

УДК 621.762

В.А. Васильев, Д.А. Малов, Е.С. Беляев

**ФАЗОВЫЙ СОСТАВ СПЛАВА СИСТЕМЫ ТИТАН-НИКЕЛЬ,
ДОПОЛНИТЕЛЬНО СОДЕРЖАЩЕГО ЖЕЛЕЗО И МОЛИБДЕН**

Нижегородский государственный технический университет им. Р.Е. Алексеева

Обратимым эффектом памяти формы называют способность деформированных в мартенситном состоянии образцов сплавов изменять свою форму (размеры) как при нагреве, в процессе обратного превращения, так и при охлаждении, в результате прямого превращения. Это проявляется в сплавах различных систем, в том числе и в сплавах титан-никель (никелид титана). Свойством «памяти формы» в этой системе обладает только интерметаллид TiNi. Присутствие других фаз в этой системе нежелательно. В настоящей статье приведены результаты исследования действия небольших добавок железа и молибдена на фазовый состав спечённых пористых образцов.

Ключевые слова: фаза, пористость, интерметаллид, шихта, сплав.

В настоящее время интерес исследователей вызывают процессы получения интерметаллических соединений методами порошковой металлургии. Интерметаллиды, обладающие во многих случаях уникальными свойствами (сверхпроводимостью, «эффектом памяти формы», способностью аккумулировать водород и другими), до сих пор получали исключительно методами дуговой или индукционной плавки, не позволяющей за одну операцию приготовить значительное количество гомогенного материала.

В 80-х годах XX века широко развернулись исследования по изучению взаимодействия тугоплавких металлов (Ti, Zr) с металлами VI – VIII групп Периодической системы с целью определения закономерности и изыскать пути управления синтезом интерметаллидов в бинарных системах. Особенно интересны в этом отношении интерметаллиды систем Ti – Fe и Ti – Ni, обладающих рядом уникальных свойств. Так Ti₂Ni способен адсорбировать водород в очень больших количествах и выделять его при нагреве, чем обусловлено создание на его основе высокоэффективных гидридных аккумуляторов; TiNi обладает очень высокой совместимостью с живыми тканями и близкими к ним биомеханическими свойствами.

Весьма перспективной является разработка спечённого пористого сверхупругого никелида титана, который может быть использован для создания упругих элементов повышенной жёсткости в различных узлах машин и механизмов.

Материалы с заданными свойствами широко используются в ряде специальных конструкций и устройств [1, 3]. Среди них особое место занимают материалы, обладающие уникальным свойством – эффект «памяти формы». Наиболее известным материалом с «памятью формы» и имеющим практическое значение является сплав системы титан-никель эквивалентного состава – никелид титана.

Разработка новых и совершенствование существующих материалов представляют собой сложный процесс, целью которого является направленное формирование элементарного состава, фазового состояния и структуры материала [4, 5]. Наличие необходимых материалов определяет возможность создания новой техники, что убедительно показано в работах [1, 3]. Поэтому разработка материалов, как направление научно-технического прогресса занимают важное место в перечне критических технологий развитых стран мира. Структурно-чувствительные свойства материалов, такие как эффект «памяти формы», зависят от химического состава, типа межатомной связи, фазового состояния, дефектов структуры и других факторов.

Большинство используемых материалов находится в неравновесном термодинамическом состоянии, которое возникает при получении материала и при использовании различ-

ных технологий его обработки. Новым и более перспективным направлением создания материалов с заданным комплексом свойств является порошковая металлургия.

В связи с тем, что свойством «памяти формы» в системе титан-никель обладает только интерметаллид TiNi, присутствие других фаз нежелательно. Однако это сложная задача (рис. 1) – получить структуру материала со 100% TiNi – пока не решена. Кроме этого, целесообразно снизить стоимость материала без ухудшения его характеристик.

Цель настоящей работы – исследовать особенности получения пористого никелида титана из шихты Ti-Ni-Fe и Ti-Ni-Mo, определить фазовый состав и влияние пористости на свойства материала. При выполнении данного исследования шихту для прессования готовили механическим смешиванием порошков карбонильного никеля ПНК-1 (ГОСТ 9722-97) и электролитического титана марки ПТЭМ-1 (ТУ 48-10-22-85) с добавлением порошка карбонильного железа марки ПЖМ2 (ГОСТ9849-74) и порошка молибдена марки МПЧ-1 (ТУ 48-19-69-80).

Технологические свойства порошков приведены в табл. 1. Из этих порошков приготовлены четыре шихты, составы которых приведены в табл. 2.

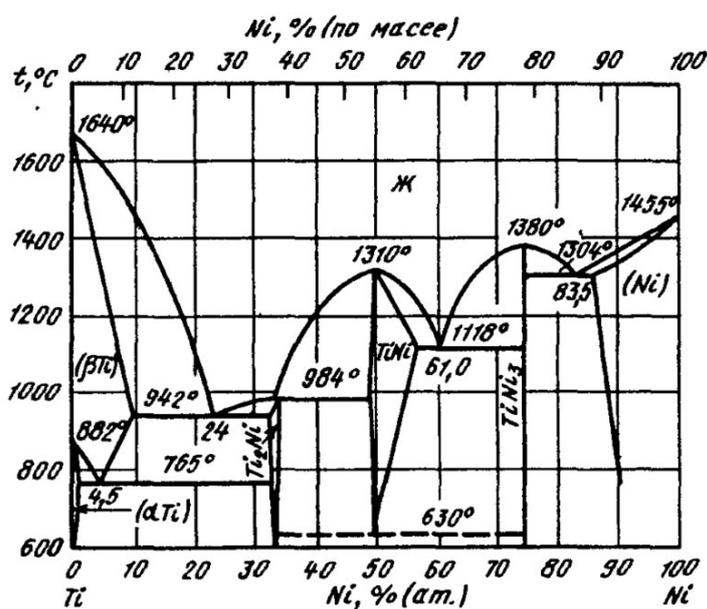


Рис. 1. Диаграмма состояния сплавов Ni-Ti

Таблица 1

Технологические свойства порошков

| Марка порошка | Размер частиц, мкм и содержание фракций, % | | | | | | Насыпная плотность, г/см ³ | Текучесть, г/с |
|---------------|--|--------------|--------------|-------------|------------|-------|---------------------------------------|----------------|
| | -315 +200 | -200 +160 | -160 +100 | -100 +63 | -63 +50 | -50 | | |
| ПТЭМ-1 | 7,75 | 2,42 | 35,05 | 29,20 | 8,06 | 17,52 | 1,898 | 0,62 |
| ПНК-1 | 0 | 1,00 | 0,22 | 4,47 | 25,57 | 68,74 | 1,500 | 0 |
| ПЖМ2 | ГОСТ9849-74 Порошок железный | | | | | | | |
| МПЧ | ТУ 48-19-69-80 | | | | | | | |

Таблица 2

Составы шихты для изготовления образцов

| № шихты | Компоненты, % по массе | | | |
|---------|------------------------|------|-----|----|
| | Ti | Ni | Fe | Mo |
| 1 | 50 | 46 | 4 | - |
| 2 | 50 | 47,5 | 2,5 | - |
| 3 | 49 | 49 | - | 2 |
| 4 | 49 | 51 | - | - |

Образцы прессовали в виде цилиндров диаметром 10 мм и высотой 10 мм под давлением 96 и 192 МПа. Спекание проводили в вакууме с разрежением 10^{-4} мм рт. ст. при температуре 900°C и изотермической выдержки в течение двух часов. Охлаждение образцов вместе с печью.

Пористость до и после спекания, а также усадка приведены в табл. 3. На рис. 2 показано изменение плотности при спекании образцов из разных смесей.

Таблица 3

Изменение плотности образцов при спекании

| № смеси | Давление прессования, МПа | Пористость до спекания, % | Пористость после спекания, % | Усадка, % |
|---------|---------------------------|---------------------------|------------------------------|-----------|
| 1 | 96 | 50,42 | 44,92 | -9,962 |
| 1 | 192 | 43,50 | 39,08 | -7,230 |
| 2 | 96 | 46,99 | 41,31 | -9,572 |
| 2 | 192 | 42,81 | 37,83 | -7,991 |
| 3 | 96 | 50,01 | 42,42 | -13,180 |
| 3 | 192 | 43,72 | 37,54 | -9,878 |
| 5 | 96 | 49,40 | 42,09 | -12,581 |
| 5 | 192 | 44,37 | 38,43 | -9,619 |

Из табл. 3 и рис. 2 видно, что спекаемость образцов из шихты №1 и №2 одинакова. Усадка образцов из шихты №3 и №4 значительно больше усадки образцов №1 и №2.

Введение в шихту молибдена ускоряет процесс усадки образцов. В работах других авторов было установлено, что синтез никелида титана из исходных компонентов сопровождается выделением и поглощением тепла [6]. Максимум выделения тепла соответствует примерно 800°C. А температура легкоплавкой эвтектики 942°C (рис. 1). Учитывая эти факторы и обеспечивая твёрдофазное спекание образцов была выбрана температура для спекания равная 900°C, ниже температур перетектической и эвтектической (1118°C) реакций на диаграмме состояния Ti-Ni (рис. 1). Спекание осуществляли с учётом полиморфного превращения титана. Именно с появлением β -титана (770°C) возникает быстро растущий слой твёрдого раствора никеля в β -титане, который значительно замедляет рост фазы Ti_2Ni [6]. Известно также, что никель является диффузионно более подвижным компонентом в твёрдом растворе никеля в β -титане с образованием $TiNi$ и Ti_2Ni .

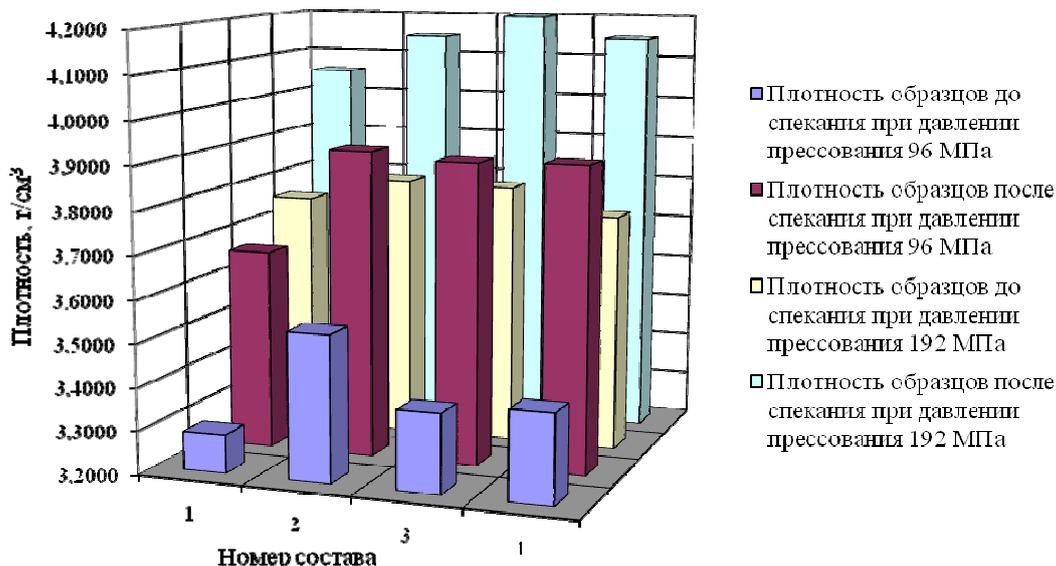


Рис. 2. Изменение плотности образцов при спекании

Введение в шихту железа или молибдена существенно меняет эффект экзотермических реакций образования интерметаллидов, так как при образовании интерметаллида TiNi эффект экзотермической реакции равен 16200 калл/моль, а для TiFe – 9700 калл/моль.

Фазовый состав продуктов спекания зависит от исходной пористости прессовки. Проведение фазового анализа в системах Ti-Ni, Ti-Fe-Ni и Ti-Mo-Ni сопряжено со значительными трудностями из-за большого количества взаимно перекрывающихся отражений от различных фаз. В работе [6] установлено, что с увеличением пористости уменьшается количество нежелательных интерметаллидов и возрастает содержание никелида титана в спечённых образцах.

Легирование интерметаллида TiNi малыми добавками железа резко понижает температуру мартенситного перехода. Добавки железа в систему Ti-Ni несколько расширяют области существования твёрдых растворов на основе титана и никеля и при этом температура плавления легкоплавкой эвтектики не опускается ниже 900°C. Введение малых количеств молибдена не оказывает сильного воздействия на процесс образования интерметаллидных фаз и может быть использован в качестве легирующего элемента.

В табл. 4 приведены результаты рентгеновского анализа интенсивности неперекрывающихся отражений от различных фаз на дифрактограммах.

Таблица 4

Абсолютная интенсивность дифракционных максимумов наиболее сильных неперекрывающихся линий различных фаз, мм

| № | Пористость, % | Ti ₂ Ni | TiNi | TiNi ₃ | Ti | Ni | FeTi | TiMo |
|---|---------------|--------------------|---------|-------------------|--------|----------|---------|--------|
| 1 | 44,92 | 12(53) | 110(57) | 48(67) | 26(51) | 33(103) | 5(94) | - |
| 2 | 41,31 | 11 | 140(57) | 26(113) | 45(51) | 86(103) | 58(146) | - |
| 3 | 42,42 | - | 153(57) | 70(103) | 39(51) | 47(146) | - | 21(60) |
| 4 | 42,02 | - | 158(57) | 25(112) | 44(51) | 82(103) | - | - |
| 1 | 39,08 | 11(53) | 110(57) | 40(103) | 28(51) | 25(145) | 7(83) | - |
| 2 | 37,83 | - | 160(57) | 25(113) | 62(51) | 62(146) | - | - |
| 3 | 37,54 | - | 150(57) | 23(112) | 46(51) | 126(132) | - | 22(60) |
| 4 | 38,43 | - | 117(57) | 28(112) | 50(51) | 98(103) | - | - |

Примечание: В скобках показаны углы отражения

Фазовый анализ продуктов спекания показывает наличие всех интерметаллических фаз и наличие непрореагировавших чистых компонентов (титана и никеля). Железо и молибден обнаружены в малых количествах в виде FeTi и TiMo.

Выводы

1. Наличие непрореагировавших чистых компонентов (титана и никеля) свидетельствует о неполноте процесса диффузионного взаимодействия и о необходимости корректировки режима спекания пористых образцов.

2. Добавки 2,5% и 4,0% железа, а также 2% молибдена действуют как ингибитор на процесс спекания пористых образцов.

Библиографический список

1. Производство порошкового проката / В.К. Сорокин [и др.]; под ред. В.К. Сорокина. – М.: Металлургиздат, 2002. – 296 с.
2. **Васильев, В.А.** Исследование изменений структуры и свойств порошковой пористой нержавеющей стали при спекании, холодной деформации и отжиге: дисс. ... канд. техн. наук. – Горький, 1972. – 197 с.
3. **Васильев, В.А.** Бипористые материалы на основе никеля и титана для электродов // Проблемы машиностроения и надёжности машин. – 1998. – №6. – С. 66–70.

4. Материалы с заданными свойствами / М.И. Алымов [и др.]. – М.: НИЯУ МИФИ, 2012. – 700 с.
5. **Васильев, В.А.** Физико-химические основы и условия формирования структуры трипористых материалов // Техника машиностроения. – 2001. – №5. – С. 40–42.
6. Получение никелида титана спеканием уплотнённых смесей никеля и титана за счёт взаимной диффузии и без образования жидкой фазы / Г.И. Аксёнов [и др.] // Порошковая металлургия. – 1983. – №12. С. 40–46.
7. **Антонова, М.М.** Объёмные изменения при спекании смеси порошков титана и никеля в вакууме и водороде / М.М. Антонова, О.Т. Хорпяков, Т.В. Хомко // Порошковая металлургия. – 1991. – №4. – С. 34–39.
8. **Миргазизов, М.З.** Применение материалов с эффектом памяти формы в стоматологии / М.З. Миргазизов [и др.]. – М.: Медицина, 1991. – 192 с.
9. **Винтайкин, Е.З.** Обратимый эффект памяти формы в сплавах системы Mn-Cu / Е.З. Винтайкин, Г.И. Носова // Металловедение и термическая обработка металлов, 1996. – №9. – С. 34–37.
10. **Попов, Н.Н.** Влияние многократного дорнования и последующего нагрева на характеристики муфт из никелида титана / Н.Н. Попов, А.А. Аушев, И.Н. Аушева, И.В. Севрютин // МиТОМ. – 1996. – №3. – С. 33–35.
11. **Потапов, П.Л.** Фазовый состав и пластичность сплавов с эффектом памяти формы системы Ni-Mn-Ti / П.Л. Потапов, О.П. Максимова, Е.З. Винтайкин // МиТОМ. – 1994. – №1. – С. 31–34.
12. **Гюнтер, В.Э.** Физико-механические свойства и структура сверхпластичных пористых сплавов на основе никелида титана / В.Э. Гюнтер [и др.] // Письма в ЖТФ. – 2000. – Т. 26. – Вып. 1.

*Дата поступления
в редакцию 19.04.2017*

V.A. Vasilyev, D.A. Malov, E.S. Belyaev

PHASE COMPOSITION OF THE ALLOY SYSTEM TITANIUM-NICKEL, OPTIONALLY CONTAINING IRON AND MOLYBDENUM

Nizhny Novgorod state technical university n.a. R.E. Alexeyev

A reversible shape memory effect is the ability of the alloy specimens deformed in the martensitic state to change their shape (dimensions) both during heating, during reverse transformation, and during subsequent cooling, as a result of direct transformation. This is manifested in alloys of various systems, including nickel-titanium (nickel-titanium) alloys. The property of "shape memory" in this system is only $TiNi$ intermetallide, the presence of other phases in this system is undesirable. In this paper, we present the results of an investigation of the effect of small additions of iron and molybdenum on the phase composition of sintered porous samples.

Key words: phase, porosity, intermetallic compound, burden, alloy.