



Федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего образования
«Уральский государственный горный университет»

XX УРАЛЬСКАЯ ГОРНОПРОМЫШЛЕННАЯ ДЕКАДА

СБОРНИК ТЕЗИСОВ

LXIV Международной конференции
«Актуальные проблемы прочности»
4 – 8 апреля, 2022 года
Екатеринбург, Россия

Екатеринбург 2022

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ОКСИДНОГО ПОВЕРХНОСТНОГО СЛОЯ НА ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА В МОНОКРИСТАЛЛАХ СПЛАВА $\text{Ni}_{50,6}\text{Ti}_{49,4}$

И.Д. Фаткуллин, А.С. Ефтифеева, Е.Ю. Панченко, Ю.И. Чумляков

Национальный исследовательский Томский государственный университет, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050

E-mail fatkullin_92@mail.ru

Известно, что сплавы TiNi активно реагируют с кислородом с образованием оксидного слоя на поверхности при повышенной температуре [1]. Оксидный слой играет важную роль в борьбе с коррозией, способствует улучшению биосовместимости и может оказывать влияние на функциональные свойства сплавов с памятью формы. Состаренные сплавы TiNi с высоким содержанием никеля 50,6 % характеризуются высокими прочностными свойствами и обратимой деформацией при B2-R-B19' мартенситном превращении (МП) 8-10 %, однако влияние поверхностных оксидных фаз на развитие МП не изучено. Поэтому, целью текущей работы является изучение влияния поверхностных оксидных фаз на функциональные свойства и температуры МП в монокристаллах сплава $\text{Ni}_{50,6}\text{Ti}_{49,4}$.

Монокристаллы $\text{Ni}_{50,6}\text{Ti}_{49,4}$ выращены методом Бриджмена. Образцы для исследования при деформации растяжением имели форму двусторонних лопаток с размерами рабочей части $12,5 \times 2,5 \times 1,5$ мм³. Ось деформации соответствует направлению вблизи $[001]_{\text{B2}}$. Образцы монокристаллов отжигали при 1253 К в течении 1 часа в атмосфере гелия и закачивали в воду комнатной температуры. Затем на этих образцах проводили старение при 823 К, 1 ч. Одну часть образцов старили в атмосфере гелия, а другую – на воздухе, для образования оксидного слоя на поверхности.

В состаренных на воздухе монокристаллах методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии был исследован оксидный слой, образовавшийся в результате термообработки. Экспериментально показано, что в состав оксидной поверхностной пленки входят О – 37,2 ат. %, Ti – 46,7 ат. %, Ni – 23,9 ат. %. Толщина пленки неоднородна и составляет менее 4 мкм. Как показано в предыдущих исследованиях при температурах окисления 773–873 К поверхностный оксидный слой имеет минимальную концентрацию никеля и содержит, в основном, оксиды титана TiO , TiO_2 , а также возможно появление соединения Ni_3Ti [2].

Температуры МП, полученные методом дифференциальной сканирующей калориметрии, представлены в табл. 1. Показано, что старение при 823 К приводит к развитию двухстадийного B2-R-B19' МП. Температура T_R связана с $\text{B2} \rightarrow \text{R}$ МП, температура M_s характеризует начало $\text{R} \rightarrow \text{B19'}$ МП, температура M_f – конец этого превращения, температура A_s начало $\text{B19'} \rightarrow \text{R} \rightarrow \text{B2}$ МП, а температура A_f конец этого превращения (табл. 1).

Таблица 1. Характеристические температуры B2-R-B19' МП для монокристаллов $\text{Ni}_{50,6}\text{Ti}_{49,4}$, состаренных на воздухе и в гелии.

Старение 823 К, 1 ч	M_s , К	M_f , К	A_s , К	A_f , К	T_R , К	Δ_1 , К	Δ_2 , К
На воздухе	250	223	276	284	270	27	8
В гелии	244	227	277	289	273	17	12

Наличие оксидного поверхностного слоя снижает температуры M_f и A_f на 4–5 К, а температура M_s , наоборот, повышается на 6 К относительно температур у образцов, состаренных в гелии. Известно, что оксидные слои создают дополнительно сжимающие напряжения в образце, что приводит к повышению температуры M_s в соответствии с

уравнением Клапейрона-Клаузиуса [3]. Такое изменение температур МП приводит к значительному расширению температурного интервала прямого превращения $\Delta_1 = M_s - M_f = 27$ К в образцах с оксидным поверхностным слоем, по сравнению с образцами без поверхностных слоев ($\Delta_1 = 17$ К). Это связано с неоднородностью химического состава и внутренних напряжений вблизи оксидного поверхностного слоя.

Было рассмотрено влияние поверхностной оксидной фазы на эффект памяти формы (ЭПФ) в циклах охлаждение/нагрев под нагрузкой. На рис. 1 представлены кривые деформации от температуры $\varepsilon(T)$ в циклах охлаждение/нагрев под растягивающей нагрузкой для монокристаллов $Ni_{50.6}Ti_{49.4}$, состаренных на воздухе и в атмосфере гелия. Как видно, кривые $\varepsilon(T)$ при развитии ЭПФ практически идентичные и слабо зависят от термообработки.

Обратимая деформация при развитии ЭПФ $\varepsilon_{ЭПФ}$ слабо зависит от термообработки. Максимальные значения $\varepsilon_{ЭПФ}$ для образцов, состаренных в гелии и в воздухе одинаковые и равны $\varepsilon_{ЭПФ} = 4,0-4,1$ % (рис. 1). Теоретическое значение деформации превращения с учетом полного раздвойникового мартенсита для $[001]_{B2}$ ориентации при растяжении составляет $\varepsilon^{теор} = 2,9$ %. Увеличение экспериментальной величины ЭПФ по сравнению с теоретической $\varepsilon^{теор}$ связано с дополнительным деформационным двойникованием $B19'$ мартенсита под нагрузкой [4]. Таким образом, оксидная поверхностная фаза не влияет на ЭПФ в монокристаллах сплава $Ni_{50.6}Ti_{49.4}$. Аналогичные результаты были получены на поликристаллах сплава богатого Ti при изучении влияния поверхностного оксидного слоя после отжига до 773 К на ЭПФ [5].

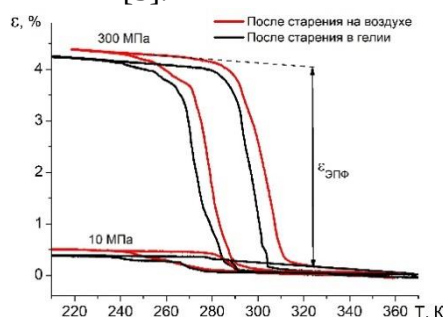


Рисунок 1. Кривые $\varepsilon(T)$ при охлаждении/нагреве под растягивающими напряжениями для состаренных при 823 К, 1 ч $[001]_{B2}$ -монокристаллов $Ni_{50.6}Ti_{49.4}$ на воздухе и в гелии.

Таким образом, оксидный поверхностный слой в монокристаллах $Ni_{50.6}Ti_{49.4}$, сформированный при старении на воздухе при 823 К в течение 1 часа, оказывает слабое влияние на ЭПФ $\varepsilon_{ЭПФ} = 4,0-4,1$ % в циклах охлаждение/нагрев под действием постоянной растягивающей нагрузки, но приводит к расширению температурного интервала прямого МП до $\Delta_1 = 27$ К в циклах охлаждение/нагрев в свободном состоянии по сравнению с кристаллами без оксидного слоя ($\Delta_1 = 17$ К).

Исследование проведено при поддержке гранта в соответствии с Постановлением Правительства Российской Федерации № 220 от 09 апреля 2010 года (Соглашение № 075-15-2021-612 от 04 июня 2021 года).

- 1 C.L. Chu, S.K. Wu, Y.C. Yen, *Mater. Sci. Eng.*, **216**, pp. 193-200 (1996).
- 2 G.S. Firstov, R.G. Vitchev, H. Kumar, B. Dlanpain, J.V. Humbeeck, *Biomaterials*, **23**, pp. 4863–4871 (2002).
- 3 K. Otsuka, C.M. Wayman, *Shape Memory Materials* (Cambridge, 1999).
- 4 Ю. И. Чумляков, И. В. Киреева, Е. Ю. Панченко, Е. Е. Тимофеева, *Механизмы термоупругих мартенситных превращений в высокопрочных монокристаллах на основе железа и никелида титана* (Томск, 2016).
- 5 T.H. Nam, D.W. Chung, H.W. Lee, J.H. Kim, M.S. Choi, *Journal of Materials Science*, **38**, pp. 1333 – 1338 (2003).