

05.4

## **Влияние добавок кобальта на мартенситные превращения и деформацию в спеченных пористых сплавах на основе никелида титана**

© Ю.Ф. Ясенчук<sup>1</sup>, Н.В. Артюхова<sup>1</sup>, В.Э. Гюнтер<sup>1</sup>, Kim Ji-Soon<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Томский государственный университет

<sup>2</sup>University of Ulsan

E-mail: yasenchuk.yuri@gmail.com

Поступило в Редакцию 14 апреля 2015 г.

Методами реакционного и диффузионного спекания с добавками кобальта получены пористые сплавы на основе никелида титана, обладающие эффектом памяти формы. На основе анализа экспериментально полученных температурных зависимостей электросопротивления и многократного эффекта памяти формы сделан вывод о том, что добавка менее 1 at.% Co при реакционном и особенно при диффузионном спекании приводит к снижению собственных внутренних напряжений в фазе TiNi. Добавка свыше 1 at.% Co вызывает эффект дисперсионного твердения сплава. При всех концентрациях кобальта возникают препятствия мартенситному фазовому превращению.

Большой интерес к пористым сплавам на основе никелида титана вызван тем, что они проявляют эффект памяти формы и сверхэластичное поведение. В сочетании с биохимической совместимостью это позволяет использовать их в виде медицинских имплантатов для замещения костных тканей [1].

Легирование спеченных пористых сплавов на основе никелида титана существенно расширяет возможности управления их физико-механическими свойствами. Легирование кобальтом дает возможность тонкого регулирования параметров памяти формы. Известны исследования по влиянию кобальта на структуру, физико-механические свойства сплавов, полученных литьем [2,3]. Обычно легирование кобальтом приводит к расширению и смещению интервала мартенситных превращений в сторону понижения температуры, а также к увеличению количества остаточного аустенита. Исследований, посвященных леги-

рованию кобальтом при спекании пористых сплавов никелида титана, не обнаружено. Пористый никелид титана спекают реакционным и диффузионным методами [4,5]. При получении пористых изделий из никелида титана эти два метода часто смешивают.

Целью данной работы является исследование влияния добавок кобальта на параметры памяти формы пористых сплавов никелида титана, полученных диффузионным и реакционным спеканием.

Образцы получали путем диффузионного и реакционного спекания. Легировали спекаемый пористый сплав путем добавки порошка кобальта. Для диффузионного спекания (ДС) использовали порошок никелида титана состава  $Ti_{45}Ni_{55}$ , полученный гидридно-кальциевым восстановлением смеси никеля и оксида титана. Для реакционного спекания (РС) использовали электролитический порошок титана со средним размером частиц  $6-80 \mu m$  и карбонильный порошок никеля со средним размером частиц  $10-15 \mu m$ . Легировали при РС тем же порошком кобальта.

Образцы пористостью  $50-60\%$  получали твердофазным спеканием в вакуумной печи при температурах:  $677 K$  при РС, выдержка —  $5.4 \cdot 10^3 s$ ;  $997 K$  при ДС, выдержка —  $3.0-3.6 \cdot 10 s$ .

Температуры спекания подбирали опытным путем, визуально оценивая на спеченных образцах количество плавящейся фазы и величину усадки. Оптимальным качеством спекания считали появление расплава легкоплавкой фазы  $Ti_2Ni$ , необходимой для формирования прочных межчастичных шеек. В тоже время количество расплава должно оставаться минимальным, чтобы не вызывать усадочных процессов и укрупнения пор.

Пористые образцы для испытаний в виде пластин  $1 \times 7 \times 35 mm$  вырезали из спеченных заготовок электроискровым методом. Исследования проводили, применяя РЭМ и методы измерения макродеформации (изгиба) и электросопротивления при нагреве и охлаждении образцов [1].

При исследовании многократного эффекта памяти формы пористые образцы в виде пластин нагружали в центральной части постоянной изгибающей поперечной нагрузкой в условиях переменной температуры. Нагрузку для образцов в аустенитном состоянии подбирали методом проб таким образом, чтобы она не оставляла остаточной деформации после разгрузки. Для этого нагружали наиболее податливый образец из серии при максимальной температуре эксперимента

несколькими грузами, добиваясь прогиба пластины на 1–2 mm. Если прогиб пластины исчезал без остатка при разгрузке, то такую нагрузку принимали за оптимальную и использовали для нагружения всей серии образцов. Для образцов после ДС оптимальная нагрузка составила 50 g, после РС — 60 g.

Сравнительный анализ образцов после ДС и РС позволяет оценить роль фазы TiNi в физико-механическом поведении образцов. Основное отличие фазовой структуры пористых образцов после ДС состоит в том, что фаза TiNi в них занимает около 90% объема. Пористый никелид титана, полученный твердофазным РС, является многофазным и фаза TiNi в нем занимает лишь 20–50 % от объема образца [4,5].

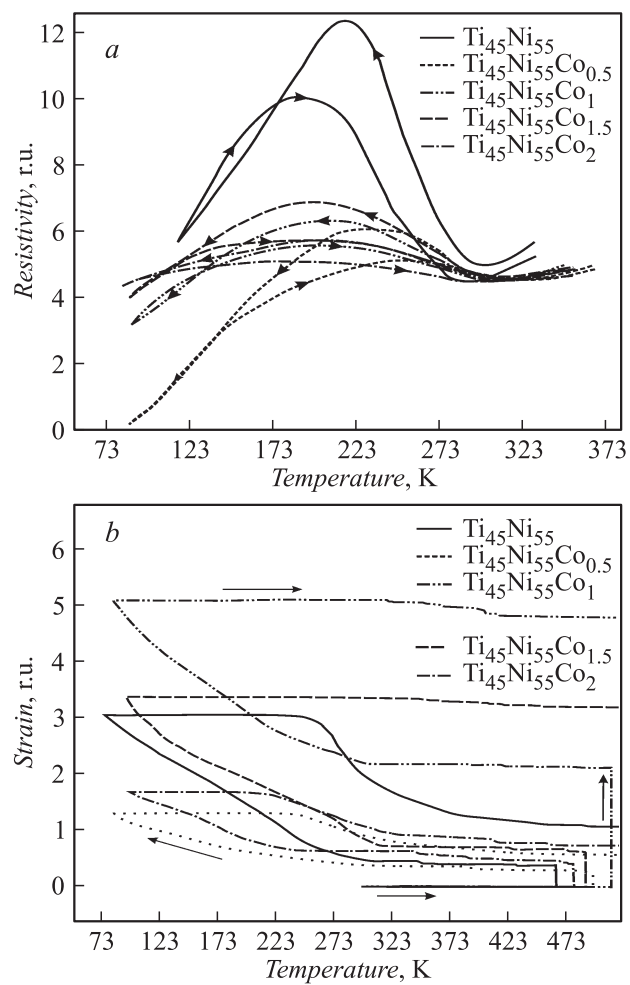
Температурная зависимость электросопротивления пористого никелида титана, полученного ДС (рис. 1, *a*), имеет резко выраженный максимум в области мартенситного превращения аустенит-мартенсит ( $A \rightarrow M$ ). Малейшая добавка кобальта вызывает резкое снижение экстремального значения электросопротивления.

Одновременно с понижением максимум расширяется. Такое поведение зависимости хорошо согласуется с результатами рентгеноструктурных исследований пористого никелида титана [6]. Сопоставление результатов позволяет заключить, что понижение и расширение максимума зависимости электросопротивления на участке перехода  $A \rightarrow M$  при добавке кобальта от 0.5 до 2.0 at.% соответствует увеличению остаточного аустенита, а также снижению завершенности прямого превращения  $A \rightarrow M$  и плавному его замедлению.

Влияние добавки кобальта на деформационное поведение образцов после РС и ДС проявляется похожим образом, однако после ДС это влияние проявляется более отчетливо (рис. 2).

На зависимости многократного эффекта памяти формы выделяют три составляющих деформации [1]: необратимую начальную, максимальную накопленную и остаточную в результате цикла фазового превращения аустенит→мартенсит→аустенит ( $A \leftrightarrow M$ ) под нагрузкой. Все части зависимостей находятся под сильным влиянием концентрации кобальта, которое можно разделить на четыре этапа (рис. 2).

На первом этапе, при добавке 0.5 at.% Co, резко возрастает остаточная деформация в результате цикла фазового превращения  $A \leftrightarrow M$ . На втором этапе, с увеличением кобальта от 0.5 до 1 at.%, становится заметным постепенное увеличение пластичности аустенитной фазы и небольшое увеличение возвратной деформации при переходе  $M \rightarrow A$ .



**Рис. 1.** Температурные зависимости электросопротивления образцов с различным количеством добавки кобальта: *a* — электросопротивления после ДС с добавками кобальта от 0 до 2at.%; *b* — деформации после ДС; *c* — деформации после РС.

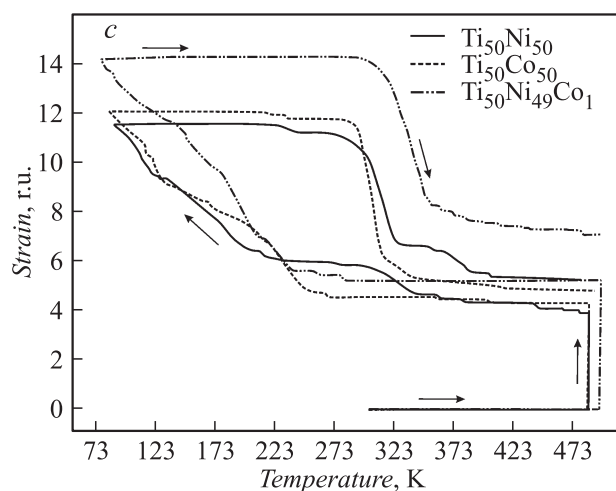


Рис. 1 (продолжение).

Влияние добавки на максимальную накопленную деформацию при переходе  $A \rightarrow M$  при этих концентрациях мало заметно. На третьем этапе, при концентрации кобальта от 1.0 до 1.5 at.%, заметно резкое падение всех составляющих деформации благодаря возросшей роли дисперсионного твердения аустенитной фазы в спеченном сплаве. На четвертом этапе рост концентрации кобальта свыше 1.5 at.% не оказывает значимого влияния на параметры памяти формы, в то же время заметно увеличивает количество образующегося расплава и повышает спекаемость порошка  $Ti_{45}Ni_{55}$ .

При концентрациях кобальта от 1.0 до 2.0 at.% уровень внутренних напряжений в фазе  $TiNi$  также возрастает, но уже благодаря процессам диффузионного твердения аустенита. Это приводит к повторному возрастанию возвратной мартенситной деформации при переходе  $M \rightarrow A$  до сравнимой с максимальной накопленной при переходе  $A \rightarrow M$ .

Добавка 1 at.% Co к 49 at.% Ni при РС  $Ti_{50}Ni_{49}Co_1$  приводит к появлению заметных отличий от бинарных сплавов  $Ti_{50}Co_{50}$  и  $Ti_{50}Ni_{50}$  в величинах начальной необратимой, остаточной и максимальной накопленной деформации. Это еще раз подчеркивает, что влияние кобальта при ДС и РС проявляется только в сочетании с никелем.

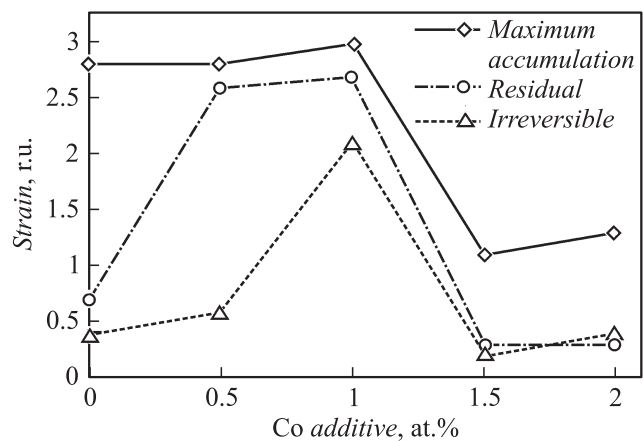


Рис. 2. Концентрационные зависимости макродеформации.

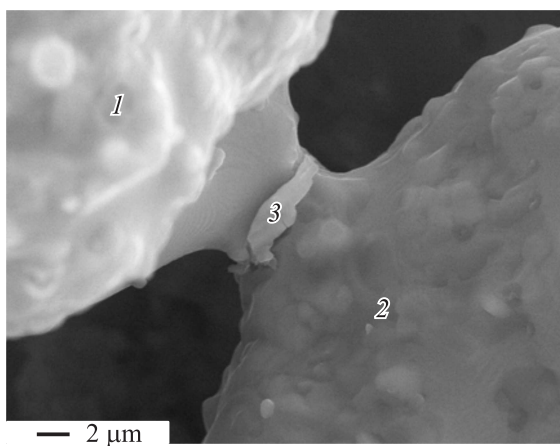


Рис. 3. Диффузионная шейка между частицами никелида титана 1, 2. Прослойка фазы TiNi — 3.

Концентрация никеля  $x$  в спеченном пористом сплаве \* (at.%)

Место замера концентрационного состава		
1	2	3
48.87–54.04	41.02–47.30	45.43–51.70

\* остальное титан.

Образец, полученный ДС без добавки кобальта —  $Ti_{45}Ni_{55}$ , ведет себя подобно образцам, полученным РС:  $Ti_{50}Ni_{50}$ ,  $Ti_{50}Co_{50}$  (рис. 1, *b, c*), а именно, показывает большую относительную величину обратимой мартенситной деформации. Это говорит о высоком уровне собственных внутренних напряжений в фазе  $TiNi$ , что обычно характерно для РС. Мы объясняем это тем, что при ДС имеют место элементы РС.

Такое предположение основано на трех фактах: из-за технологических особенностей получения порошка методом гидридно-кальциевого восстановления [7] концентрационное соотношение ( $Ti_{1-x}Ni_x$ ) в порошке никелида титана сильно меняется:  $x = 27.13–72.18$  at.% Ni; концентрационное соотношение ( $Ti_{1-x}Ni_x$ ) в никелиде титана после ДС также не постоянно (см. таблицу); после ДС в межчастичных диффузионных шейках присутствуют прослойки 3 фазы  $TiNi$  (рис. 3).

Особенность образцов, полученных РС, состоит в том, что независимо от количества кобальта при противодействии внешней нагрузки образцы сохраняют величину обратимой деформации примерно постоянной. Так как обратимая деформация связана с изменением количества мартенсита, можно заключить, что в порошковой диффузионной паре  $Ti-Ni$  вновь образованная фаза  $TiNi$  имеет высокий уровень собственных внутренних напряжений. Поэтому для нее добавка напряжений от внешней нагрузки, противодействующей восстановлению формы, не является существенной.

Таким образом, после РС влияние кобальта на уровень внутренних напряжений менее значимо, чем после ДС. Добавка кобальта при спекании всегда создает препятствия мартенситному фазовому превращению в спеченном сплаве никелида титана. Благодаря добавке 0.5–1 at.% Co при диффузионном спекании уровень собственных внутренних напряжений в аустените резко снижается. В результате внешняя нагрузка при многократном эффекте памяти формы становится препятствием для завершения обратного мартенситного перехода  $M \rightarrow A$ . При добавках

свыше 1 ат.% Со дальнейшее снижение уровня напряжений делает невозможным завершение прямого мартенситного перехода  $A \rightarrow M$  под влиянием только температурного фактора. При добавках 1–2 ат.% Со благодаря дисперсионному твердению происходит рост напряжений в аустените, которые вновь делают возможным прохождение обратного мартенситного перехода  $M \rightarrow A$  под нагрузкой. Влияние внутренних напряжений в аустените неодинаково. Собственные напряжения ускоряют мартенситное превращение  $A \rightarrow M$ , а вызванные дисперсионным твердением — тормозят.

Статья написана в рамках научного проекта (№ 8.1.42.2015), выполненного при поддержке программы „Научный фонд Томского государственного университета им. Д.И. Менделеева“ в 2015 г.

## Список литературы

- [1] *Gunther V.E., Dambaev G.Ts., Sysoliatin P.G.* et al. Delay Law and New Class of Materials and Implants in Medicine. Northampton, MA: STT, 2000. 432 p.
- [2] *Venkata Ramaiah K., Saikrishna C.N., Bhaumik S.K.* // 49th Annual Meeting of the International Society for the Systems Sciences 2005 (ISSS 2005). 1–5 July, 2005. Cancun, Mexico. P. 141.
- [3] *El-Bagoury N.* // Materials Science and Technology. 2014. V. 30. Iss. 14. P. 1795–1800.
- [4] *Artyukhova N.V., Yasenchuk Yu.F., Gyunter V.E.* // Russian J. Non-Ferrous Metals. March 2013. V. 54. Iss. 2. P. 178–185.
- [5] *Artukhova N.V., Yasenchuk Yu.F., Kjm Ji-Soon, Gunther V.E.* // Russian Physics Journal. 2015. V. 57. Iss. 10. P. 1313–1320.
- [6] *Gyunter V.E., Yasenchuk Yu.F., Klopotov A.A., Khodorenko V.N.* // Tech. Phys. Lett. 2000. V. 26. Iss. 1. P. 35–37.
- [7] *Жигунов В.В., Жигунов К.В., Касимцев А.В., Лавит А.И.* // Изв. Тульского государственного университета. Естественные науки. Физика. 2009. В. 3. С. 189–197.