

УДК 539.21:539.42.214

## ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ И ПРОЧНОСТНЫЕ СВОЙСТВА СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ НИКЕЛИДА ТИТАНА (ТН-10, ТН-20, ТН-1В)

М.И. Солдатова<sup>1</sup>, В.Н. Ходоренко<sup>2</sup>, В.Э. Гюнтер<sup>1,2</sup><sup>1</sup>Томский государственный университет<sup>2</sup>НИИ медицинских материалов и имплантатов с памятью формы СФТИ при ТГУ, г. Томск

E-mail: hodor\_val@mail.ru

Проведено исследование физико-механических свойств сплавов на основе никелида титана ТН-10, ТН-20, ТН-1В. Установлено, что величина деформации разрушения и значение напряжения разрушения каждого из сплавов определяются состоянием матрицы, в котором сплав находится при заданной температуре деформации, и вкладом мартенситных механизмов деформации, протекающих при нагрузке. Показано, что сформированная структура и величина пластической составляющей деформации сплавов оказывают существенное влияние на вид и характеристики излома.

### Ключевые слова:

Мартенситное превращение, физико-механические свойства, предел прочности, поверхности разрушения.

### Key words:

Martensitic transformation, physical-mechanical properties, limit of strength, fracture surface.

### Введение

Поиск и разработка новых материалов для изготовления медицинских имплантатов постоянно находятся в центре внимания материаловедов. Потребность в изготовлении и разработке имплантатов из сплавов на основе никелида титана в последние годы достигло промышленных масштабов и требует всё более высокого уровня технологии производства и обработки материалов. Сплавы на основе никелида титана, проявляющие эффекты памяти формы и сверхэластичности, используются в различных областях медицины [1, 2]. В зависимости от решения конкретных задач, при использовании имплантатов из никелида титана нужно выбирать такой сплав, который характеризуется необходимым температурным интервалом формоизменения, заданной степенью восстановления формы, определенной величиной обратной деформации и необходимым уровнем прочностных свойств. К числу факторов, влияющих на изменение физико-механических свойств имплантатов, изготовленных из проволочных образцов сплавов на основе никелида титана, относятся сложная технология получения проволочных полуфабрикатов, при которой сплавы подвергаются воздействию больших степеней деформации и высоким температурам отжига, а также изменение состава сплава, связанное с увеличением или уменьшением концентрации никеля, титана и легирующих элементов.

Изменение фазовых границ при отклонении состава от области гомогенности системы TiNi приводит при избытке титана или никеля к появлению в исходной матрице вторичных фаз: обогащенных титаном (Ti<sub>2</sub>Ni) и обогащенных по никелю (TiNi<sub>3</sub>). Мартенситные превращения, обуславливающие эффекты памяти формы и сверхэластичности, характерны только для соединения TiNi, и выделение указанных фаз, сопровождающееся обеднением матрицы одним из компонентов, изменяет харак-

теристики и последовательность структурных превращений [1–3]. Более того, наличие в исходной В2-матрице фаз выделений Ti<sub>2</sub>Ni, TiNi<sub>3</sub>, различных по структуре, размеру и степени их распределения, оказывает существенное влияние на кинетику мартенситного превращения, морфологию мартенситной фазы и, как следствие, на изменение физико-механических свойств: предела текучести, прочностных и пластических характеристик сплавов на основе никелида титана.

Промышленные сплавы на основе никелида титана ТН-10, ТН-20, ТН-1В соответствуют по своим физико-механическим и гистерезисным свойствам поведению живых тканей организма и находятся в ряду наиболее перспективных медицинских материалов. Такие сплавы позволяют создавать функциональные имплантаты с различными величинами развиваемых усилий при эффектах памяти формы и высоким уровнем прочностных свойств при изменении формы и многократных механических воздействиях.

В этой связи исследование физико-механических и прочностных свойств сплавов на основе никелида титана ТН-10, ТН-20, ТН-1В в широком диапазоне температур является важной научной и практической задачей.

### Материалы и методы

Состав исследованных сплавов на основе никелида титана ТН-10, ТН-20, ТН-1В (основу сплавов составляет Ti, Ni, Mo, Fe) приведен в табл. 1. Восстановление формы сплавов после деформации происходит в следующих интервалах: ТН-10 +(10...35) °С, ТН-20 +(25...55) °С, ТН-1В +(45...75) °С.

Проволочные образцы были получены путем ротационнойковки, волочения, протяжки через фильеры указанных сплавов и промежуточных отжигов при температурах 650...700 °С. Размеры исследуемых образцов составляли 1×60 мм.

**Таблица 1.** Состав сплавов на основе никелида титана, ат. %

Сплав	Химические элементы						
	Ni	Mo	Fe	Co	Cu	Al	Ti
ТН-10	50,0...51,5	0,50...1,50	0,5	0,2...0,3	0,1...0,2	0,05...0,10	Баланс
ТН-20	49,0...50,5	0,50...1,25					
ТН-1В	48,0...49,5	0,50...1,00					

Испытания по определению температурной зависимости напряжения мартенситного сдвига проводили в условиях деформации растяжением в мартенситном состоянии с помощью стандартной установки, работающей в условиях деформации растяжением с последующим нагревом [1]. Определение величины критического напряжения и деформации разрушения для всех сплавов проводили в диапазоне температур  $-196...+250$  °С, более подробно исследованы и проанализированы процессы при температурах  $-196, 0, 25, 150$  °С. Изломы поверхностей разрушения образцов изучали методом растровой электронной микроскопии с использованием электронного микроскопа PHILIPS SEM 515 и микроанализатора EDAX ECON IV.

**Результаты и их обсуждение**

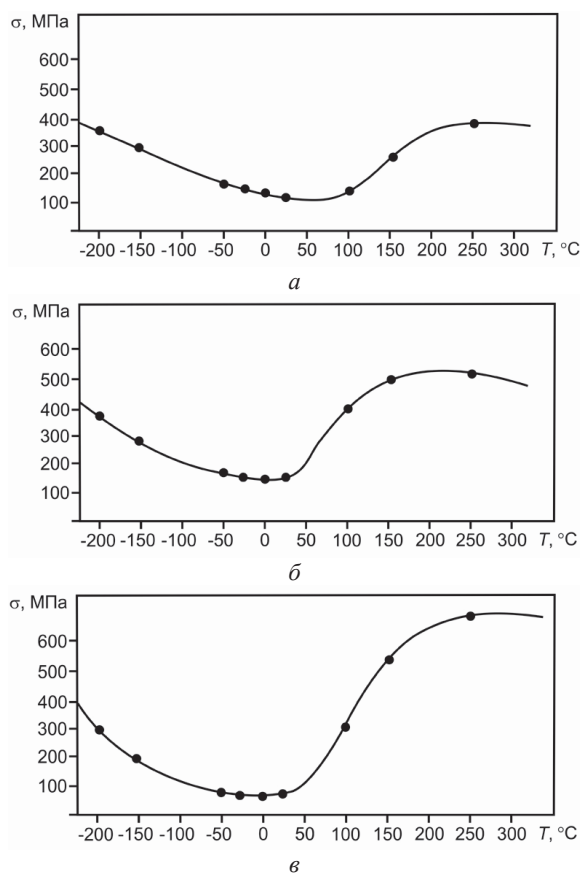
При анализе критических напряжений мартенситного сдвига в зависимости от температуры важным является понимание того, что не только состав сплава определяет многообразие механизмов проявления свойств, но и температурные интервалы деформации, степень деформации и условия эксперимента [4]. Для сплавов ТН-10, ТН-20, ТН-1В на температурной зависимости критических напряжений мартенситного сдвига, рис. 1, можно выделить несколько областей.

Для всех сплавов можно выделить низкотемпературную область  $-50...196$  °С, которая характеризуется проявлением ферроэластичных свойств. Интервал температур, определяющий эту область, связан с тем, что все сплавы находятся ниже характеристической температуры конца прямого мартенситного перехода  $M_f$  и соответствуют мартенситному В19'-состоянию. Деформация в этом интервале температур осуществляется за счет процессов переориентации и двойникования структуры мартенситной фазы.

Область температур  $-20...+50$  °С включает температуру начала прямого мартенситного перехода  $M_s$ . Для этой области характерно в основном двухфазное В2+В19' и предмартенситное состояние. Приложение нагрузки в этом интервале температур приводит к процессам перехода под действием напряжения В2-фазы в фазу В19' и процессам переориентации мартенситных кристаллов (мартенситных пластин) в соответствии с приложенным напряжением.

Высокотемпературная область ( $+100...250$  °С) включает интервал температур выше критической температуры обратного мартенситного перехода  $A_f$  и ограничена температурой  $M_d$  – максимальной температурой, при которой возможно возникновение мартенсита под действием напряжения. Эта

область связана с появлением под действием нагрузки мартенсита напряжения в В2-фазе в условиях высокого уровня предела текучести исходной фазы. Величина напряжения, при котором появляется мартенситная фаза, определяется из уравнения Клапейрона–Клаузиуса [1, 2].



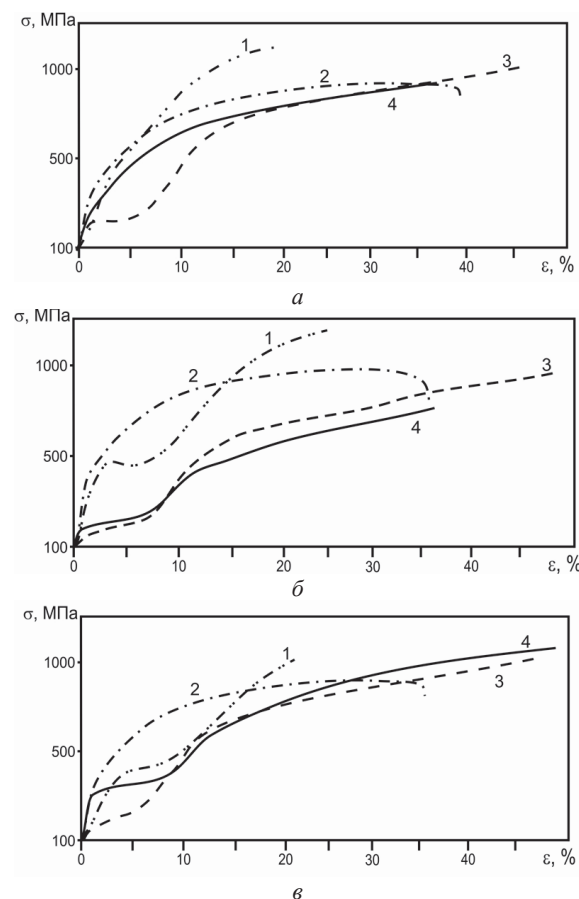
**Рис. 1.** Температурная зависимость напряжения мартенситного сдвига сплавов: а) ТН-1В; б) ТН-20; в) ТН-10

Наличие в сплавах ТН-10 и ТН-20 обогащенных по никелю мелкодисперсных когерентных частиц  $TiNi_3$  приводит к упрочнению матрицы В2-фазы и повышению предела текучести в отличие от сплава ТН-1В, обогащенного по титану, где большая часть матрицы, насыщенная крупными частицами  $Ti_2Ni$ , приводит к снижению предела текучести сплава. Более того, частицы фаз выделений при деформации сплавов ТН-10, ТН-20, ТН-1В до разрушения в указанных температурных интервалах оказывают большое влияние на прочностные свойства сплавов.

Деформация сплавов на основе никелида титана, в которых реализуются мартенситные превра-

шения, складывается из упругой  $\varepsilon_y$ , мартенситной  $\varepsilon_m$  и пластической  $\varepsilon_{пл}$  составляющих деформации ( $\varepsilon_b = \varepsilon_y + \varepsilon_m + \varepsilon_{пл}$ ).

На рис. 2 представлены типичные зависимости «напряжение–деформация»  $\sigma(\varepsilon)$  до разрушения сплавов ТН–10, ТН–20, ТН–1В. Кривые деформации в зависимости от многих факторов (структуры испытуемого сплава и температуры испытания) имеют различный вид. Отличия в величине напряжения и деформации разрушения свидетельствуют о различных механизмах упругой, мартенситной и пластической составляющих деформации при различных температурах [4]. Поскольку вклад упругой деформации незначителен и не превышает 0,2 %, то он не учитывается. Что касается вклада мартенситной составляющей деформации, то он не превышает для сплавов на основе никелида титана 10 %. Остальной вклад связан с пластической деформацией. Точка прерывания на кривой  $\sigma(\varepsilon)$  характеризует максимальное значение напряжения разрушения и максимальную деформацию разрушения.



**Рис. 2.** Зависимость «напряжение–деформация»  $\sigma(\varepsilon)$  для сплавов а) ТН–1В; б) ТН–20; в) ТН–10 при температурах: 1) –196; 2) 150; 3) 0; 4) 25 °С

Из анализа представленных температурных зависимостей напряжения мартенситного сдвига различных сплавов можно сделать вывод, что наличие в структуре исходной и мартенситной фазы частиц

выделений приводит как к появлению дополнительных источников внутренних напряжений, вызывающих фазовый переход и стимулирующих движение межфазной границы, так и дополнительных препятствий её движению. Развитие мартенситного превращения в сплаве ТН–10 возможно при гораздо меньших напряжениях, чем в сплавах ТН–20, ТН–1В, матрицы которых более насыщены фазами выделений, рис. 1. На начальном этапе деформации преодоление неоднородностей структуры в виде фаз выделений особенно сказывается в сплавах ТН–20, ТН–1В, где движение межфазных границ происходит при довольно высоких напряжениях по сравнению со сплавом ТН–10.

Минимальный уровень напряжения мартенситного сдвига для различных сплавов отличается не только по температуре, но и по величине напряжения, т. к. связаны с различными механизмами деформации сплавов, рис. 1. В критическом минимуме мартенситного сдвига сплавы ТН–20, ТН–1В находятся в двухфазном состоянии, а сплав ТН–10 имеет В2-структуру, соответствующую предмартенситному состоянию, когда при малейшей нагрузке возникает мартенсит напряжения, однородный по своей структуре и морфологии.

**Таблица 2.** Напряжения мартенситного сдвига сплавов на основе никелида титана  $\sigma$ , МПа

Сплав	Температура, °С			
	–196	0	25	150
ТН–1В	390	70	90	600
ТН–20	400	150	120	510
ТН–10	390	160	130	410

Деформация сплавов при температуре 150 °С связана с особой ролью пластической составляющей деформации. При деформации в таком состоянии релаксация напряжений осуществляется не столько путем возникновения мартенситной фазы, а в основном пластическим сдвигом. Появление мартенситной фазы в температурном интервале вплоть до температуры  $M_d$  происходит в соответствии с зависимостью Клапейрона–Клаузиуса при достаточно высоких напряжениях и составляет для сплавов ТН–10, ТН–20, ТН–1В 410...600 МПа, табл. 2.

Особенности фрактограмм поверхностей разрушения (рис. 3) определяются величиной пластической составляющей деформации, а также сформированной в процессе получения и перелома материала структурой сплавов. Как показано ранее, в матрице сплавов на основе никелида титана всегда присутствуют частицы, обогащенные по титану  $Ti_2Ni$ , и мелкодисперсные когерентные с матрицей частицы, обогащенные по никелю  $TiNi_3$ . Сформированная структура сплавов оказывает существенное влияние на характеристики разрушения. Крупные частицы достаточно хрупкие и не приспособлены к пластической деформации окружающей кристаллической решетки матрицы. Пустоты



и крупные чашки на поверхности излома являются следствием участия больших по размеру частиц уже при малых деформациях, до 3 %, в то время как окончательное разрушение происходит при деформациях, превышающих десятки процентов. Крупные включения не участвуют и при деформации в процессе разрушения, а лишь определяют место начала разрушения. Разрушение связано с участием более мелких частиц, размером 100...900 нм. При возникновении в окрестности таких частиц локальных зон пиковых напряжений они теряют сцепление с кристаллической решеткой, образуя микроскопические пустоты, которые растут за счет слияния с соседними и формируют в структуре исходной фазы микропоры [1–3, 5].

Исследования поверхностей разрушения показали, что при изменении температуры от 150 до 25 °С для всех сплавов характерно вязкое разрушение. Фрактограммы, соответствующие температуре 150 °С, характеризуются вязким разрушением с изломами «чашечного» типа с короткими стенками ячеек, рис. 3. На поверхностях изломов всех сплавов после разрушения видны ямки в широком

диапазоне размеров. При больших увеличениях на стенках более крупных ямок наблюдается большое количество мелких выделений.

Сравнительный анализ поверхностей излома при температурах 25 и 0 °С, рис. 3, показал идентичность поверхностной структуры. Для всех сплавов характерна беспорядочная ячеистая структура. Микрорельеф разрушения содержит довольно большое число мелкодисперсных выделений различного размера.

Деформация сплава в мартенситном состоянии при температуре –196 °С обусловлена не лавинообразным появлением мартенсита, а переориентацией уже существующего термического мартенсита, рис. 3. Наряду с этим происходит процесс двойникования структуры мартенситных кристаллов. Напряжение в этом случае превосходит значения напряжений для температур 0 и 25 °С. На поверхности излома видны характерные особенности смешанного вязко-хрупкого излома. Разрушение при температуре –196 °С проходит в виде скола вблизи границ мартенситных пластин, область которых в процессе растяжения образца пластически де-

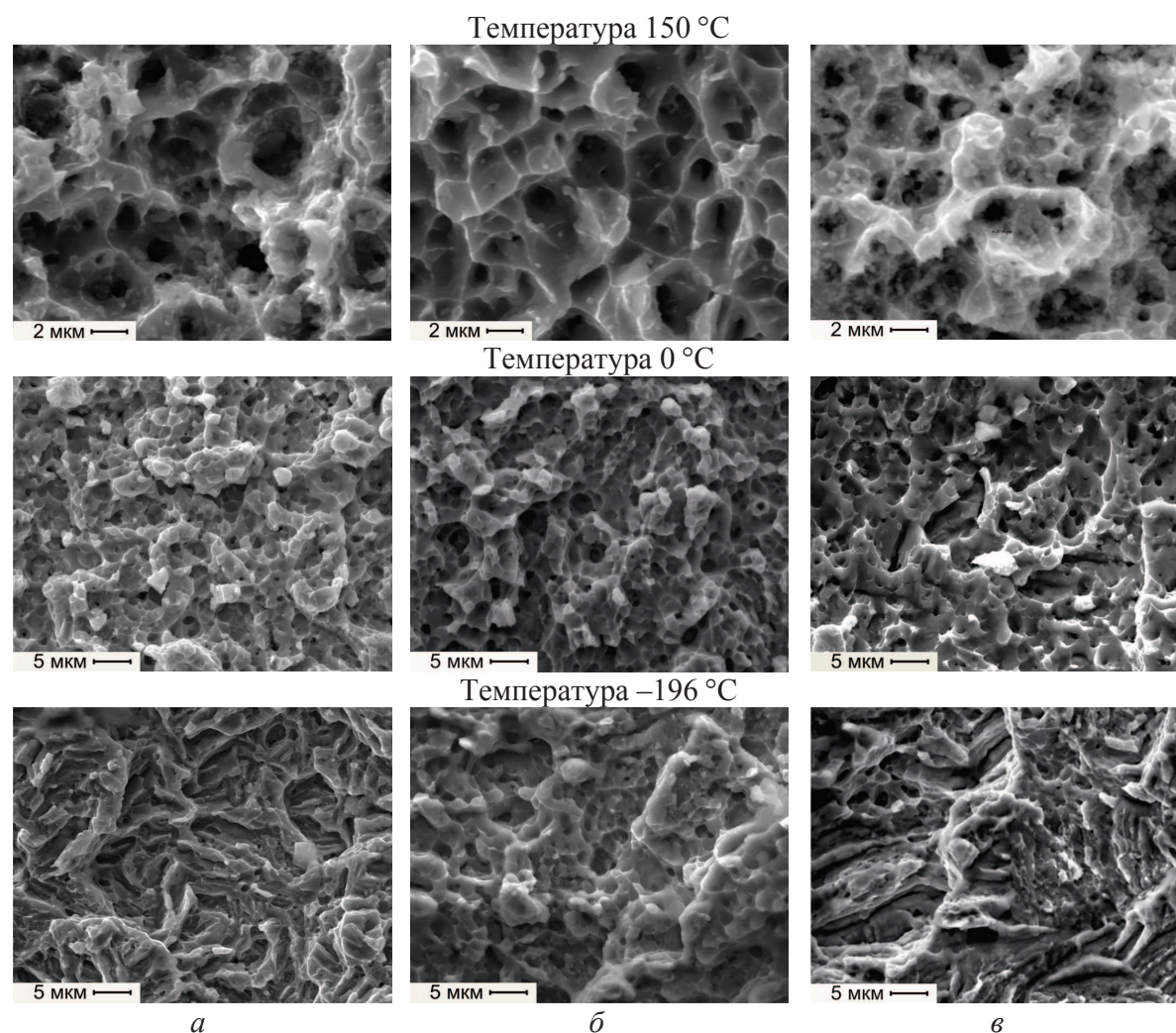


Рис. 3. Фрактограммы поверхностей излома сплавов: а) TH-1B; б) TH-20; в) TH-10

формируется в первую очередь. Для сплавов при этой температуре характерна пластическая деформация в 8...12 %.

Анализ температурных зависимостей максимальных значений напряжений разрушения и пластической деформации для всех трех сплавов показывает, что при смещении из области высоких температур к низким температурам наблюдается нелинейная зависимость снижения пластичности.

При температурах 0, 25 °С, когда сплавы ТН–1В и ТН–20 находятся в двухфазном состоянии В2+В19', а сплав ТН–10 в предмартенситном состоянии, приложение нагрузки вызывает проявление максимальной пластической деформации сплавов при достаточно высоких уровнях напряжений разрушения, табл. 3. Возникающий при нагрузке мартенсит напряжения релаксирует пиковые напряжения в В2-фазе путём мартенситной реакции и пластического сдвига, увеличивая деформационные возможности образца сплава, табл. 3.

**Таблица 3.** Величина деформации разрушения  $\epsilon$  (%) и значение напряжения разрушения  $\sigma_b$  (МПа) сплавов на основе никелида титана

Сплав	Температура, °С							
	-196		0		25		150	
	$\epsilon$	$\sigma_b$	$\epsilon$	$\sigma_b$	$\epsilon$	$\sigma_b$	$\epsilon$	$\sigma_b$
ТН–1В	20	1080	35	1020	45	740	40	760
ТН–20	25	1040	35	1110	50	820	35	860
ТН–10	20	950	45	1010	50	1110	35	950

Понижение температуры до -196 °С приводит к снижению пластических свойств, хотя уровень напряжения разрушения достаточно высок, табл. 3. При этой температуре сплавы находятся в полностью мартенситном состоянии. Вследствие того, что мартенсит имеет более низкие пластические свойства, чем исходная В2-фаза, деформирование сплавов в этом состоянии отвечает и более низкому уровню пластичности. Наличие в матричной фазе большого количества кристаллов мартенси-

тной фазы приводит к повышению величины напряжений разрушения для всех сплавов до уровня 950...1000 МПа.

Особую роль пластическая деформация играет при температуре 150 °С, когда критические напряжения возникновения мартенсита в сплавах и их пределы текучести близки. Даже при незначительной деформации сплава в таком состоянии релаксация пиковых напряжений осуществляется в основном пластическим сдвигом. Величина деформации в этом случае достигает 35...40 %, табл. 3.

**Выводы**

1. Установлено, что развитие мартенситного превращения в сплаве ТН–10 на основе никелида титана при температурах 0 и 25 °С происходит при меньших напряжениях, чем в сплавах ТН–20 и ТН–1В, что связано с формированием более однородной структуры сплава ТН–10. Это открывает перспективу использования обогащенных никелем сплавов при достаточно низких напряжениях мартенситного сдвига.
2. Показано, что существенное влияние на формирование особенностей поверхностей разрушения будут оказывать сформированная структура сплавов и величина пластической составляющей деформации.
3. Зависимость «напряжение–деформация» для всех сплавов ТН–10, ТН–20, ТН–1В при разных температурах характеризуется высоким уровнем пластичности сплавов. Величина деформации разрушения и значение напряжения разрушения каждого из сплавов определяется состоянием матрицы, в котором сплав находится при заданной температуре деформации, и вкладом мартенситных механизмов деформации, протекающих под нагрузкой.
4. Анализ поверхностей разрушения сплавов показал, что вид излома меняется от вязкого при высоких температурах до смешанного вязкохрупкого при более низких температурах.

**СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ**

1. Понтер В.Э., Ходоренко В.Н., Чекалкин Т.Л. и др. Медицинские материалы с памятью формы. – Томск: Изд-во МИЦ, 2011. – 534 с.
2. Понтер В.Э., Котенко В.В., Миргазизов М.З. и др. Сплавы с памятью формы в медицине. – Томск: Изд-во Том. ун-та, 1986. – 208 с.

3. Ходоренко В.Н., Понтер В.Э., Солдатова М.И. Влияние состава сплава никелида титана на его структуру и формирование зернограничного ансамбля // Известия вузов. Сер. Физика. – 2010. – Т. 53. – № 8. – С. 55–62.
4. Гуляев А.П. Металловедение. – М.: Металлургия, 1977. – 647 с.
5. Феллоуз Дж. Фрактография и атлас фрактограмм. – М.: Металлургия, 1982. – 488 с.

Поступила 06.06.2012 г.