

УДК 669.298`245:615.472.

А.А. КЛОПОТОВ*, А.Н. МАТЮНИН*, М.Ю. ФАТЮШИН*, А.И. ПОТЕКАЕВ**

ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И ПАРАМЕТРЫ ЭФФЕКТА ПАМЯТИ ФОРМЫ В СПЛАВАХ НА ОСНОВЕ НИКЕЛИДА ТИТАНА, ЛЕГИРОВАННЫХ КОБАЛЬТОМ¹

Представлены результаты влияния легирования кобальтом никелида титана и его сплавов с целью регулирования параметров эффекта памяти формы и физико-механических свойств. Установлено, что легирование сплава ТН-10 кобальта приводит к смещению интервала мартенситных переходов в область более низких температур. Показано, что при легировании кобальтом происходит уменьшение параметров эффектов памяти формы.

Ключевые слова: мартенситные превращения, эффект памяти формы, сплавы на основе никелида титана, механические свойства.

Введение

В настоящее время работы по созданию новых имплантируемых в организм сплавов на основе никелида титана связаны с разработкой материалов и конструкций, близких по поведению к тканям организма и проявляющих высокий уровень физико-механических свойств. Для этого необходимы исследования параметров памяти формы и физико-механических свойств многокомпонентных сплавов на основе никелида титана [1].

В ряде работ были проведены исследования влияния легирования кобальтом в бинарных сплавах TiNi в области эквиатомного состава [2–7] на температурные интервалы и особенности изменения физико-механических свойств в области фазовых переходов (ФП). Так, показано [5, 6], что отжиг при 450 °С и термоциклирование оказывают значительное влияние на физические свойства и температурные интервалы мартенситных превращений (МП). В [7] исследовано влияние легирования Со на фазовые превращения и механические свойства TiNi-сплавов. Установлено, что в сплавах $Ti_{50}Ni_{50-x}Co_x$ наблюдается значительное уменьшение температурной области мартенситных превращений $B2-R-B19'$. Показано, что когда содержание Со достигает 10 ат. %, то температура МП опускается ниже, чем температура кипения жидкого азота. Выявлено, что при деформации при комнатной температуре сплав $Ti_{50}Ni_{48}Co_2$ обладает хорошей пластичностью с более низким напряжением течения, вызванного МП под напряжением и переориентации пластин мартенсита. Однако детальных исследований влияния легирования Со и Мо на физико-механические свойства легированных кобальтом сплавов на основе сплавов на основе никелида титана нет.

В настоящей работе ставилось целью исследовать влияние легирования кобальтом на сплав на основе никелида титана ТН-10 на параметры эффекта памяти формы и физико-механических свойств.

1. Материалы и методы исследования

Многокомпонентные сплавы $Ti_{49.84}Ni_{49.84-x}Mo_{0.32}Co_x$ были получены в индукционной печи ИСВ-0.004 ПИ М1 в атмосфере инертного газа путем переплава губчатого титана, никеля марки Н1 и легирующих добавок. В таблице приведен состав исследуемых сплавов. Состав определялся по шихте.

Химический состав исследуемых сплавов

№ п/п	Ti, ат. %	Ni, ат. %	Co, ат. %	Mo, ат. %
1	49.94	49.25	0.50	0.32
2	49.94	48.75	1.00	0.32
3	49.94	48.25	1.50	0.32
4	49.94	47.75	2.00	0.32
5	49.94	47.25	2.50	0.32
6	49.94	46.75	3.00	0.32

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Программы повышения конкурентоспособности ТГУ среди ведущих мировых научно-образовательных центров.

Образцы сплавов вырезались на электроэрозионной установке А 20786 непосредственно из слитков и имели размер $1.5 \times 1.5 \times 37$ мм (электросопротивление) и 1.5×80 мм (эффект памяти формы). Измерение температурной зависимости электросопротивления осуществлялось потенциометрическим методом. Исследования параметров ЭПФ и физико-механических свойств проводились на модернизированных установках типа «ИНСТРОН» [2]. Погрешность измерений составляет порядка 3–10 % для разных видов измерений.

2. Результаты и их обсуждение

Исследования влияния легирования кобальтом вместо никеля на сплав ТН-10 показывают, что температура начала прямого мартенситного превращения (M_s) резко снижается и достигает значения -200 °С при концентрации никеля в 3.5 ат. %. Концентрационная зависимость температуры конца прямого мартенситного перехода (M_f) ведет себя аналогичным образом. Необходимо также отметить, что температурный интервал, в котором идет мартенситный переход, не изменяется и составляет порядка 20–25 °С (рис. 1).

Температуры начала и конца обратного мартенситного превращения (A_s и A_f) тоже снижаются, но здесь температурный интервал перехода уширяется с увеличением концентрации кобальта за счет более быстрого понижения температуры начала обратного МП A_s в область низких температур (рис. 2 и 3). Все переходы при любой концентрации кобальта идут через R -фазу. При увеличении концентрации легирующего элемента температура начала образования R -фазы также снижается (рис. 1, кривая 1).

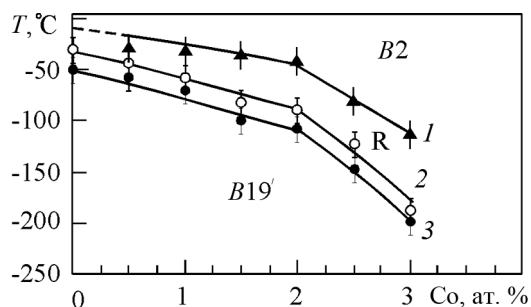


Рис. 1. Диаграмма прямых МП в сплаве ТН-10, легированных кобальтом. Температура T_R начала МП $B2 \rightarrow R$ (кр. 1), температура M_s начала МП $R \rightarrow B19'$ (кр. 2) и конца M_f МП $R \rightarrow B19'$ (кр. 3)

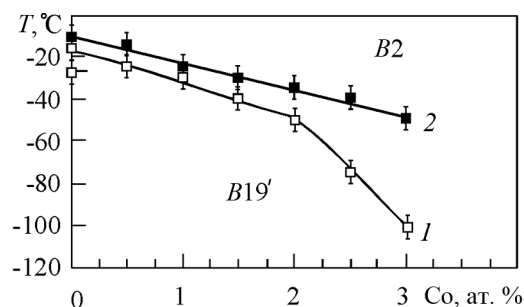


Рис. 2. Диаграмма обратных МП в сплаве ТН-10, легированных кобальтом. Температура начала обратного МП $B19' \rightarrow B2$ A_s (кр. 1) и конца A_f МП (кр. 2)

Концентрационные зависимости температур начала прямого и обратного мартенситного перехода (под внешней нагрузкой) показаны на графиках (рис. 4). Видно, что существует критическая концентрация легирующего компонента (выделено серым цветом на рис. 4), по достижении которой происходит изменение соотношения между характеристическими температурами МП M_s и A_s . Это находит отражение в вытягивании петель гистерезиса (рис. 5 и 6).

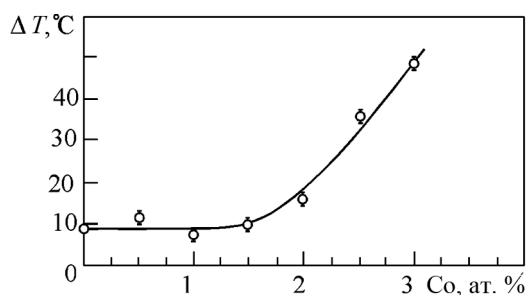


Рис. 3. Зависимость величины температурного интервала обратного мартенситного перехода $\Delta T = (A_f - A_s)$ от концентрации кобальта в сплаве ТН-10

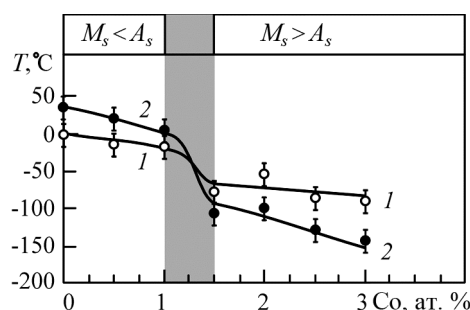


Рис. 4. Концентрационная зависимость начала прямого M_s и обратного A_s мартенситного перехода под нагрузкой. Серым цветом выделена переходная область, когда происходит смена в соотношении между температурами M_s и A_s

Была построена зависимость напряжения разрушения и деформации до разрушения в широком интервале температур ($-196 \div +200$ °С) для различных сплавов, легированных кобальтом вместо никеля от 0.5 до 3 ат. % через 0.5 ат. %. На рис. 7 представлены деформации до разрушения сплавов при температурах $-196, +20, +200$ °С.

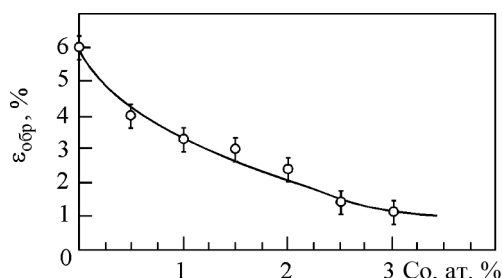


Рис. 5. Зависимость величины обратимой деформации от концентрации кобальта в сплаве ТН-10

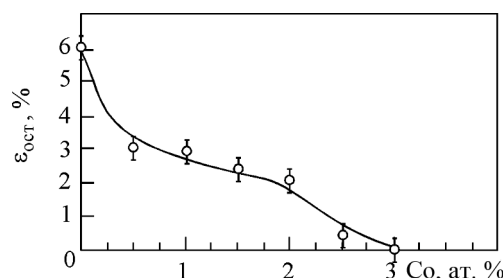


Рис. 6. Зависимость величины остаточной деформации от концентрации кобальта в сплаве ТН-10

Анализ полученных результатов показывает, что значения деформации значительны и в отдельных случаях достигают 25 %, что открывает широкие возможности для использования данных сплавов на практике. Максимум приходится на сплавы в области 1 ат. % Со и далее с увеличением концентрации наблюдается снижение пластических свойств. Все это характерно для всех трех приведенных температур. Видно, что при испытаниях при температуре жидкого азота существует хорошо выраженная концентрационная область с высокими пластическими свойствами в сплавах ТН-10, легированных кобальтом (кривая 1, рис. 7). Важно отметить, что с ростом температуры происходит уменьшение значений накопления деформации (рис. 7).

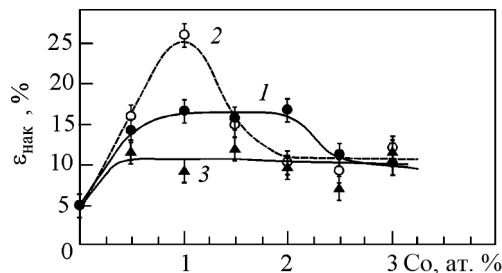


Рис. 7. Концентрационные зависимости накопления деформации при разных температурах: $T = -196$ °С (кр. 1); $+20$ °С (кр. 2); $+200$ °С (кр. 3)

Анализ зависимостей напряжения разрушения в сплавах, легированных кобальтом вместо никеля в интервале от 0.5 до 3 ат. %, показывает, что при всех температурах разрушающее напряжение не испытывает сильных изменений по сравнению с «чистым» сплавом ТН-10, но имеет тенденцию к увеличению при более высоких концентрациях легирующего элемента.

Выводы

1. Легирование сплава ТН-10 небольшим (до 3 ат. %) количеством кобальта приводит к изменению структуры В2-фазы и смещению интервала мартенситных переходов в область более низких температур. Установлено, что при легировании существенно понижаются параметры эффекта памяти формы сплава по сравнению с нелегированным сплавом.
2. Легирование сплавов на основе никелида титана кобальтом приводит к расширению температурного интервала обратного МП $A_f - A_s$, что связано с увеличением сопротивления движению межфазных границ раздела при обратном мартенситном превращении.
3. Легирование сплава вместо никеля при двух атомных процентах Со приводит к повышению пластических свойств никелида титана и росту величины общей деформации до разрыва (достигает 27 %). При этом прочность никелида титана остается практически без изменений. Величина остаточной деформации снижается и параметры ЭПФ увеличиваются.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гюнтер В.Э., Ходоренко В.Н., Ясенчук Ю.Ф. и др. Никелид титана. Медицинский материал нового поколения. – Томск: Изд-во МИЦ, 2006. – 296 с.
2. Гюнтер В.Э., Котенко В.В., Миргазизов М.З. и др. Сплавы с эффектом памяти формы в медицине. – Томск: Изд-во Том. ун-та, 1986. – 207 с.
3. Клопотов А.А., Марченко Е.С., Матюнин А.Н., Калачева Е.В. Материалы с памятью формы и новые технологии в медицине. – Томск: Изд-во МИЦ, 2010. – С. 324–328.
4. Матюнин А.Н., Клопотов А.А., Гюнтер В.Э. Материалы с памятью формы и новые технологии в медицине. – Томск: Изд-во МИЦ, 2010. – С. 319–321.

5. Потехаев А.И., Клопотов А.А., Матюнин А.Н. и др. // *Материаловедение*. – 2010. – № 12. – С. 37–44.
6. Potekaev A.I., Klopotov A.A., Matyunin A.N., and et al. // *Inorganic Mater.: Appl. Res.* – 2011. – V. 2. – No. 4 – P. 387–394.
7. Марченко Е.С., Матюнин А.Н., Клопотов А.А., Гюнтер В.Э. // *Имплантаты с памятью формы*. – 2013. – № 1–2. – С. 42–57.

*НИИ медицинских материалов и имплантатов с памятью формы
Сибирского физико-технического института им. В.Д. Кузнецова
Томского государственного университета, г. Томск, Россия
**Сибирский физико-технический институт им. В.Д. Кузнецова
Томского государственного университета, г. Томск, Россия
E-mail: klopotova@tsuab.ru

Поступила в редакцию 30.04.14.

Клопотов Анатолий Анатольевич, д.ф.-м.н., профессор, ст. науч. сотр.;
Матюнин Александр Николаевич, инженер;
Фатюшин Михаил Юрьевич, инженер.
Потехаев Александр Иванович, д.ф.-м.н., профессор, директор.

A.A. KLOPOTOV, A.N. MATUNIN, M.Yu. FATUSHIN, A.I. POTEKAEV

PHYSICAL-MECHANICAL PROPERTIES AND SHAPE MEMORY EFFECT PARAMETERS OF TINI-BASED COBALT DOPED ALLOYS

The effect of Co doping on TiNi-based alloys in order to control the SME parameters and mechanical properties was studied. The Co doping of TN-10 brand alloy was found to decrease utterly the temperature range of martensitic transitions. It is shown that the Co doping decreases as well the SME parameters.

Keywords: martensite transitions, shape memory effect, TiNi-based alloys, mechanical properties.

REFERENCES

1. Gunther V.E., Hodorenko V.N., Chekalkin T.L., et al. *Medicinskie materialy i implantaty s pamiatyu formy / Medicinskie materialy s pamiatyu formy, Tom 1* [Medical shape memory materials and implants, vol. 1: Shape memory materials]. Tomsk, MITS Publ., 2011, 534 p.
2. Gunther V.E., Kotenko V.V., Mirgazizov M.Z., et al. *Splavy s efektom pamjati formy v meditsyne* [Shape memory alloys in medicine]. Tomsk, TSU Publ., 1986, 207 p.
3. Klopotov A.A., Marchenko E.S., Matyunin A.N., Kalacheva E.V. *Materialy s pamjaty formy i novye tehologii v meditsyne* [Shape memory materials and new technology in medicine]. Tomsk, MITS Publ., 2010, pp. 324–328.
4. Matyunin A.N., Klopotov A.A., Gunter V.E. *Materialy s pamjaty formy i novye tehologii v meditsyne* [Shape memory materials and new technology in medicine]. Tomsk, MITS Publ., 2010, pp. 319–321.
5. Potekaev A.I., Klopotov A.A., Matyunin A.N., et al. Vliyanie fazovogo naklepa na predmartensitnye sostoyania i na martensitnye prevrasheniya v mnogokomponentnyh splavah Ti(Ni, Co, Mo) s effectami pamyati formy [The effect of phase hardening on premartensite states and martensite transitions in multicomponent Ti(Ni, Co, Mo) SMA]. *Materialovedenie*, 2010, no. 12, pp. 37–44.
6. Potekaev A. I., Klopotov A. A., Matyunin A.N., et al. The Influence of Phase Hardening on Premartensitic States and on Martensitic Transformation in Multicomponent Alloys Ti(Ni,Co,Mo) with Shape Memory Effects. *Inorganic Materials: Applied Research*, 2011, vol. 2, no. 4, pp. 387–394.
7. Marchenko E.S., Matyunin A.N., Klopotov A.A., Gunter V.E. Vliyanie termicheskoi obrabotki na structurno-fazovie sostoyania splavov Ti(Ni, Me) (Me = Cu, Co, V) [The effect of heat treatment on structure-phase states in Ti(Ni, Me) (Me = Cu, Co, V)]. *Implantaty s pamjaty formy*, 2013, no. 1–2, pp. 42–57.