and et al. Texture and shape memory behavior of Ti-22Nb-6Ta alloy // *Acta Mat.* 2006. Vol. 54. P. 423–433.
33. Gong C.W., Wang Y.N. and Yang D.Z. Martensitic transformation of $Ni_{50}Ti_{45}Ta_5$ shape memory alloy // *J. Alloys and Compounds.* 2006. Vol. 419, № 10. P. 61–67.
34. Frenzel J., Zhang Z., Somsen Ch., Neuking K. and Eggeler G. Influence of carbon on martensitic phase transformations in NiTi shape memory alloys // *Acta Materialia.* 2006. In Press.
35. Чернов Д.Б. Проблемы разработки материалов с памятью формы с заданными свойствами // *Диаграммы состояния в материаловедении.* Киев, 1984. С. 72–77.
36. Брюер Л. О стабильности металлических структур // *Устойчивость фаз в металлах и сплавах.* М.: Мир, 1970. С. 72–95.

СТРУКТУРНО-ФАЗОВЫЕ СОСТОЯНИЯ В СПЛАВАХ НА ОСНОВЕ НИКЕЛИДА ТИТАНА, ЛЕГИРОВАННЫХ МЕДЬЮ

Клопотов А.А., Гюнтер В.Э., Дементьева М.Г., Матюнин А.Н., Долидчик А.И., Кучина А.С.

1. Введение. Сплавы на основе никелида титана сегодня широко используются в технике и медицине. В сплавах проявляются уникальные физико-механические свойства (эффекты памяти и сверхэластичности), и это находит отражение в их широком практическом применении. Свойства памяти формы и сверхэластичности обусловлены протекающими в никелиде титана структурными фазовыми переходами. На необычные свойства и температурные области существования структурных фазовых переходов (ФП) влияют различные термомеханические воздействия, легирование, радиационное воздействие и др. [1]. При этом в никелиде титана наблюдается спектр предпереходных состояний, предшествующих ФП. В результате различных воздействий (легирование третьим компонентом, деформация, термообработка, радиационное облучение и др.) происходит подавление одних предпереходных состояний и стабилизация других. Т.е. в предпереходной области в никелиде титана происходит изменение межатомного взаимодействия, которое затем проявляется в различных последовательностях ФП: B2-B19, B2-B19', B2-R, B2-R-B19', B2-R-B19' -B19'', B2-B19' -B19'' и др. В ряду сплавов на основе никелида титана, легированных третьим компонентом, особое место занимают сплавы TiNi-TiCu. Это обусловлено несколькими моментами. Отметим основные. Во-первых, в сплавах TiNi-TiCu слабо меняется область начала ФП с изменением концентрации легирующего элемента, но зато в этих сплавах наблюдается эволюция последовательностей превращений с изменением состава без участия R-фазы: B2-B19, B2-B19', B2-B19-B19' и B2-B19' -B19'' [1]. Во-вторых, с ростом концентрации легирующего элемента, микрокинетика медленного роста мартенситных кристаллов при термоупругих мартенситных превращениях сменяется на микрокинетiku микровзрывного проявления или исчезновения мартенситных кристаллов [2, 3]. В-третьих, сплавы с 9–12 ат.% Cu обладают двумя МП (B2-B19; B19-B19') при большой величине неупругой деформации и низких напряжениях мартенситного сдвига [4].

В [4] мартенситные превращения наблюдали в сплавах системы в области квазибинарного разреза TiNi-TiCu при замене никеля медью до 35 ат.%. Важным моментом является то, что на МП в сплавах с концентрацией, превышающей 12 ат.% Cu, значительное влияние оказывает их химическая неоднородность и наличие хрупких фаз типа $\gamma(\delta)$ -TiCu и Ti_2Cu , Ti_2Ni [5]. Кроме того, в сплавах TiNi-TiCu концентрационная область B2 фазы достаточно узкая и ограничивает развитие МП во всем объеме сплава [6]. Кроме этого основным недостатком сплавов на основе никелида титана, легированных медью, является их повышенная хрупкость при деформации свыше 8%. Все эти свойства ограничивают практическое применение сплавов TiNi-TiCu. Поэтому важно выявить, можно ли легированием четвертым элементом, в частности Mo, повлиять на свойства сплавов TiNi-TiCu. Молибден, как известно, оказывает значительное влияние на МП и физико-механические свойства сплавов на основе никелида титана [1]. Представленная здесь работа посвящена исследованию структурно-фазовых состояний сплавов квазибинарного разреза TiNi-TiCu, дополнительно легированных на 0,3 ат. % Mo.

2. Материалы и методы исследования. Для исследования были выплавлены сплавы в индукционной печи. Плавка осуществлялась в атмосфере инертного газа (аргон). Полученные таким образом слитки были раскатаны в полосы толщиной в 1,1 мм. Прокатка была осуществлена на прокатном стане при температуре 800–900 °C. Из подготовленных полос на электроискровом станке были вырезаны образцы для структурных исследований (10×10×1 мм) и образцы для изучения физико-механических свойств размером (1×1×45 мм).

Состав исследуемых сплавов следующий: $Ti_{50}Ni_{49,7-x}Mo_{0,3}Cu_x$. Концентрация Mo была постоянная и равнялась 0,3 ат.%. Варьировалась концентрация никеля и меди: x менялась от 0 до 25 ат.%, т. е. медью замещали никель.

Рентгеноструктурные исследования образцов проводили на дифрактометре "XRD-6000" Shumadzu при комнатной температуре. Использовали рентгеновскую трубку с медным анодом с длинным LFF (long fine focus) фокусом и мощностью 2,2 кВт. Излучение монохроматизировали с помощью никелевого фильтра. Дифрактограммы были получены в стандартном режиме со скоростью сканирования по углу 2θ 1° в минуту. Обработка данных автоматизированная и включает поиск пиков и расчет их интенсивностей, удаление фона, разделение $K\alpha_1 - K\alpha_2$ пиков, расчет межплоскостных расстояний d .

Для определения температур МП были получены стандартным методом температурные зависимости удельного электросопротивления [1].

3. Диаграмма состояний системы TiNi-TiCu. Особенности межатомного взаимодействия в тройных сплавах являются очень сложной функцией, зависящей от того, с какими атомами происходит взаимодействие, какова координация в расположении этих атомов, от концентрации их в кристаллической решетке, а также от внешних условий. Эволюция межатомного взаимодействия в тройных сплавах проявляется на фазовых диаграммах состояния. Следует отметить, что строение и свойства сплавов в бинарных системах с промежуточными фазами (интерметаллическими соединениями) как кристаллохимических индивидов часто определяют триангуляцию тройных систем, отражая закономерности образования твердых растворов и новых промежуточных фаз. Тип диаграммы состояния зависит от разных факторов. Отметим основные: это стехиометрия соединений компонентов, кристаллохимическая природа компонентов и особенности образования фаз.

Изучение диаграмм состояния непосредственно связано как с изысканием новых сплавов, так и в уточнении границ существующих фазовых равновесий. Кратко рассмотрим накопленные экспериментальные данные по диаграммам состояний систем Ti-Ni, Ti-Cu, Ni-Cu и тройной системы Cu-Ni-Ti. Изотермические сечения тройной системы Cu-Ni-Ti отчетливо отражают особенности бинарных систем, на основе которых они построены. В двух бинарных системах Ti-Ni, Ti-Cu имеют место разрывы растворимости в области непрерывного ряда твердых растворов. В них существуют соединения только с узкими областями гомогенности. В двойной диаграмме Ni-Cu компоненты непосредственно после затвердевания образуют один непрерывный твердый раствор во всей диаграмме, и это состояние распространяется до низких температур (рис. 1). Тогда как в двух системах Ti-Ni, Ti-Cu существуют промежуточные интерметаллические соединения. В области экв

виатомного состава в бинарных системах TiCu и TiNi установлено, что структуры не являются изоморфотропными. Кристаллическая структура фазы TiCu отвечает тетрагональной решетке типа B11 (см. рис. 2). В области эквиатомного состава соединение TiCu (48÷52 ат. % Cu) образуется конгруэнтно при 984°C [10]. Интерметаллическое соединение со структурой B2 TiNi (48÷52 ат. % Ni при 1000°C) плавится с открытым максимумом при 1240°C [10]. При этом происходит морфотропный переход по политермическому разрезу TiNi-TiCu из B2 фазы в B11 через промежуточную

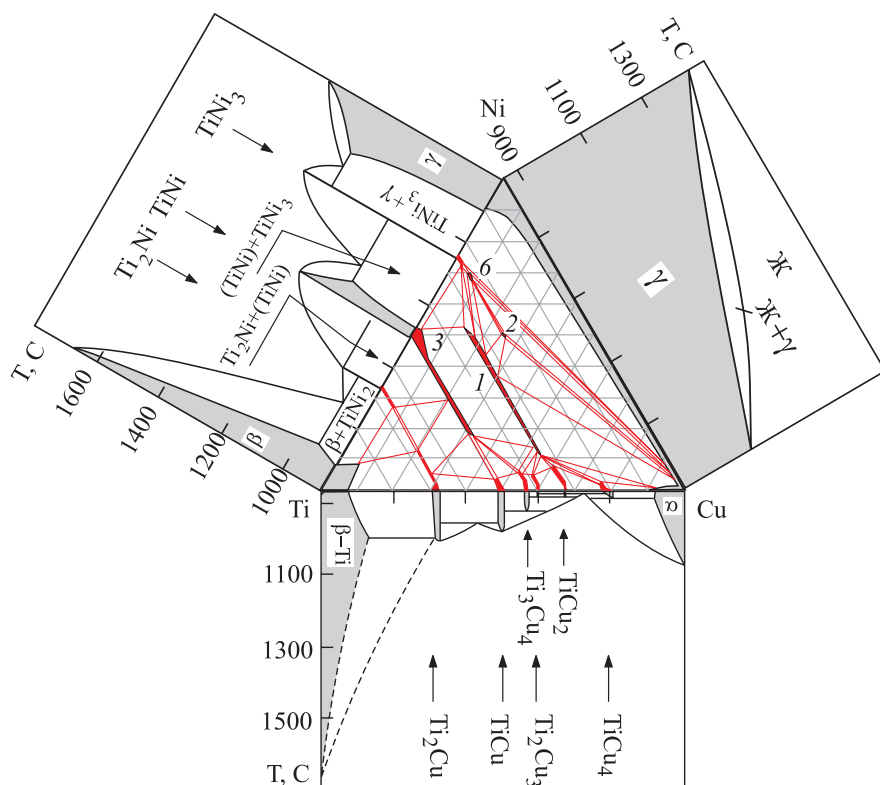


Рис. 1. Бинарные диаграммы систем Ti-Ni, Ti-Cu, Ni-Cu [1] и изотермическое сечение тройной системы Cu-Ni-Ti при 870°C [6]. 1 – NiTiCu; 2 – Ni₂TiCu; 3 – TiNi_{1-x}Cu_x; 6 – Ni₁₃Ti₅Cu

фазу при замещении атомов Ni на атомы Cu. Диаграмма системы Ti-Ni-Cu относится к эвтектическому типу 3 [11]. В данной работе, как уже отмечалось ранее, основное внимание уделено исследованию структурно-фазовых состояний сплавов, принадлежащих политермическому разрезу TiNi-TiCu. Поскольку этот разрез принадлежит к квазидвойным системам, то систему TiNi-TiCu можно считать вторичной. В [12] показано, что кристаллизация сплавов из квазибинарного разреза TiNi-TiCu начинается в области составов, богатых Ni, и практически до образования эвтектики жидкость находится в равновесии с кристаллами соединения TiNi. Область твердого раствора на основе этой фазы при 960 °C (Ж+TiNi+TiCu) несколько сужается с понижением температуры.

4. Электронная конфигурация атомов и кристаллическая структура сплавов в системах Ti-Ni и Ti-Cu. Необходимо отметить, что в системе TiNi-TiCu три сплавообразующих элемента, один из которых обладает электронной конфигурацией с почти заполненной 3d-полосой: Ni – [Ar] 3d⁸4s²; второй с полностью заполненной 3d-полосой (Cu – [Ar] 3d¹⁰4s¹); третий элемент Ti с незаполненной 3d-полосой – [Ar] 3d²4s². Близость в двух элементах электронных конфигураций (Ni и Cu) и заметное отличие третьего должно проявиться в стабильности и образовании интерметаллических соединений. Действительно, простая диаграмма на рис. 2 показывает сложную эволюцию кристаллических структур и величину их областей гомогенности в системах Ti-Ni и Ti-Cu в зависимости от числа (s+d) электронов на атом и отсутствие таковой для системы Cu-Ni. В системе Cu-Ni разница между компонентами в числе электронов, находящихся в недостроенных электронных оболочках минимальна и разница в размерах атомов также минимальна (R_{Cu}=0,1278нм, R_{Ni}= 0,1246 нм), что и отражает общую закономерность по неограниченной растворимости этих элементов при их сплавлении согласно критериям Юм-Розери [13].

Титан имеет 4 электрона в недостроенной 3d-полосе и при образовании им твердых растворов замещения с элементами, обладающими в недостроенных оболочках числа электронов больше 4, должны стабилизироваться фазы, в основе которых лежат ОЦК решетки [14]. Что и имеет место в системах при Ti-Ni и Ti-Cu в области эквиатомного состава. В системе Ti-Cu кристаллические структуры интерметаллических соединений имеют особый характер в связи с образованием у меди устойчивой 3d¹⁰ оболочки. Это проявилось в том, что при электронной концентрации от 6 до 9 эл./ат. в системе Ti-Cu существуют соединения с узкими областями гомогенности и обладающие длиннопериодическими кристаллическими структурами.

В сплавах квазибинарного разреза TiNi-TiCu (область 3 на рис. 1) замена Ni на Cu (атомов с недостроенной 3d¹⁰ оболочкой на атомы с достроенной 3d¹⁰ оболочкой) и приводит к морфотропному переходу B2-B11. Такое замещение атомов никеля на атомы меди будет увеличивать среднее число электронов на атом (рис. 2) и, как следствие, приводит к изменению сил межатомного взаимодействия. Это отчетливо проявляется в расширении температурной области существования кубической объемноцентрированной решетки и смене последовательностей МП [1].

Дополнительное легирование сплавов квазибинарного разреза TiNi-TiCu атомами четвертого компонента Mo может оказать определенное влияние на стабильность фазы B2. Поскольку, как показано в [1], легирование только на 1 ат.% атомами Mo бинарного сплава на основе никелида титана приводит к снижению температуры начала МП на 80–90°. При этом следует отметить, что атомы Mo имеют промежуточный размер между атомами Ti и Cu (R_{Ni}<<R_{Mo}<R_{Ti}, так как R_{Ni}=0,1246 нм, R_{Mo}=0,140 нм, R_{Ti}=0,1462 нм) и обладают не полностью

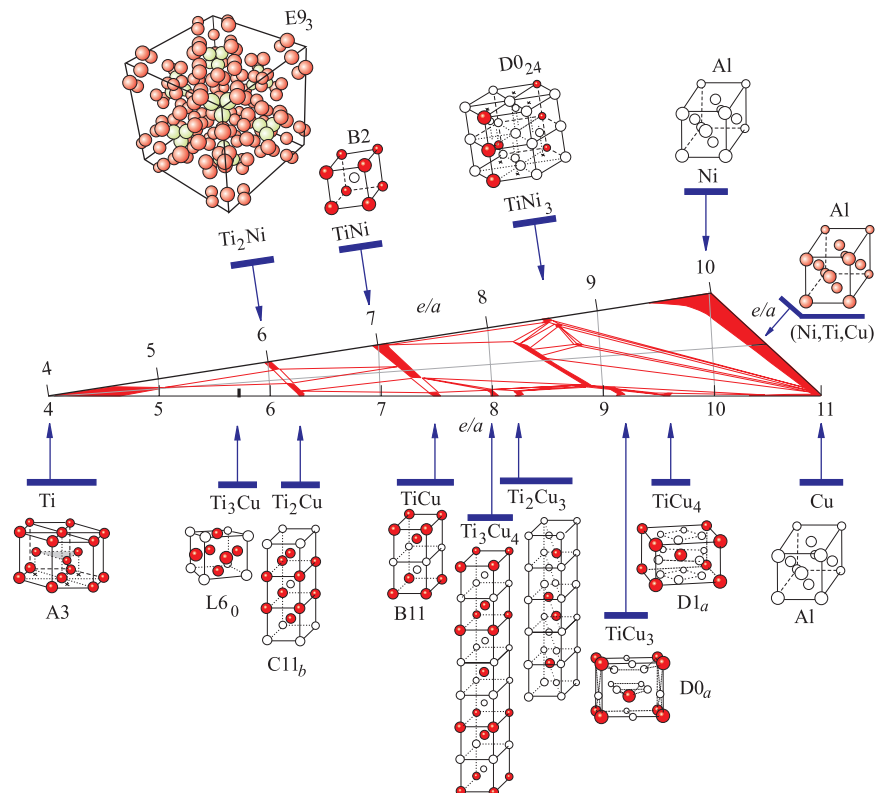


Рис. 2. Кристаллические структуры фаз в системах Ti-Ni и Ti-Cu и Cu-Ni в зависимости от числа (s+d) электронов на атом и их области гомогенности

заполненной 4d-полосой (Mo – [Ar] 4d⁴5s²). В данном случае значительный вклад на стабильность структуры В2 фазы оказывают электронное строение и размерный фактор легирующего элемента.

5. Структурно-фазовые состояния сплавов $Ti_{50}Ni_{49,7-x}Mo_{0,3}Cu_x$. Как уже было отмечено ранее, близость размеров атомов и сходство их электронных оболочек способствует образованию твердых растворов. Указанные условия приводят к энергии смешения W для бинарного сплава в приближении взаимодействия ближайших соседей

$$W = U_{AB} - \frac{U_{AA} + U_{BB}}{2}, \quad (1)$$

близкой к нулю, что и является необходимым условием образования твердого раствора. Здесь U_{AB} , U_{AA} и U_{BB} потенциальная энергия взаимодействия между атомами разного сорта АВ и одинаковыми АА и ВВ, соответственно [15]. Если W становится положительной, то взаимная растворимость компонентов падает. В том случае, когда она становится значительно отрицательной, то появляются химические соединения. В том случае, когда интерметаллическое соединение обладает узкой областью гомогенности и значительной отрицательной энергией смешения W , то расположение областей устойчивости типа кристаллических структур будет зависеть от размерного фактора и от внешней недоразобранной электронной оболочки легирующего компонента. Введение третьего компонента в такое интерметаллическое соединение с размерами атомов близкими для одного из компонента и сходной электронной оболочкой, как это имеет место по квазибинарном сечении TiNi-TiCu в системе Ti-Ni-Cu привело к тому, что концентрационные и температурные области существования интерметаллида со структурой В2 практически не меняются. Как было уже отмечено ранее, изменилась только последовательность МП с изменением концентрации легирующего элемента (рис. 3, а) [1].

Объектом нашего исследования были четырехкомпонентные сплавы $Ti_{50}Ni_{49,7-x}Mo_{0,3}Cu_x$. На основе рентгенофазового анализа установлено, что сплавы $Ti_{50}Ni_{49,7-x}Mo_{0,3}Cu_x$ при комнатной температуре находятся в двухфазном состоянии. На дифрактограммах исследуемых сплавов обнаружены пики от высокотемпературной фазы В2 и от вторичной фазы Ti_2 (Ni, Cu). Причем объемная доля фазы Ti_2 (Ni, Cu) не превышает 5% во всех исследуемых сплавах.

Получены концентрационные зависимости параметра решетки фазы В2 в сплавах $Ti_{50}Ni_{49,7-x}Mo_{0,3}Cu_x$ (рис. 3, б). На рис. 3, б видно три разных характерных зависимости параметра решетки от концентрации. Это позволяет разбить сплавы на три группы. В первую группу входят сплавы с концентрацией меди от 0 до 5 ат.%. Вторая группа содержит сплавы от 5 до 14 ат.% Cu и третья группа – это сплавы с высоким содержанием меди от 14 до 25 ат.%.

Такое закономерное изменение параметров решетки от концентрации коррелирует с диаграммой мартенситных превращений в тройных сплавах TiNi-TiCu (см. рис. 3, а). На диаграмме МП тоже можно выделить три области, в которых существует разная последовательность мартенситных превращений в зависимости от концентрации.

Температуры начала МП в сплавах $Ti_{50}Ni_{49,7-x}Mo_{0,3}Cu_x$, полученные по температурным зависимостям кривых электросопротивления, практически не зависят от концентрации легирующего элемента. Тогда как температура конца МП в этих же сплавах имеет не монотонный характер от концентрации (рис. 3, в). Разный характер изменения окончания температуры МП от концентрации коррелирует с особенностями изменения параметра решетки в В2 фазе от концентрации легирующего элемента (см. рис. 3, б). Такое немонотонное изменение параметра решетки от концентрации может свидетельствовать о включении разных механизмов в изменение сил межатомного взаимодействия и, как следствие, изменение энергии смешения W в четырехкомпонентном сплаве.

В работе [16] при исследовании в четырехкомпонентных сплавах $Ti_{50}Ni_{44-x}Co_6Cu_x$ и $Ti_{50}Ni_{47,5-x}Fe_{2,5}Cu_x$ был определен их фазовый состав и получены диаграммы прямых и обратных МП. В этих сплавах с концентрацией ме-

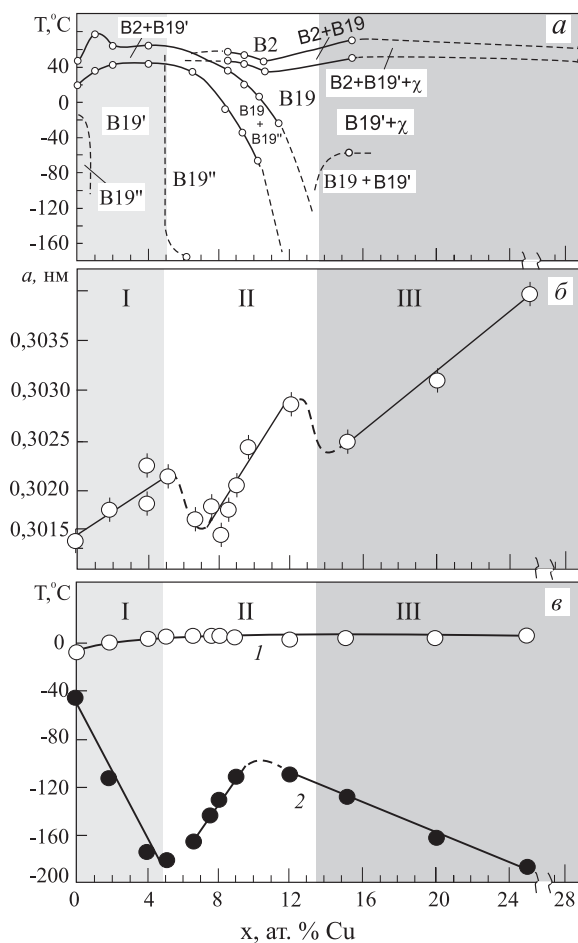


Рис. 3. Диаграмма мартенситных превращений в сплавах квазибинарного разреза TiNi-TiCu [1] (а), концентрационная зависимость параметра решетки интерметаллида В2 в сплавах $Ti_{50}Ni_{49,7-x}Mo_{0,3}Cu_x$ (б) и температуры начала (1) и конца (2) мартенситных превращений (в)

ди от 0 до 5–6 ат.% имеет место двухступенчатое МП В2–R–В19', в сплавах, содержащих свыше 5–6 ат.% Cu, последовательность МП меняется на В2 В19–В19'. На основе литературных и наших данных были построены концентрационные области 6 ат.% Cu, в четырехкомпонентных сплавах обнаружен особый одноступенчатый МП В2–В19' с узким температурным гистерезисом (не более 20 К). На рис. 4 приведены концентрационные области существования мартенситных превращений в сплавах квазибинарного разреза TiNi–TiCu [1], в четырехкомпонентных сплавах $Ti_{50}Ni_{49,7-x}Mo_{0,3}Cu_x$, $Ti_{50}Ni_{44-x}Co_6Cu_x$ [16] и $Ti_{50}Ni_{47,5-x}Fe_{2,5}Cu_x$ [16]. На этих диаграммах серым цветом выделены двухфазные области сосуществования аустенитных и мартенситных фаз при охлаждении. Полученные диаграммы наглядно показывают, что во всех приведенных трех- и четырехкомпонентных системах существуют сплавы с очень узкой температурной областью существования МП и сплавы с широкой температурной областью МП.

6. Заключение. Таким образом, анализ накопленных экспериментальных данных о диаграммах мартенситных превращений трех- и четырехкомпонентных сплавов на основе никелида титана позволил выявить общую закономерность. Температурная область существования МП в сплавах $Ti_{50}Ni_{50-x}Cu_x$, $Ti_{50}Ni_{49,7-x}Mo_{0,3}Cu_x$, $Ti_{50}Ni_{44-x}Co_6Cu_x$ и $Ti_{50}Ni_{47,5-x}Fe_{2,5}Cu_x$ в основном изменяется за счет понижения температуры окончания мартенситных превращений. Тогда как на температуру начала МП в сплавах на основе никелида титана замена атомов Ni на атомы Cu не оказывает такого влияния. Важным моментом в рассматриваемых сплавах является то, что существует концентрационная область, внутри которой сплавы имеют очень узкий интервал существования МП и как следствие узкий гистерезис превращения.

Литература

1. Гюнтер В.Э., Дамбаев Г.Ц., Сысолятин П.Г. и др. Медицинские материалы и имплантаты с памятью формы. Томск: Изд-во Том. ун-та, 1998. 486 с.
2. Ерофеев В.Я., Паскаль Ю.И., Павская В.А. Кинетика мартенситных превращений и морфология образующихся фаз в сплавах $Ti_{0,5}Ni_{0,5-x}Cu_x$. Рукопись Деп. ВИНТИ. №3583-85. 30 с.
3. Ерофеев В.Я., Паскаль Ю.И. Кинетические и морфологические закономерности мартенситных превращений в сплавах TiNi(Cu) // ДАН СССР. 1986. Т. 290, № 1. С. 110–114.
4. Беляев С.П., Волков А.Е., Ермолаев В.А. и др. Материалы с эффектом памяти формы. СПб.: НИИХ СПбГУ. 1998. Т. 1–3. 474 с.
5. Захарова Н.Н., Кузьмин С.Л., Лихачев В.А. Большие обратимые деформации и пластичность превращения в композиции TiNiCu // Металлофизика. 1986. Т. 3, №5. С. 53–56.
6. Shue R.H., Wu S.K. Infrared brazing of $Ti_{50}Ni_{50}$ shape memory alloy using two Ag-Cu-Ti active braze alloys // Intermetallics. 2006. Vol.4, №6. P. 630–638.
7. Потеекаев А.И., Клопотов, А.А. Козлов Э.В. и др. Слабоустойчивые предпереходные структуры в никелиде титана. Томск: НТЛ, 2004. 296 с.
8. Пирсон У. Кристаллохимия и физика металлов и сплавов. М.: Мир, 1977. 420 с.
9. Otsuka K. Introduction to the R-phase transition // Engineering Aspects of Shape Memory Alloys. Butterman-Heinmann, 1990. P. 36–45.
10. Диаграммы состояния двойных металлических систем / Под ред. Лякишева Н.П. М.: Машиностроение, 1996–2000. Т. 1–3.
11. Ковнеристый Ю.К., Матвеева Н.М., Матлахова Л.А. Мартенситные превращения в сплавах системы TiNi–TiCu Cu, полученных сверхбыстрым охлаждением // МИТОМ. 1988. № 11. С. 38–41.
12. Алисова С.П., Волинская Н.В., Будберг П.Б., Кобылкин А.Н. Фазовые равновесия в сплавах системы TiCu–TiNi–TiCuNi // Металлы. 1986. №5. С.210–212.
13. Юм-Розери В., Рейнор Г. Структура металлов и их сплавов. М.: Metallurgizdat, 1958.
14. Иванов О.С. Достижения и перспективы в области изучения диаграмм состояния металлических систем // Журнал неорганической химии. 1958. Т. 3, № 3. С. 585–600.
15. Матвеева Н.М., Козлов Э.В. Упорядоченные фазы в металлических системах. М.: Наука, 1989. 247 с.
16. Пушин В.Г., Куранова Н.Н., Юрченко Л.И. Синтез нанокристаллических многокомпонентных сплавов с ЭПФ на основе никелида титана // Проблемы нанокристаллических материалов. Екатеринбург: Уро РАН, 2002. С. 557–564.

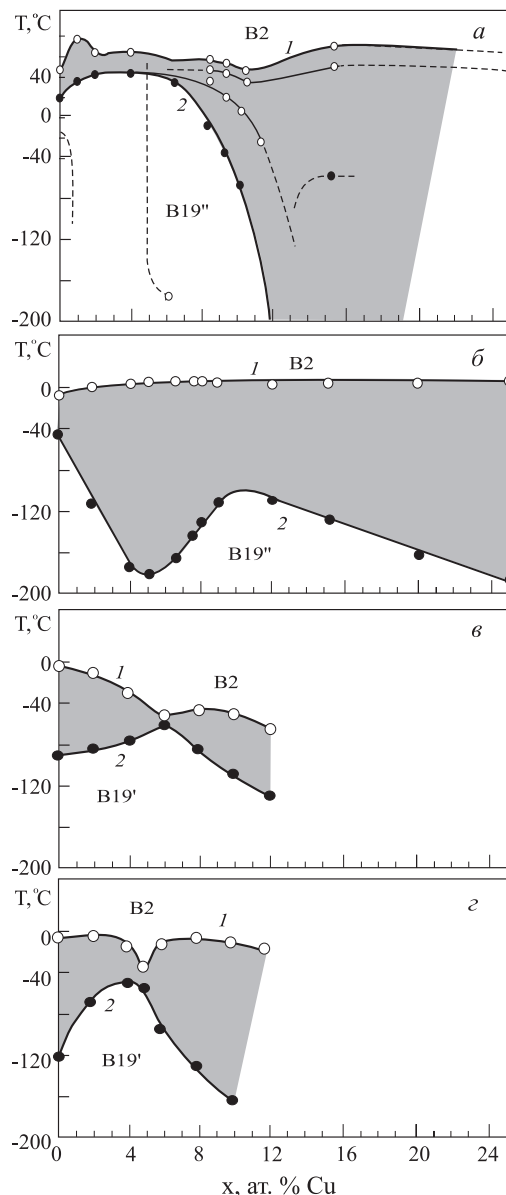


Рис. 4. Концентрационные области существования мартенситных превращений в сплавах квазибинарного разреза TiNi–TiCu [1] (а), в четырехкомпонентных сплавах $Ti_{50}Ni_{49,7-x}Mo_{0,3}Cu_x$ (б), $Ti_{50}Ni_{44-x}Co_6Cu_x$ [16] (в) и $Ti_{50}Ni_{47,5-x}Fe_{2,5}Cu_x$ [16] (г) (температуры начала (1) и конца (2) мартенситных превращений)