

05

## Влияние меди на структурно-фазовые превращения и свойства квазибинарных сплавов системы TiNi–TiCu

© В.Г. Пушин,<sup>1,2</sup> Н.Н. Куранова,<sup>1</sup> А.В. Пушин,<sup>1,2</sup> А.В. Королев,<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 23 июня 2015 г.)

Проведено изучение влияния легирования медью в количестве до 25 at.% на структурно-фазовые превращения и физико-механические свойства тройных сплавов квазибинарного разреза TiNi–TiCu. Использовались методы измерений физико-механических свойств, трансмиссионной и сканирующей электронной микроскопии, микродифракции электронов и рентгеноструктурного фазового анализа. По данным температурных измерений электросопротивления, магнитной восприимчивости и рентгенофазового анализа построена полная диаграмма термоупругих мартенситных превращений  $B2 \leftrightarrow B19'$ ,  $B2 \leftrightarrow B19 \leftrightarrow B19'$  и  $B2 \leftrightarrow B19$ , которые в данных сплавах происходят при охлаждении по мере увеличения содержания меди в пределах (0–8), (8–15), (15–25) at.% Cu соответственно. Полученные результаты сравниваются с известными данными, в том числе дифференциальной сканирующей калориметрией сплавов. Установлены особенности изменения механических свойств, а также микроструктуры сплавов в состоянии  $B19$  и  $B19'$  мартенсита.

### Введение

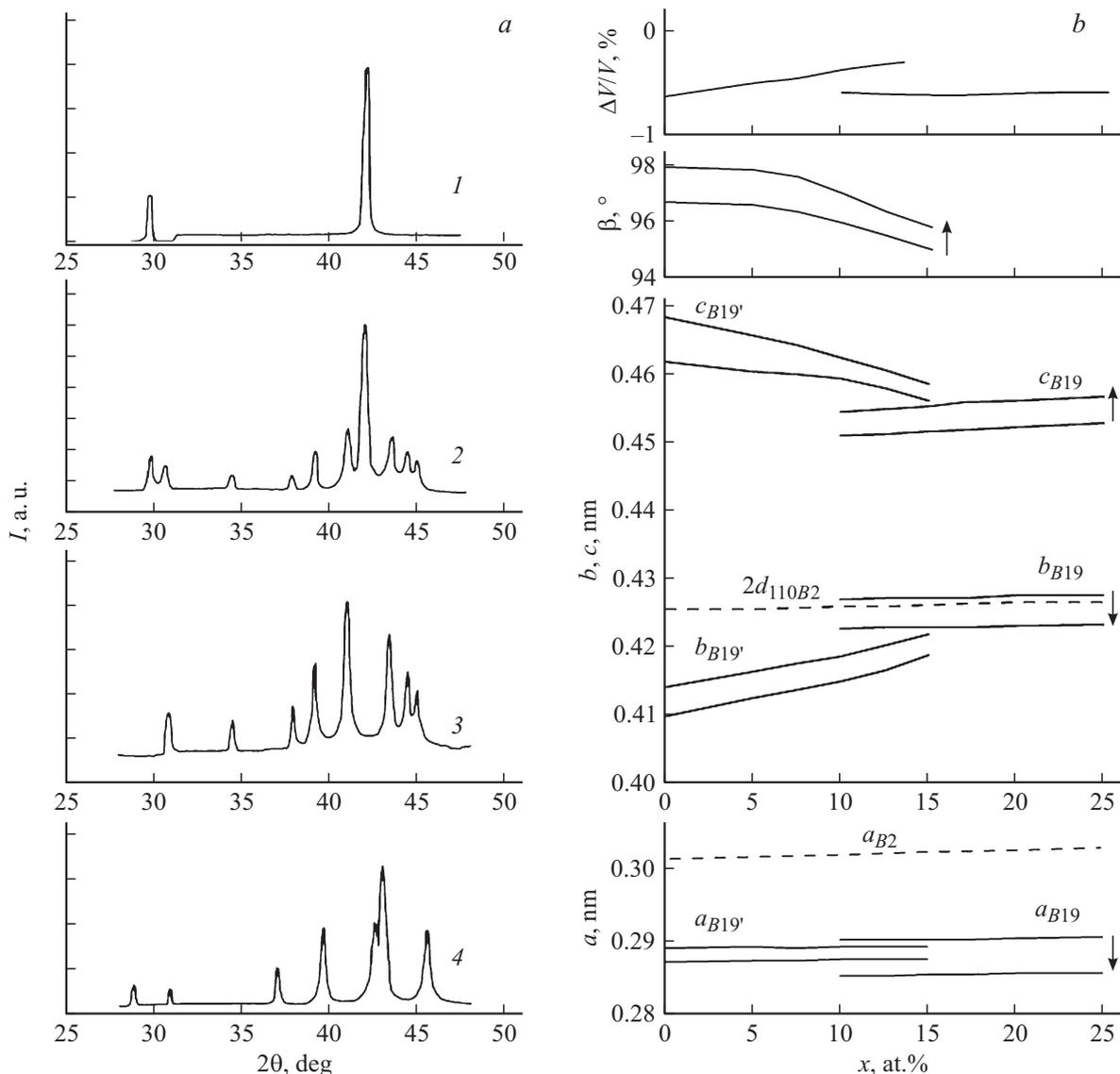
Одним из практически важных научных событий XX века явилось открытие советскими учеными Г.В. Курдюмовым и Л.Г. Хандросом термоупругих мартенситных превращений (ТМП) и обусловленных ими эффектов памяти формы (ЭПФ), однократного и термоциклически обратимого, псевдоупругости и ряда других [1–5]. Но при всем разнообразии созданных металлических материалов с ЭПФ даже среди обладающих наилучшим комплексом физико-механических характеристик (прочности, пластичности, ЭПФ и их механотермической и циклической долговечности, коррозионной стойкости, биосовместимости, свариваемости) сплавов никелида титана наиболее изучены лишь их бинарные композиции [1–6]. Однако и их применение в обычном поликристаллическом состоянии или после различных термических и термомеханических обработок не всегда обеспечивает требуемые практикой физико-механические параметры. Большинство цветных сплавов с ЭПФ обладают пониженной пластичностью и хрупкостью, а также низкой циклической прочностью и долговечностью в поликристаллическом состоянии [1–5].

Как известно, легирование медью никелида титана до 25 at.% взамен никеля позволяет сохранить в сплавах твердый раствор на основе  $B2$ -сверхструктуры, способный к протеканию в них ТМП [1–11]. При этом от концентрации меди и точности исполнения легирования, сохраняющей стехиометрическое квазибинарное замещение медью именно атомов никеля, зависят реализация ТМП и физико-механические свойства сплавов. Важно отметить, что при увеличении содержания меди и отклонения от квазибинарности состава существенно изменя-

ется структурный тип мартенситной фазы, собственно сам кристаллоструктурный механизм ТМП и его температурные интервалы [1–7]. Превращение становится двухступенчатым, когда появление орторомбического  $B19$ -мартенсита начинает предшествовать образованию кристаллов моноклинного  $B19'$ -мартенсита, присущего бинарным сплавам Ti–Ni. При этом изменяются параметры ЭПФ и другие конструкционные и функциональные характеристики сплавов [1–11]. Вместе с тем в литературе до сих пор имеются существенные различия и разногласия по ключевым характеристикам ТМП и физико-механических свойств сплавов квазибинарного состава TiNi–TiCu [1–12]. В настоящей работе были комплексно изучены тройные сплавы  $Ti_{50}Ni_{50-x}Cu_x$  с прецизионно изменяемым по никелю и меди составом в пределах  $0 \leq Cu \leq 25$  at.%.

### Материалы и методики проведения экспериментов

В работе изучали сплавы, полученные электродуговой плавкой из высокочистых Ti (чистотой 99.8%), Ni и Cu (99.99%) в атмосфере очищенного гелия. Для гомогенизации отобранные по химическому составу сплавы подвергали многократным переплавам (не менее трех раз) с последующим длительным отжигом в аргоне при 1073 К после горячей осадки прессом на 3–5%. Это обеспечило в сплавах однородное распределение зерен по размеру и химическому составу и исключило эффект ликвации после выплавки. Структуру и мартенситные превращения изучали с помощью методов рентгеновского фазового и структурного анализа (РФСА) и электронной микроскопии, трансмиссионной (ТЭМ) и сканирующей (СЭМ).



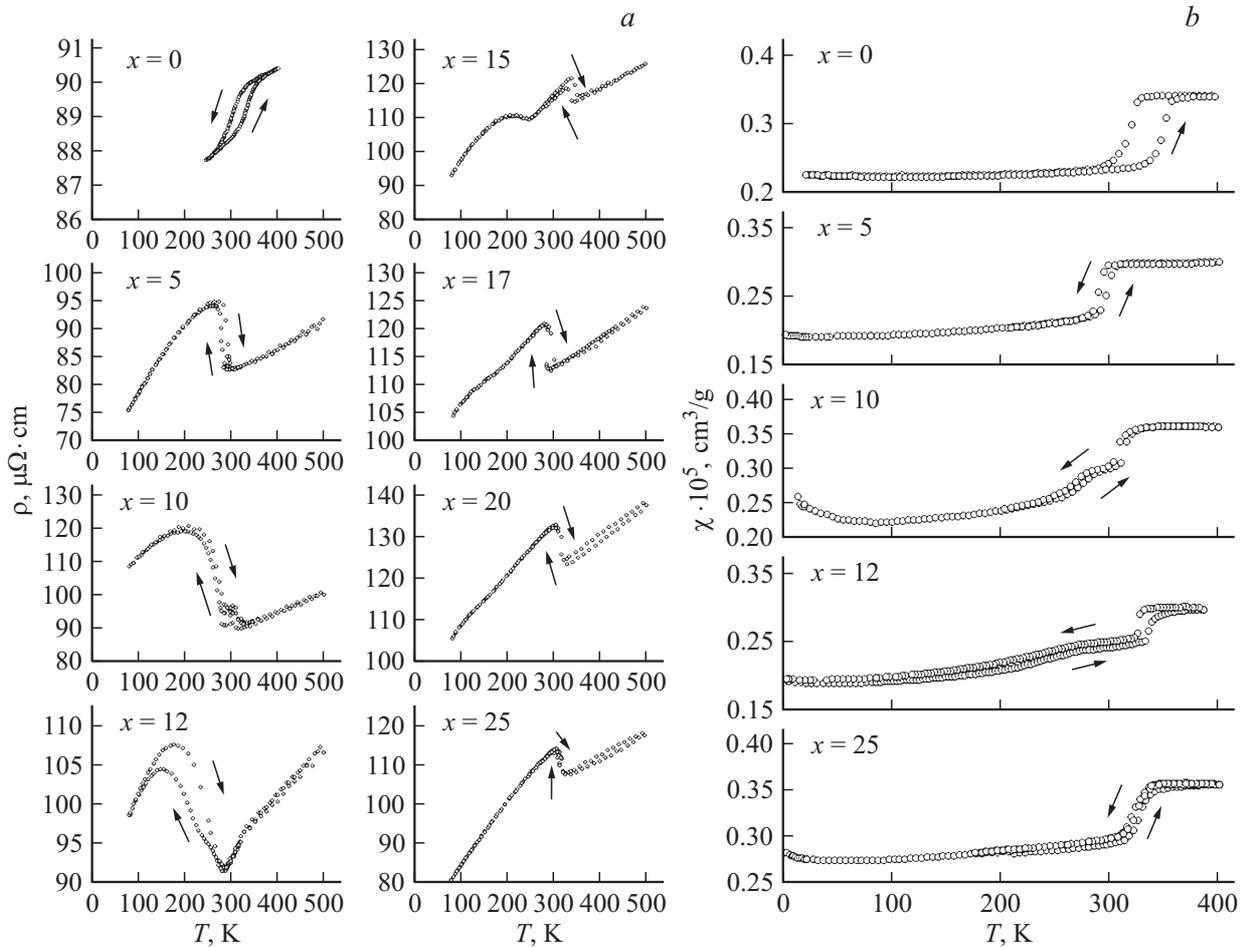
**Рис. 1.** Фрагменты типичных рентгенограмм (а) сплавов  $Ti_{50}Ni_{50-x}Cu_x$  ( $x \leq 25$  at.%) в состоянии B2 сверхструктуры (кривая 1 при 370 К), B2 + B19' (кривая 2 при комнатной температуре), B19' (кривая 3 при 100 К) и B19 (кривая 4 при комнатной температуре) и температурно-концентрационные зависимости параметров кристаллических решеток (b)  $a_{B2}$  и  $2d_{110}$  (штрихами при 370 К),  $a_{B19}$ ,  $b_{B19}$ ,  $c_{B19}$  B19-мартенсита и  $a_{B19'}$ ,  $b_{B19'}$ ,  $c_{B19'}$ ,  $\beta_{B19'}$  B19'-мартенсита, а также удельного объема  $\Delta V/V$ .

Рентгенодифрактометрический анализ  $\theta/2\theta$  проводили на аппарате ДРОН-3М, используя медное излучение, монохроматизированное графитовым монокристаллом. Электронно-микроскопические исследования выполняли на трансмиссионных электронных микроскопах JEM-200 CX (максимальное ускоряющее напряжение 200 kV) и Tecnai G<sup>2</sup> 30 (максимальное ускоряющее напряжение 300 kV) и сканирующем электронном микроскопе Quanta 200 (ускоряющее напряжение до 30 kV), оснащенный системой Pegasus, которая позволяет получать изображения в различных режимах, проводить химический структурный, элементный и текстурный микроанализы. Были выполнены необходимые температурные измерения электросопротивления и магнитной

восприимчивости в широком интервале температур, а также механические испытания на растяжение при комнатной температуре. Электронно-микроскопические и магнитные исследования проводили в ЦКП „Испытательный центр нанотехнологий и перспективных материалов“ ИФМ УрО РАН.

## Результаты исследований и их обсуждение

РФСА сплавов в исходном состоянии показал, что при комнатной температуре все они находятся в мартенситном состоянии. Фрагменты типичных рентгенограмм ряда сплавов приведены на рис. 1, а. По рентгенодифракто-



**Рис. 2.** Температурные зависимости электросопротивления  $\rho(T)$  (a) и магнитной восприимчивости  $\chi(T)$  (b) сплавов  $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{50-x}\text{Cu}_x$  ( $x \leq 25$  at.%).

метрическим данным были установлены фазовый состав и температурно-концентрационные изменения параметров  $B2$ -аустенита (при 370 К), моноклинной решетки  $B19'$ -мартенсита для сплавов с содержанием меди до 15 at.%, мартенсита с орторомбической решеткой  $B19$  для сплавов от 15 до 25 at.% меди (рис. 1, b). На рис. 1, b приведены значения параметров решеток, измеренные при температурах несколько ниже температур начала ТМП и при 100 К. Штриховыми линиями обозначены изменения параметра  $a_{B2}$   $B2$ -аустенита и для сравнения удвоенные межплоскостные расстояния  $2d_{110}$ . Из их линейной зависимости от содержания меди можно сделать вывод о том, что полученные тройные сплавы  $\text{Ti-Ni-Cu}$  являются твердыми растворами замещения, в которых одна из подрешеток  $B2$ -сверхструктуры статистически заполнена атомами меди и никеля, а другая — атомами титана. Этот вывод согласуется и с данными ЯМР на этих сплавах [12].

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 наиболее часто используют три метода тем-

пературных измерений — электросопротивление  $\rho(T)$ , магнитную восприимчивость  $\chi(T)$  и дифференциальную сканирующую калориметрию (ДСК) [1–6,8,9,11]. Наши измерения  $\rho(T)$  и  $\chi(T)$  в термоциклах „охлаждение–нагрев–охлаждение“ для изучаемых сплавов представлены на рис. 2, a, b. Аналогичные температурные зависимости  $\rho(T)$  и  $\chi(T)$  с аномалиями, обусловленными ТМП, наблюдались ранее [1–6,8], как и зависимости по ДСК [1,2,8,9,11]. Один из таких типичных примеров для  $\rho(T)$  и ДСК приведен для сравнения на рис. 3.

Анализ показывает, что вначале при умеренном легировании вплоть до (7–8) at.% Cu все температуры единственного ТМП  $B2 \leftrightarrow B19'$  несколько снижаются. Это хорошо видно из сопоставления вида и температур гистерезисных аномалий на кривых  $\rho(T)$  и  $\chi(T)$  сплавов  $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{50}$  и  $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{45}\text{Cu}_5$  ( $x = 0$  и  $x = 5$  на рис. 2, a, b). Критические температуры ТМП традиционно определяли по  $\rho(T)$  и  $\chi(T)$  методом двух касательных и они приведены в табл. 1, 2. Следует обратить внимание на несколько особенностей вида представленных температурных зависимостей  $\rho(T)$  и  $\chi(T)$ . Во-первых, если при прямом ТМП  $B2 \rightarrow B19'$  в сплаве  $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{50}$   $\rho(T)$  резко снижа-

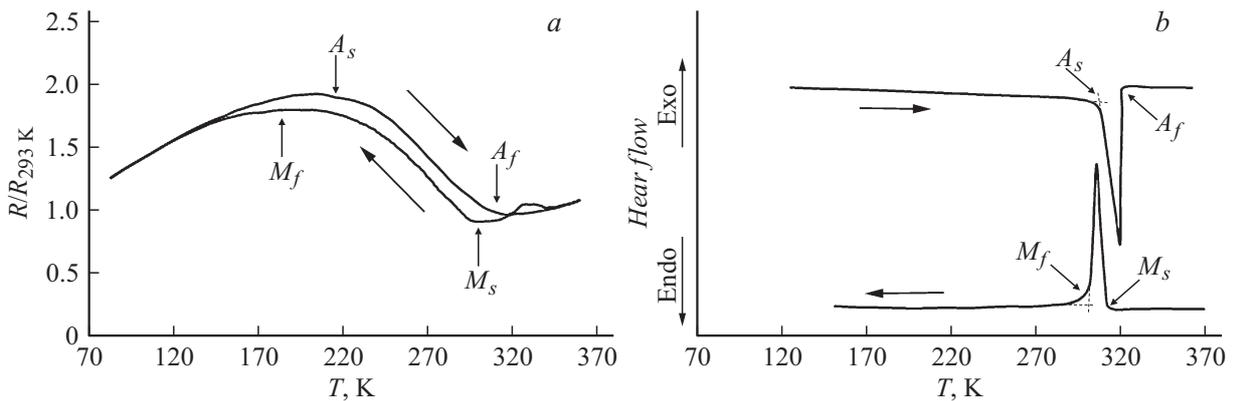


Рис. 3. Температурные зависимости электросопротивления  $R(T)/R_{293\text{ K}}$  (a) и теплового потока ДСК (b) для сплавов  $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{40}\text{Cu}_{10}$  [9].

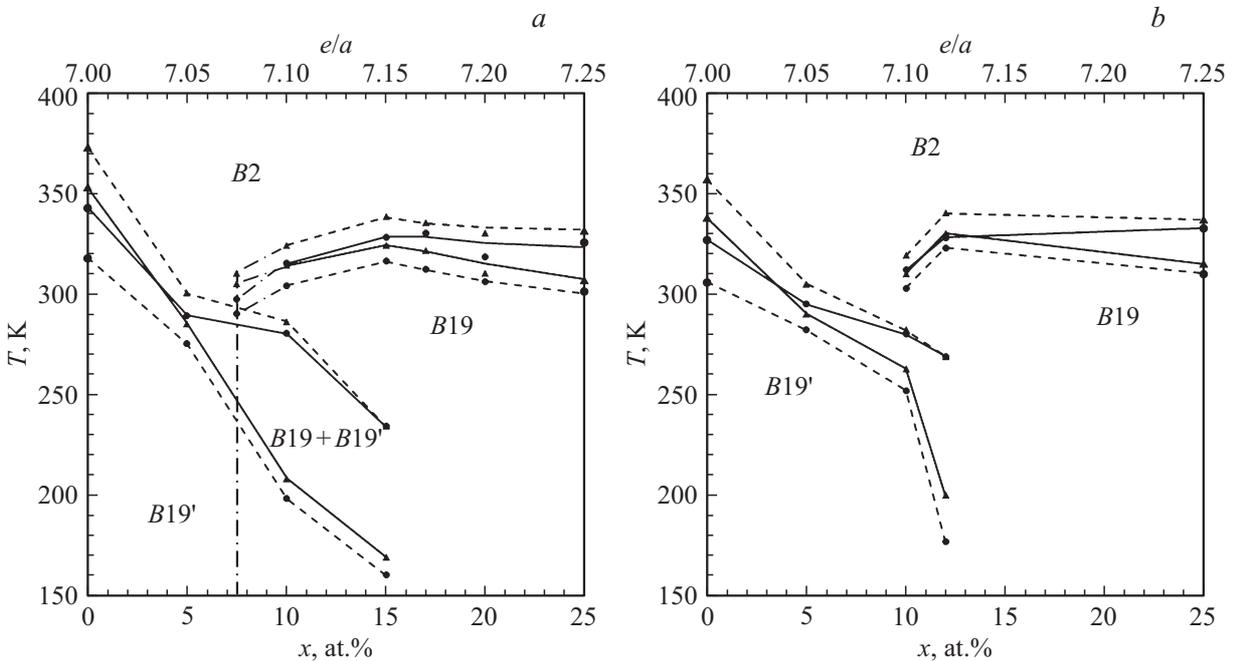
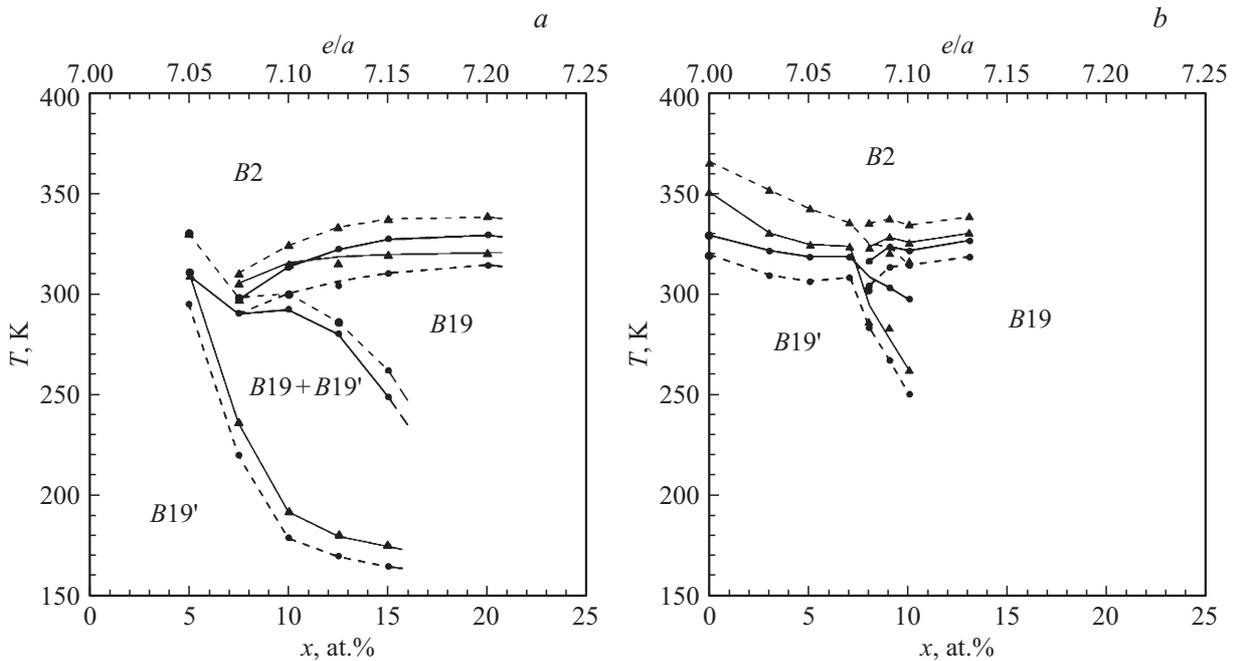


Рис. 4. Диаграммы мартенситных превращений сплавов  $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{50-x}\text{Cu}_x$  ( $x \leq 25$  at.%) по данным электросопротивления  $\rho(T)$  (a) и магнитной восприимчивости  $\chi(T)$  (b). Кружками обозначены температуры прямого превращения, треугольниками — обратного превращения, сплошной линией соединены температуры начала превращения, а пунктирной линией — конца превращения.

ется, а при обратном ТМП  $B19' \rightarrow B2$  соответственно возрастает, то в сплаве  $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{45}\text{Cu}_5$   $\rho(T)$  в области аномалии, обусловленной тем же ТМП, изменяется совершенно противоположным образом: резко растет при охлаждении и уменьшается при нагреве (рис. 2, a). Величины  $\chi(T)$  при охлаждении уменьшаются во всех изученных четырех сплавах, а при нагреве они растут с температурным гистерезисом (рис. 2, b). Температурный ход кривых  $\rho(T)$  и  $\chi(T)$  сплавов, легированных медью в пределах (10–15) at.%, при несколько меньших температурах, чем  $M_s$  (и  $M_f$ ), демонстрирует еще одну аномалию немонотонного изменения  $\rho(T)$ , которое при охлаждении существенно возрастает, а при нагреве обра-

тимо с температурным гистерезисом снижается ( $x = 10$ ,  $x = 12$  и  $x = 15$  на рис. 2, a,  $x = 10$  на рис. 2, b). Для сплавов, легированных медью от 17 до 25 at.% ( $x = 17$ ,  $x = 20$  и  $x = 25$  на рис. 2, a и  $x = 25$  на рис. 2, b), зависимости  $\rho(T)$  и  $\chi(T)$  вновь имеют только одну аномалию с наиболее узким температурным гистерезисом. В соответствии с данными РФСА первой аномалии  $\rho(T)$  и  $\chi(T)$  в сплавах с (10–15) at.% Cu соответствует  $B2 \leftrightarrow B19$  ТМП, а второй низкотемпературной отвечает  $B19 \leftrightarrow B19'$  ТМП.

По данным табл. 1 и 2, в которых сведены критические температуры ТМП во всех исследуемых сплавах и их температурные гистерезисы, были построены полные



**Рис. 5.** Диаграммы мартенситных превращений сплавов  $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{50-x}\text{Cu}_x$  ( $x \leq 20$  at.%), определенные в работе [8] по данным ДСК и  $\rho(T)$  (a) и сплавов  $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{50-x}\text{Cu}_x$  ( $x \leq 13$  at.%), определенные в работе [11] по данным ДСК (b).

диаграммы ТМП в квазибинарных сплавах  $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{50-x}\text{Cu}_x$  при  $0 \leq \text{Cu} \leq 25$  at.% (рис. 4, a, b). Видно, что критические температуры ТМП  $B2 \leftrightarrow B19$  с увеличением концентрации меди несколько возрастают, тогда как для второго ТМП  $B19 \leftrightarrow B19'$  они резко снижаются и в сплаве  $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{33}\text{Cu}_{17}$  ТМП  $B19 \leftrightarrow B19'$  уже не фиксируется.

**Таблица 1.** Критические температуры ТМП сплавов  $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{50-x}\text{Cu}_x$  ( $x \leq 25$  at.%), определенные по кривым электросопротивления

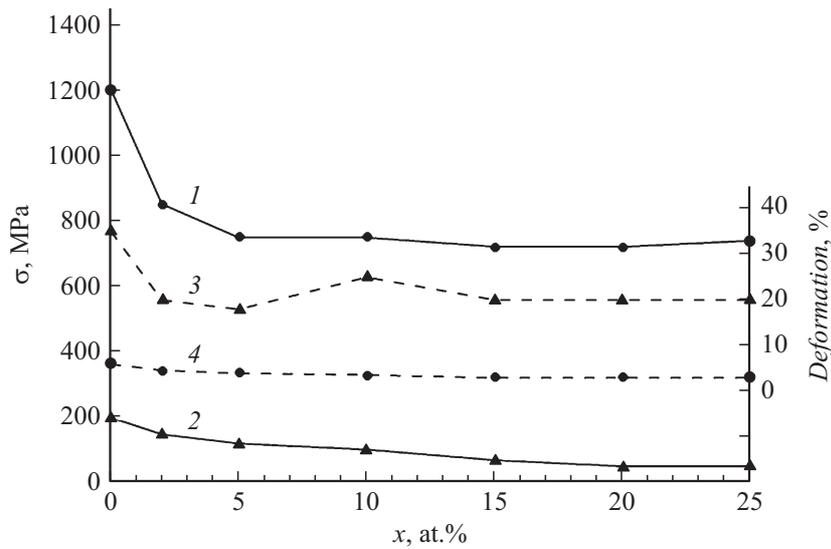
$x$	$e/a$	$M'_s, \text{K}$	$M'_f, \text{K}$	$A'_s, \text{K}$	$A'_f, \text{K}$	$M_s, \text{K}$	$M_f, \text{K}$	$A_s, \text{K}$	$A_f, \text{K}$
0	7.00					343	318	353	373
5	7.05					289	275	285	300
10	7.10	315	304	314	324	280	198	208	286
15	7.15	328	316	324	338	234	160	169	234
17	7.17	330	312	321	335				
20	7.20	318	306	310	330				
25	7.25	326	302	307	332				

**Таблица 2.** Критические температуры ТМП сплавов  $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{50-x}\text{Cu}_x$  ( $x \leq 25$  at.%), определенные по кривым магнитной восприимчивости

$x$	$e/a$	$M'_s, \text{K}$	$M'_f, \text{K}$	$A'_s, \text{K}$	$A'_f, \text{K}$	$M_s, \text{K}$	$M_f, \text{K}$	$A_s, \text{K}$	$A_f, \text{K}$
0	7.00					327	306	338	357
5	7.05					295	282	290	305
10	7.10	312	303	310	319	280	252	263	282
12	7.12	328	323	330	340	269	177	200	269
25	7.25	333	310	315	337				

Отметим, что критические температуры идентичных ТМП в одних и тех же сплавах, измеренные двумя различными методами  $\rho(T)$  и  $\chi(T)$ , не совпали. В связи с этим на рис. 5, a, b представлены диаграммы ТМП в сплавах с тем же номинальным химическим составом, построенные нами по данным в табл. 3, 4, приведенным в работах [8,11]. Сопоставление четырех диаграмм и соответствующих табличных данных выявило еще большие различия критических температур для сплавов одинаковых химических составов. При этом, по-видимому, нельзя отнести их к несовпадению среднего химического состава сплавов, который был позиционирован авторами всех работ с точностью до  $\pm 0.1$  at.%. Достаточно близкими оказались и параметры кристаллических решеток фаз  $B2$ ,  $B19$  и  $B19'$ , определенные рентенографически нами и в работах [7,9].

Рис. 3 иллюстрирует методики определения критических температур ТМП по данным температурных измерений кривых  $\rho(T)$  и ДСК [9]. Видно, что методом ДСК критические температуры первого ТМП, прямого (с экзотермической реакцией тепловыделения) и обратного (с эндотермической реакцией поглощения тепла), надежно и с хорошей точностью регистрируются по температурам начала и конца пиков выделения или соответственно поглощения тепла (рис. 3, b). Однако определение критических температур весьма затруднительно или, строго говоря, практически невозможно выполнить по слабо выраженным тепловым эффектам ДСК для второго  $B19 \leftrightarrow B19'$  ТМП. Казалось бы, в таком случае данные температуры можно было бы, как это и сделано в работе [8], определить по аномалиям  $\rho(T)$  (рис. 3, a).



**Рис. 6.** Механические свойства сплавов  $Ti_{50}Ni_{50-x}Cu_x$  ( $x \leq 25$  at.%) при комнатной температуре: кривая 1 —  $\sigma_B$ , 2 —  $\sigma_M$ , 3 —  $\delta$ , 4 —  $\epsilon_{QE}$ .

Но в работах [8,9] температуры  $M_f$  и  $A_s$   $B19 \leftrightarrow B19'$  ТМП определяли по максимумам  $\rho(T)$  при охлаждении и нагреве, а не в точках пересечения двух касательных вблизи температуры, где величины  $\rho(T)$  при данных режимах совпали (рис. 3). В последнем случае для сплава  $Ti_{50}Ni_{40}Cu_{10}$  данные критические температуры

**Таблица 3.** Критические температуры ТМП сплавов  $Ti_{50}Ni_{50-x}Cu_x$  ( $\leq 20$  at.%), определенные в работе [8] по данным ДСК и  $\rho(T)$

x	e/a	M'_s, К	M'_f, К	A'_s, К	A'_f, К	M_s, К	M_f, К	A_s, К	A_f, К
0	7.00								
5	7.05					309	295	311	330
7.5	7.075	297	290	305	310	290	220	236	298
10	7.10	313	300	315	324	292	179	192	300
12.5	7.125	322	304	315	333	280	170	180	286
15	7.15	327	310	319	337	249		203	262
20	7.20	329	314	320	338				

**Таблица 4.** Критические температуры ТМП сплавов  $Ti_{50}Ni_{50-x}Cu_x$  ( $x \leq 13$  at.%), определенные в работе [11] по данным ДСК

x	e/a	M'_s, К	M'_f, К	A'_s, К	A'_f, К	M_s, К	M_f, К	A_s, К	A_f, К
0	7.00					329	319	350	365
3	7.03					321	309	330	351
5	7.05					318	306	324	342
7	7.07					318	308	323	335
8	7.08	316	304	323	335	301	283	286	316
9	7.09	323	313	328	337	303	267	283	320
10	7.10	321	314	325	334	297	250	262	316
13	7.13	326	318	330	338				

оказались бы еще ниже примерно на 50 К (рис. 3, a). Как отметили сами авторы работы [8], при температурах ниже определенной ими  $M_f = 179$  К в сплаве с 10 at.% Cu еще сохраняется остаточный B19-мартенсит по данным РСФА, как и для сплавов с 12.5 и 15 at.% Cu.

Таким образом, первой основной причиной несовпадения критических температур для низкотемпературного ТМП  $B19 \leftrightarrow B19'$  можно считать трудности его точной идентификации применяемыми методами. Однако очевидно, что эта причина не может быть использована для объяснения различий критических температур первого ТМП ( $B2 \leftrightarrow B19'$  или  $B2 \leftrightarrow B19$ ). И здесь следует, на наш взгляд, обратить внимание на еще одно важное обстоятельство, а именно влияние исходной микроструктуры B2-аустенита на критические температуры ТМП в сплавах никелида титана. Это прежде всего влияние размера зерна и различий внутризеренной структуры, которое во всех сплавах, исследованных в настоящей работе и в цитированных [8–11], присутствует.

Так, в работах [8,9] изучали сплавы, часть из которых (когда  $Cu < 10$  at.%) были предварительно прокатаны в горячую при 1123 К, а остальные вследствие их хрупкости исследовались в литом состоянии, затем все сплавы подвергали гомогенизации при 1123 К в течение 1 h. В работе [10] для исследования использовали литые сплавы Ti–Ni–Cu после высоковакуумного отжига. Наконец, в работе [11] были проанализированы проволочные образцы диаметром 1 mm послековки, экструзии, холодного волочения обжатием на 30% и гомогенизации при 1073 К в течение 1 h. Можно уверенно заключить, что гомогенизация литых сплавов при 1073–1123 К не устраняет в полной мере ликвацию в слитках. С другой стороны, текстура и микроструктура, в том числе и размеры зерен проволочных образцов, по определению сильно отличаются от сплавов, подвергнутых объемной

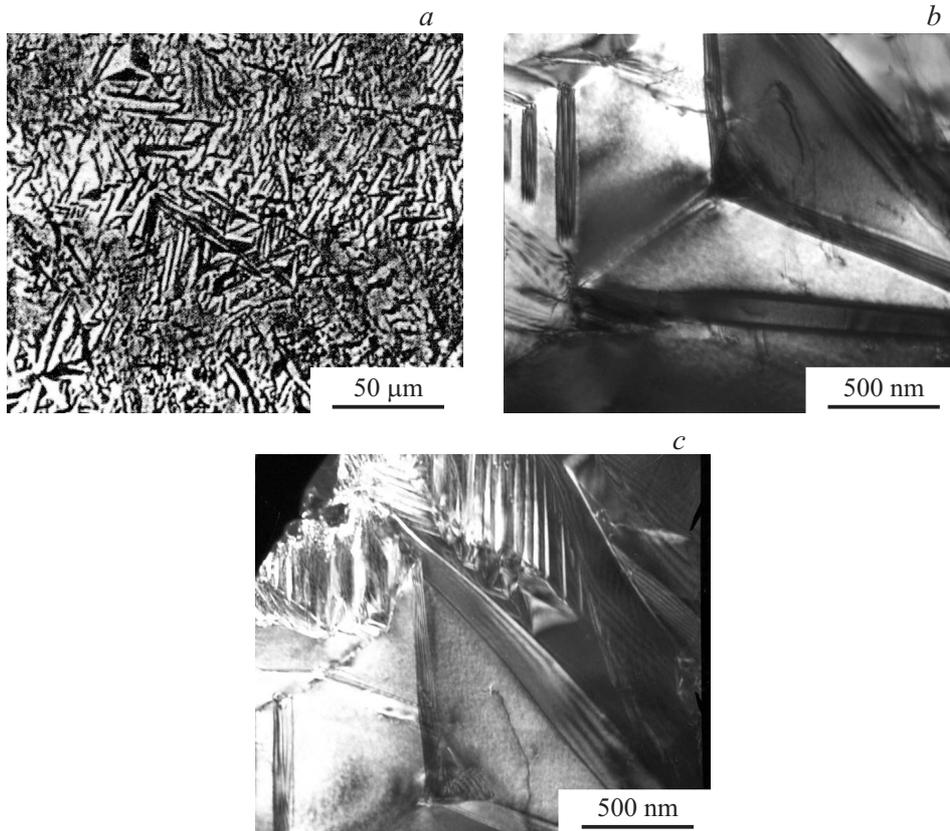


Рис. 7. СЭМ изображение микроструктуры (а) и светло- (b) и темнопольное (с) ТЭМ изображения сплава  $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$ .

деформации и отжигу, причем эти эффекты существенно влияют и на механические характеристики сплавов.

Результаты механических испытаний на растяжение образцов изученных нами поликристаллических сплавов при комнатной температуре приведены в табл. 5 и на рис. 6. Сопоставляя полученные данные для сплавов в зависимости от легирования медью и кристаллоструктурного типа мартенситной фазы, можно сделать вывод, что все их механические свойства по мере легирования медью несколько снижаются, в том числе предел проч-

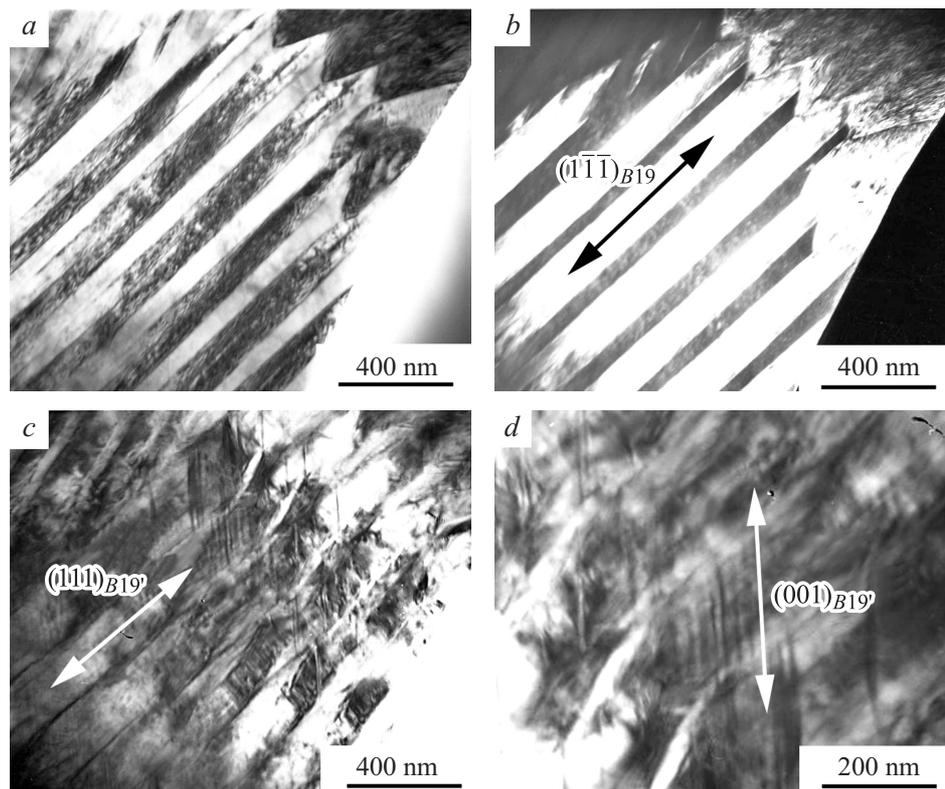
ности  $\sigma_B$ , предел фазовой текучести  $\sigma_M$ , относительное удлинение  $\delta$  и величина псевдоупругой деформации на площадке фазовой текучести  $\epsilon_{QE}$ . Вместе с тем величина относительного удлинения до разрушения сохраняется на хорошем уровне ( $> 20\%$ ). Видно также, что ресурс обратимой псевдоупругой деформации  $\epsilon_{QE}$  несколько ниже, что и следовало ожидать для сплавов с  $B2 \leftrightarrow B19$  ТМП по сравнению со сплавами с  $B2 \leftrightarrow B19'$  ТМП.

Теперь кратко рассмотрим результаты электронно-микроскопического изучения микроструктуры исследуемых квазибинарных сплавов. Типичной особенностью их мартенситной структуры является преимущественно пакетно-пирамидальная морфология мартенситных кристаллов (рис. 7, а). Она наиболее выражена в сплаве  $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$  с  $B19$ -мартенситом (рис. 7, b–d). Так, в тройном стыке на рис. 7, b их габитусные плоскости гранички близки семейству плоскостей  $\{111\}_{B19}$ , параллельных  $\{110\}_{B2}$ , а в пакетах пластинчатых кристаллов есть плоские микродвойники I-типа по  $(111)_{B19'}$  с  $K_1 = (111)$ ,  $\eta_2 = [121]$  в соответствии с [7]. При комнатной температуре, и особенно при охлаждении *in situ*, дополнительно образуются вторичные субмикродвойники и по системе типа  $\{011\}\{01\bar{1}\}_{B19}$  (рис. 7, b). При уменьшении содержания меди в сплавах морфология  $B19$ -мартенсита постепенно трансформируется в преимущественно пакетную (рис. 8, a, b).

Таблица 5. Механические свойства сплавов системы  $Ti_{50}Ni_{50-x}Cu_x$  при растяжении при комнатной температуре\*

Сплав, at. %	$\sigma_B$ , МПа	$\sigma_M$ , МПа	$\delta$ , %	$\epsilon_{QE}$ , %
$Ti_{50}Ni_{50}$	1200	200	35	6.0
$Ti_{50}Ni_{48}Cu_2$	850	150	20	4.5
$Ti_{50}Ni_{45}Cu_5$	750	120	18	4.0
$Ti_{50}Ni_{40}Cu_{10}$	750	100	25	3.5
$Ti_{50}Ni_{35}Cu_{15}$	720	70	20	3.0
$Ti_{50}Ni_{30}Cu_{20}$	720	50	20	3.0
$Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$	740	50	20	3.0

\* Погрешность в определении  $\sigma_B$  —  $\pm 5\%$ ,  $\sigma_M$  —  $\pm 10\%$ ,  $\delta$  —  $\pm 5\%$ ,  $\epsilon_{QE}$  —  $\pm 10\%$



**Рис. 8.** Светло- (*a, c, d*) и темнопольное (*b*) ТЭМ изображения сплава  $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{40}\text{Cu}_{10}$ , полученные при комнатной температуре (*a, b*) и 120 К (*c, d*).

В представленном на рисунке случае при комнатной температуре сплав  $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{40}\text{Cu}_{10}$  имел структуру  $B19$ -мартенсита. А при охлаждении этот сплав испытывал второе  $B19 \leftrightarrow B19'$  ТМП, что проявлялось в появлении внутри моноклинных  $B19'$ -кристаллов вторичных составных нанодвойников типа  $(001)_{B19'}$  (рис. 8, *c, d*). При этом сохранились в целом пакетная морфология мартенсита и его кристаллоструктурные характеристики: границы первичных двойников I-типа  $(111)_{B19}$  трансформировались в границы двойников I-типа  $(111)_{B19'}$ , а ориентационные соотношения по данным анализа микроэлектроннограмм были близки между собой:  $(100)_{B19} \parallel (100)_{B19'}$ ;  $[010]_{B19} \parallel [010]_{B19'}$ ;  $[001]_{B19} \parallel [001]_{B19'}$ . Наконец, микроструктура  $B19'$ -мартенсита, представленная на рис. 8, *c, d*, в целом типична и для  $B19'$ -мартенсита в менее легированных медью сплавах, в которых ТМП происходит по схеме  $B2 \leftrightarrow B19'$ . Их ориентационные соотношения, как и для ТМП  $B2 \leftrightarrow B19$ , близки бейновским:  $(100)_{B2} \parallel (100)_{B19'(B19)}$ ;  $[011]_{B2} \parallel [010]_{B19'(B19)}$ ;  $[0\bar{1}1]_{B2} \parallel [001]_{B19'(B19)}$ .

В заключение, обсуждая микроструктурные причины относительно невысокой пластичности бинарных и легированных медью сплавов никелида титана технической чистоты, необходимо учесть наличие в них некоторых, до 5–10 mass.%, избыточных фаз: оксидных типа

$\text{Ti}_4(\text{Ni,Me})_2\text{O}_x$  и карбонитридных типа  $\text{Ti}(\text{C,N})$  [3,5]. Эти частицы имеют глобулярную форму, могут обладать крупными размерами и, очевидно, приводят к снижению деформируемости сплавов и их охрупчиванию.

## Заключение

В работе выполнены комплексные исследования фазового и химического составов, термоупругих мартенситных превращений и физико-механических свойств квазибинарных сплавов  $\text{TiNi-TiCu}$  с содержанием меди до 25 at.%. Были определены критические температуры ТМП, построены обобщенные полные диаграммы ТМП  $B2 \leftrightarrow B19'$ ,  $B2 \leftrightarrow B19 \leftrightarrow B19'$ ,  $B2 \leftrightarrow B19$ . Сравнение полученных и известных в литературе данных и их критический анализ позволили установить основные причины их несовпадения, которые, с одной стороны, связаны с термической или деформационно-термической предысторией сплавов, а с другой — с несовершенством методов диагностики критических температур, особенно на второй стадии ТМП  $B19 \leftrightarrow B19'$ . Были аттестованы механические свойства изученных сплавов и особенности микроструктуры мартенситных фаз, в том числе в экспериментах *in situ* ТЭМ.

Исследование выполнено 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. Alloys with a Thermomechanical Memory: structure, properties and application // PhMM. 2000. Vol. 90. Suppl. 1. P. 568–595.
- [7] Saburi T., Watarabe Y., Nenno S. // ISIJ Intern. 1989. Vol. 29. № 5. P. 405–411.
- [8] Nam T.H., Saburi T., Shimizu K. // Mater. Trans. JIM. 1990. Vol. 31. N 11. P. 959–967.
- [9] Nam T.H., Saburi T., Nakata Y., Shimizu K. // Mater. Trans. JIM. 1990. Vol. 31. N 12. P. 1050–1056.
- [10] Moberly W.Y., Proft J.L., Duerig T.W., Sinclair R. // Mater. Sci. Forum. 1990. Vol. 56–58. P. 605–610.
- [11] Tang W., Sandstrom R., Wei Z.G., Miyazaki S. // Met. Mat. Trans. A. 1990. Vol. 31. P. 2423–2430.
- [12] Алексакин Б.А., Кондратьев В.В., Окулова К.А., Пушин В.Г., Танкеев А.П. // ФММ. 2000. Т. 89. № 1. С. 31–38.