

УДК 621.762.242

ГИДРИДНО-КАЛЬЦИЕВЫЙ СИНТЕЗ ПОРОШКОВ СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ СИСТЕМЫ Ti–Ni–Hf

© 2019 г. А. В. Касимцев^{1,2}, С. С. Володько^{1,2,*}, С. Н. Юдин^{1,2},
Т. А. Свиридова³, В. В. Чеверикин³

¹ООО “Метсинтез”, Россия, 300041 Тула, пр. Красноармейский, 25

²Тульский государственный университет, Россия, 300041 Тула, пр. Ленина, 84

³Национальный исследовательский технологический университет “МИСИС”,
Россия, 119049 Москва, Ленинский пр., 4

*e-mail: metsintez@tula.net

Поступила в редакцию 17.10.2018 г.

После доработки 15.11.2018 г.

Принята к публикации 23.11.2018 г.

Показана принципиальная возможность получения порошков сплавов на основе интерметаллидов систем Ti–Ni–Hf и Ti–Ni–Hf–Zr гидридно-кальциевым методом. Приведены физико-химические и технологические свойства полученных порошков $Ti_{40}Ni_{50}Hf_{10}$, $Ti_{28}Ni_{50}Hf_{22}$, $Ti_{28}Ni_{50}Hf_{12}Zr_{10}$. На основе экспериментальных данных установлено, что в основном синтез идет с образованием промежуточных фаз, присущих бинарным диаграммам состояния компонентов сплава. По данным фазового анализа, синтезированные порошки преимущественно состоят из $B19'$ -мартенсита, количество которого существенно зависит от температуры синтеза. Наибольшей гомогенностью при одних и тех же технологических параметрах обладает сплав с наименьшей концентрацией легирующего элемента Hf.

Ключевые слова: гидридно-кальциевый синтез, высокотемпературный эффект памяти формы, металлургические порошки

DOI: 10.1134/S0002337X19050099

ВВЕДЕНИЕ

Известно, что из большого числа материалов, проявляющих эффект памяти формы, сплавы на основе соединения TiNi обладают наивысшим комплексом функциональных и механических свойств [1–3]. Благодаря этому TiNi находит все более широкое применение в медицине и промышленности. Однако различные конструкторские решения, особенно в аэрокосмической области, требуют использования сплавов памяти формы (СПФ) при температурах, значительно превышающих максимально возможные для бинарного никелида титана (100–120°C) [4, 5].

Анализ литературы показывает, что добавки в качестве третьего элемента Hf, Zr, Pd, Pt и Au позволяют повысить температуры фазовых превращений бинарного TiNi [5–7]. Однако такие элементы, как Pt, Pd и Au, являются слишком дорогостоящими для широкого применения, поэтому большее внимание уделено системам Ti–Ni–Hf/Zr, в основном, благодаря их относительно низкой стоимости. Существенное увеличение температур мартенситных превращений происходит при концентрации Hf и Zr более 8–10 ат. %

[5–8], а для того, чтобы получить температуры обратных мартенситных превращений в районе 200–300°C, необходимо ввести около 20 и более ат. % легирующего элемента, что, например, для сплава $Ti_{30}Ni_{50}Hf_{20}$ означает содержание гафния около 45 мас. %.

Такое высокое содержание тугоплавкого и тяжелого элемента ($t_{пл} = 2231^\circ\text{C}$, $\rho = 13.31 \text{ г/см}^3$) создает существенные трудности в получении гомогенных по химическому и фазовому составу заготовок методами вакуумно-дуговой и вакуумно-индукционной плавки, которые очень активно применяются для получения тройных сплавов систем Ti–Ni–Hf/Zr. Проблема получения гомогенных слитков СПФ ярко выражена для бинарных сплавов TiNi [9]. Для трех- и четырехкомпонентных сплавов все осложняет разность температур плавления и плотностей элементов Ni, Ti, Zr и Hf. Ликвация при кристаллизации слитка приводит к образованию вторичных Ti_2Ni , Ni_3Ti , Ni_4Ti_3 , легированных гафнием и цирконием, фаз, что является причиной изменения химического состава матрицы, ухудшения механических свойств

и снижения способности к обработке давлением [10, 11].

Из возможных методов производства заготовок больших размеров можно выделить технологию порошковой металлургии, основанную на гидридно-кальциевом синтезе [12]. Суть метода заключается во взаимодействии расплава кальция ($t_{\text{пл}} = 842^\circ\text{C}$) с оксидами металлов, в ходе которого оксиды восстанавливаются до чистых металлов и взаимодействуют между собой через жидкую фазу (расплав кальция) с образованием соединения требуемого стехиометрического состава в соответствии с соотношением компонентов в исходной шихте.

Гидридно-кальциевый синтез порошков сплавов и последующая их консолидация позволяют получать бинарные сплавы на основе TiNi с высокой степенью гомогенности и высоким комплексом механических свойств в компактном состоянии [12–15].

На данный момент процесс синтеза интерметаллида (Ti,Hf)Ni гидридно-кальциевым методом не изучен. Предыдущие исследования показали, что синтез бинарного TiNi идет достаточно активно при температурах более 1150°C [12].

Стоит предположить, что кинетика образования интерметаллида (Ti,Hf)Ni может существенно отличаться от наблюдаемой для TiNi. Это связано как с увеличением количества компонентов сплава, так и, очевидно, с низкой растворимостью гафния в расплаве кальция. Данных о растворимости Hf в жидком кальции в литературе не обнаружено. Из анализа бинарных диаграмм состояния Ca–M, где M – тугоплавкий металл, однозначно можно сказать, что ни один из переходных металлов IV–V подгрупп Таблицы Менделеева с температурой плавления более 1600°C не обладает заметной растворимостью в расплаве кальция [16].

Таким образом, цель данного исследования заключается в установлении возможности синтеза гидридно-кальциевым методом сплавов на основе TiNi, легированных Hf и Zr, а также в разработке механизма гидридно-кальциевого синтеза интерметаллида (Ti,Hf)Ni, что позволит оценить его кинетику сплавообразования при наличии малорастворимых в расплаве кальция Ti и Hf.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектами исследования послужили экспериментальные партии порошков трех модельных сплавов $\text{Ti}_{40}\text{Ni}_{50}\text{Hf}_{10}$, $\text{Ti}_{28}\text{Ni}_{50}\text{Hf}_{22}$, $\text{Ti}_{28}\text{Ni}_{50}\text{Hf}_{12}\text{Zr}_{10}$. Шихту рассчитывали на следующий состав сплавов (мас. %): Ti–44.2Ni–26.9Hf, Ti–35.8Ni–47.9Hf и Ti–40Ni–29.2Hf–12.4Zr. Исследуемые порошковые сплавы были получены по технологии гидридно-кальциевого синтеза. Методика

процесса состоит из следующих технологических этапов: 1) прокаливание и смешивание исходных компонентов шихты, 2) загрузка шихты в контейнер из нержавеющей стали, 3) создание предварительного вакуума в контейнере (глубина вакуума 10^{-1} – 10^{-2} мм рт. ст.) с последующим напуском аргона, 4) установка контейнера в печь, 5) нагрев контейнера с шихтой до температуры синтеза с последующей изотермической выдержкой, 6) обработка продуктов реакции водой и кислотой для удаления оксида кальция с последующей сушкой готового порошка.

В качестве исходных компонентов использовали диоксид титана марки РК ($\text{TiO}_2 \geq 99$ мас. %), диоксид гафния марки ГФО-1 ($\text{HfO}_2 \geq 99.3$ мас. %) и порошок электролитического никеля марки ПНЭ-1 ($\text{Ni} \geq 99.5$ мас. %), а также гидрид кальция ($\text{CaH}_2 \geq 93$ мас. %, $\text{CaO} \leq 5.5$ мас. %).

Фазовый состав образцов исследовали на автоматизированном дифрактометре ДРОН-3 с использованием монохроматического CuK_α -излучения. Обработку спектров проводили с использованием пакета программ [17].

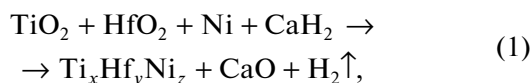
Микрорентгеноспектральный анализ проводили на электронном сканирующем микроскопе TESCAN VEGA LMN с приставкой для проведения анализа Oxford Instruments Advanced AZtec Energy, включая INCA Energy 350)/X-max 50 – систему рентгеновского энергодисперсионного микроанализа с беззотным детектором X-max 50 Standard (кремний-дрейфовый детектирующий элемент активной площадью 50 мм², разрешение на линии MnK_α – 127 эВ).

Химический состав полученных порошков определяли методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой и методом рентгенофлуоресцентной спектроскопии. Атомно-эмиссионный анализ выполнялся на спектрометре ICAP 6300 Thermo Electron Corporation с индуктивно связанной плазмой. Рентгенофлуоресцентная спектроскопия осуществлялась на спектрометре ARL OPTIM'X.

Методом горячей экстракции в несущем газе (методом сжигания) определяли общие (интегральные) содержания газообразующих примесей в порошках и компактных образцах. Измерения проводили на оборудовании фирмы Leco (США).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Исследование процесса гидридно-кальциевого синтеза. Схематично процесс гидридно-кальциевого синтеза исследуемых сплавов можно представить следующей реакцией, протекающей при температурах ниже их температур плавления:



где фаза $\text{Ti}_x\text{Hf}_y\text{Ni}_z$ представляет собой интерметаллид типа $(\text{Ti},\text{Hf})\text{Ni}$, в котором стехиометрический состав элементов определяется количественным соотношением компонентов шихты (левая часть уравнения).

В действительности процесс синтеза сплава $(\text{Ti},\text{Hf})\text{Ni}$ имеет сложный характер и проходит через множество промежуточных реакций, таких как диссоциация CaH_2 на Ca и H , восстановление оксидов металлов кальцием и образование эвтектик, твердых растворов, интерметаллидов и др. [12].

Исследование процессов, происходящих при гидридно-кальциевом синтезе, проводилось на сплаве $\text{Ti}_{28}\text{Ni}_{50}\text{Hf}_{22}$. Для определения оптимальных технологических параметров необходимо разработать феноменологическую модель синтеза интерметаллида $(\text{Ti},\text{Hf})\text{Ni}$ гидридно-кальциевым методом и установить механизм сплавообразования. Для решения данной задачи был поставлен ряд экспериментов, технологические параметры которых представлены в табл. 1.

Результаты экспериментов, проведенных по указанным технологическим режимам (табл. 1), приведены в табл. 2 и на рис. 1. На рис. 1а, 1б и 1в показаны состав основных фаз и кинетика изменения их количества в ходе изотермической выдержки при температурах 900, 1000 и 1200°C соответственно.

По данным фазового анализа и результатам сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), при температуре синтеза 900°C и времени изотермической выдержки 0.5 ч образуется твердый раствор на основе титана и гафния $(\text{Hf},\text{Ti})\text{H}$, в котором, вероятно, растворен водород. В большом количестве присутствует чистый Ni , а также небольшая доля Ti в виде гидрида TiH_2 и невосстановленный HfO_2 . Ввиду более высокого сродства гафния к кислороду [18] по сравнению с титаном ($\Delta G_{\text{TiO}_2} = -455$ кДж/г-ат О, $\Delta G_{\text{HfO}_2} = -525$ кДж/г-ат О) для его восстановления требуются более длительные времена выдержки или более высокая температура, чем это необходимо для TiO_2 , который не был обнаружен в продуктах реакций на всех стадиях синтеза. Водород, который образовался при диссоциации гидрида кальция во время нагрева шихты, не удаляется полностью из атмосферы контейнера, и при охлаждении происходит образование водородсодержащих фаз ввиду большого сродства переходных металлов Ti и Hf к водороду. Как правило, после вакуумного спекания порошков уровень водорода в гидридно-кальциевых сплавах находится на уровне тысячных долей процента, что показано в работах [13, 14].

Таблица 1. Технологические параметры синтеза интерметаллида $(\text{Ti},\text{Hf})\text{Ni}$

Температура восстановления, °C	Время изотермической выдержки, ч
900	0.5, 1, 3, 8
1000	0.5, 1, 3, 8
1200	0.25, 0.5, 1, 4, 8

После выдержки 1 ч количество HfO_2 уменьшается, по-прежнему присутствует твердый раствор на основе титана и гафния. Начинает образовываться первый интерметаллид Ni_3Ti . После 3 ч изотермической выдержки при температуре 900°C в структуре порошка присутствуют $\alpha\text{-Ti}$ и $\alpha\text{-Hf}$ с гексагональными решетками, параметры которых очень близки к стандартным значениям, представленным в табл. 3. Образуются интерметаллиды Hf_2Ni и HfNi , параметры решеток которых (табл. 2) сходятся с данными, представленными в работе [19].

После 8 ч выдержки при 900°C по результатам фазового анализа не обнаружено присутствие $(\text{Ti},\text{Hf})\text{Ni}$, но образуются более простые двойные фазы HfNi и Ni_3Ti . Количество HfO_2 существенно уменьшилось по сравнению с первоначальными стадиями синтеза. В порошке сплава все еще присутствуют Ti в виде гидрида, твердый раствор на основе Ti и Hf , чистый Ni и $\alpha\text{-Ti}$. По данным СЭМ, в синтезированном порошке после 8 ч изотермической выдержки при 900°C присутствуют включения Hf , Ni и Ti , в которых растворены другие элементы. Вероятно, при столь низких температурах синтеза растворимость и диффузионная подвижность элементов сплава в расплаве кальция недостаточны для образования тройного интерметаллида $(\text{Ti},\text{Hf})\text{Ni}$.

Как видно из рис. 1а, кривая, соответствующая общей доле интерметаллидов в порошке, выходит на постоянный уровень уже после 3 ч изотермической выдержки при 900°C, что соответствует ~20 об. % от общей доли фаз, содержащихся в структуре порошка. На протяжении всей изотермической выдержки количество HfO_2 снижается и растет общая доля восстановленных металлов (рис. 1а), которые находятся в структуре порошка в виде твердых растворов и чистых компонентов.

При температуре синтеза 1000°C объемная доля образующихся при синтезе интерметаллических соединений практически линейно зависит от времени выдержки (рис. 1б). Однако даже при длительных выдержках (8 ч) образуется лишь ~10 об. % фазы $(\text{Ti},\text{Hf})\text{Ni}$ с кубической решеткой

Таблица 2. Фазовый состав порошков после различной изотермической выдержки при температурах 900 и 1000°C

Фаза	C, об. % (±5%)	Периоды, нм	Фаза	C, об. % (±5%)	Периоды, нм
900°C			1000°C		
0.5 ч					
(Hf,Ti)H	30	$a = 0.4690$	(Hf,Ti)H	15	$a = 0.4685$
Ni	40	$a = 0.3521$	Hf ₂ Ni	5	—
HfO ₂	25	—	α-Ti	25	$a = 0.2944$ $c = 0.4702$
			Ni	20	—
TiH ₂	5	—	HfNi	10	$a = 0.3217$ $b = 0.9797$ $c = 0.4094$
			HfO ₂	10	—
			α-Hf	15	$a = 0.3195$ $c = 0.5054$
1 ч					
(Hf,Ti)H	25	$a = 0.4691$	(Hf,Ti)H	25	$a = 0.4686$
Ni	20	$a = 0.3523$	Ni	15	$a = 0.3531$
HfO ₂	20	—	HfO ₂	10	—
TiH ₂	30	$a = 0.4444$	TiH ₂	25	$a = 0.4421$
Ni ₃ Ti	5	—	α-Ti	10	$a = 0.2957$ $c = 0.4640$
			HfNi	5	—
			Ni ₃ Ti	10	$a = 0.5113$ $c = 0.8335$
3 ч					
Hf ₂ Ni	5	$a = 0.6407$ $c = 0.5262$	(Hf,Ti)H	15	—
α-Ti	35	$a = 0.2941$ $c = 0.4702$	Hf ₂ Ni	5	—
Ni	10	—			
HfNi	15	$a = 0.3212$ $b = 0.9800$ $c = 0.4095$	α-Ti	30	$a = 0.2936$ $c = 0.4712$
HfO ₂	15	—	HfO ₂	10	—
HfH ₂	10	$a = 0.4903$ $c = 0.4284$	Ni ₃ Ti	5	$a = 0.5119$ $c = 0.8250$
α-Hf	10	$a = 0.3197$ $c = 0.5052$	TiNi	10	—
			HfNi	20	$a = 0.3211$ $b = 0.9778$ $c = 0.4095$
			(Ti,Hf)Ni	5	$a = 0.3030$

Таблица 2. Окончание

Фаза	C, об. % (±5%)	Периоды, нм	Фаза	C, об. % (±5%)	Периоды, нм
900°C			1000°C		
8 ч					
(Hf,Ti)H	30	$a = 0.4678$	(Hf,Ti)H	10	—
Ni	10	$a = 0.3529$	Hf ₂ Ni	5	—
HfO ₂	5	—	HfNi	15	$a = 0.3208$ $b = 0.9702$ $c = 0.4110$
TiH ₂	20	$a = 0.4422$	Hf ₇ Ni ₁₀	20	$a = 0.9153$ $b = 0.9020$ $c = 1.2388$
α-Ti	15	$a = 0.2952$ $c = 0.4740$	TiNi	40	$a = 0.2933$ $b = 0.4102$ $c = 0.4669$ $\beta = 83.4^\circ$
HfNi	10	—	(Ti,Hf)Ni	10	$a = 0.3057$
Ni ₃ Ti	10	$a = 0.5109$ $b = 0.8326$			

типа *B2* с параметром $a = 0.3057$ нм. Результаты СЭМ и фазового анализа показали, что при временах выдержки 0.5 и 1 ч наблюдается такая же ситуация, как и при 900°C. Сначала образуются восстановленные металлы и промежуточные фазы. Образование фаз типа HfNi, Hf₂Ni идет активнее за счет увеличения растворимости элементов и повышения их диффузионной подвижности в расплаве кальция, что также отражается на подъеме кривой, соответствующей доле интерметаллидов (рис. 1б). При продолжительности выдержки 3 ч и температуре 1000°C образуются фазы TiNi и (Ti,Hf)Ni с кубической решеткой, параметры которой представлены в табл. 2. После 8 ч изотермической выдержки количество фазы TiNi значительно увеличивается и немного подрастает количество (Ti,Hf)Ni. Очевидно, что образование фазы TiNi предшествует образованию фаз (Ti,Hf)Ni. Ввиду низкой растворимости Hf в расплаве кальция образование фазы (Ti,Hf)Ni идет медленно.

Ситуация кардинально меняется при температуре изотермической выдержки 1200°C. Судя по результатам фазового анализа, ~95 об. % фазы (Ti,Hf)Ni с решеткой *B19'* ($a = 0.3070$, $b = 0.4074$, $c = 0.4924$ нм, $\beta = 104.14^\circ$) стехиометрического состава Ti₂₈Ni₅₀Hf₂₂ и ~5 об. % фазы Hf₂Ni₃Ti образуются уже в течение 15 мин изотермической выдержки. После 8 ч изотермической выдержки количество (Ti,Hf)Ni достигает 100 об. % (рис. 1в).

Анализ полученных данных показывает, что важнейшими факторами гидридно-кальциевого процесса являются температура реакции восстановления и время изотермической выдержки. Температурная зависимость количества фазы (Ti,Hf)Ni при выдержке 8 ч представлена на рис. 2. Данные свидетельствуют, что рост температуры синтеза значительно интенсифицирует процесс образования фазы (Ti,Hf)Ni. Столь быстрое обра-

Таблица 3. Фазовый состав порошковых сплавов

Сплав	Фаза	Объемная доля, %	Периоды, нм
Ti ₄₀ Ni ₅₀ Hf ₁₀	<i>B19'</i>	95	$a = 0.3027$ $b = 0.4076$ $c = 0.4832$ $\beta = 100.512^\circ$
	Ti ₂ Ni	5	$a = 1.146$
Ti ₂₈ Ni ₅₀ Hf ₂₂	<i>B19'</i>	100	$a = 0.3084$ $b = 0.4068$ $c = 0.4921$ $\beta = 103.792^\circ$
Ti ₂₈ Ni ₅₀ Hf ₁₂ Zr ₁₀	<i>B2</i>	5	$a = 0.3051$
	<i>B19'</i>	95	$a = 0.3061$ $b = 0.4078$ $c = 0.4882$ $\beta = 103.372^\circ$

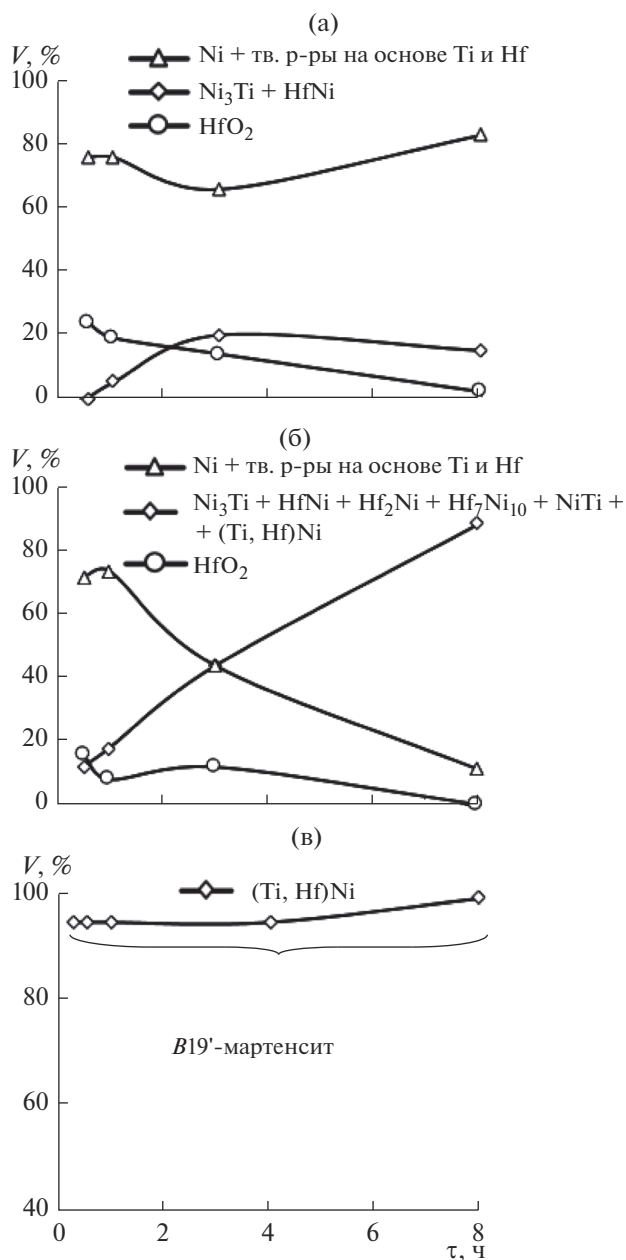


Рис. 1. Влияние времени восстановления на количество образующихся фаз в ходе изотермической выдержки при 900 (а), 1000 (б), 1200°C (в) (V – объемная доля фаз, τ – время изотермической выдержки).

зование сплава $\text{Ti}_{28}\text{Ni}_{50}\text{Hf}_{22}$ при температуре синтеза 1200°C, которая на ~60–70°C [19] ниже его $t_{\text{пл}}$, можно объяснить только наличием расплава кальция, через который идет синтез соединения в результате диффузионного взаимодействия никеля с тугоплавкими Ti и Hf. Эти данные согласуются с предыдущими исследованиями и подтверждают определяющую роль жидкой фазы в синтезе интерметаллидов в ходе гидридно-кальциевого процесса.

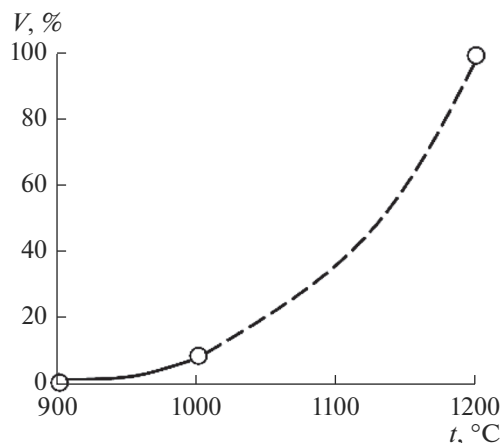


Рис. 2. Влияние температуры синтеза на количество фазы (Ti,Hf)Ni в процессе 8 ч изотермической выдержки.

Кроме этого, процессы синтеза интенсифицируются благодаря высокой растворимости Ni в жидком Ca (при 1200°C – 81.3 мас. %) и его активной диффузии к восстановленным частицам титана и гафния. Диффундируя через расплав кальция, никель образует интерметаллические соединения различного состава с гафнием и титаном. Также можно отметить, что образование фаз типа (Ti,Hf)Ni идет через промежуточное образование TiNi с последующим растворением Hf в этой фазе.

Изотермическая выдержка помимо гомогенизации состава сплава влияет и на полноту процесса восстановления, что можно оценить по содержанию кислорода в готовых порошках сплавов. Из рис. 3 видно, что процесс восстановления оксидов при синтезе сплава $\text{Ti}_{28}\text{Ni}_{50}\text{Hf}_{22}$ происходит достаточно активно и с увеличением времени изотермической выдержки при температуре 1200°C уровень кислорода в готовых порошках снижается.

Таким образом, на основании полученных экспериментальных данных и с учетом предыдущих исследований в области закономерностей сплавовобразования бинарного TiNi [12] можно представить процесс гидридно-кальциевого синтеза тройного интерметаллида (Ti,Hf)Ni в виде следующих последовательных стадий при нагреве исходной смеси $\text{TiO}_2 + \text{HfO}_2 + \text{Ni} + \text{CaH}_2$:

- 1) диссоциация CaH_2 на Ca и H_2 ;
- 2) плавление Ca и начало процесса восстановления TiO_2 и HfO_2 до чистых металлов;
- 3) образование промежуточных интерметаллических соединений типа Hf_2Ni , HfNi , Ni_3Ti , подобных эквиатомным соединениям в бинарных системах Ti–Ni и Hf–Ni, благодаря диффузионному взаимодействию атомов металлов через расплав кальция;

4) синтез фазы TiNi и дальнейшее ее взаимодействие с HfNi с образованием требуемого интерметаллида (Ti,Hf)Ni вследствие процессов гомогенизации, протекающих во время изотермической выдержки.

Представленная модель адекватно описывает процессы, происходящие в ходе синтеза интерметаллидов системы Ti–Ni–Hf и может применяться в дальнейшем для разработки технологии получения сплавов многокомпонентных систем.

Можно предположить, что синтез сплава $Ti_{40}Ni_{50}Hf_{10}$ будет проходить по аналогичной схеме. Для сплава с добавкой Zr в качестве четвертого компонента процесс синтеза фазы (Ti,Zr,Hf)Ni, вероятно, будет усложнен за счет образования большего количества промежуточных соединений в ходе взаимодействия двух или трех компонентов сплава.

Физико-химические и технологические свойства синтезированных порошков. Экспериментальные партии порошков сплавов были получены по следующему режиму: температура синтеза $1200^{\circ}C$, время изотермической выдержки 8 ч.

Фазовый и химический составы порошков представлены в табл. 3 и 4 соответственно. Химический состав полученных сплавов практически полностью отвечает модельным составам. Структура синтезированных порошков в основном представлена фазой B19' (табл. 3). Сплав Ti–44.2Ni–26.9Hf содержит около 5% примесной фазы Ti_2Ni . В четырехкомпонентном сплаве Ti–40Ni–29.2Hf–12.4Zr обнаружено некоторое количество остаточного B2-аустенита.

Данные микрорентгеноспектрального анализа показывают, что сплав Ti–44.2Ni–26.9Hf обладает наилучшей гомогенностью по основным элементам в сравнении с остальными порошковыми сплавами (рис. 4а). Разброс концентраций Ti и Ni

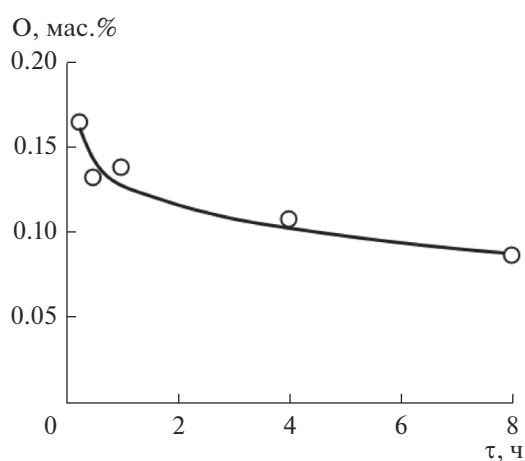


Рис. 3. Зависимость содержания кислорода в синтезированном порошке сплава $Ti_{28}Ni_{50}Hf_{22}$ от времени изотермической выдержки при $1200^{\circ}C$.

в порошке сплава Ti–35.8Ni–47.9Hf (рис. 4б), возможно, связан с образованием промежуточных соединений, присущих бинарным диаграммам состояния Ti–Ni и Ni–Hf, в решетках которых растворен сопутствующий элемент. Четырехкомпонентный сплав Ti–40Ni–29.2Hf–12.4Zr содержит ряд твердых растворов (рис. 4в). В порошках обнаружены области, обогащенные Zr или Hf, а также области, в которых концентрация основных элементов приближается к той, которая закладывалась шихтой. Мы предполагаем, что такое неравномерное распределение элементов в сплавах Ti–35.8Ni–47.9Hf и Ti–40Ni–29.2Hf–12.4Zr связано с неполным протеканием процессов гомогенизации. По нашему мнению, для того чтобы привести сплав в равновесное состояние, необходимо увеличивать время изотермической выдержки.

Таблица 4. Химический состав исследуемых порошковых сплавов

Модельный сплав	C, ат. % (мас. %)				Примеси, мас. %				
	Ni	Ti	Hf	Zr	O	N	C	H	Ca
$Ti_{40}Ni_{50}Hf_{10}$ (Ti–44.2Ni–26.9Hf)*	50.0 (44.6)	40.8 (29.7)	9.2 (25.0)	—	0.101	0.035	0.039	0.33	0.13
$Ti_{28}Ni_{50}Hf_{22}$ (Ti–35.8Ni–47.9Hf)*	49.9 (35.5)	28.4 (16.5)	21.7 (46.8)	—	0.093	0.036	0.040	0.30	0.09
$Ti_{28}Ni_{50}Hf_{12}Zr_{10}$ (Ti–40Ni–29.2Hf–12.4Zr)*	49.9 (40.0)	28.9 (18.9)	11.5 (28.8)	9.7 (12.1)	0.100	0.053	0.031	0.5	0.10

* Мас. %.

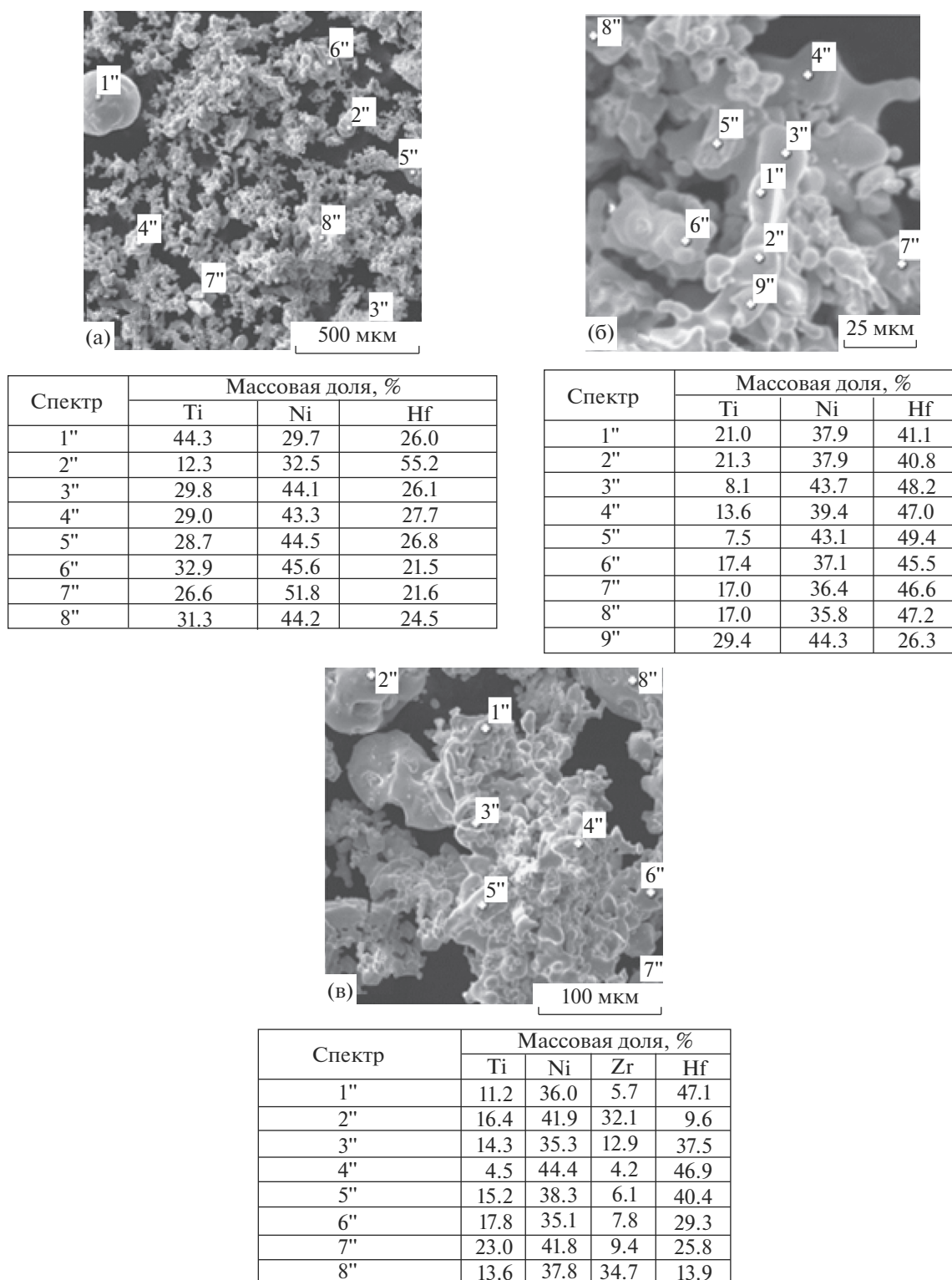


Рис. 4. Микрорентгеноспектральный анализ поверхностей частиц порошка исследуемых сплавов: а – $\text{Ti}_{40}\text{Ni}_{50}\text{Hf}_{10}$, б – $\text{Ti}_{28}\text{Ni}_{50}\text{Hf}_{22}$, в – $\text{Ti}_{28}\text{Ni}_{50}\text{Hf}_{12}\text{Zr}_{10}$.

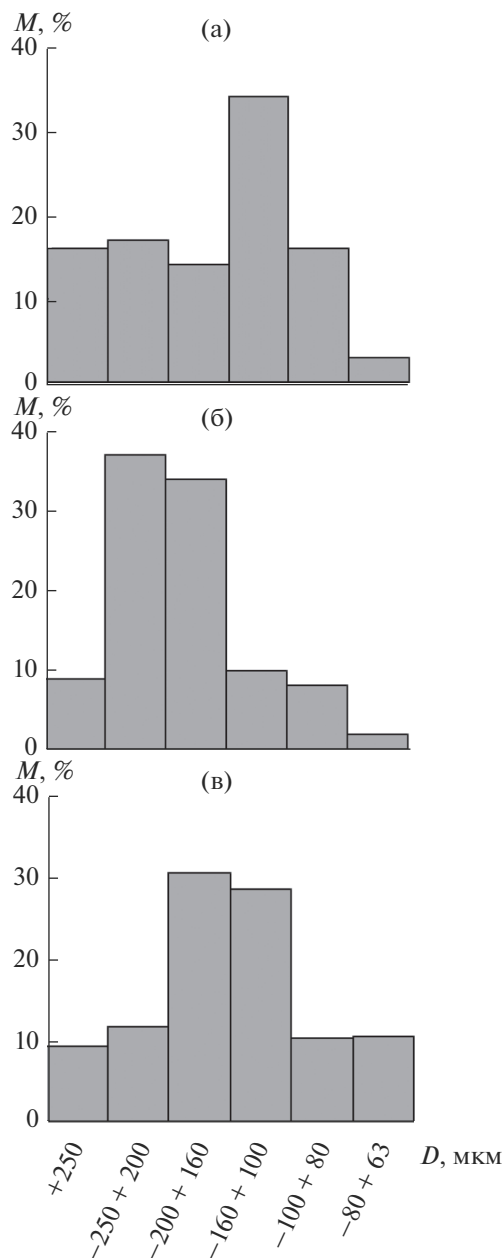


Рис. 5. Результаты ситового анализа порошков, синтезированных при 1200°C, 8 ч: а – $\text{Ti}_{40}\text{Ni}_{50}\text{Hf}_{10}$, б – $\text{Ti}_{28}\text{Ni}_{50}\text{Hf}_{22}$, в – $\text{Ti}_{28}\text{Ni}_{50}\text{Hf}_{12}\text{Zr}_{10}$ (M – массовая доля, D – размер ячеек сита).

Гранулометрический состав порошков определяли методом ситового анализа согласно ГОСТ 27562 на ситовом анализаторе Вибротехник А20, результаты представлены на рис. 5. Насыпную плотность и плотность утряски определяли в соответствии с ГОСТ 19440 и ГОСТ 25279 соответственно, результаты представлены на рис. 6.

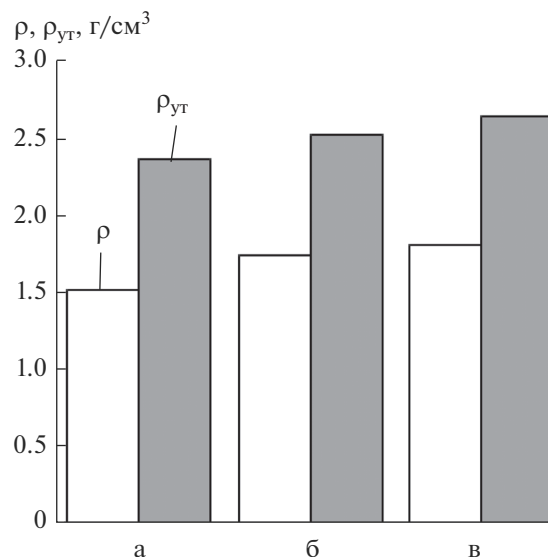


Рис. 6. Насыпная плотность (ρ) и плотность утряски ($\rho_{\text{ут}}$) синтезированных порошков сплавов: а – $\text{Ti}_{40}\text{Ni}_{50}\text{Hf}_{10}$, б – $\text{Ti}_{28}\text{Ni}_{50}\text{Hf}_{22}$, в – $\text{Ti}_{28}\text{Ni}_{50}\text{Hf}_{12}\text{Zr}_{10}$.

Текучесть порошков определяли по ГОСТ 20889 как время истечения порошка (c) массой 50 г через калиброванное отверстие диаметром 2.5 мм. Испытания показали, что порошки всех исследуемых сплавов не текут.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлена принципиальная возможность синтеза интерметаллида $(\text{Ti}, \text{Hf})\text{Ni}$ с гомогенным фазовым составом в условиях гидридно-кальциевого процесса.

Предложен механизм гидридно-кальциевого синтеза интерметаллида $(\text{Ti}, \text{Hf})\text{Ni}$, состоящий из следующих основных стадий: 1) диссоциация CaH_2 на Ca и H_2 и восстановление TiO_2 и HfO_2 до чистых металлов; 2) образование промежуточных интерметаллических соединений, подобных эквивалентным соединениям в бинарных системах $\text{Ti}-\text{Ni}$ и $\text{Hf}-\text{Ni}$, благодаря диффузионному взаимодействию через расплав кальция; 3) синтез фазы TiNi и дальнейшее ее взаимодействие с фазами типа HfNi с образованием требуемого интерметаллида $(\text{Ti}, \text{Hf})\text{Ni}$.

Показано, что рост температуры синтеза значительно интенсифицирует процесс образования фазы $(\text{Ti}, \text{Hf})\text{Ni}$. Полученные экспериментальные результаты позволяют установить оптимальные параметры синтеза интерметаллида $(\text{Ti}, \text{Hf})\text{Ni}$: температура восстановления не менее 1200°C, изотермическая выдержка при температуре восстановления не менее 8 ч.

Изучен комплекс физико-химических и технологических свойств гидридно-кальциевых порошковых сплавов TiNiHf и TiNiHfZr. Установлено, что структура синтезируемых порошковых сплавов в основном представлена B19'-мартенситом. Наблюдается небольшое количество примесной фазы типа Ti₂Ni.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 18-03-00451 А).

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. Song G., Ma N., Li H.-N. Applications of Shape Memory Alloys in Civil Structures // Eng. Structures. 2006. V. 28. P. 1266–1274.
5. Firstov G.S., Humbeeck J., Koval Y. High Temperature Shape Memory Alloys Problems and Prospects // Intell. Mater. Syst. Struct. 2006. P. 1041–1047.
6. Karaca H.E., Acar E., Tobe H., Saghaian S.M. TiNiHf-Based Shape Memory Alloys // Mater. Sci. Technol. 2014. P. 1530–1544.
7. Ma J., Karaman I., Noebe R.D. High Temperature Shape Memory Alloys // Int. Mater. Rev. 2010. P. 257–315.
8. Tong Y., Chen F., Tian B., Li L., Zheng Y. Microstructure and martensitic transformation of Ti₄₉Ni_{51-x}Hf_x High Temperature Shape Memory Alloys // Mater. Lett. 2009. V. 63. P. 1869–1871.
9. Коллеров М.Ю., Александров А.В., Гусев Д.Е. Влияние шихтового материала и метода выплавки на структуру и эффект запоминания формы слитков сплавов на основе никелида титана / Технология легких сплавов. 2012. № 2. С. 87–93.
10. Kim J.H., Park C.H., Kim S.W., Hong J.K., Oh C.-S., Jeon Y.M., Kim K.M., Yeom J.T. Effects of Microstructure and Deformation Conditions on the Hot Formability of Ni–Ti–Hf Shape Memory Alloys // J. Nanoscience Nanotechnology. 2014. V. 14. P. 9548–9533.
11. Prasad R.V.S., Park C.H., Kim S.-W., Hong J.K., Yeom J.-T. Microstructure and Phase Transformation Behavior of a New High Temperature TiNiHf–Ta Shape Memory Alloy with Excellent Formability // J. Alloys Compd. 2017. V. 697. P. 55–61.
12. Касимцев А.В., Левинский Ю.В. Гидридно-кальциевые порошки металлов, интерметаллидов, тугоплавких соединений и композиционных материалов. М.: Изд-во МИТХТ, 2012. 248 с.
13. Касимцев А.В., Маркова Г.В., Шуйцев А.В., Левинский Ю.В., Свиридова Т.А., Алпатов А.В. Изменение структуры при консолидации гидридно-кальциевых порошков интерметаллида TiNi // Металлург. 2014. № 11. С. 108–114.
14. Касимцев А.В., Маркова Г.В., Шуйцев А.В., Левинский Ю.В., Свиридова Т.А., Алпатов А.В. Порошковый гидридно-кальциевый интерметаллид TiNi // Изв. вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия. 2014. № 3. С. 31–37.
15. Касимцев А.В., Маркова Г.В., Шуйцев А.В., Свиридова Т.А., Володько С.С. Изменение структуры и свойств порошкового гидридно-кальциевого никелида титана при ротационной ковке // Технология легких сплавов. 2016. № 3. С. 44–52.
16. Диаграммы состояния двойных металлических систем: Справочник: В 3 т.: Т. 1 / Под. общ. ред. Лякишева Н.П. М.: Машиностроение, 1996. 992 с.
17. Шелехов Е.В., Свиридова Т.А. Программы для рентгеновского анализа поликристаллов // МиТОМ. 2000. № 8. С. 16–19.
18. Верятин У.Д., Машурев В.П., Рябцев Н.Г. и др. Термодинамические свойства неорганических веществ / Под общ. ред. Зефирова А.П. М.: Атомиздат, 1965. 461 с.
19. Gupta K.P. The Hf–Ni–Ti (Hafnium–Nickel–Titanium) System // J. Phase Equilibria. 2001. V. 22. № 1. P. 69–72.