

05.4

## Влияние серебра на структуру и эффекты памяти формы биосовместимых сплавов на основе TiNi

© Е.С. Марченко, Г.А. Байгонакова<sup>¶</sup>, В.Э. Гюнтер

Томский государственный университет, Томск, Россия

<sup>¶</sup> E-mail: gat27@mail.ru

Поступило в Редакцию 27 марта 2018 г.

Проведено исследование влияния разных концентраций серебра на структуру и эффекты памяти формы биосовместимых сплавов TiNiMoFe. Установлено, что при комнатной температуре все сплавы находятся в смешанном состоянии ( $B2 + R$  или  $B2 + R + B19'$ ), при этом основной фазой является аустенитная  $B2$ -фаза. Показано, что малые концентрации Ag (до 0.5 at.%) подавляют эффекты памяти формы, более высокие (1 at.%) провоцируют зарождение и рост мартенситных кристаллов, при этом увеличивается содержание основной аустенитной  $B2$ -фазы и частиц Ag.

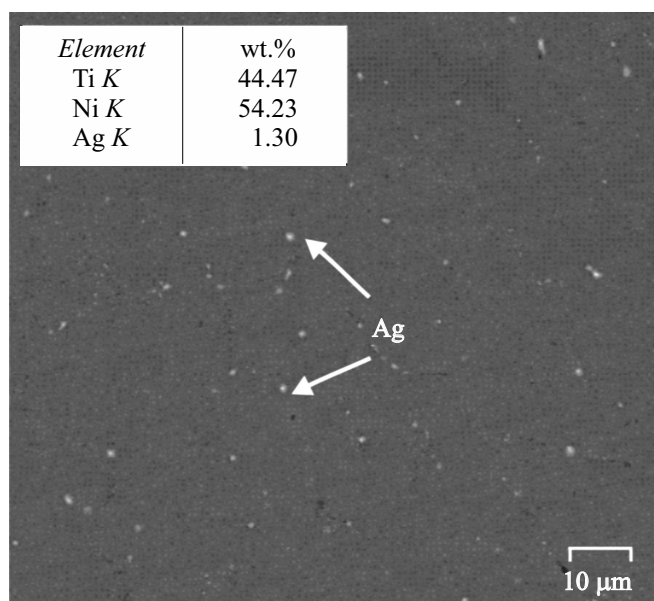
DOI: 10.21883/PJTF.2018.16.46482.17309

Биосовместимые многокомпонентные сплавы TiNiMoFe благодаря своим уникальным гистерезисным свойствам вызывают большой научный и практический интерес [1]. Многие характеристики сплавов можно усовершенствовать путем легирования. Перспективным легирующим элементом с биомедицинской точки зрения является серебро, так как оно хорошо известно своим антибактериальным воздействием на клетки [2]. Существует ряд работ [2–6], в которых проведены исследования влияния добавок серебра на свойства сплавов TiNi. В [2–4] рассматриваются антибактериальные свойства тройных сплавов TiNiAg, обусловленные выходом ионов  $Ag^+$  из фаз чистого серебра на поверхность TiNi. При этом сплавы TiNiAg ( $C_{Ag} = 1.4–5$  at.%) показывают хорошую биосовместимость и коррозионную стойкость, сравнимую с таковой для бинарных сплавов TiNi. Кроме антибактериальных свойств в [5,6] исследовано влияние добавок серебра ( $C_{Ag} = 0.6–1.3, 1.7$  и  $1.9$  at.%) на гистерезисные и физико-механические характеристики.

С целью расширения полезных свойств биомедицинских сплавов TiNiMoFe с эффектом памяти формы (ЭПФ) проведено их объемное легирование серебром. В работе приведены экспериментальные исследования влияния разных концентраций серебра на структуру и параметры многократного ЭПФ сплавов TiNiMoFe.

Сплавы TiNiMoFeAg были выплавлены в индукционной печи ИСВ-0.004 ПИ М1 в атмосфере инертного газа аргона по следующей схеме легирования:  $Ti_{50}Ni_{49.5-x}Mo_{0.3}Fe_{0.2}Ag_x$  ( $x = 0, 0.1, 0.5, 1 \text{ at.}\%$ ). Из полученных слитков без дополнительных термомеханических обработок на электроэрозионной установке были вырезаны образцы длиной 50 mm с площадью поперечного сечения  $1 \text{ mm}^2$ . Параметры ЭПФ исследовались в условиях растяжения под постоянной нагрузкой 2 kg. Изучение фазового состава и структурных параметров образцов проводилось на дифрактометре XRD-6000 в  $CuK_{\alpha}$ -излучении. Методом дифракции отраженных электронов на системе с электронным и сфокусированными пучками QUANTA 200 3D был выполнен энергодисперсионный анализ матриц сплавов.

Методом рентгеноструктурного анализа проведено исследование пяти поликристаллических образцов сплавов TiNiMoFeAg с разным содержанием Ag. Качественный и количественный фазовый состав, параметры решеток, кристаллические области когерентного рассеяния (ОКР) и микродеформация решеток ( $\Delta d/d$ ) фаз приведены в таблице. Установлено, что при комнатной температуре все сплавы находятся в смешанном состоянии ( $B2 + R$  или  $B2 + R + B19'$ ), при этом основной фазой является аустенитная  $B2$ -фаза с ОЦК-решеткой. С увеличением содержания Ag массовая доля  $B2$ -фазы растет, что сопровождается изменением параметра ОЦК-решетки в результате введения атомов Ag в элементарную ячейку  $B2$ -фазы. Уширение и закономерное расщепление дифракционных отражений  $B2$ -фазы:  $[110]$ ,  $[200]$ ,  $[211]$  — свидетельствуют о наличии ромбоэдрической  $R$ -фазы. Это хорошо согласуется с данными исследований удельного электросопротивления  $\rho(T)$  на этой же серии сплавов [7]. Также на рентгенограммах всех сплавов обнаружены дифракционные линии фазы  $Ti_2Ni$  с высокой интенсивностью, рост концентрации серебра приводит к снижению интенсивностей дифракционных пиков от фазы  $Ti_2Ni$ . В сплавах с 0 и 0.1 at.% Ag присутствуют слабые структурные линии моноклинной мартенситной фазы  $B19'$  с массовой долей не более 5%. Серебро кристаллизуется в матрице TiNi в чистом виде и имеет ГЦК-структуру, малая часть Ag



**Рис. 1.** Результаты энергодисперсионного анализа матрицы сплавов TiNiMoFeAg с 1 at.% Ag.

(до 0.2 at.%) растворяется в фазе *B2*, т.е. замещает атомы основных элементов в кристаллической решетке. Это подтверждают данные локального энергодисперсионного микроанализа на рис. 1 (вставка), где приведены результаты количественного элементного микроанализа матрицы сплава.

Небольшие концентрации серебра увеличивают преимущественную ориентацию кристаллической решетки зерен *B2*-фазы в направлении [200] с 37 до 74% (при 0.2 at.%). Это указывает на то, что даже незначительное изменение состава приводит к росту внутренних напряжений в зернах *B2*-фазы, что хорошо согласуется с ростом значений упругих внутренних напряжений второго рода  $\Delta d/d$  внутри кристаллической ячейки *B2*-фазы (с  $0.54 \cdot 10^{-3}$  до  $3.27 \cdot 10^{-3}$ ). Кроме того, частицы чистого серебра также могут способствовать появлению дополнительных источников внутренних напряжений в материале, ко-

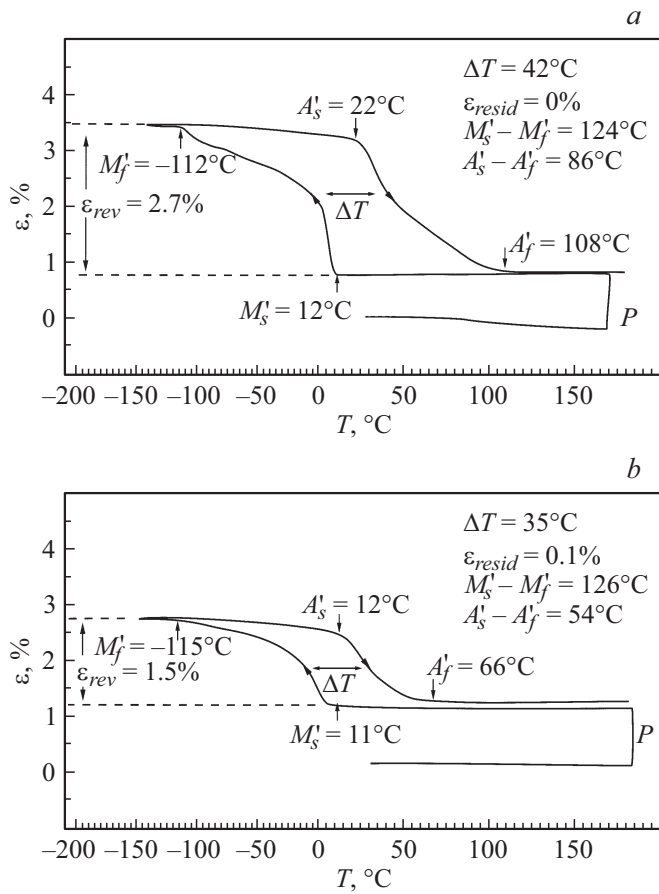
Данные рентгенографического исследования сплавов TiNiMoFeAg

Образец	Обнаруженные фазы	Содержание фаз, mass%	Параметры решетки, Å	Размер ОКР, nm	$\Delta d/d, 10^{-3}$
0 at.% Ag	TiNi(B2)	64	$a = 3.0111$	19	0.54
	37% вдоль [200]				
	Ti <sub>2</sub> Ni (trigonal)	32	$a = 11.2755$	25	2.24
	TiNi(B19')	4	$a = 4.6190$ $b = 4.1201$ $c = 2.903$	—	—
	R	Следы	$a = 9.0316$	—	—
0.1 at.% Ag	TiNi(B2)	81	$a = 3.0171$	28	1.44
	48% вдоль [200]				
	Ti <sub>2</sub> Ni (trigonal)	16	$a = 11.2209$	15	2.35
	TiNi(B19')	3	$a = 4.6175$ $b = 4.125$ $c = 2.902$	—	—
	R	Следы	$a = 9.0419$	—	—
	Ag (cubic)	Следы	$a = 4.0756$	—	—
0.5 at.% Ag	TiNi(B2)	87	$a = 2.9946$	17	2.01
	Ti <sub>2</sub> Ni (trigonal)	13	$a = 11.2503$	11	2.58
	Ag (cubic)	Следы	$a = 4.0227$	—	—
	R	Следы	$a = 9.05326$	—	—
1 at.% Ag	TiNi(B2)	89	$a = 3.0196$	31	3.27
	Ti <sub>2</sub> Ni (trigonal)	6	$a = 11.2588$	13	2.43
	Ag (cubic)	5	$a = 4.0845$	—	—
	R	Следы	$a = 9.08633$	—	—

торые, с одной стороны, могут стимулировать начало мартенситного превращения (МП), а с другой — быть барьерами, препятствующими движению межфазной границы в процессе фазового перехода.

Рассмотрим влияние серебра на параметры многократного ЭПФ сплавов TiNiMoFeAg (рис. 2). Реализация ЭПФ в сплавах TiNiMoFeAg сильно зависит от количества легирующей добавки, и при различных концентрациях серебра в процесс фазового перехода включаются разные факторы. Изменение объема, размеров зерен матричной фазы и кристаллизация вторичных фаз с последующим изменением соотно-

7\* Письма в ЖТФ, 2018, том 44, вып. 16



**Рис. 2.** Влияние легирования серебром на многократный эффект памяти формы в сплавах TiNiMoFeAg с  $C_{Ag} = 0$  (a), 0.1 (b), 0.5 (c) и 1 at.% (d) при постоянной нагрузке  $P = 2$  kg.  $M'_s, M'_f$  — температуры начала и конца прямого МП,  $A'_s, A'_f$  — температуры начала и конца обратного МП,  $M'_s - M'_f$  — температурный интервал прямого МП,  $A'_s - A'_f$  — температурный интервал обратного МП.

шения Ti и Ni в матрице сильно влияют на смещение температур МП. Малые концентрации Ag (до 0.5 at.%) приводят к снижению

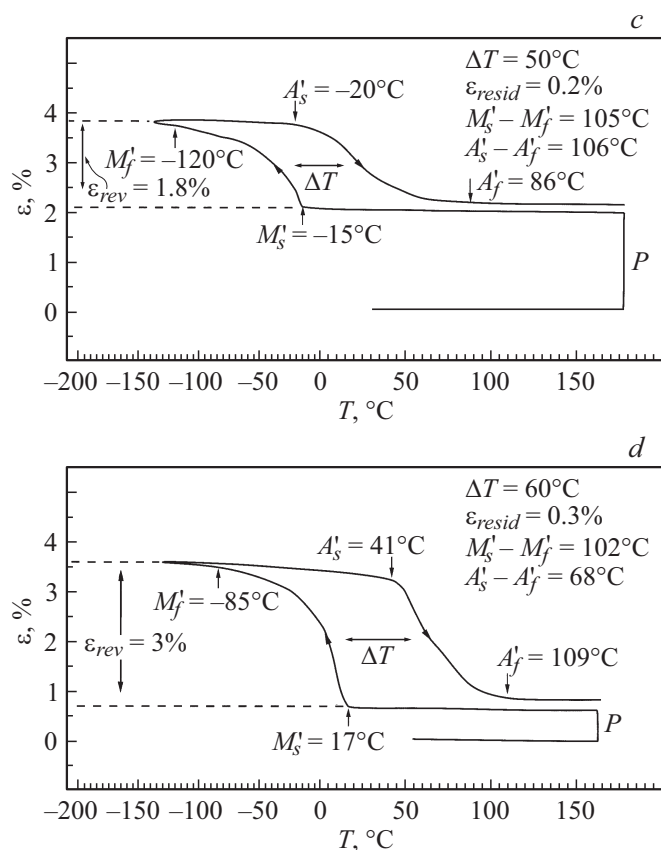


Рис. 2 (продолжение).

характеристических температур начала прямого МП  $M_s$  под нагрузкой из-за появления и накопления частиц фазы Ag, которые препятствуют движению межфазной границы и стабилизируют B2-фазу. С повышением концентрации Ag до 1 at% доминирующим фактором становится рост полей внутренних напряжений, образованных частицами Ag, и в соответствии с уравнением Клапейрона–Клаузиуса [8] происходит повышение температуры  $M_s$ , облегчается зарождение кристаллов мартенситной фазы.

Различные структурные состояния, связанные с введением легирующего элемента, изменяют такие параметры ЭПФ, как ширина петли гистерезиса  $\Delta T$ , общая накопленная деформация  $\varepsilon_{rev}$ , остаточная деформация  $\varepsilon_{resid}$ .

В сплавах на основе TiNi МП в термодинамическом смысле всегда сопровождается диссипацией энергии и производством энтропии [9]. Ширина петли гистерезиса  $\Delta T$  соответствует количеству рассеянной энергии при полном цикле МП ( $A \rightarrow M$  и  $M \rightarrow A$ ). Из зависимостей накопления и возврата деформации при многократном ЭПФ (рис. 2) видно, что увеличение концентрации легирующего элемента до 1 at.% вызывает уширение  $\Delta T$  (от  $\sim 40$  до  $60^\circ\text{C}$ ), так как из-за структурного усложнения материала вторичными фазами в процессе фазового перехода  $B2 \leftrightarrow R \leftrightarrow B19'$  происходит большее рассеяние энергии на дефектах или частицах фазы Ag, массовая доля которых тоже увеличивается (до 5 mass %).

Частицы серебра оказывают влияние и на накопление деформации. Деформация сплавов с ЭПФ представляет собой комплексную величину, состоящую из упругой, мартенситной и пластической деформации. Легирование малыми концентрациями Ag (до 0.5 at.%) резко снижает величину  $\varepsilon_{rev}$ . Появление в сплаве частиц Ag провоцирует скопление локальных напряжений возле частиц Ag, что приводит к большему накоплению пластической составляющей деформации и, как следствие, к уменьшению величины накопленной мартенситной и общей деформации  $\varepsilon_{rev}$ . Большие добавки Ag (от 1 at.%) увеличивают  $\varepsilon_{rev}$  до величины, большей, чем у исходного сплава. Это связано с ростом массовой доли B2-фазы, ответственной за накопление мартенситной деформации до  $\sim 90\%$  (см. таблицу).

Увеличение содержания Ag в сплаве сопровождается ростом величины остаточной деформации  $\varepsilon_{resid}$ , которая характеризует долю пластической деформации. Образованные в процессе легирования некогерентные фазы Ag являются препятствиями для реализации МП, преодоление которых при деформации происходит за счет пластического сдвига, и соответственно увеличивается доля пластической составляющей (остаточной деформации  $\varepsilon_{resid}$ ) в величине общей накопленной деформации  $\varepsilon_{rev}$ .

Таким образом, параметры ЭПФ в сплавах TiNiMoFeAg являются чувствительными к малейшим изменениям структурно-фазового состава сплава. Серебро структурно усложняет матрицу сплава частицами Ag

и включается в процесс фазового перехода  $B2 \leftrightarrow R \leftrightarrow B19'$ . Малые концентрации Ag (до 0.5 at.%) подавляют ЭПФ, более высокие (1 at.%) провоцируют зарождение и рост мартенситных кристаллов, при этом увеличивается содержание основной аустенитной  $B2$ -фазы и частиц Ag. Отдельные частицы фаз Ag в матрице сплавов становятся дополнительными источниками полей внутренних напряжений, что приводит к росту пластической составляющей деформации. Также влияние серебра проявляется в росте напряжений и изменении сил межатомного взаимодействия в структуре  $B2$ .

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

## Список литературы

- [1] Ходоренко В.Н., Кафтаранова М.И., Гюнтер В.Э. // Письма в ЖТФ. 2015. Т. 41. В. 6. С. 81–89.
- [2] Melaiye A., Youngs W.J. // Expert Opin. Ther. Pat. 2005. V. 15. P. 125–130.
- [3] Zheng Y.F., Zhang B.L., 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] Zhou W.-T., Wang C., Li S., Chiang H.-S., Hsueh C.-H. // J. Alloys Compd. 2018. V. 738. P. 336–344.
- [5] Chun S.-J., Noh J.-P., Yeom J.-T., Kim J.-I., Nam T.-H. // Intermetallics. 2014. V. 46. P. 91–96.
- [6] Alvares da Silva G., Otubo J. // MATEC Web Conf. 2015. V. 33. P. 03009.
- [7] Gunther V., Marchenko E., Chekalkin T., Baigonakova G., Kim J.-S., Kang J.-H., Klopotov A. // Mater. Res. Express. 2017. V. 4. N 10. P. 105702.
- [8] Liu Y., Yang H. // Smart Mater. Struct. 2007. V. 16. N 1. P. 22–27.
- [9] Otsuka K., Saxena A., Deng J., Ren X. // Phil. Mag. 2011. V. 91. N 36. P. 4514–4535.