

05

Влияние термоциклирования на мартенситные превращения сплавов (TiNiMoFe)Ag

© Г.А. Байгонакова, Е.С. Марченко, В.Э. Гюнтер

Томский государственный университет
E-mail: gat27@mail.ru

Поступило в Редакцию 23 декабря 2016 г.

Исследовано влияние состава и термоциклирования на фазовые превращения многокомпонентных сплавов (TiNiMoFe)Ag с содержанием серебра до 1.5 at.%. На основе температурной зависимости удельного электросопротивления исследуемых сплавов определены характеристические температуры и построена диаграмма мартенситных превращений. Выявлена корреляция поведения характеристических температур мартенситных превращений и структурно-фазовых состояний сплавов (TiNiMoFe)Ag.

DOI: 10.21883/PJTF.2017.20.45151.16631

Перспективным направлением в усовершенствовании материала имплантатов из никелида титана является введение в сплав Ag. В работах [1,2], проведенных на тройных сплавах TiNi(Ag), установлено, что добавка серебра в TiNi с концентрациями 0.6–1.3, 1.7 и 1.9 at.% влияет на прочность и пластичность материала при сохранении высоких параметров эффекта памяти формы с максимальной обратимой деформацией до 6.4%. Кроме того, в [3] показана возможность появления в сплаве TiNi антибактериальных свойств при добавлении от 1.4 до 3 at.% Ag. Антибактериальный эффект приписан свободным ионам Ag⁺, выходящим из вторичных фаз чистого серебра, кристаллизованных в матричной фазе TiNi.

При создании конструкций из сплавов на основе никелида титана необходимо учитывать стабильность свойств используемого материала [4]. Известно, что характеристические температуры мартенситных превращений $B2 \leftrightarrow B19'$ и $B2 \leftrightarrow R \leftrightarrow B19'$ в TiNi очень чувствительны к термоциклированию [5]. Ранее не проводилось исследований влияния термоциклирования на фазовые превращения (ФП) многокомпонентных

сплавов (TiNiMoFe)Ag. Настоящая работа посвящена исследованию влияния фазового наклепа на характеристические температуры мартенситных превращений (МП) сплавов (TiNiMoFe)Ag с содержанием серебра 0, 0.1, 0.2, 0.5, 1 и 1.5 at.%.

Исследуемые сплавы $Ti_{50}Ni_{49.5-x}Mo_{0.3}Fe_{0.2}Ag_x$ ($x = 0, 0.1, 0.2, 0.5, 1$ и 1.5 at.%) изготавливались в индукционной печи ИСВ-0.004 ПИ М1 путем переплава губчатого Ti и Ni марки Н1 с добавлением легирующих элементов Mo, Fe и Ag. Измерение температурной зависимости удельного электросопротивления $\rho(T)$ осуществлялось потенциометрическим методом. В режиме нагрев–охлаждение–нагрев проводилось циклирование, записывались первый и десятый циклы. Рентгеноструктурные исследования проводились на дифрактометре „XRD-6000“ Shimadzu.

Исследования температурных зависимостей $\rho(T)$ позволяют определить характеристические температуры МП (T_R, M_S, M_f) в статическом состоянии и по виду зависимости качественно оценить тип МП ($B2 \rightarrow R \rightarrow B19'$ или $B2 \rightarrow B19'$). На рис. 1, а приведены зависимости $\rho(T)$ сплавов (TiNiMoFe)Ag с разным содержанием Ag (первый цикл). При охлаждении начало перехода из высокотемпературной $B2$ - в R -фазу соответствует росту $\rho(T)$ в точке T_R . Переход $R \rightarrow B19'$ начинается при температуре M_S при резком понижении электросопротивления и завершается в точке M_f . Во всех случаях легирования Ag сплавов (TiNiMoFe) продуктами МП являются ромбоэдрическая R - и моноклинная $B19'$ -фазы.

Удельное электросопротивление мартенсита $B19'$ более низкое, чем для высокотемпературной $B2$ -фазы. В сплавах на основе TiNi рост величины $\rho(T)$ при ФП аустенит–мартенсит определяет наличие R -фазы [6]. Известно [7], что образование структуры R -фазы сопровождается высокой плотностью межкристаллитных двойниковых, антифазных границ и упругопластических искажений решетки в области межфазных границ и, главное, возрастанием дисторсионных искажений в самой R -фазе. Все эти структурные изменения при образовании кристаллов R -фазы приводят к росту $\rho(T)$ при понижении температуры.

Для всех исследуемых сплавов была рассчитана величина $\Delta\rho = \rho_{M_S} - \rho_{T_R}$, которая меняется в зависимости от состава сплава (см. таблицу). Максимальное значение величины $\Delta\rho \approx 13 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ приходится на сплав с 1 at.% Ag, что может характеризовать более неупорядоченную структуру твердого раствора, чем в сплавах с другим содержанием Ag.

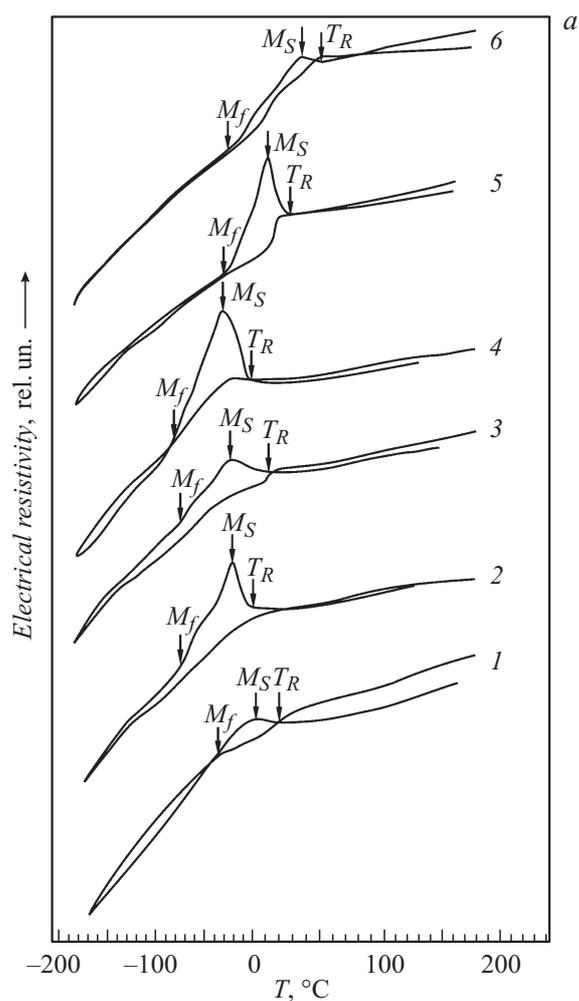


Рис. 1. *a* — температурные зависимости удельного электросопротивления $\rho(T)$ в сплавах $(\text{TiNiMoFe})\text{Ag}$. C_{Ag} , at.‰: 1 — 0, 2 — 0.1, 3 — 0.2, 4 — 0.5, 5 — 1, 6 — 1.5. *b* — концентрационная зависимость характеристических температур мартенситных превращений сплавов $(\text{TiNiMoFe})\text{Ag}$.

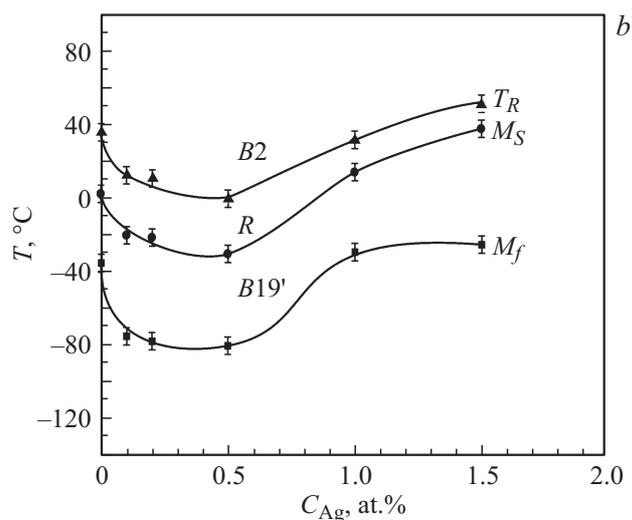


Рис. 1 (продолжение).

На основе анализа зависимостей $\rho(T)$ были определены характеристические температуры МП (T_R , M_S , M_f) и построена их диаграмма (рис. 1, *b*). Легирование малыми концентрациями Ag (до 0.5 at.%) приводит к снижению характеристических температур МП (T_R , M_S , M_f) на 20–30°C. Серебро с концентрациями 1 и 1.5 at.% повышает характеристические температуры на 15–35°C и смещает ФП $B2 \leftrightarrow R \leftrightarrow B19'$ в область более высоких температур (рис. 1, *b*). Важной особенностью сплавов на основе никелида титана, легированных серебром, является то, что Ag может как понижать, так и повышать характеристические температуры МП. Это имеет практическое значение, так как элемент Ag позволяет незначительно регулировать и смещать температуры фазовых превращений.

На рис. 2 приведены рентгенограммы исходного сплава (*a*) и сплава с 1 at.% Ag (*b*). Установлено, что основной фазой в этих сплавах является аустенитная высокотемпературная $B2$ -фаза. Уширение и закономерное расщепление структурных линий исходной $B2$ -фазы — $[110]$, $[200]$, $[211]$, $[220]$ и $[310]$ — свидетельствуют о наличии ромбоэдрической R -фазы. Также на рентгенограммах данных сплавов выявлены структурные рефлексы моноклинной мартенситной фазы $B19'$ с малой

Значения величин удельного электросопротивления и характеристических температур МП для всех исследуемых сплавов после первого и десятого циклов

Ag at. %	$\Delta\rho, \mu\Omega \cdot \text{cm}$		M_S, K		M_f, K		T_R, K	
	1 цикл	10 цик- лов	1 цикл	10 цик- лов	1 цикл	10 цик- лов	1 цикл	10 цик- лов
0	3	3.5	3	-2	-35	-42	21	39
0.1	5	8	-20	-29	-154	-119	1	12
0.2	2	7	-22	-24	-175	-98	13	12
0.5	10	12	-30	-38	-80	-89	0	0
1.0	13	15	13	-11	-29	-88	29	40
1.5	5	6	38	32	-25	-23	52	56

интенсивностью. Таким образом, в исследуемых сплавах имеет место двустадийное МП: $B2 \rightarrow R \rightarrow B19'$, что хорошо согласуется с данными $\rho(T)$, где рост удельного электросопротивления характеризует наличие R -фазы.

На рентгенограмме сплава без Ag (рис. 2, а) обнаружено присутствие структурных линий вторичной фазы Ti_2Ni (не более 5%). Добавка 1 at.% Ag приводит к снижению объемной доли фаз $B2$ и Ti_2Ni . Малая объемная доля вторичной фазы Ti_2Ni отражает факт ее растворения в матричной фазе сплава, что приводит к изменению состава твердого раствора в сторону увеличения титана. Известно, что незначительное увеличение титана в матрице сплава вызывает рост характеристических температур МП [8]. Эти данные коррелируют с результатами $\rho(T)$ и объясняют смещение температуры M_S в высокотемпературную область.

Одним из важных параметров, характеризующих свойства сплавов TiNi , является способность сплава изменять форму в условиях постоянно действующей нагрузки как при охлаждении, так и при нагреве, т.е. деформироваться при термоциклировании через интервалы ФП. Влияние термоциклирования на характеристические температуры ФП проявляется во многих факторах. Первый связан с тем, что образование мартенситной фазы сопровождается выделением скрытой теплоты фазового перехода при превращении $B2 \rightarrow B19'$, вызывающей в условиях повышенной температуры на границе раздела фаз образование выделений вторичных фаз в виде областей частиц типа Ti_2Ni , Ni_3Ti и др. Частицы в первую очередь изменяют состав матричного сплава

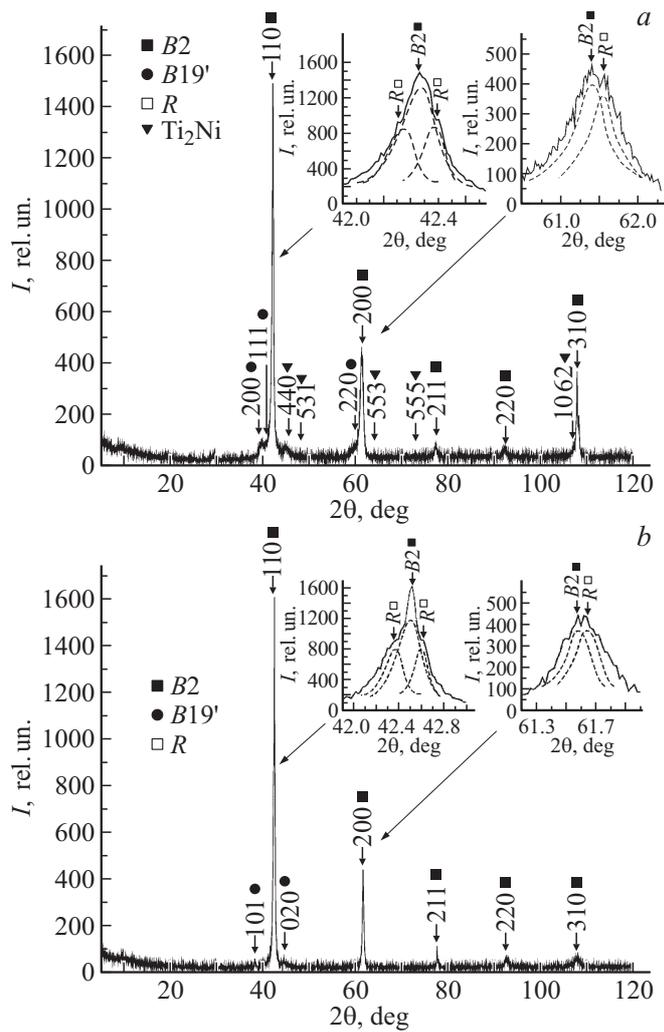


Рис. 2. Рентгенограммы образцов: *a* — исходный сплав (TiNiMoFe) без добавки Ag, *b* — сплав (TiNiMoFe)Ag с 1 at.% Ag. Точками показаны B2-фаза, мартенситная фаза B19', R-фаза, Ti₂Ni.

TiNi, увеличивая или уменьшая концентрацию элементов Ti и Ni. В соответствии с этим температура M_S понижается при избытке никеля в матрице или повышается при избытке титана. Второй фактор связан с образованием и ростом под действием нагрузки мартенситных кристаллов, что сопровождается на межфазной границе релаксацией напряжений и пластическим сдвигом. Пластически деформированные области матрицы не только не участвуют в перестройке структуры при фазовом переходе, но и препятствуют движению межфазной границы. Третий фактор связан с созданием высоконапряженных областей в матрице в процессе образования кристаллов мартенситной фазы, которые в соответствии с уравнением равновесия Клапейрона–Клаузиуса [8] приводят к смещению температуры ФП в область более высоких температур

$$\Delta\sigma = k\Delta T,$$

где $\Delta\sigma$ — изменение внутренних напряжений, k — коэффициент пропорциональности, ΔT — изменение температуры равновесия. Увеличение числа термоциклов приводит к стабилизации вкладов. Поэтому если перед применением сплава провести его термоциклирование, то он приобретает более стабильные свойства.

Значения характеристических температур МП для всех сплавов после первого и десятого циклов приведены в таблице. В ходе термоциклирования во всех сплавах последовательность МП $B2 \rightarrow R \rightarrow B19'$ при охлаждении не меняется. При этом обнаружен рост величины $\Delta\sigma$ при понижении температуры вследствие структурного усложнения кристаллов R -фазы.

Термоциклирование во всех рассматриваемых случаях легирования приводит к снижению температуры M_S , стабилизируя исходную $B2$ -фазу. В сплаве с 1 at.% Ag обнаружено наиболее сильное его влияние на температуру M_S (M_S уменьшается почти на 20°C). Это может быть связано с наиболее сильным изменением упругопластических свойств сплава в результате легирования Ag. Серебро провоцирует рост дефектов в матричной фазе, и для образования мартенситных кристаллов при термоциклировании необходимо значительно большее переохлаждение.

Таким образом, в сплавах на основе никелида титана при легировании Ag наблюдается рост величины удельного электросопротивления, который связан с изменением структурно-фазового состава сплава. Характеристические температуры МП чувствительны к изменению

состава сплавов. Легирование сплавов на основе никелида титана небольшими концентрациями Ag (0.1–0.5 at.%) приводит к снижению температуры M_S на 20–30°C, а при концентрациях свыше 0.5 at.% — к росту M_S и смещению фазовых переходов $B2 \leftrightarrow R \leftrightarrow B19'$ в область более высоких температур.

Во всех исследуемых сплавах при термоциклировании последовательности МП $B2 \rightarrow R \rightarrow B19'$ не меняются, но сопровождаются фазовым наклепом с разной степенью проявления. Максимальный уровень фазового наклепа наблюдается в сплаве с 1 at.% Ag со снижением M_S на 20°C. Во всех остальных случаях эта величина не превышает 8°C.

Список литературы

- [1] Chun S.-J., Noh J.-P., Yeom J.-T., Kim J.-I., Nam T.-H. // *Intermetallics*. 2014. V. 46. P. 91–96.
- [2] Zamponi C., Wuttig M., Quandt E. // *Scripta Mater*. 2007. V. 56. N 12. P. 1075–1077.
- [3] Zheng Y.F., Zhang B.B., Wang B.L., Wang Y.B., Li L., Yang Q.B., Cui L.S. // *Acta Biomater*. 2011. V. 7. N 6. P. 2758–2767.
- [4] Ходоренко В.Н., Кафтаранова М.И., Гюнтер В.Э. // *Письма в ЖТФ*. 2015. Т. 41. В. 6. С. 81–89.
- [5] Ясенчук Ю.Ф., Артюхова Н.В., Гюнтер В.Э. // *Письма в ЖТФ*. 2015. Т. 41. В. 18. С. 60–67.
- [6] Gunther V.E., Marchenko E.S., Vaigonakova G.A. // *Mater. Today: Proc*. 2017. V. 4. N 3. P. 4727–4731.
- [7] Клопотов А.А., Гюнтер В.Э., Чекалкин Т.Л., Козлов Э.В. // *Письма в ЖТФ*. 2002. Т. 28. В. 19. С. 17–23.
- [8] Гюнтер В.Э., Ходоренко В.Н. и др. // *Медицинские материалы и имплантаты с памятью формы*. Томск: НПП МИЦ, 2011. Т. 1. С. 533.