

УДК 538.958

Гюнтер В.Э.¹, Марченко Е.С.¹, Байгонакова Г.А.², Клопотов А.А.^{1,3}

ВЛИЯНИЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ НА ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И НА МАРТЕНСИТНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В СПЛАВЕ $Ti_{50}Ni_{48,7}Mo_{0,3}V_1$ С ЭФФЕКТАМИ ПАМЯТИ ФОРМЫ

Представлены результаты исследования влияния температур изотермических отжигов при 450, 650 и 850 °С в течение 1 часа на физические свойства и на мартенситные превращения в сплаве $Ti_{50}Ni_{48,7}Mo_{0,3}V_1$. Установлено, что исследуемый сплав находится в многофазном состоянии: интерметаллид на основе никелида титана в трех кристаллографических модификациях (аустенитная В2-фаза, мартенситные фазы со структурой R и B19' и вторичной фазы $Ti_2Ni(V)$). Выявлено, что температурные зависимости кривых электросопротивления имеют вид, характерный для сплавов на основе никелида титана, обладающих двухстадийным характером мартенситных превращений $B2 \ll R \ll B19'$. Определены характеристические температуры мартенситных превращений в исследуемом сплаве и построены их зависимости от температуры отжига.

Ключевые слова: сплавы с памятью формы, мартенситные превращения, сплавы на основе никелида титана, электросопротивление, характеристические температуры, рентгеноструктурный анализ.

Results of research of influence of isothermal annealing temperatures at 450, 650 and 850 °C for 1 hour on the physical properties and the martensitic transformations in $Ti_{50}Ni_{48,7}Mo_{0,3}V_1$ alloy are presented. It is established that the investigated alloy is in a multiphase state: intermetallic on the basis of TiNi in three crystallographic modifications (austenitic B2 phase, martensite phases with structure R and B19' and the secondary phase $Ti_2Ni(V)$). It is revealed that temperature dependences of resistance curves have a form, characteristic for the alloys on the basis of TiNi possessing by a two-stage character of the martensitic transformations $B2 \ll R \ll B19'$. Characteristic temperatures of martensitic transformations in the studied alloy are determined and their dependences on annealing temperature are constructed.

Keywords: shape memory alloys, martensitic transformations, alloys on the basis of a TiNi, electrical resistivity, characteristic temperatures, X-ray analysis.

Введение

Сплавы на основе никелида титана с эффектами памяти формы представляют большой научный и практический интерес из-за их уникальных физико-механических свойств и являются перспективными для применения их в медицине и технике. Они обладают высоким комплексом функциональных свойств в сочетании с хорошими механическими характеристиками. Термообработка оказывает существенное влияние на структурно-фазовые состояния и приводит к изменению последовательностей мартенситных переходов (МП) и температурных областей МП [1]. Легирование сплавов на основе никелида титана ванадием приводит к изменению физико-механических свойств сплавов и к изменению структурно-фазовых состояний. В литературе мало работ по исследованию трой-

ных сплавов TiNi(V) и нет работ по многокомпонентным сплавам TiNi(Mo,V) [2, 3].

Целью работы является исследование влияния термической обработки на структурные и физические свойства в сплаве $Ti_{50}Ni_{48,7}Mo_{0,3}V_1$

1. Материалы и методы исследования

Сплав $Ti_{50}Ni_{48,7}Mo_{0,3}V_1$ для исследования выплавлен в индукционной печи путем переплава губчатого Ti и Ni марки Н1 с добавлением легирующих элементов Mo и V. Из полученных слитков электроискровым методом были вырезаны образцы, которые подвергались изотермическим отжигам в электровакуумной печи при температурах 450, 650 и 850 °С в течение 1 часа с последующим медленным охлаждением в печи до комнатной температуры.

Состав исследуемого сплава приведен в таблице 1.

Таблица 1. Химический состав сплава $Ti_{50}Ni_{48,7}Mo_{0,3}V_1$

Концентрация элементов в ат.%			
Ti	Ni	Mo	V
50	48.7	0.3	1

Методом измерения температурной зависимости электросопротивления сплава $Ti_{50}Ni_{48,7}Mo_{0,3}V_1$ исследовались последовательности мартенситных превращений и характеристические температуры мартенситного превращения (МП) [1].

Рентгеноструктурные исследования сплава проведены на дифрактометрах ДРОН-4 и "XRD-6000" Shimadzu.

Образцы для микроструктурного исследования готовили по стандартным методикам: шлифовались, полировались, а затем травились в растворе плавиковой и азотной кислот. Исследования шлифов данных сплавов были проведены на металлографическом микроскопе OLYMPUS GX71 с цифровой камерой DP70.

2. Результаты и обсуждение

Для определения интервалов мартенситных превращений в сплаве $Ti_{50}Ni_{48,7}Mo_{0,3}V_1$ построены температурные кривые электросопротивления без отжига и после изотермических отжигов (450, 650 и 850 °С). Особенности изменения кривых электросопротивления $\rho(T)$ при охлаждении и нагреве имеют характерный вид для сплавов на основе TiNi, обладающих двухстадийным характером МП $B2 \leftrightarrow R \leftrightarrow B19'$, где (B2 – кубическая, R – ромбоэдрическая и B19' – моноклинная фазы) (рис.1) [1].

Видно, что изотермический отжиг при разных температурах сплава $Ti_{50}Ni_{48,7}Mo_{0,3}V_1$ приводит к заметному изменению формы температурных зависимостей кривых электросопротивления $\rho(T)$, величины петли гистерезиса МП и не оказывает заметного влияния на температурные области МП (рис.1). Начало отклонения от линейной зависимости на кривых $\rho(T)$ при охлаждении отражает начало перехода высокотемпературной B2 фазы в R-фазу и соответствует температуре начала МП $B2 \rightarrow R$ T_R . Резкое понижение электросопротивления при охлаждении

на кривых $\rho(T)$ соответствует температуре начала прямого МП $R \rightarrow B19'$ M_S . Температура конца прямого МП на кривых $\rho(T)$ соответствует точке M_f [1].

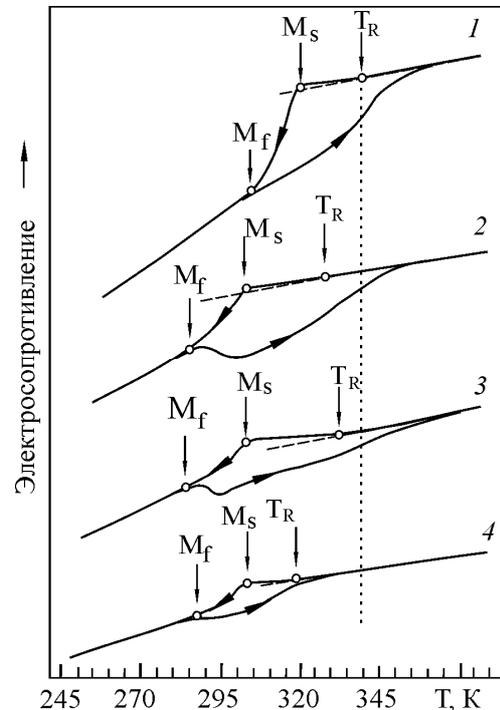


Рис.1. Температурная зависимость кривых электросопротивления сплава $Ti_{50}Ni_{48,7}Mo_{0,3}V_1$ без отжига и после изотермических отжигов в течение 1 часа при разных температурах: 1 – без термообработки; 2 – отжиг 450° С; 3 – отжиг 650° С; 4 – отжиг 850° С. Точками на кривых электросопротивления показаны соответствующие характеристические температуры МП T_R , M_S и M_f

На основе анализа температурных зависимостей кривых электросопротивления были определены характеристические температуры МП в исследуемом сплаве и построены их зависимости от температуры отжига (рис.2). Данные, приведенные на рис.2, показывают понижение характеристических температур МП в отожженных образцах по сравнению с исходным. Видно, что отжиг по-разному влияет на характер изменения температур переходов $B2 \rightarrow R$ (T_R) и $R \rightarrow B19'$ (M_S и M_f). Температура T_R понижается с увеличением температуры отжига, тогда как температуры M_S и M_f не зависят от температур отжига. Такой характер изменения характеристических температур МП приводит к тому, что интервал МП $R \rightarrow B19'$ практически не меняется, тогда как отжиг при 450 °С приводит к уширению интервала МП $B2 \rightarrow R$ (рис.3). Разные функциональные зави-

симости температурных интервалов МП (T_R-M_S) и (M_S-M_f) от температуры отжига отражают тот факт, что изменение структурно-фазового состояния оказывает разное влияние на подвижность межфазных границ при МП $R \rightarrow B19'$ и на величину движущей силы $\Delta F_{B2 \rightarrow R}$ МП $B2 \rightarrow R$ (рис.3).

Таким образом, отжиг сплава $Ti_{50}Ni_{48,7}Mo_{0,3}V_1$ приводит к заметному изменению формы кривых электросопротивления в интервале МП при незначительном изменении характеристических температур МП.

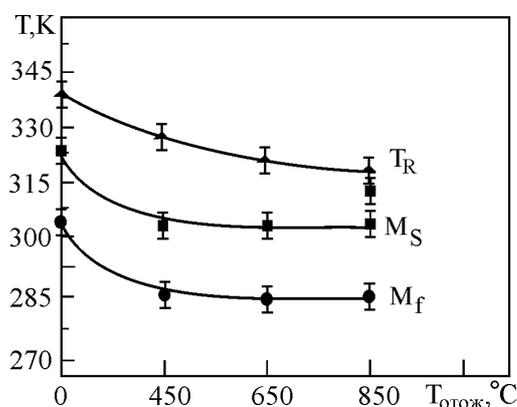


Рис.2. Зависимость характеристических температур мартенситного превращения T_R , M_S и M_f от температуры отжига в сплаве $Ti_{50}Ni_{48,7}Mo_{0,3}V_1$

То, что отжиг приводит к изменению структурно-фазового состояния, хорошо проявляется при помощи рентгеноструктурных исследований. На рис.4 представлена рентгенограмма от образца исходного сплава $Ti_{50}Ni_{48,7}Mo_{0,3}V_1$. Расшифровка рентгенограмм позволила установить, что в исходном и после отжигов образцы исследуемого сплава при комнатной температуре находятся в многофазном состоянии: интерметаллид на основе никелида титана $TiNi(Mo,V)$ в трех кристаллографических модификациях (B2, R и B19' – структуры) и вторичная фаза $Ti_2Ni(V)$.

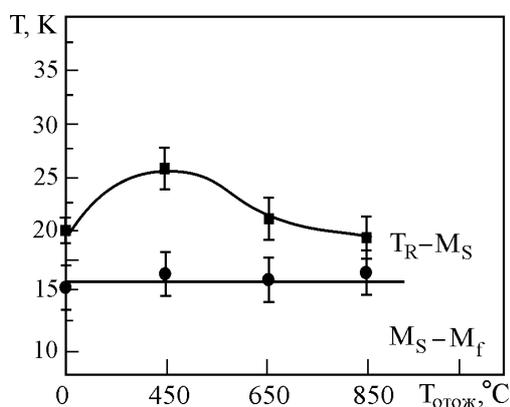


Рис.3. Зависимость интервалов МП M_S-M_f и T_R-M_S от температуры отжига в сплаве $Ti_{50}Ni_{48,7}Mo_{0,3}V_1$

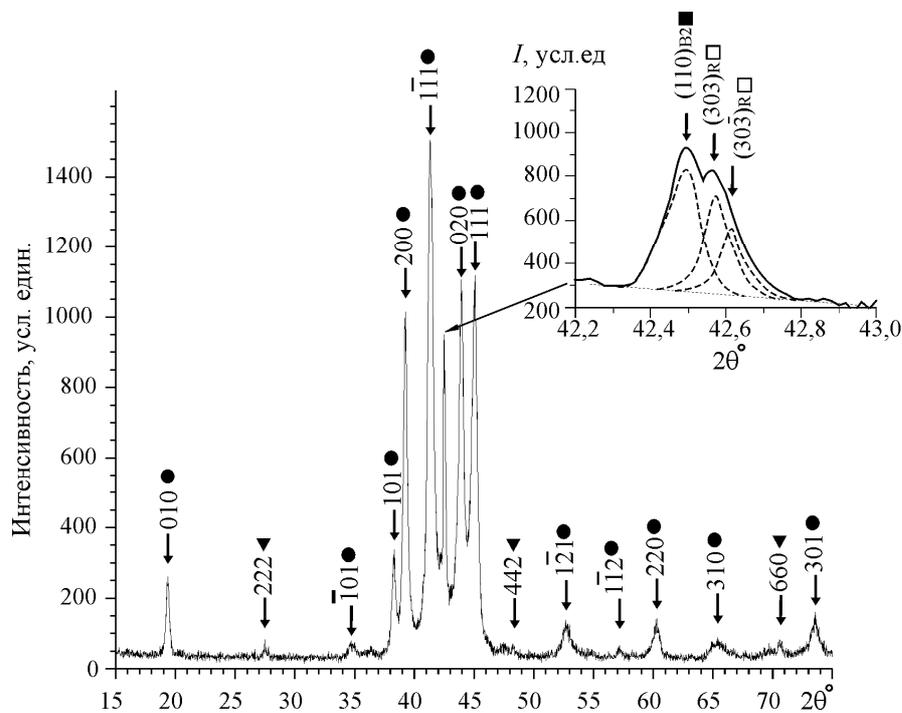


Рис.4. Рентгенограмма от образца исходного сплава $Ti_{50}Ni_{48,7}Mo_{0,3}V_1$, где \sim – мартенситная фаза B19'; \bullet – R фаза; \circ – B2 фаза; \blacktriangledown – вторичная фаза Ti_2Ni

Был проведен анализ рефлексов на рентгенограммах исследуемого сплава. Геометрическое моделирование рефлекса в области углов $2\Theta = 42\div 43^\circ$ позволило выделить в нем три рефлекса: $(110)_{B2}$, $(303)_R$ и $(30\bar{3})_R$ (рис.5). Эволюция в угловом расположении и интенсивности рефлексов R и B2 фаз отражает как изменение параметров элементарных ячеек этих фаз, так и изменение их объемной доли (табл.2).

Расчет параметров элементарных ячейки R-фазы показал, что с ростом температуры отжига угол ромбоэдричности α_R увеличивается, линейные размеры элементарной ячейки a_R практически не меняются. Подобные изменения подробно рассмотрены при исследовании МП $B2 \rightarrow R \rightarrow B19'$ в сплавах на основе никелида титана, легированных Fe, Rh и Co [4].

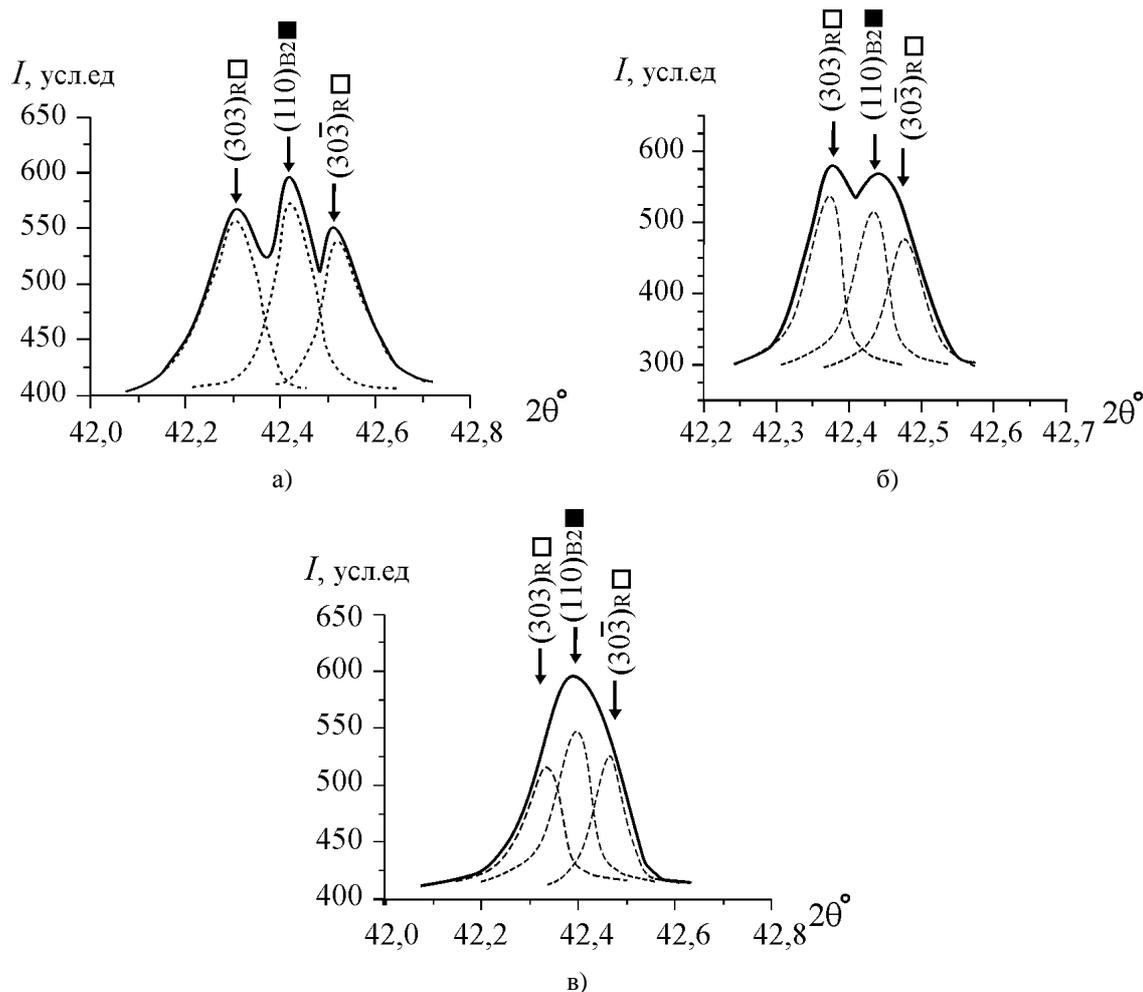


Рис.5. Фрагменты рентгенограмм от образцов сплава $Ti_{50}Ni_{48.7}Mo_{0.3}V_1$ после различных температур изотермического отжига: а) 450 °С; б) 650 °С; в) 850 °С (■ – B2-фаза; □ – R-фаза)

Таблица 2. Размер зерен и частицы Ti_2Ni и структурные параметры фаз B2 и R в сплаве $Ti_{50}Ni_{48.7}Mo_{0.3}V_1$

$T_{отж}, ^\circ C$	Исходный	450	650	850
Размер зерен, мкм	9 ± 2	16 ± 2	15 ± 2	12 ± 2
Размер Ti_2Ni , мкм	$1,5 \pm 0,5$	$2 \pm 0,5$	$4 \pm 0,8$	$1,5 \pm 0,5$
a_{B2} , нм	0,3009	0,3013	0,3013	0,3015
a_R , нм	0,9004	0,9025	0,9033	0,9033
$\alpha_R, ^\circ$	89,92	89,51	89,77	89,67

Методом оптической микроскопии установлено, что сплав $Ti_{50}Ni_{48,7}Mo_{0,3}V_1$ после кристаллизации (исходное состояние) имеет следующую микроструктуру: матрица на основе интерметаллида B2, эвтектическая структура

по границам зерен, частицы, обогащенные по титану типа Ti_2Ni с размерами до 2 мкм и мелкодисперсные частицы $TiNiV$. Средний размер зерен составляет порядка 9 мкм (рис.6, табл.2).

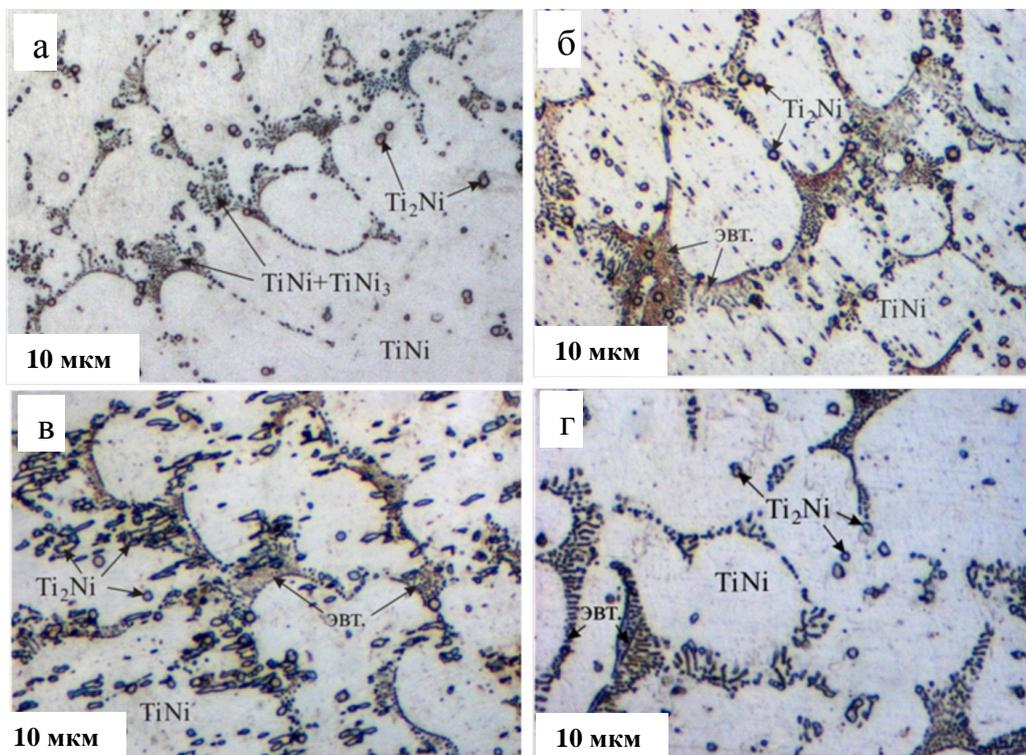


Рис.6. Микроструктура сплава $Ti_{50}Ni_{48,7}Mo_{0,3}V_1$ без термической обработки (а) и после изотермического отжига при разных температурах: б) 450 °С; в) 650 °С; г) 850 °С

Микроструктура исследуемого сплава после отжига при 450 °С ($t = 1$ час) изменилась (рис.6б). Средний размер зерен вырос до значения 17 мкм, объемная доля эвтектики по границам зерен возросла, и средний размер частицами Ti_2Ni немного увеличился до величины 2,5 мкм (табл.2).

В сплавах, прошедших отжиг при 650 °С, наблюдается частичное очищение зерен матричной фазы от частиц Ti_2Ni за счет обильной их сегрегации по границам зерен при сохранении. При этой температуре отжига средний размер зерен и частиц вторичной фазы Ti_2Ni значительно увеличились (табл.2).

Высокая температура отжига 850 °С приводит к уменьшению включений в теле зерен и к равномерному перераспределению эвтектических включений по границам зерен. Средний размер зерен несколько увеличился по сравнению с размерами зерен в исходном сплаве. При этом средний размер частиц вторичной фазы

Ti_2Ni не изменился и остался таким же, как в исходном сплаве (табл.2).

Выводы

Установлено, что изотермические отжиги при температурах 450, 650 и 850 °С в течение 1 часа приводят к значительному изменению формы температурных зависимостей кривых электросопротивления в области МП $B2 \leftrightarrow R \leftrightarrow B19'$ при незначительном понижении температурного интервала МП $B2 \leftrightarrow R \leftrightarrow B19'$ в сплаве на основе никелида титана $Ti_{50}Ni_{48,7}Mo_{0,3}V_1$.

Рентгеноструктурными исследованиями установлено, что исследуемый сплав находится в многофазном состоянии: интерметаллид на основе никелида титана в трех кристаллографических модификациях (аустенитная B2-фаза, мартенситные фазы со структурой R и B19') и вторичной фазы $Ti_2Ni(V)$. Анализ рентгено-

грамм позволил выявить значительное влияние изотермических отжигов на структурные параметры В2 и R фаз. Особенно значительное влияние термообработка оказывает влияние на угол ромбоэдричности α_R в R фаз.

Методом оптической микроскопии установлено, что изотермические отжиги сплава $Ti_{50}Ni_{48,7}Mo_{0,3}V_1$ приводят к увеличению среднего размера зерна на 30-40%, приводят к уменьшению включений в теле зерен и к более равномерному перераспределению эвтектических включений по границам зерен.

Список используемой литературы

1. Гюнтер В.Э., Ходоренко В.Н. и др. Медицинские материалы с памятью формы. Томск: НПП МИЦ, 2011. т.1. 533 с.
2. Байгонакова Г.А., Марченко Е.С., Клопотов А.А. Особенности изменения напряжения в сплаве $Ti_{50}Ni_{48,7}Mo_{0,31}V_1$ под нагрузкой в широком температурном интервале // XI Международной конференция студентов и молодых ученых «Перспективы развития фундаментальных наук»: сб. научных трудов. – Томск: ТПУ, 2014. С. 33-35.

3. Марченко Е.С., Байгонакова Г.А., Клопотов А.А., Гюнтер В.Э. Влияние легирования ванадия на механические свойства сплавов на основе никелида титана // Материалы и имплантаты с памятью формы в медицине / Под ред. В.Э. Гюнтера. – Томск: НПП МИЦ, 2014. С. 61-66.

4. Потекаев А.И., Клопотов А.А., Козлов Э.В., Кулагина В.В. Слабоустойчивые предпереходные структуры в никелиде титана. Томск: НТЛ, 2004. 296 с.

¹*НИИ Медицинских материалов и имплантатов с памятью формы при ТГУ, Томск, Россия.*

²*Национальный исследовательский Томский государственный университет, Томск, Россия.*

³*Томский государственный архитектурно-строительный университет, Томск, Россия.*

Подписано в печать 24.02.15.

Сведения об авторах

Гюнтер Виктор Эдуардович, д.т.н., профессор, директор НИИ ММ СФТИ ТГУ, mes2502@rambler.ru
 Марченко Екатерина Сергеевна, к.ф.-м.н., инженер, НИИ ММ СФТИ ТГУ, marchenko84@vtomske.ru
 Байгонакова Гульшарат Аманболдыновна, магистрант НИ ТГУ, gat27@mail.ru
 Клопотов Анатолий Анатольевич, д.ф.-м.н., профессор ТГАСУ, klopotovaa@tsuab.ru