

05

Влияние легирующих добавок кобальта и молибдена на структуру и параметры памяти формы пористого реакционно-спеченного никелида титана

© Н.В. Артюхова, Ю.Ф. Ясенчук, А.С. Гарин, В.Э. Гюнтер

Национальный исследовательский Томский государственный университет, Томск, Россия
E-mail: artyukhova_nad@mail.ru

Поступило в Редакцию 27 сентября 2017 г.

Исследованы структура и свойства пористых сплавов, полученных при реакционном спекании порошков Ti и Ni с добавками Co и Mo. Показано, что легирующие добавки и Co, и Mo сдерживают уплотнение порошка никеля на начальной стадии спекания. Максимальная деформация пористых образцов при нагружении в аустенитном состоянии зафиксирована при добавке Co, минимальная — при добавке Mo. Добавка Co приводит к одностадийному мартенситному превращению в фазе TiNi, а Mo — к двухстадийному, но более однородному по объему. Как Co, так и Mo приводят к увеличению максимальной накопленной деформации в результате образования благоприятно ориентированного мартенсита напряжения и переориентированного мартенсита охлаждения.

Для эффективного управления свойствами монолитных сплавов на основе никелида титана применяется варьирование содержания никеля в интервале концентраций 48–51.5 at.% в фазе TiNi [1]. В реакционном спекании пористых сплавов больший эффект дает использование различных легирующих добавок. Кроме того, метод реакционного спекания как источник реакционного эффекта входит в состав комбинированной методики при получении имплантатов на основе никелида титана. Поэтому необходимо более детально рассмотреть влияние легирования на структуру системы Ti–Ni и ее свойства. Выбор в качестве добавок Co и Mo связан с тем, что кобальт по своим свойствам наиболее близок к никелю и образует с титаном ряд интерметаллидов, в то время как

молибден не вступает в реакцию с титаном, образуя с ним только непрерывный ряд твердых растворов [1]. Таким образом, механизмы влияния молибдена и кобальта на свойства никелида титана при легировании диаметрально противоположные. Это поможет выявить особенности их влияния.

Реакционное спекание системы Ti–Ni активирует плавящаяся вблизи 1223 К фаза Ti₂Ni. Однако обязательным условием спекания высокопористых сплавов является малое количество жидкой фазы, что позволяет предотвратить усадку и сохранить регулярную пористую структуру. С другой стороны, это затрудняет массоперенос в спекаемой системе [2] и приводит к вынужденной неоднородности фазового состава.

В настоящей работе исследованы образцы пористых проницаемых сплавов Ti₅₀Ni₄₉Co₁, Ti₅₀Ni₄₉Mo₁ и Ti₅₀Ni₅₀, полученные из порошков никеля (ПНК-ОТ4), титана (ПТЭМ), кобальта (ПК-1у) и молибдена (МПЧ). Средний размер частиц никеля составлял 10–15 μm, титана — 60–80 μm. Цилиндрические образцы размером 48 × 8 mm с добавками 1 at.% Co, 1 at.% Mo и без добавок были изготовлены методом реакционного спекания в кварцевых трубках при температуре 1223 К и времени выдержки 5.4 · 10³ s. Температуру реакционного спекания для образца Ti₅₀Ni₅₀ подбирали исходя из условия сохранения регулярной пористой структуры и формы образца. Опираясь на диаграмму состояния системы Ti–Ni [1,2], максимальную температуру спекания ограничивали величиной 1223 К, минимальную — температурой возникновения низкотемпературной эвтектической жидкости вблизи 1213 К. Оптимальный температурно-временной режим спекания, подобранный для системы Ti₅₀–Ni₅₀, применялся для систем Ti₅₀–Ni₄₉–Co₁ и Ti₅₀–Ni₄₉–Mo₁.

Исследование особенностей мартенситных превращений и характеристик макродеформаций проводилось методом многократного эффекта памяти формы (МЭПФ) под постоянной нагрузкой (6 · 10⁻² kg) в условиях изгиба на пористых пластинах размером 35 × 7 × 1 mm. Оптимальная нагрузка выбиралась такой, чтобы, изгибая пластину на 1–2 mm в аустенитном состоянии, не оставлять остаточной деформации после ее разгрузки.

Структура пористых образцов изучалась с использованием оптического микроскопа Axiovert 25Mat и электронного растрового микроскопа PHILIPS SEM 515. Концентрационный состав фаз определялся с помощью микроанализатора EDAX ECON IV. Для количественного

анализа процесса спекания в образцах выделены центральная и периферийная зоны, в каждой из которых были измерены и описаны расстояния между центрами частиц.

Фазовая структура пористого образца $Ti_{50}Ni_{50}$ хорошо дифференцирована и позволяет рассматривать ее в виде набора реакционных ячеек (РЯ). РЯ представлена ядром ячейки Ti_{β} (1), губчатым массивом Ni_{γ} (5) на периферии ячейки и оболочками фаз Ti_2Ni (2), $TiNi$ (3), $TiNi_3$ (4) вокруг ядра (рис. 1, *a*) [2,3].

При исследовании особенностей структуры и деформационного поведения пористых образцов были выделены две составляющие РЯ: $TiNi$ и Ni_{γ} , оказывающие заметное влияние на параметры формоизменения при МЭПФ. Это связано с тем, что фаза $TiNi$ обладает эффектом памяти формы, а Ni_{γ} занимает большую часть сплава и влияет на механическое поведение образца.

При легировании структура в целом не меняется, РЯ сохраняются, фаза $TiNi$ визуально не изменяется, но в губчатом массиве Ni_{γ} визуально обнаружены изменения. В тройных сплавах $Ti_{50}Ni_{49}Co_1$ и $Ti_{50}Ni_{49}Mo_1$ губчатый массив представляет собой ограниченный твердый раствор Ni_{γ} с примесью кобальта или молибдена соответственно. Из-за малой доли легирующих добавок регистрация их с помощью микроанализа затруднена.

Весь спеченный объем в сплаве $Ti_{50}Ni_{50}$ можно разделить на две зоны: центральную и периферию. Губчатый массив в центре образца заметно плотнее (рис. 1, *b*), чем на периферии (рис. 1, *a*), из-за разной температуры в этих зонах. Тепло экзотермической реакции между реагентами является дополнительным источником тепла в системе. Однако большая температура в центре образца и меньшая на периферии связаны с отводом тепла через периферийную зону.

Количественно увеличение плотности губчатой оболочки выражается в уменьшении расстояния между центрами никелевых частиц. В центральной части образца $Ti_{50}Ni_{50}$ среднее значение данного расстояния составляет $7 \mu m$, в периферийной зоне — $11 \mu m$. В образцах с Co и Mo значения этой величины на периферии незначительно отличаются друг от друга и составляют 8 и $9 \mu m$ соответственно, а в центре равны $8 \mu m$ в обоих случаях. Визуальные изменения в образцах $Ti_{50}Ni_{49}Co_1$ и $Ti_{50}Ni_{49}Mo_1$ проявляются в торможении процесса уплотнения губчатого массива на твердофазном этапе спекания (рис. 1, *c, d*), что препятствует росту контактных поверхностей частиц никеля, ограничивая диффузионный массоперенос при спекании. Подтверждения повышения энергии

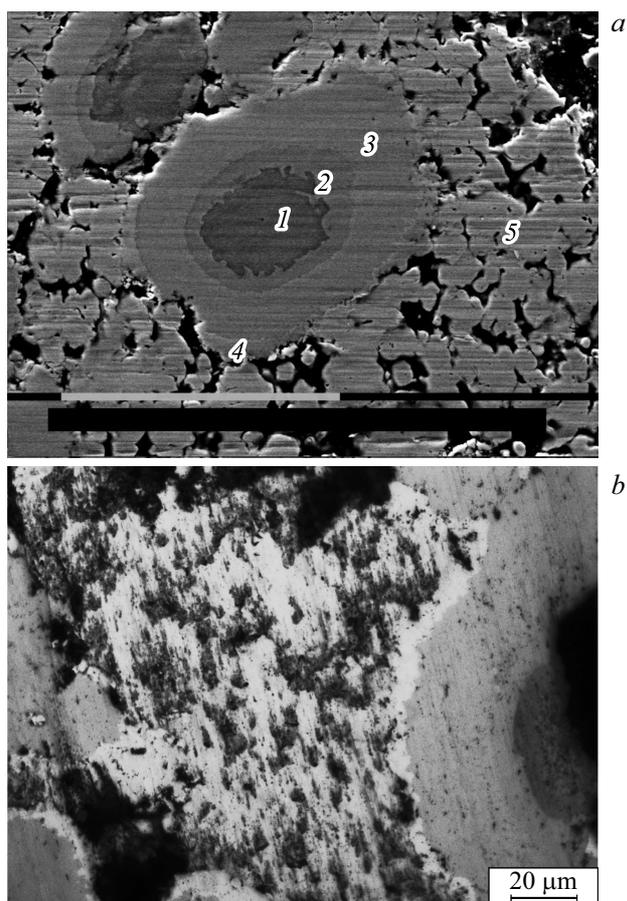


Рис. 1. Фазовый состав реакционной ячейки после твердофазной стадии реакционного спекания (1 — Ti_{β} , 2 — Ti_2Ni , 3 — $TiNi$, 4 — $TiNi_3$, 5 — Ni_{γ}) [3] (a) и губчатый массив никеля в пористых сплавах $Ti_{50}Ni_{50}$ (b), $Ti_{50}Ni_{49}Co_1$ (c), $Ti_{50}Ni_{49}Mo_1$ (d).

активации самодиффузии никеля молибденом и торможения развития диффузионных процессов в нем под влиянием кобальта обнаружены в работах [4,5].

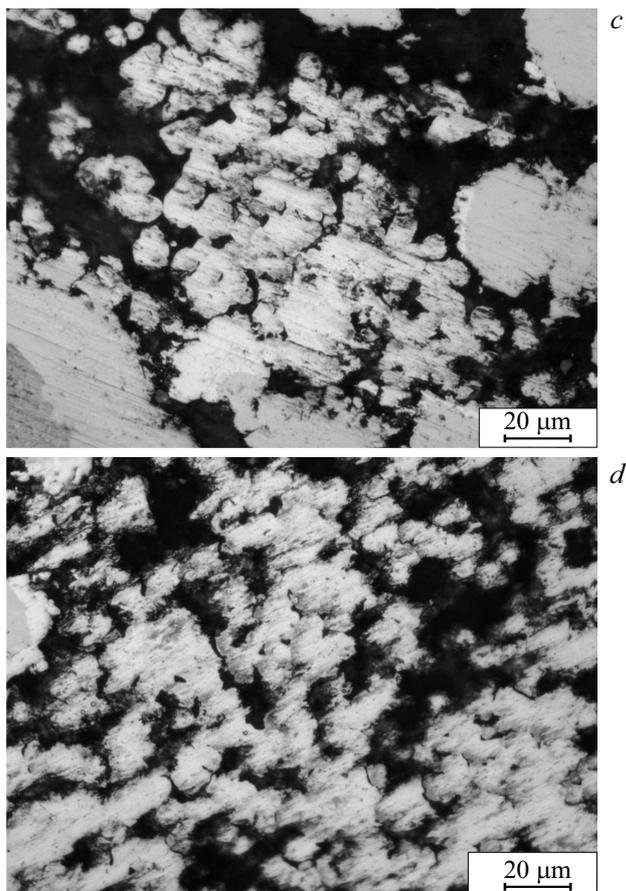


Рис. 1 (продолжение).

Легирующие добавки Co и Mo похожим образом повлияли на уплотняемость и морфологию никелевого массива, но по-разному сказались на физико-механических свойствах фазы TiNi. Обнаружена связь структуры и параметров МЭПФ пористых образцов. Часть зависимости макродеформаций $\varepsilon(T)$, связанная с охлаждением и нагревом под нагрузкой (рис. 2), отражает деформационное поведение фазы TiNi,

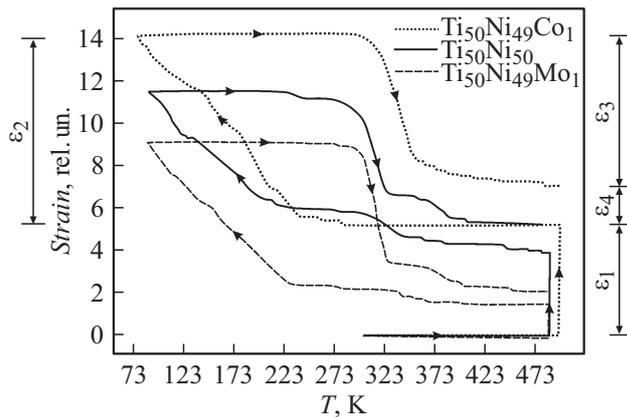


Рис. 2. Температурные зависимости макродеформаций $\varepsilon(T)$ сплавов на основе никелида титана $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{150}$, $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{49}\text{Co}_1$, $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{49}\text{Mo}_1$.

деформация при нагружении в высокотемпературном состоянии (ε_1) — суммарный вклад деформации фазы TiNi , связанный с возникновением мартенсита напряжения под нагрузкой, и пластической деформации массива Ni_γ . При этом вклад губчатого массива выше из-за его объемной доли, превышающей доли других частей РЯ. На величину деформации этой фазы влияет как ее пористость, так и пластичность частиц никеля.

Максимальное значение деформации при нагружении в аустенитном состоянии (ε_1) наблюдается у сплава $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{49}\text{Co}_1$ (рис. 2). С точки зрения влияния губчатого массива РЯ, вероятно, это связано с его повышенной пористостью, сохранением пластичности после легирования и, как следствие, с более высокой деформируемостью. В образце $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{49}\text{Mo}_1$ величина данного вида деформации в 2.5 раза меньше, чем в случае $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{150}$. Таким образом, легирование молибденом снизило пластичность никеля (по сравнению с образцом $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{150}$). Мы предполагаем, что это происходит благодаря упрочнению губчатого массива на основе никелевых частиц по механизму дисперсионного твердения [1]. В процессе реакционной диффузии Mo в губчатый массив никеля в последнем возможно образование мелкодисперсной интерметаллической фазы системы Mo–Ni, которая упрочняет твердый раствор Ni_γ .

В образцах $Ti_{50}Ni_{49}Co_1$ прямой фазовый переход начинается без четко выраженного участка, который обычно связывают с переходом $B2 \leftrightarrow R$, т. е. мартенситное превращение становится почти одностадийным (рис. 2). Однако часть зависимости, связанная с ростом мартенситной фазы, отличается от прямолинейной и имеет несколько ступенек на стадии подъема. Мы считаем, что такой характер зависимости отражает прохождение фазового превращения смешанного типа, которое совмещает процессы образования зародышей R -фазы (на пологих участках) и зарождения и роста на них мартенситных кристаллов (на крутых участках). Вероятно, такая последовательность превращений связана с неоднородным нагружением пористой системы, а также с химической и структурной неоднородностью фазы $TiNi$. На зависимости $\varepsilon(T)$ сплава с Mo две стадии мартенситного перехода четко разделены.

Переходы $B2 \leftrightarrow R$ и $R \leftrightarrow B19$ в образце $Ti_{50}Ni_{49}Co_1$ хорошо заметны под нагрузкой и плохо идентифицируются по температурной зависимости электросопротивления [6]. Следовательно, внешняя нагрузка делает рост R -фазы и мартенсита более эффективным, что связывают с процессом монодоменизации [1]. Можно предположить, что примесь Co в фазе $TiNi$ стимулирует процесс монодоменизации, при этом рост мартенситной фазы становится более согласованным, и соответственно накопленная деформация (ε_2) в данном образце максимальна (рис. 2). Еще одной причиной прироста величины деформации в направлении нагрузки (ε_2) является снижение уровня собственных напряжений в аустените под действием Co [6]. Это затрудняет обратимость мартенситного перехода под действием изгибающей нагрузки (ε_3), что увеличивает значение остаточной деформации (ε_4). Легирующая добавка Mo влияет лишь на остаточную деформацию, величина которой оказывается сниженной на 30% относительно значения для исходного сплава $Ti_{50}Ni_{50}$.

Температура начала роста мартенсита для всех сплавов колеблется в интервале 243–203 К, температуры начала обратного перехода во всех трех случаях также близки, и скорости процессов соизмеримы. Величины температурного гистерезиса сравнимы в сплавах $Ti_{50}Ni_{50}$ и $Ti_{50}Ni_{49}Mo_1$ и составляют 419 и 422 К для перехода $R \leftrightarrow B19'$, а в сплаве $Ti_{50}Ni_{49}Co_1$ — 467 К.

Таким образом, добавки Co и Mo сдерживают уплотнение губчатого массива на основе Ni , на твердофазной стадии спекания, ограничивая массоперенос в системе $Ti-Ni$. Добавка Co сохраняет пластичность и

пористость губчатого массива и приводит к росту величины деформации при нагружении в аустенитном состоянии (ε_1). Добавка Mo, наоборот, снижает эту величину, упрочняя массив никеля на начальной стадии спекания. Кроме того, добавка Co обеспечивает прирост максимальной накопленной деформации (ε_2) в фазе TiNi в результате образования ориентированного мартенсита напряжения и переориентированного мартенсита охлаждения. Она же делает мартенситный переход близким к одностадийному, в случае Mo переход двухстадийный и более однородный.

Результаты исследования структуры пористых сплавов получены в рамках выполнения государственного задания Министерства образования и науки РФ 3.6492.2017/6.7 ВУ (2018 г.). Исследования особенностей мартенситных превращений в сплаве проведены в ходе выполнения проекта 8.2.23.2018 в рамках Программы повышения конкурентоспособности ТГУ.

Список литературы

- [1] Байгонакова Г.А., Марченко Е.С., Гюнтер В.Э. // Письма в ЖТФ. 2017. Т. 43. В. 20. С. 61–68.
- [2] Whitney M., Corbin S.F., Gorbet R.B. // Acta Mater. 2007. V. 56. N 3. P. 559–570.
- [3] Артюхова Н.В., Ясенчук Ю.Ф., Гюнтер В.Э. // Изв. вузов. Цв. металлургия. 2012. № 6. С. 53–60.
- [4] Васильев А.А., Соколов С.Ф., Колбасников Н.Г., Соколов Д.Ф. // ФТТ. 2011. Т. 53. В. 11. С. 2086–2092.
- [5] Щепочкина Ю.А. Сплав на основе никеля. Патент № 2321652 РФ // БИ № 10 от 10.04.2008.
- [6] Ясенчук Ю.Ф., Артюхова Н.В., Гюнтер В.Э., Kim J.-S. // Письма в ЖТФ. 2015. Т. 41. В. 18. С. 60–67.