

УДК 621.762:621.777+620.178.15

СИНТЕЗ НИКЕЛИДА ТИТАНА МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОТЕПЛООВОГО ВЗРЫВА ПОД ДАВЛЕНИЕМ

© 2023 г. Ю. В. Богатов¹, А. В. Щербаков¹, В. А. Щербаков^{1, *}, Д. Ю. Ковалев¹, А. Е. Сычев¹

¹Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г. Мерджанова
Российской академии наук, ул. Академика Осипьяна, 8, Черноголовка, Московская обл., 142432 Россия

*e-mail: vladimir@ism.ac.ru

Поступила в редакцию 20.06.2023 г.

После доработки 28.09.2023 г.

Принята к публикации 29.09.2023 г.

Методом электротеплового взрыва (ЭТВ) под давлением получены сплавы никелида титана. Изучено влияние мощности электрического нагрева на параметры ЭТВ и физико-механические характеристики синтезированных сплавов. Показано, что увеличение электрического напряжения, приложенного к исходному образцу, приводит к уменьшению времени воспламенения и увеличению максимальной температуры ЭТВ. Температура воспламенения не зависела от электрической мощности и составляла 350°C. РФА показал, что основной фазой в сплавах является NiTi. Испытания сплавов при одноосном сжатии показали, что предел прочности при сжатии составляет 1980 МПа. Микротвердость *HV* составляет 6.4 ± 0.8 ГПа. Методом инструментального индентирования определены твердость (*НМ* = 9.4 ГПа) и характеристики пластической и упругой деформации. Показано, что синтезированные сплавы обладают высокой пластичностью.

Ключевые слова: электротепловой взрыв под давлением, экзотермический синтез, никелид титана, фазовый состав, индентирование, упругая и пластическая деформации

DOI: 10.31857/S0002337X23100019, **EDN:** CDXUJC

ВВЕДЕНИЕ

Сплавы на основе интерметаллида TiNi привлекательны своими функциональными свойствами, такими как: эффект памяти формы, сверхупругость и демпфирующая способность. Никелид титана также является биосовместимым материалом, применяемым в медицинской практике. Функциональные свойства никелида титана обусловлены реализацией мартенситного превращения термоупругого типа, при котором происходит бездиффузионное смещение атомов относительно друг друга практически без потери когерентности исходной и конечной фаз во всем цикле превращения [1].

Уровень функциональных свойств никелида титана во многом определяется технологией его получения. Основным методом получения полуфабрикатов никелида титана является плавление компонентов и их кристаллизация с целью получения слитка с последующей термомеханической обработкой для исправления литой дендритной структуры [1, 2]. Также продолжают исследоваться с целью получения сплавов из никелида титана методами горячего изостатического прессования (НИР) [3], спекания [4, 5] и самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) [6–8].

Привлекательным методом получения сплавов на основе никелида титана является СВС. Проведенные исследования показали, что взаимодействие Ni и Ti в режиме горения протекает при предварительном нагреве исходной смеси порошков выше 300°C [6]. Сплавы, в которых основной фазой является NiTi (B2-B19), формируются при температурах горения, близких к его температуре плавления (1310°C) [9]. При снижении температуры горения в составе сплавов увеличивается содержание вторичных фаз: Ti₂Ni и Ni₃Ti [10]. Недостатками этого способа являются длительная стадия кондуктивного нагрева шихтовых заготовок, неравномерное распределение температуры в заготовке и формирование многофазного конечного продукта. В работах [11–13] показана возможность получения пористых образцов из никелида титана в режиме СВС без предварительного нагрева с использованием метода механической активации исходных порошков. Состав продуктов горения также являлся многофазным.

В работах [14, 15] для получения никелида титана из элементарных порошков для предварительного нагрева исходных образцов использовали электрический ток. В работе [14] прессованный образец из смеси порошков (Ni + Ti) нагревали

Таблица 1. Характеристики исходных порошков

Компонент	Марка порошка	Содержание, мас. %	d , мкм
Ti	ПТМ (ТУ 14-22-57-92)	99.0	45
Ni	ПНК (ГОСТ 9722-97)	99.5	20

вместе с пресс-формой в инертной среде при пропускании постоянного тока в течение 5–40 мин. В [15] показано, что электрический ток снижает эффективную энергию активации образования равновесных фаз никелида титана, ускоряет диффузионные процессы и повышает реакционную способность в системе Ni–Ti.

В настоящей работе образцы, спрессованные из смеси порошков Ni + Ti, нагревали прямым пропусканием электрического тока до воспламенения в режиме электротеплового взрыва (ЭТВ) с последующим приложением внешнего давления. Время синтеза не превышало 1 мин.

Цель работы – получение методом ЭТВ под давлением компактных образцов, исследование формирования фазового состава, микроструктуры никелида титана и его физико-механических свойств.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Характеристики исходных порошков, использованные для синтеза никелида титана, представлены в табл. 1.

Порошковую смесь Ni + Ti смешивали в стальной шаровой мельнице объемом 2.5 л при массовом соотношении шихты и шаров 1 : 2 и скорости

вращения барабана 60 об./мин в течение 2 ч. Из порошковой смеси спрессовали цилиндрические образцы массой 30 г, диаметром 20 мм под давлением 100 МПа до относительной плотности 0.6. Сплавы никелида титана синтезировали методом ЭТВ под давлением [16]. Схема эксперимента представлена на рис. 1. Спрессованные из эквиатомной смеси Ni + Ti образцы помещали в пресс-форму между металлическими электродами-пуансонами (1) и (5), подключенными к трансформатору тока. Образцы нагревали джоулевым теплом для осуществления экзотермического взаимодействия реагентов. После завершения экзотермического синтеза горячий продукт спрессовали под давлением 16 МПа. В экспериментах варьировали мощность электрического нагрева и регистрировали электрические и тепловые параметры ЭТВ. Полученные при электрических напряжениях $U = 5.8, 8.4, 11.3$ В сплавы обозначены индексами 1–3 соответственно.

Температуру ЭТВ измеряли вольфрам-рениевой термопарой (BP5/20) диаметром 200 мкм. С помощью АЦП и программы PowerGraph сигнал термопары регистрировали с частотой 1 кГц, затем записывали в памяти компьютера. Полученные значения температуры воспламенения (t_{ig}) и максимальной температуры (t_{max}) усредняли по результатам трех экспериментов. Ошибка измерений не превышала 3%.

Рентгенофазовый анализ синтезированных сплавов проводили на дифрактометре ДРОН-3 ($CuK\alpha$ -излучение). Микроструктуру исследовали на автоэмиссионном сканирующем электронном микроскопе сверхвысокого разрешения Zeiss Ultra Plus 55 на базе Ultra с системой рентгеновского микроанализа INCA Energy 350 XT Oxford Instruments. Микротвердость сплавов измеряли с использованием микротвердомера ПМТ-3 при нагрузке 1 Н и времени выдержки 10 с. Плотность синтезированных образцов определяли методом гидростатического взвешивания по ГОСТ 15139-69. Определение прочности при сжатии и испытания на инструментальному indentированию проводили на испытательной машине Instron-1195 в соответствии с ГОСТ Р 8.748-2011 (ISO 14577-1:2002) [17].

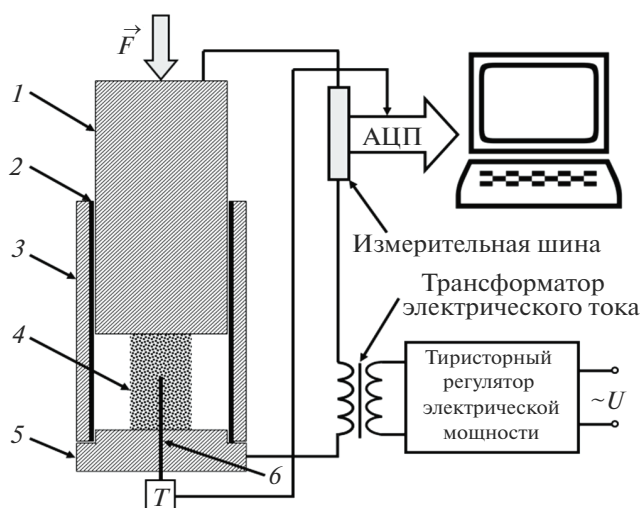


Рис. 1. Схема экзотермического синтеза сплава NiTi методом ЭТВ под давлением: 1 – электрод-пуансон, 2 – диэлектрическая футеровка, 3 – корпус пресс-формы, 4 – реакционный образец, 5 – электрод – основание пресс-формы, 6 – термопара BP5/20.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 2 представлены типичные кривые изменения температуры и электрических параметров ЭТВ. Выделим следующие стадии процесса. Первая стадия (I) – предвзрывной нагрев. На

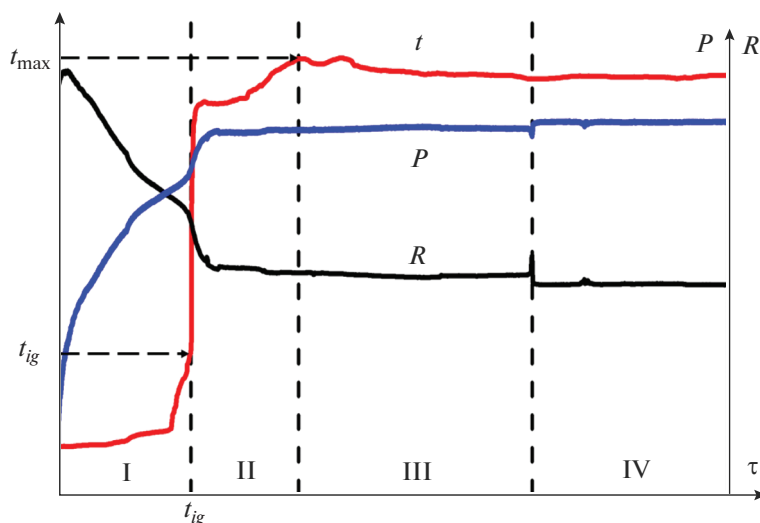


Рис. 2. Типичные зависимости температуры (t), электрического сопротивления (R) и электрической мощности (P) при ЭТВ смеси Ti + Ni от времени.

этой стадии температура образца увеличивается от комнатной до температуры воспламенения (t_{ig}). В результате электроспекания увеличивается площадь поверхности контакта между металлическими частицами [18], что приводит к уменьшению электрического сопротивления образца и увеличению мощности электрического нагрева.

Вторая стадия (II) – экзотермический синтез. На этой стадии происходит воспламенение образца и превращение исходных реагентов в конечный продукт. В момент воспламенения электрическое сопротивление образца резко уменьшалось, а электрическая мощность и температура образца возрастали. При завершении реакции синтеза достигалась t_{max} .

Третья стадия (III) – выдержка. На этой стадии в процессе экзотермического взаимодействия из образца удалялись примесные газы, при этом электрические параметры ЭТВ практически не изменялись.

Четвертая стадия (IV) – консолидация горячего продукта синтеза под давлением. Время выдержки под давлением 16 МПа составляло 5 с. Затем выключали электрическое напряжение, снимали давление и извлекали синтезированный образец из пресс-формы.

В табл. 2 представлены тепловые и электрические параметры ЭТВ, измеренные при различных значениях приложенного электрического напряжения (U). Видно, что при увеличении U от 5.8 до 11.3 В время воспламенения (τ_{ig}) уменьшилось от 8.2 до 2.7 с, а максимальная температура ЭТВ (t_{max}) увеличилась с 1200 до 1400°С. При этом температура воспламенения (t_{ig}) была постоянной (350°С), а электрическое сопротивление уменьшалось на 90%. Дальнейшее повышение U (более 11.3 В) приводило к более интенсивной реакции, что сопровождалось частичным выбросом из пресс-формы расплавленного продукта под действием примесных газов (стадия II). Расплавленный продукт выдавливался из пресс-формы после приложения давления (стадия IV). При $U < 5$ В отсутствовало взаимодействие реагентов в режиме ЭТВ, т.к. температура нагрева образца была ниже температуры воспламенения.

Важно отметить, что при джоулевым нагреве температура воспламенения смеси Ni + Ti значительно ниже по сравнению с ее нагревом в муфельной печи – 900°С [19]. Снижение температуры воспламенения, по-видимому, связано с увеличением контактной поверхности между частицами реагентов при электроспекании на стадии пред-

Таблица 2. Тепловые и электрические параметры ЭТВ

Сплав	U , В	t_{ig} , °С	τ_{ig} , с	t_{max} , °С	Плотность, г/см ³
1	5.8	350	8.2	1200	6.1
2	8.4	350	3.0	1380	6.5
3	11.3	350	2.7	1400	6.5

Примечание. $\Delta R_{ig} = 90\%$.

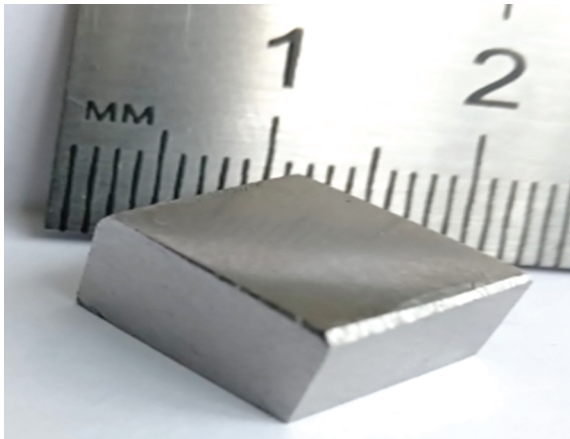


Рис. 3. Вид образца 3 после механической обработки.

взрывного нагрева (стадия I) и повышением на стадии теплового взрыва (стадия II) реакционной способности под действием электрического тока, протекающего через образец, ускоряющего диффузионные процессы в смеси Ni + Ti [15].

Измеренная гидростатическая плотность сплава 1 составляла 6.1 г/см^3 , сплавов 2 и 3 – 6.5 г/см^3 . Теоретическая плотность сплава TiNi равна 6.45 г/см^3 . Из-за низкой температуры ЭТВ сплав 1 характеризовался высокой остаточной пористостью 5.5%. Металлографический анализ показал, что пористость у образцов 2 и 3 практически отсутствует, а шлифованная поверхность компактных образцов имеет зеркальный блеск. Внешний вид образца из сплава 3 после механической обработки (шлифовки и резки) представлен на рис. 3.

РФА показал, что синтезированные сплавы являются многофазными и содержат ряд никелидов титана: TiNi, Ti₂Ni и Ni₄Ti₃ (рис. 4). Отметим, что фазовый состав сплавов не зависит от величины приложенного электрического напряжения. Наиболее интенсивные рефлексы на дифрактограмме принадлежат фазе TiNi. Однофазный сплав TiNi в условиях ЭТВ не образуется, несмотря на эквимольный состав исходной смеси. По данным РФА, присутствует небольшое (менее 5 мас. %) количество вторичных фаз (Ti₂Ni, Ni₄Ti₃). В сравнении с методом СВС-компактирования [8], где синтезированные сплавы содержали значительное количество вторичных фаз (преимущественно Ti₂Ni), в сплавах, полученных в условиях ЭТВ, содержание вторичных фаз существенно ниже.

На рис. 5 представлена микроструктура сплава 3. Хорошо различимы “светлая” матрица на основе фазы NiTi и “серые” включения вторичной фазы Ti₂Ni размером 1–3 мкм (рис. 5а). Микроструктурный анализ матричной фазы, выполненный в режиме обратно рассеянных электронов (рис. 5б), показал присутствие иглообразных зерен (преци-

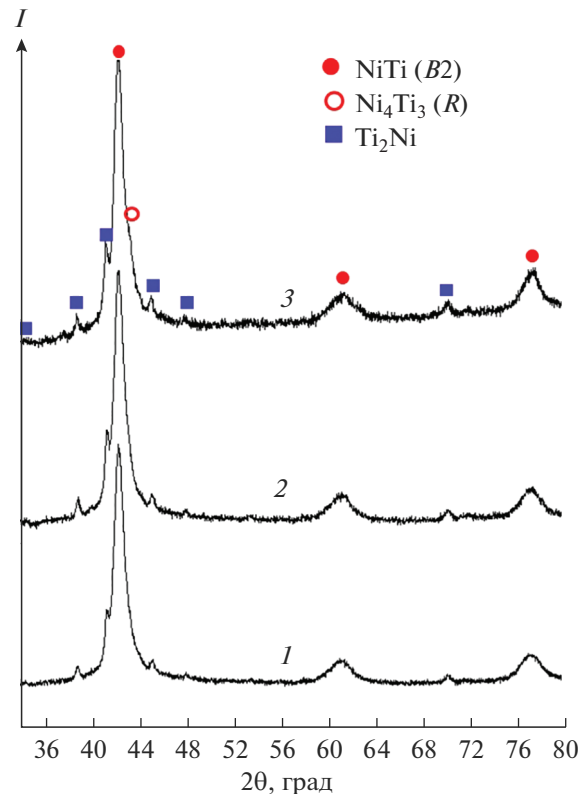


Рис. 4. Дифрактограммы сплавов 1–3.

питатов), близких по фазовому контрасту к матрице TiNi. Эти два уровня контрастности связаны с изменением коэффициента обратного рассеяния, которое происходит из-за изменения атомного номера элементов. Малый размер иглообразных образований (менее 1 мкм) не позволил определить их точный элементный состав. Поскольку данные структурные составляющие имеют более светлый фазовый контраст, можно предположить, что содержание никеля в них выше, чем в матричной фазе TiNi (область гомогенности 49.5–57 ат. % Ni [9]). Данные преципитаты являются метастабильной фазой Ni₄Ti₃ [20].

Механические характеристики сплава 3 представлены в табл. 3. Предел прочности при одноосном сжатии при комнатной температуре составляет 1980 МПа, микротвердость $HV = 6.4 \pm 0.8 \text{ ГПа}$. Методом инструментального индентирования [18] определили твердость под нагрузкой (по шкалам Мартенса – *НМ*), а также работу пластической и упругой деформации. Результаты индентирования представлены на рис. 6. Видно, что глубина индентирования при максимальной нагрузке 40 Н составляет 12.7 мкм. Твердость под нагрузкой определяли по формуле

$$HM = F_{\max} / 26.43h_{\max}^2, \quad (1)$$

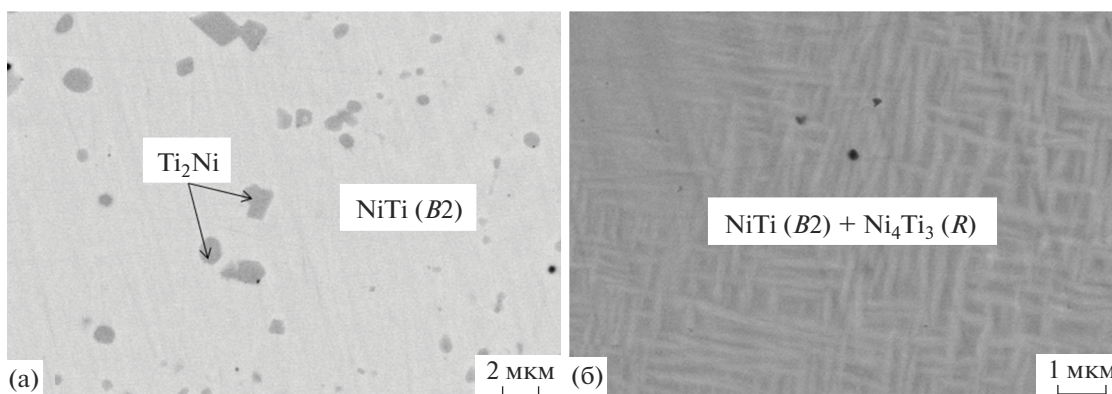


Рис. 5. Микроструктуры сплава 3.

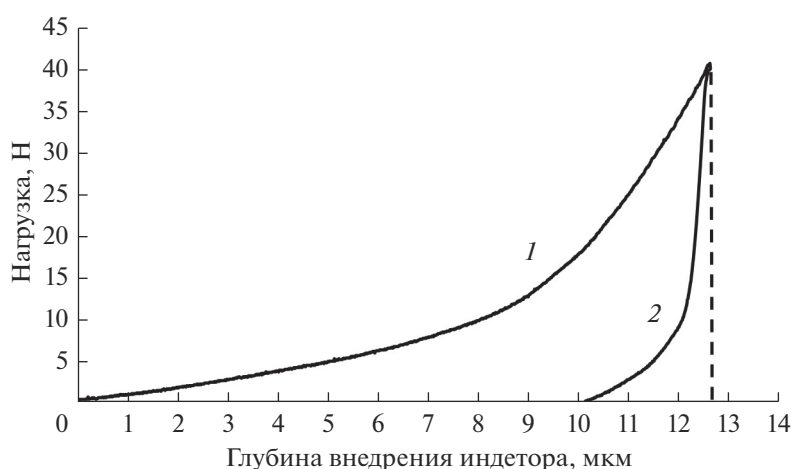


Рис. 6. Кривые нагружения (1) и разгрузки (2) сплава 3 при индентировании.

где F_{max} – максимальная нагрузка, h_{max} – глубина индентирования при F_{max} . Твердость HM составляет 9.4 ГПа. Это значение отличается от микротвердости HV , поскольку в нем учитывается влияние как пластической, так и упругой деформаций в процессе индентирования.

Площадь под кривой нагружения 1 характеризует общую затраченную работу индентором на формирование пластического отпечатка. Площадь под кривой разгрузки 2 характеризует рабо-

ту, затраченную материалом на восстановление структуры, рельефа поверхности, свойств, и составляет $A_{упр} = 14.5\%$ от общей. Работа пластической деформации определяется разностью площадей под кривыми 1 и 2 и составляет $A_{пл} = 85.5\%$ от общей. Она характеризует диссипацию механической энергии в приповерхностных слоях материала в процессе нагружения.

Известно [21], что соотношение глубин h_r/h_{max} характеризует деформационное поведение мате-

Таблица 3. Механические свойства синтезированного сплава 3

Предел прочности при сжатии, МПа	1980
Микротвердость HV , ГПа	6.4 ± 0.8
Работа пластической деформации $A_{пл}$, %	85.5
Работа упругой деформации $A_{упр}$, %	14.5
Отношение деформаций, h_r/h_{max}	0.79
Твердость HM , ГПа	9.4

риала при индентировании. Показано, что при $h_r/h_{\max} < 0.75$ деформация по контуру отпечатка является упругой, а при $h_r/h_{\max} > 0.75$ – пластической. Поскольку соотношение $h_r/h_{\max} > 0.75$ (табл. 3), можно заключить, что деформация сплава 3 осуществляется в основном за счет пластического течения. Это также подтверждается соотношением между значениями работ пластической ($A_{\text{пл}}$) и упругой ($A_{\text{упр}}$) деформаций (табл. 3). Таким образом, синтезированный сплав 3 проявляет высокую пластичность.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показана возможность синтеза сплавов из никелида титана методом ЭТВ под давлением без использования инертной атмосферы. Из эквипотенциальной смеси порошков Ni + Ti синтезированы компактные образцы, в которых основной фазой является NiTi. Время синтеза от момента приложения электрического напряжения до момента снятия давления не превышало 1 мин.

Исследовано влияние электрического напряжения в процессе ЭТВ под давлением на фазовый состав и свойства синтезированных сплавов. Показано, что при увеличении электрического напряжения время до воспламенения ($t_{\text{иг}}$) исходного образца уменьшается с 8.2 до 2.7 с, максимальная температура горения (t_{max}) увеличивается с 1200 до 1400°C, температура воспламенения ($t_{\text{иг}}$) оставалась постоянной (350°C), при этом фазовый состав продуктов синтеза практически не изменялся.

Исследованы механические свойства сплавов: предел прочности при сжатии составляет 1980 МПа, микротвердость (HV) – 6.4 ± 0.8 ГПа. Методом инструментального индентирования измерены твердость под нагрузкой ($HM = 9.4$ ГПа), а также доли работ пластической (85.5%) и упругой (14.5%) деформаций от общей. Показано, что общая деформация осуществляется главным образом за счет пластического течения, что указывает на высокие пластические свойства синтезированных сплавов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Otsuka K., Ren X.* Physical Metallurgy of Ti–Ni-Based Shape Memory Alloys // *Prog. Mater. Sci.* 2005. V. 50. P. 511–678.
2. *Гюнтер В.Э., Ходоренко В.Н., Ясенчук Ю.Ф.* Никелид титана. Медицинский материал нового поколения. Томск: МИЦ, 2006. 296 с.
3. *Matthew D., McNeese, Dimitris C., Lagoudas, Thomas C., Pollock.* Processing of TiNi from Elemental Powders by Hot Isostatic Pressing // *Mater. Sci. Eng., A.* 2000. V. 280. № 2. P. 334–348.
4. *Bram M., Ahmad-Khanlou A., Heckmann A.* Powder Metallurgical Fabrication Processes for NiTi Shape Memory Alloy Parts // *Mater. Sci. Eng., A.* 2002. V. 337. № 1–2. P. 254–263.
5. *Ходоренко В.Н., Аникеев С.Г., Гюнтер В.Э.* Структурные и прочностные свойства пористого никелида титана, полученного методами СВС и спекания // *Изв. вузов. Физика.* 2014. Т. 57. № 6. С. 17–23.
6. *Итин В.И., Найбороденко Ю.С.* Высокотемпературный синтез интерметаллических соединений. Томск: Изд-во ТГУ, 1989. 214 с.
7. *Resnina N., Belyaev S.* Influence of Annealing on Martensitic Transformations in Porous TiNi-based Alloys Produced by Self-Propagating High-Temperature Synthesis // *J. Alloys Compd.* 2013. V. 577. P. 159–163.
8. *Bogatov Y.V., Shcherbakov V.A., Karpov A.V., Sytshev A.E., Kovalev D. Yu.* Forced SHS Compaction of NiTi // *Int. J. Self-Propag. High-Temp. Synth.* 2022. V. 31. № 4. P. 247–252. <https://doi.org/10.3103/S1061386222050028>
9. *Диаграммы состояния двойных металлических систем / Под ред. Лякишева Н.П. М.: Машиностроение, 1996. Т. 3. С. 655.*
10. *Li B.Y., Rong L.J., Li Y.Y., Gjunter V.E.* Synthesis of Porous Ni–Ti Shape-Memory Alloys by Self-Propagating High-Temperature Synthesis: Reaction Mechanism and Anisotropy in Pore Structure // *Acta Mater.* 2000. V. 48. P. 3895–3904.
11. *Корчагин М.А., Григорьева Т.Ф., Бохонов Б.Б., Шарфутдинов М.Р., Баринаева А.П., Ляхов Н.З.* Твердофазный режим горения в механически активированных СВС-системах. I. Влияние продолжительности механической активации на характеристики процесса и состав продуктов горения // *ФГВ.* 2003. Т. 39. № 1. С. 51–59.
12. *Корчагин М.А., Григорьева Т.Ф., Бохонов Б.Б., Шарфутдинов М.Р., Баринаева А.П., Ляхов Н.З.* Твердофазный режим горения в механически активированных СВС-системах. II. Влияние режимов механической активации на характеристики процесса и состав продуктов горения // *ФГВ.* 2003. Т. 39. № 1. С. 60–68.
13. *Kochetov N.A., Shchukin A.S., Seplyarskii B.S.* Influence of High-Energy Ball Milling on SHS in the Ti–Ni System // *Int. J. Self-Propag. High-Temp. Synth.* 2019. V. 28. № 2. P. 146–148. <https://doi.org/10.3103/S106138621902006710.15372/FGV20190308>
14. *Loccia A.M., Orru R., Cao G., Munira Z.A.* Field-Activated Pressure-Assisted Synthesis of NiTi // *Intermetallics.* 2003. V. 11. P. 555–571.
15. *Garay J.E., Anselmi-Tamburini U., Munir Z.A.* Enhanced Growth of Intermetallic Phases in the Ni–Ti System by Current Effects // *Acta Mater.* 2003. V. 51. P. 4487–4495. [https://doi.org/10.1016/S1359-6454\(03\)00284-2](https://doi.org/10.1016/S1359-6454(03)00284-2)
16. *Shcherbakov V.A., Shcherbakov A.V., Bostandzhiyan S.A.* Electrothermal Explosion of a Titanium–Soot Mixture under Quasistatic Compression. I. Thermal and Electric Parameters // *Combust. Explos. Shock Waves.*

2019. V. 55. № 1. P. 74–81.
<https://doi.org/10.1134/S0010508219010088>
17. Металлы и сплавы. Измерение твердости и других характеристик материалов при инструментальном индентировании. ГОСТ Р 8.748-2011 (ИСО 14577-1:2002).
18. *Райченко А.И.* Модель процесса уплотнения пористого порошкового упруго-вязкого материала при электроспекании // *Металлофизика и новейшие технологии.* 2016. Т. 38. № 5. С. 635–645.
<https://doi.org/10.15407/mfint.38.05.0635>
19. *Yi H.C., Moore J.J.* A Novel Technique for Producing Niti Shape Memory Alloy Using the Thermal Explosion Mode of Combustion Synthesis // *Scr. Metall.* 1988. V. 22. P. 1889–1892.
20. *Малыгин Г.А.* Гетерогенное зарождение мартенсита на преципитатах и кинетика мартенситного превращения в кристаллах с эффектом памяти формы // *Физика твердого тела.* 2003. Т. 45. Вып. 8. С. 1491–1496.
21. *Guillonneau G., Wheeler J.M., Wehrs J., Philippe L., Baral P., Höppel H.W., Göken M., Michler J.* Determination of the True Projected Contact Area by in Situ Indentation Testing // *J. Mater. Res.* 2019. V. 34. P. 2859–2868.
<https://doi.org/10.1557/jmr.2019.236>