

**СТРУКТУРА,
ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ И ДИФФУЗИЯ**

УДК 669.295'293:539.3

**МАРТЕНСИТНОЕ ПРЕВРАЩЕНИЕ И ЭФФЕКТ ПАМЯТИ ФОРМЫ
СПЛАВОВ Ti–16Nb–xZr (x = 0–8)**

© 2019 г. Б. Сунь^a, С. Л. Мен^a, *, Чж. И. Гао^a, В. Кай^a

^aФакультет материаловедения и технологии материалов, Харбинский технологический институт,
Харбин, 150001 Китайская Народная Республика

*e-mail: xlmeng@hit.edu.cn

Поступила в редакцию 28.02.2018 г.

После доработки 30.08.2018 г.

Принята к публикации 19.02.2019 г.

Влияние содержания Zr на характер мартенситного превращения и эффект памяти формы (ЭПФ) было изучено с целью разработки Ti–Nb–Zr-сплавов с высокотемпературным эффектом памяти формы. Добавка 1 ат. % Zr приводит к снижению температуры пика обратного мартенситного превращения (A_p) в сплавах Ti–16Nb–xZr (x = 0–8) на 19 К, но и к повышению стабильности мартенситного превращения посредством подавления образования ω -фазы. В то же время ЭПФ демонстрирует резкое усиление благодаря эффекту твердорастворного упрочнения цирконием и увеличению теоретического деформационного предела превращения. Оптимальным содержанием Zr для достижения высоких температур мартенситного превращения, а также повышенной стабильности фазового превращения и хорошего ЭПФ, следует считать добавку циркония в количестве 6 ат. %. В этом случае температура начала мартенситного превращения (M_s) составляет 252°C, отношение восстановления формы ЭПФ образца – 90%, при условии его предварительной деформации 8%.

Ключевые слова: сплавы на основе Ti–Nb, сплав с высокотемпературным эффектом памяти формы (ВТЭПФ), мартенситное превращение, эффект памяти формы (ЭПФ)

DOI: 10.1134/S0015323019080175

ВВЕДЕНИЕ

Сплавы с памятью формы (СПФ) на основе Ti–Nb в последнее время привлекают повышенное внимание как перспективные безникелевые биомедицинские материалы. Они обладают рядом достоинств, например, хорошей биосовместимостью, высокой коррозионной устойчивостью, низким модулем упругости и отличными эксплуатационными показателями [1–8]. При охлаждении эти сплавы испытывают термоупругое мартенситное превращение из кубической β -фазы в орторомбическую α' -фазу [3–7]. У бинарных сплавов Ti–Nb температура мартенситного превращения существенно зависит от их химического состава, и ее значение увеличивается на 40 К при уменьшении содержания Nb на 1 ат. % [5]. В то же время при уменьшении содержания Nb от 26 до 16 ат. % теоретический деформационный предел фазового превращения ($\beta \rightarrow \alpha'$) возрастает от 3 до 6% [5]. Тем самым сплавы Ti–Nb с низким содержанием Nb, обладая одновременно высокими значениями температуры мартенситного превращения и теоретического деформационного предела фазового превращения, являются перспек-

тивными кандидатами на роль высокотемпературных СПФ.

Однако Ti–Nb бинарные сплавы демонстрируют низкую стабильность температур фазового превращения при термическом циклировании, что относят в основном на счет активного формирования ω -фазы в области промежуточных значений температур (100–400°C) [3, 9]. Единоразово образовавшись, ω -фаза приводит к резкому снижению температур мартенситного превращения за счет как химического увеличения содержания Nb в матрице, так и механического торможения фронта распространения мартенситного превращения. Поэтому при разработке высокотемпературных СПФ на основе Ti–Nb подавление образования ω -фазы становится важным фактором.

Цирконий считается одним из элементов, нейтральных в отношении влияния на фазовую стабильность титановых сплавов, хотя в действительности он ведет себя в β -Ti-сплавах как слабый β -стабилизатор [10, 11]. В литературе отмечается, что добавка Zr улучшает в [Ti–23Nb]_{100-x}Zr_x сплавах стабильность β -фазы и подавляет формирование ω -фазы [10]. Кроме того, β -стабилизиру-

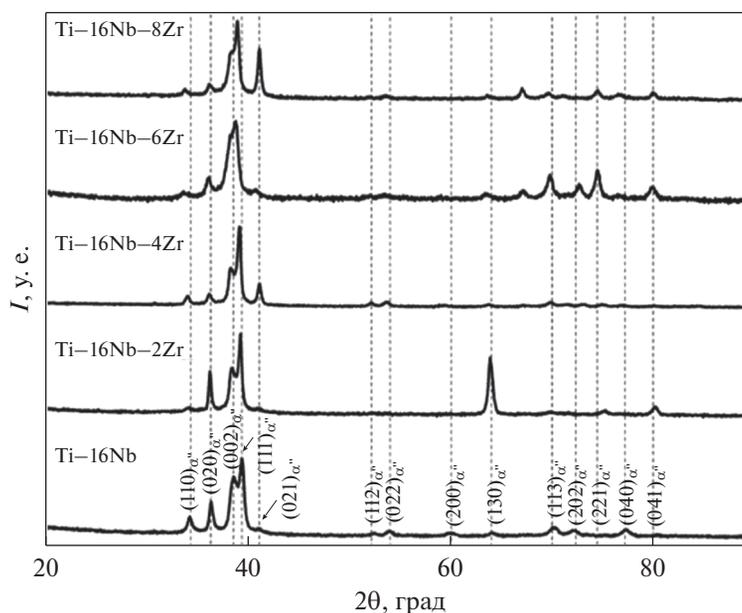


Рис. 1. Профили рентгеновской дифракции прошедших обработку на твердый раствор сплавов Ti–16Nb–xZr ($x = 0, 2, 4, 6, 8$) при комнатной температуре.

ющий эффект циркония тесно связан с содержанием β -стабилизатора, и этот эффект снижается с уменьшением количества β -стабилизатора. Цель настоящей работы состоит в поиске путей повышения стабильности мартенситного превращения за счет добавки Zr к Ti–Nb-сплавам с низким содержанием Nb, исходя из того, что такая добавка снижает температуру мартенситного превращения так мало, как только возможно. В данной работе структура мартенсита, характер мартенситного превращения, стабильность мартенситного превращения и эффект памяти формы (ЭПФ) Ti–Nb–Zr-сплавов являются объектами систематического исследования.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Слитки сплавов Ti–16Nb–xZr ($x = 0, 2, 4, 6, 8$ ат. %) весом около 30 г были выплавлены в электродуговой печи с использованием чистых исходных материалов. Для обеспечения гомогенности слитки подвергали переплаву восемь раз, переворачивая их после каждого переплава. Свежелитые слитки были запаяны в кварцевые трубки с включением в их объем небольшого количества чистого титана. Затем в таком запечатанном виде слитки прошли гомогенизацию при 900°C в течение 2 ч с последующей закалкой в воду. Далее из слитков были вырезаны образцы для различных испытаний, предусмотренных в данной работе. Для установления фазового состава образцов был использован метод рентгеновской дифракции (XRD). Съемку производили при комнатной температуре, в $\text{CuK}\alpha$ излучении. Для выяснения ха-

рактера протекания мартенситного превращения был использован метод дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) на установке Perkin Elmer Diamond DSC при скорости нагрева и охлаждения 20 К/мин. Тонкие фольги для ПЭМ-микроскопии были сначала механически отшлифованы, а затем отполированы с двух сторон в двойной струе электролита состава: 6%-ной хлорной кислоты, 34%-ной *n*-бутилового спирта и 60 об. % метанола, при приблизительно -20°C . ПЭМ-исследования были проведены на электронном микроскопе FEI Tecnai-G2 F30 при ускоряющем напряжении 300 кВ. Эффект памяти формы прошел оценку в испытаниях на изгиб. Величину предварительной деформации оценивали по формуле $\varepsilon = h/(h + d)$. Здесь, h – толщина образца, d – радиус стержня, вокруг которого осуществлялось деформирование образца. Коэффициент восстановления формы рассчитывали по формуле $\eta = ((\theta_d - \theta_h)/\theta_d) \times 100\%$. Здесь, θ_d – угол (в градусах) после деформации изгибом, θ_h – угол (в градусах) после того, как изогнутый образец был нагрет выше температуры A_f (конца превращения).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 приведены снятые при комнатной температуре рентгенограммы Ti–Nb–Zr-сплавов, прошедших обработку на твердый раствор. Все полученные дифракционные пики идентифицированы как принадлежащие α' -мартенситной фазе, и это говорит о том, что окончательные температуры реализации в них мартенситного

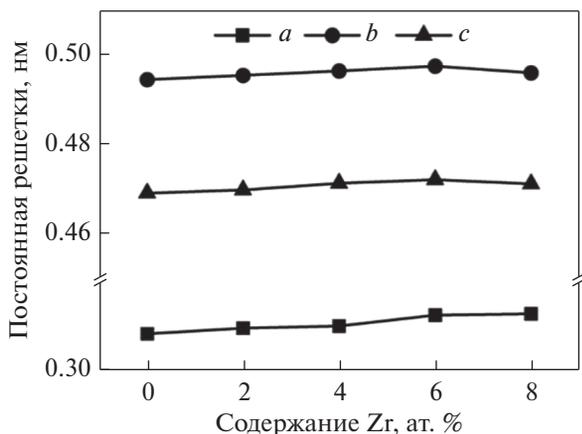


Рис. 2. Зависимость постоянных решеток α' -мартенсита от содержания Zr в сплавах Ti–16Nb–xZr ($x = 0, 2, 4, 6, 8$).

превращения оказались выше комнатной температуры. При увеличении содержания Zr положение дифракционных пиков с одними и теми же миллеровскими индексами слегка смещается в сторону меньших 2θ углов. На рис. 2 показана зависимость постоянных кристаллической решет-

ки α' -мартенситной фазы от содержания Zr в Ti–Nb–Zr-сплавах. Эти параметры были рассчитаны по рентгеновским профилям интенсивности. Значения постоянных решетки (a, b, c) орторомбической элементарной ячейки слегка увеличиваются с ростом содержания Zr в сплаве, поскольку атомный радиус Zr (0.160 нм) больше, чем Ti (0.146 нм) и Nb (0.148 нм).

Морфология двойников мартенсита в исследуемых нами Ti–Nb–Zr-сплавах во всех сплавах идентична, и на рис. 3 приведены ПЭМ изображения микроструктуры сплава Ti–16Nb–6Zr, взятого в качестве примера. На рис. 3а показана типичная “треугольная” морфология, явившаяся результатом сочетания трех вариантов ориентировки мартенсита, обозначенных соответственно как V1, V3 и V5. Она рассматривается как реализация самосогласования структур в сплавах на основе Ti–Nb, которое может эффективно уменьшить глобальную относительную деформацию превращения материнской β фазы в α' -мартенситную фазу [1]. На рис. 3г–3е представлены селективные электронограммы, снятые с интерфейсов V1–V2, V2–V3 и V1–V3 соответственно. V1–V3, V3–V5 и V5–V1 находятся в двойниковом

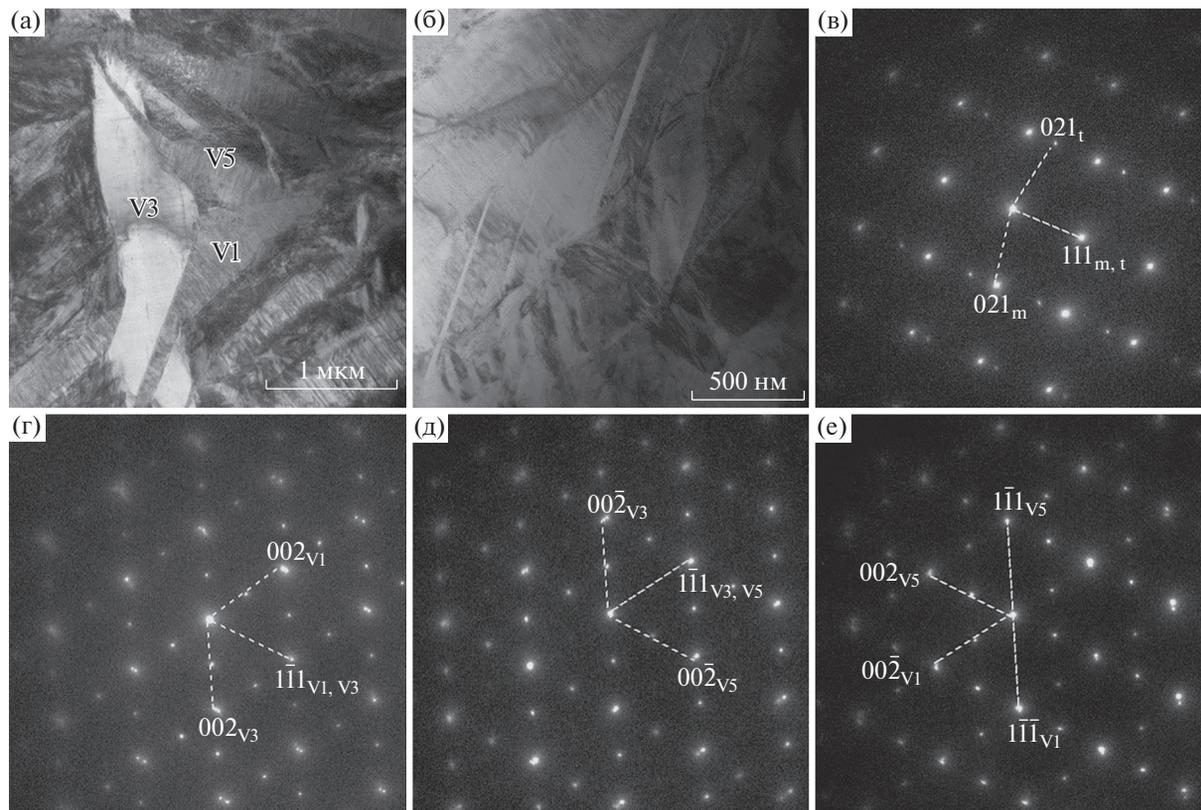


Рис. 3. ПЭМ изображения микроструктуры обработанного на твердый раствор сплава Ti–16Nb–6Zr. (а) Светлопольное изображение мартенсита с “треугольной” морфологией; (б) светлопольное изображение внутренних двойников; (в) селективная электронограмма, снятая с области (б); (г–е) селективные электронограммы, снятые с интерфейсов V1–V2, V2–V3 и V1–V3.

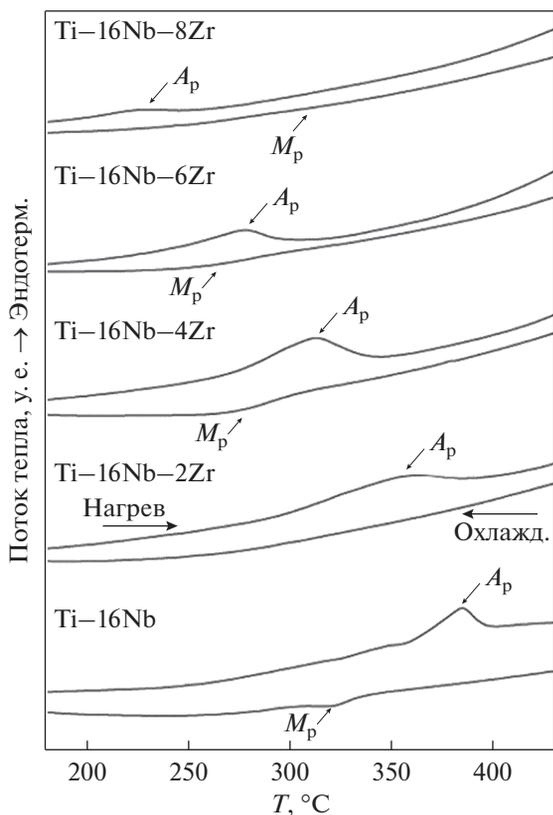


Рис. 4. ДСК-кривые для обработанных на твердый раствор сплавов Ti-16Nb-xZr (x = 0, 2, 4, 6, 8).

соответствии I-го ($[-2\ 1\ 1]V5$), I-го и II-го типов, как можно судить по соответствующим электронограммам. Тонкие двойниковые прослойки наблюдаются внутри мартенситной пластины, как показано на рис. 3б. “Субструктурные” двойники сдвойникованы с матрицей по $(1\ 1\ 1)$ I-ому типу двойнивающей моды, что подтверждается соответствующей селективной электронограммой (рис. 3д). Говоря в общем, указанные двойниковые прослойки служат в качестве “субстрата” инвариантного мартенситного сдвига (ИМС) для поддержания (в итоге) инвариантной макроплоскости – т.е. габитусной плоскости, – неизменной.

На рис. 4 приведены ДСК-кривые для Ti-Nb-Zr-сплавов, прошедших обработку на твердый раствор. Экзотермический пик прямого мартенситного превращения (при охлаждении) не столь четок, как эндотермический пик обратного мартенситного превращения (при нагревании), и он не наблюдается у сплавов Ti-16Nb-2Zr и Ti-16Nb-8Zr. Зависимость температуры пика прямого (M_p) и обратного (A_p) мартенситного превращения как функции содержания Zr представлена на рис. 5. Видно, что A_p снижается на 19 К с каждым увеличением содержания Zr на 1 ат. %, тогда как M_p уменьшается медленнее в том же случае ро-

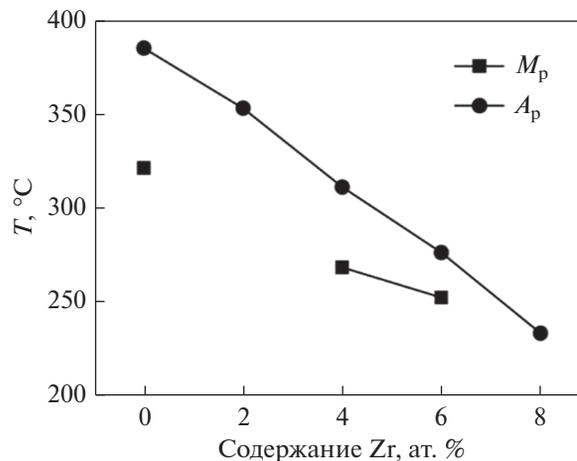


Рис. 5. Зависимость M_p и A_p от содержания Zr в обработанных на твердый раствор сплавах Ti-16Nb-xZr (x = 0, 2, 4, 6, 8).

ста содержания Zr. Это говорит о том, что Zr действует как β -стабилизирующий химический элемент в исследуемых нами Ti-Nb-Zr-сплавах с низким содержанием Nb. В сравнении со сплавами Ti-22Nb-xZr (x = 2, 4, 6, 8) [12], в которых температура начала превращения M_s снижается на 38 К на каждый атомный % увеличения содержания Zr, эффект влияния циркония на снижение точки M_s в данных сплавах ослабевает вследствие низкого содержания Nb, являющегося β -стабилизатором.

На рис. 6 представлены ДСК-кривые для различной продолжительности циклирования Ti-Nb-Zr-сплавов до исчезновения теплового пика, соответствующего реализации прямого мартенситного превращения. Из рис. 6а видно, что тепловой пик реализации прямого мартенситного превращения отсутствует как раз на протяжении второго этапа циклирования сплава Ti-16Nb. Это подразумевает, что ω -фаза сформировалась уже после первого цикла термоциклирования. В случае сплавов Ti-16Nb-4Zr и Ti-16Nb-6Zr, тепловой пик реализации прямого мартенситного превращения отсутствует уже при их 4 и 5 циклах соответственно. Это говорит о том, что формирование ω фазы уже несколько подавлено, и стабильность мартенситного превращения возросла благодаря увеличению содержания Zr.

На рис. 7а представлены зависимости коэффициента восстановления формы обработанного на твердый раствор Ti-Nb-Zr-сплава от уровня предварительной деформации его образца в тесте на изгиб. Для сплава Ti-16Nb коэффициент восстановления формы образца резко снижается от 90 до 40% при увеличении предварительной деформации от 2 до 6%. В случае наших Ti-Nb-Zr-сплавов форма образца при 2% предварительной деформации может полностью восстановиться, а

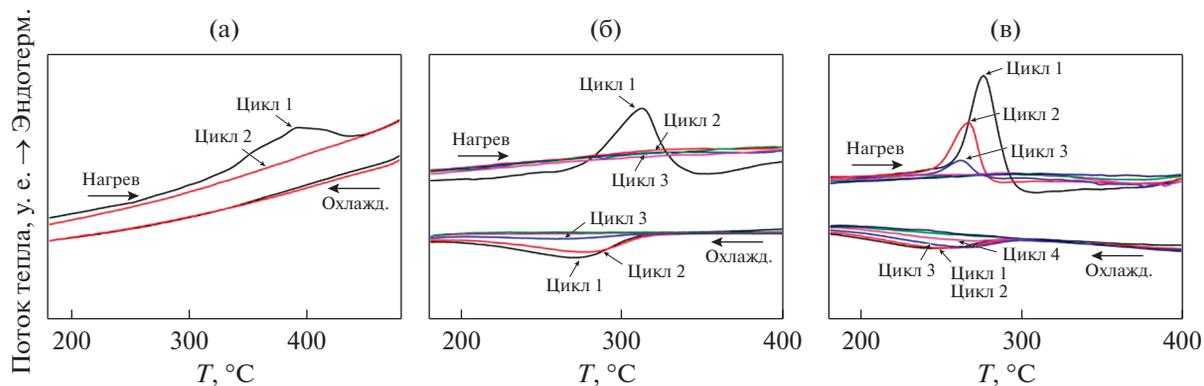


Рис. 6. ДСК-кривые для Ti–Nb–Zr сплавов при различном числе циклов термоциклирования: (а) Ti–16Nb; (б) Ti–16Nb–4Zr и (в) Ti–16Nb–6Zr.

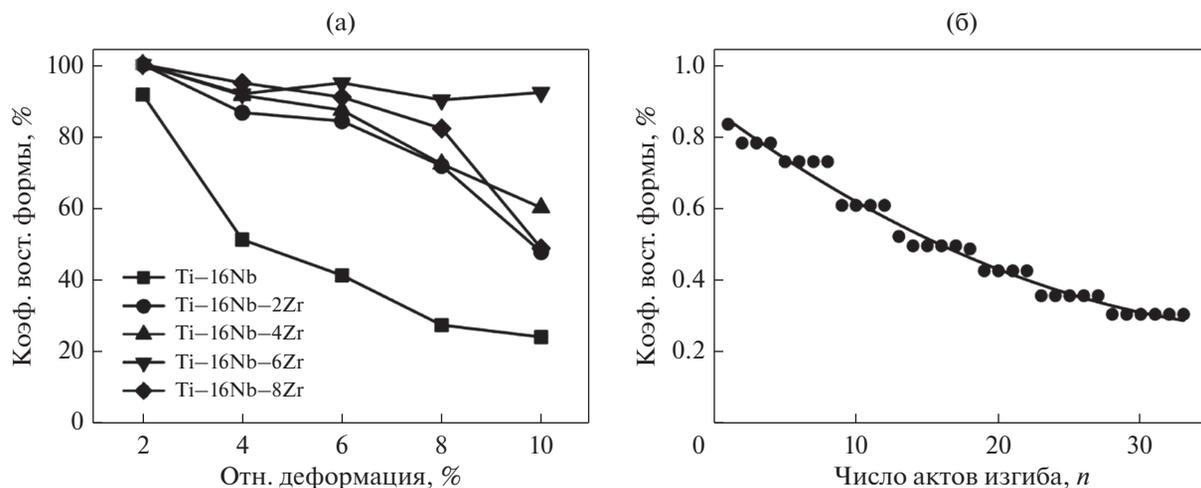


Рис. 7. Коэффициент восстановления формы в зависимости от: (а) предварительной деформации сплавов Ti–16Nb–xZr ($x = 0, 2, 4, 6, 8$); (б) числа актов изгиба образца сплава Ti–16Nb–6Zr.

коэффициент восстановления формы по-прежнему будет выше 80% при предварительной деформации 6%. Это говорит о том, что замена Ti на Zr в сплаве Ti–16Nb приводит к существенному улучшению в нем ЭПФ. На рис. 7б представлен график зависимости коэффициента восстановления формы от числа актов изгиба образца сплава Ti–16Nb–6Zr при подержании суммарной предварительной относительной деформации на уровне 4%. Видно, что коэффициент восстановления формы снижается с увеличением числа деформационных циклов изгиба, и при их числе в 30 его величина составляет приблизительно 30%. С одной стороны, по мере увеличения числа изгибных циклов в материале идет накопление необратимых дефектов структуры, что приводит к снижению подвижности двойниковых интерфейсов и уменьшению величины отношения восстановления формы. С другой стороны, возможное

при нагревании формирование ω фазы приводит к подавлению мартенситного превращения. Доля матрицы, испытавшей мартенситное превращение, снижается, и соответственно уменьшается коэффициент восстановления формы.

Как отмечено выше, в наших Ti–Nb–Zr-сплавах с пониженным содержанием Nb стабильность мартенситного превращения возрастает с увеличением содержания Zr, что обусловлено подавлением образования ω -фазы. В сплавах на основе Ti, стабильность различных фаз тесно «связана» с тем положением, которое занимает точка, соответствующая сплаву на \bar{V}_0 – \bar{M}_d -диаграмме; координаты этой точки определяются двумя параметрами, а именно, \bar{V}_0 и \bar{M}_d . Здесь \bar{V}_0 – мера прочности ковалентной связи между атомами Ti и легирующего химического элемента. При этом \bar{M}_d – энергетический уровень d -орбитали атома легирующего переходного металла,

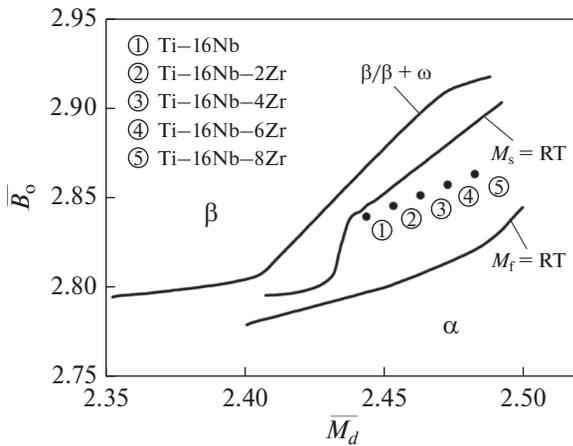


Рис. 8. \bar{B}_0 – \bar{M}_d -диаграмма для сплавов на основе Ti. Показаны конфигурационные точки сплавов Ti–16Nb–xZr (x = 0, 2, 4, 6, 8).

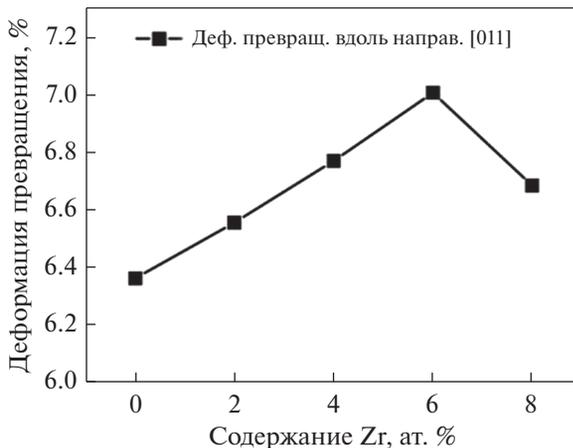


Рис. 9. Зависимость деформации превращения вдоль кристаллографического [011] направления от содержания Zr для сплавов Ti–16Nb–xZr (x = 0, 2, 4, 6, 8).

который хорошо коррелирует с электроотрицательностью и атомным радиусом металлических элементов [10, 11].

Положение конфигурационных точек (КТ) исследованных Ti–Nb–Zr-сплавов на \bar{B}_0 – \bar{M}_d -диаграмме показано на рис. 8. Видно, что КТ сплава Ti–16Nb располагаются вблизи переходной границы $\beta + \omega/\alpha''$ -областей существования указанных фаз, и это говорит о невысокой стабильности α'' -мартенсита. Этот α'' -мартенсит при мартенситном превращении может распадаться с образованием β - и ω -фаз, что приводит к низкой стабильности мартенситного превращения в сплаве Ti–16Nb. В случае сплавов Ti–16Nb–xZr (x = 0, 2, 4, 6, 8), их КТ располагаются все дальше от $\beta + \omega/\alpha''$ -границы существования указанных фаз при увеличении содержания Zr. Формирова-

ние ω -фазы становится затрудненным в данной ситуации. Как результат, в наших Ti–Nb–Zr-сплавах стабильность реализации мартенситного превращения повышается.

Вдобавок к указанной стабильности мартенситного превращения, в наших Ti–Nb–Zr-сплавах, при замещении Ti цирконием также усиливается ЭПФ. Говоря в общем, более выраженный ЭПФ следует ожидать в сплаве с более высоким теоретическим пределом деформации превращения. В наших сплавах на основе Ti–Nb максимальное значение деформации превращения из материнской β -фазы в дочернюю α'' -мартенситную фазу наблюдается вдоль [011] направления [3]. Влияние содержания Zr на значение деформации превращения вдоль [011] направления в исследованных сплавах показано на рис. 9. Видно, что теоретическая величина относительной деформации превращения сначала возрастает, а затем уменьшается с ростом содержания Zr. Она принимает максимальное значение, когда содержание Zr равно 6%. Это находится в согласии с коэффициентом восстановления формы, который принимает наибольшее значение у сплава Ti–16Nb–6Zr. Кроме того, различие атомных радиусов в случае Zr и Ti много больше, чем в случае Nb и Ti. Замещение Ti цирконием вызывает большие искажения кристаллической решетки, что приводит к более эффективному упрочнению сплава. “Накачка” необратимых дефектов структуры затрудняется, и соответственно возрастает коэффициент восстановления формы.

ВЫВОДЫ

В данной статье систематически изучены микроструктура двойников мартенсита, характер мартенситного превращения и ЭПФ сплавов Ti–16Nb–xZr (x = 0, 2, 4, 6, 8) после их обработки на твердый раствор. По результатам исследования можно сделать следующие выводы.

1. Все обработанные на твердый раствор Ti–Nb–Zr-сплавы при комнатной температуре целиком состояли из α'' -мартенситной фазы. Добавка Zr не привела к изменению микроструктуры двойников мартенсита. Различные кристаллографические варианты мартенсита хорошо самоаккомодируют по соотношению {111} двойников I-го типа. Некоторые двойниковые прослойки, служившие в качестве ИМС субстрата, наблюдали в теле мартенситных пластин, которые были в двойниковом соотношении с матрицей, характерным для {111} моды двойникования I-го типа.
2. В исследованных Ti–Nb–Zr-сплавах Zr ведет себя как слабый β -стабилизирующий химический элемент. Характерные температуры как прямого, так и обратного мартенситного превращения уменьшаются по мере роста содержания Zr.

Температура A_p снижается на 19 К на каждый атомный % увеличения содержания Zr. Стабильность реализации мартенситного превращения повышается с увеличением добавки Zr.

3. ЭПФ существенно возрастает с добавлением Zr, что происходит за счет твердорастворного упрочнения и возрастания теоретического предела деформации превращения. Коэффициент восстановления формы у образцов сплавов Ti–16Nb–6Zr и Ti–16Nb–8Zr по-прежнему выше 80% после их 8% предварительной относительной деформации.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа была спонсирована Национальным фондом естественных наук Китая (грант № 51571073) и Государственной ведущей лабораторией перспективных металлов и материалов (грант 2015-Z01).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Chai Y.W., Kim H.Y., Hosoda H., Miyazaki S.* Self-accommodation in Ti–Nb shape memory alloys // *Acta Mater.* 2009. V. 57. P. 4054–4064.
2. *Chai Y.W., Kim H.Y., Hosoda H., Miyazaki S.* Interfacial defects in Ti–Nb shape memory alloys // *Acta Mater.* 2008. V. 56. P. 3088–3097.
3. *Kim H.Y., Ikehara Y., Kim J.I., Hosoda H., Miyazaki S.* Martensitic transformation, shape memory effect and superelasticity of Ti–Nb binary alloys // *Acta Mater.* 2006. V. 54. P. 2419–2429.
4. *Zheng Y.F., Wang B.L., Wang J.G., Li C., Zhao L.C.* Corrosion behaviour of Ti–Nb–Sn shape memory alloys in different simulated body solutions // *Mater. Sci. Eng. A.* 2006. V. 438–440. P. 891–895.
5. *Tobe H., Kim H.Y., Inamura T., Hosoda H., Nam T.H., Miyazaki S.* Effect of Nb content on deformation behavior and shape memory properties of Ti–Nb alloys // *J. All. Compd.* 2013. V. 577S. P. S435–S438.
6. *Kim H.Y., Kim J.I., Inamura T., Hosoda H., Miyazaki S.* Effect of thermo-mechanical treatment on mechanical properties and shape memory behavior of Ti–(26–28) at % Nb alloys // *Mater. Sci. Eng. A.* 2006. V. 438–440. P. 839–843.
7. *Inamura T., Kim J.I., Kim H.Y., Hosoda H., Wakashima K., Miyazaki S.* Composition dependent crystallography of α'' -martensite in Ti–Nb-based β -titanium alloy // *Philos. Mag.* 2007. V. 87. P. 3325–3350.
8. *Sheremetyev V.A., Prokoshkin S.D., Brailovski V., Dubinskiy S.M., Korotitskiy A.V., Filonov M.R., Petrzhik M.I.* Investigation of the structure stability and superelastic behavior of thermomechanically treated Ti–Nb–Zr and Ti–Nb–Ta shape memory alloys // *Phys. Met. Metallogr.* 2015. V. 116. P. 413–422.
9. *Buenconsejo P.J.S., Kim H.Y., Miyazaki S.* Effect of ternary alloying elements on the shape memory behavior of Ti–Ta alloys // *Acta Mater.* 2009. V. 57. P. 2509–2515.
10. *Abdel-Hady M., Fuwa H., Hinoshita K., Kimura H., Shinzato Y., Morinaga M.* Phase stability change with Zr content in β -type Ti–Nb alloys // *Scripta Mater.* 2007. V. 57. P. 1000–1003.
11. *Mohamed A.H., Hinoshita K., Morinaga M.* General approach to phase stability and elastic properties of β -type Ti-alloys using electronic parameters // *Scripta Mater.* 2006. V. 55. P. 477–480.
12. *Kim J.I., Kim H.Y., Inamura T., Hosoda H., Miyazaki S.* Shape memory characteristics of Ti–22Nb–(2–8)Zr(at %) biomedical alloys // *Mater. Sci. Eng. A.* 2005. V. 403. P. 334–339.