

05.4

Влияние поверхностного слоя на комплекс свойств тонкой проволоки из сплава на основе TiNi

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

Томский государственный университет, Томск, Россия

[¶] E-mail: marchenko84@vtomske.ru

Поступило в Редакцию 28 марта 2018 г.

Представлено исследование влияния поверхностного слоя на параметры многократного эффекта памяти формы, развиваемые усилия, характеристические температуры и интервалы мартенситных превращений проволоочных образцов сплавов на основе TiNi диаметром 1 mm. Исследование структуры поверхностного слоя показало, что для образца сплава ТН-1В диаметром 1 mm оксидный слой составляет 15 μm и содержит в структуре титан, никель, кислород и углерод. Снятие поверхностного слоя приводит к увеличению максимальной накопленной деформации, смещению температурного интервала формоизменения в сторону высоких температур и увеличению прочностных и пластических свойств.

DOI: 10.21883/PJTF.2018.18.46606.17311

Тонкие проволоки из биосовместимого сплава на основе TiNi различных марок (ТН-10, ТН-20, ТН-ХЭ, ТН-1В) широко используются в медицине для изготовления сетчатых имплантатов благодаря уникальным свойствам сверхэластичности и памяти формы [1]. Состав данных сплавов подобран таким образом, чтобы восстановление формы проходило в удобном для использования интервале температур. В процессе получения проволоки слитки подвергаются различным термомеханическим воздействиям, что приводит к образованию на поверхности заготовки значительного по толщине поверхностного слоя. Поверхностный слой на проволоочных образцах TiNi диаметром менее 90 μm сопоставим с объемом оставшейся матричной части, поэтому оказывает большое влияние на физико-механические свойства проволоки в целом [2]. Существует ряд работ по исследованию характера и последовательностей мартенситных превращений (МП) проволоочных образцов бинарного

никелида титана диаметром 3,5, 3 и 2 мм [3–5]. Исследования влияния поверхностного слоя на параметры многократного эффекта памяти формы (МЭПФ), развиваемые усилия и МП проволочных образцов медицинских сплавов TiNi наиболее часто используемого на практике диаметра 1 мм в литературе отсутствуют, поэтому настоящая работа является актуальной.

Цель работы — провести анализ зависимостей параметров формоизменения при МЭПФ, развиваемых усилий и напряжения от деформации для образцов ТН-1В диаметром 1 мм с поверхностным слоем и без него.

Никелид-титановая проволока представляет собой композиционный материал, состоящий из матрицы (внутреннего слоя сплава TiNi) и оболочки (поверхностного окисленного слоя), свойства которых значительно отличаются друг от друга [6].

Были использованы проволочные образцы никелида титана марки ТН-1В диаметром 1 мм, длиной 50 мм, полученные путем многократного волочения через фильеры с промежуточными отпусками при температуре 800°C. Для получения образцов с минимальной толщиной поверхностного окисленного слоя одна из групп сплавов травилась в растворе плавиковой и азотной кислот (соотношение $\text{H}_2\text{O}:\text{HNO}_3:\text{HF} = 2:2:1$). Энергодисперсионный анализ сплавов был проведен на сканирующем электронном микроскопе Jeol JSM 6500F. Параметры МЭПФ исследовались в условиях растяжения под постоянной нагрузкой 2 кг. Измерение температурной зависимости удельного электросопротивления $\rho(T)$ осуществлялось потенциометрическим методом. Развиваемые усилия и механические свойства определялись на испытательной машине Instron.

Исследование структуры поверхностного слоя с использованием сканирующего электронного микроскопа Jeol JSM 6500F с функцией энергодисперсионного анализа показало, что для образца диаметром 1 мм поверхностный слой сплава ТН-1В составляет в среднем 15 μm . В структуре поверхностного слоя определялись титан, никель, кислород и углерод (рис. 1, *a, b*). Анализ распределения элементов по поверхности позволил выявить значительную сегрегацию кислорода в поверхностном слое (рис. 1, *c*), что свидетельствует о формировании оксидированного слоя, который помимо оксидов содержит еще и карбиды. Оксидированный слой на поверхности никелида титана состоит из комплекса оксидов [7,8]: TiO_2 , Ti_2O_5 и др., включая фазы

Ti₄Ni₂O и Ti₄Ni₂C, образованные внедрением кислорода и углерода в интерметаллид Ti₂Ni, который является технологическим и всегда присутствует в сплавах на основе TiNi. Структура матрицы содержит в основном титан и никель с незначительным количеством кислорода (O < 2 at.%). Концентрация никеля в матричной фазе выше, чем титана, так как большое количество титана ушло в фазы Ti₄Ni₂O и Ti₄Ni₂C.

Поскольку эффектом памяти формы обладает только внутренний монокристаллический матричный слой никелида титана, значительный по величине поверхностный слой не будет вносить вклад в накопление деформации. Это подтверждают экспериментально полученные зависимости $\epsilon(T)$ (рис. 2). В образцах с поверхностным слоем МЭПФ характеризуется не очень высокой накопленной в процессе охлаждения ($\epsilon_{\max}^{\text{cool}}$) и нагрева ($\epsilon_{\max}^{\text{heat}}$) деформацией в отличие от образцов без слоя. После снятия поверхностного слоя максимальная деформация при охлаждении возрастает с 6.5 до 9%, при нагреве — с 4.7 до 5.7%. В результате термоциклирования происходит общее увеличение максимальной деформации.

Остаточная деформация при нагреве за один цикл при термоциклировании уменьшается. Необходимо отличать общую остаточную деформацию, накапливаемую в результате термоциклирования, и остаточную деформацию для каждого цикла, которая равна разности величин максимальной деформации при охлаждении и обратимой деформации при нагреве. Общая остаточная деформация увеличивается при термоциклировании, так как накапливаемые микронапряжения, появляющиеся при деформации в мартенситном или двухфазном состоянии, релаксируют в результате пластического сдвига. Остаточная деформация за каждый цикл для образцов без поверхностного слоя выше (3.3%), чем для образцов со слоем (1.7%). Поверхностный слой при дальнейшем циклировании играет роль сдерживающего фактора при МП, поэтому образцы проявляют худшие свойства памяти формы, но обладают при этом более высокими прочностными характеристиками (см. таблицу).

Снятие поверхностного слоя приводит к повышению характеристических температур прямого МП (M_s , M_f) и обратного МП (A_f), так как поверхностный слой устраняется как фактор, препятствующий движению межфазной границы раздела, и мартенситный переход начинается и заканчивается раньше (см. таблицу).

Была определена температурная зависимость развиваемых усилий образца сплава ТН-1В, полученного в условиях деформации растяже-

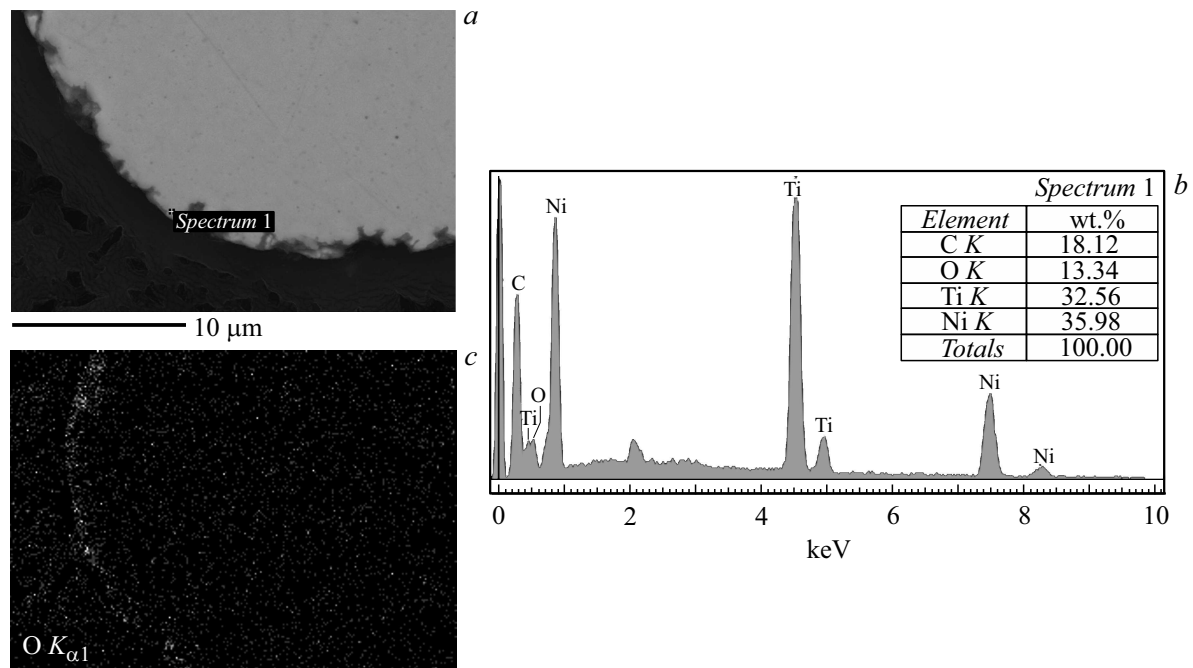


Рис. 1. Поверхность проволочного образца никелида титана. *a* — структура, полученная на сканирующем электронном микроскопе, *b* — энергодисперсионный анализ, *c* — карта распределения кислорода.

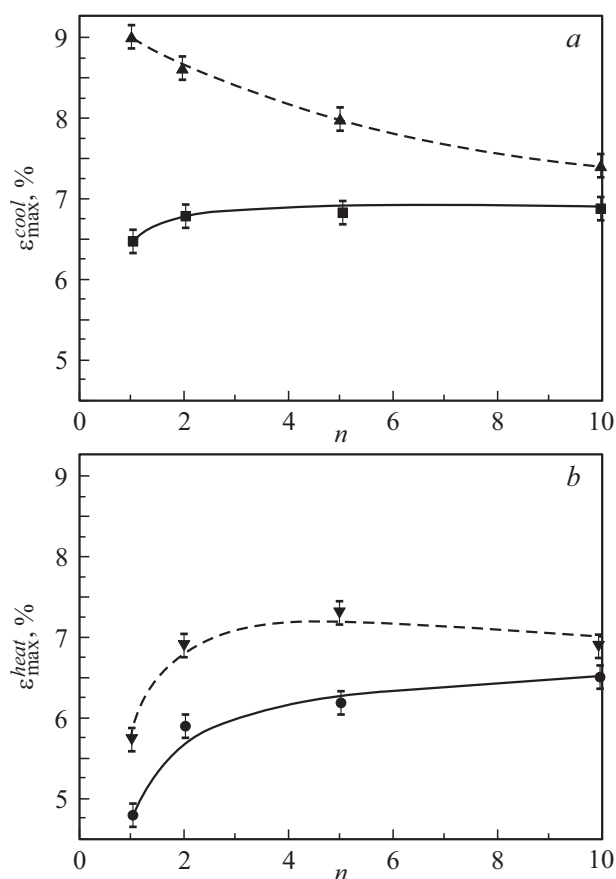


Рис. 2. Зависимость максимальной деформации при охлаждении (*a*) и нагреве (*b*) от числа циклов охлаждение-нагрев для образцов ТН-1В диаметром 1 мм с поверхностным слоем (сплошная линия) и без него (штриховая линия).

нием, при восстановлении первоначальной формы, вызванном нагревом выше температур МП. При снятии поверхностного слоя происходит снижение значений минимального и максимального напряжения мартенситного сдвига (см. таблицу). Исследование прочностных свойств показало, что образцы без поверхностного слоя на 120 МПа прочнее и

Физико-механические свойства и характеристики мартенситных превращений сплавов на основе никелида титана ТН-1В с поверхностным слоем и без него

Свойство	Обозначение	Сплавы с поверхностным слоем	Сплавы без поверхностного слоя
Предел прочности на разрыв	σ_b , МПа	940	1065
Общая накопленная деформация	ε_b , %	40.5	50.8
Упругая деформация	ε_{elast} , %	0.1	0.1
Мартенситная деформация	ε_{marten} , %	6.4	6.9
Пластическая деформация	ε_{plast} , %	34	43.8
Минимальное напряжение мартенситного сдвига	σ_{min}^{Ms} , МПа	170	138
Максимальное напряжение мартенситного сдвига	σ_{max}^{Md} , МПа	318	290
Температура начала появления мартенсита при охлаждении	M_s , °C	25	30
Температура конца прямого МП	M_f , °C	10	12
Температура начала обратного МП	A_s , °C	Определение затруднено	
Температура конца обратного МП	A_f , °C	50	60
Интервал МП	$(A_f - M_f)$, °C	60	70

на 10% пластичнее исходных. Они выдерживают более высокие деформации за счет увеличения в основном пластического вклада в общую накапливаемую деформацию и незначительного роста мартенситной составляющей деформации. Снятие поверхностного слоя предотвращает появление микротрещин на границе поверхностный слой–внутренний слой, которые приводят к более раннему разрушению образцов при деформации на разрыв.

Таким образом, поверхностный слой толщиной $15\ \mu\text{m}$ проволочных образцов никелида титана марки ТН-1В диаметром 1 mm представляет собой оксидированный слой, содержащий в структуре титан, никель, кислород и углерод. Поверхностный слой оказывает всестороннее влияние на комплекс свойств сплавов никелида титана. Его снятие приводит к увеличению на 30% максимальной накопленной деформации и сдвигу температурного интервала формоизменения в область высоких

температур более чем на 50°С. Минимальные и максимальные напряжения мартенситного сдвига снижаются при удалении поверхностного слоя как дополнительного фактора, повышающего жесткость материала. Прочностные и пластические свойства протравленных сплавов выше на 120 МПа и 10% соответственно, чем для исходных образцов.

Работа выполнена в рамках программы повышения конкурентоспособности ТГУ Фонда им. Д.И. Менделеева (2018 г.).

Список литературы

- [1] *Байгонакова Г.А., Марченко Е.С., Гюнтер В.Э.* // Письма в ЖТФ. 2017. Т. 43. В. 20. С. 61–68.
- [2] *Гюнтер В.Э., Ходоренко В.Н., Клопотов А.А., Моногенов А.Н., Марченко Е.С., Чекалкин Т.Л.* // Завод. лаб. Диагностика материалов. 2016. Т. 82. № 4. С. 60–63.
- [3] *Bhagyara J.J., Ramaiah K.V., Saikrishna C.N., Bhaumik S.K.* // *Alloys Compd.* 2013. V. 581. P. 344–351.
- [4] *Khame I.A., Dehghan I.K.* // *Met. Mater. Trans. A.* 2010. V. 41. P. 2595–2605.
- [5] *Беляев С.П., Гильмутдинов Ф.З., Канунникова О.М.* // Письма в ЖТФ. 1999. Т. 25. В. 13. С. 89–94.
- [6] *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.
- [7] *Atkinson A.A.* // *Phil. Mag.* 1982. V. 45. N 5. P. 823–833.
- [8] *Chen M., Yang X., Hu R., Cui Z., Man H.* // *Mater. Sci. Eng.* 2004. V. 24. P. 497–502.