

ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ

PACS numbers: 61.05.cp, 61.72.Nh, 62.20.fg, 64.70.kd, 81.30.Kf, 81.40.Ef, 87.85.J-

Сплавы на основе Zr–Nb — перспективные функциональные материалы

С. Н. Кедровский, Ю. Н. Коваль, В. Н. Слепченко

*Институт металлофизики им. Г. В. Курдюмова НАН Украины,
бульв. Акад. Вернадского, 36,
03680, ГСП, Киев-142, Украина*

В процессе поиска новых функциональных сплавов была изучена система Zr–Nb. Выполнены исследования на наличие мартенситного превращения (МП) и эффекта памяти формы, изучены особенности состава с помощью микроструктурных и рентгенографических методов анализа. Обнаружено, что МП в системе Zr–Nb имеется в более широком интервале концентраций ниобия, чем считалось ранее. В сплавах $Zr_{93}Nb_7$ и $Zr_{86}Nb_{14}$ впервые обнаружено наличие эффекта памяти формы. Характеристические температуры МП снижаются с увеличением концентрации ниобия. Ввиду биоинертности и температур МП, близких к температуре человеческого тела, сплав $Zr_{86}Nb_{14}$ может быть перспективен для дальнейшего глубокого изучения с целью применения в медицинской отрасли.

В процесі пошуку нових функціональних сплавів було вивчено систему Zr–Nb. Виконано дослідження на наявність мартенситного перетворення (МП) і ефекту пам'яті форми, вивчено особливості складу за допомогою микроструктурних і рентгенографічних методів аналізу. Виявлено, що МП у системі Zr–Nb відбувається в більш широкому інтервалі концентрацій ніобію, ніж вважалося раніше. У сплавах $Zr_{93}Nb_7$ і $Zr_{86}Nb_{14}$ вперше виявлено наявність ефекту пам'яті форми. Характеристичні температури МП знижуються зі збільшенням концентрації ніобію. Зважаючи на біоінертність і температури МП, близькі до температури людського тіла, сплав $Zr_{86}Nb_{14}$ може бути перспективним для подальшого, більш глибокого вивчення з метою застосування в медичній галузі.

During the search for new functional alloys, Zr–Nb system is investigated. The investigations concerning the presence of the martensitic transformation (MT) and shape-memory effect are performed; composition features are explored by microstructural and X-ray analysis techniques. As found, the MT in the Zr–Nb system takes place in a wider range of niobium concentrations than it was previously estimated. The presence of the shape-memory effect in $Zr_{93}Nb_7$ and $Zr_{86}Nb_{14}$ alloys is firstly observed. Characteristic MT

temperatures decrease with increasing niobium concentration. Due to both the bioinertness and the MT temperatures close to the human body temperature, $Zr_{86}Nb_{14}$ alloy can be promising for further in-depth study in order to use it in the healthcare industry.

Ключевые слова: мартенситное превращение, эффект памяти формы, сплавы цирконий–ниобий.

(Получено 2 июля 2014 г.)

1. ВСТУПЛЕНИЕ

Одним из важных направлений развития техники нового тысячелетия является реализация широких возможностей интеллектуальных материалов. В процессе анализа новых подходящих на эту роль материалов была рассмотрена система сплавов Zr–Nb. Сплавы этой системы преимущественно используются в атомной энергетике [1, 2], но в последние годы проявился интерес и со стороны имплантологии, так как они обладают высокой коррозионной стойкостью и биоинертностью [3–5].

Известно, что при содержании ниобия до 20% сплавы Zr–Nb состоят из α' -, β -, ω -фаз и почти полностью из β -фазы при содержании ниобия выше 30% [6], при этом с увеличением содержания ниобия от 5 до 30 ат.% наблюдается уменьшение размера зёрен от 220 мкм до 50 мкм [3]. В работах [7–10] отмечаются возможные неравновесные превращения в сплавах Zr–Nb: $\beta \rightarrow \alpha'$ при содержании Nb от 0 до 7%; $\beta \rightarrow \omega$ при содержании Nb от 7 до 17%. При резкой закалке β -фаза (ОЦК) переходит в α' -фазу (ГПУ) [11]. В зависимости от скорости охлаждения превращение $\beta \rightarrow \alpha'$ может проходить по мартенситному или бейнитному механизму. Мартенситное превращение (МП) является бездиффузионным, протекает посредством продвижения фронта сдвига со скоростью, близкой к скорости звука в материале, и приводит к образованию метастабильной α' -фазы [11–13]. Вероятность МП $\beta \rightarrow \alpha'$ возрастает с повышением скорости охлаждения [10]. Продукт МП представляет собой пересыщенный твёрдый раствор ниобия в α -Zr [7]. Также отмечено, что при очень высоких скоростях охлаждения, МП существует и в чистом цирконии [10]. Но, в то же время, нет источников информации, где бы описывался эффект памяти формы (ЭПФ) в этих сплавах, что вызывает интерес к вопросу о наличии подобных функциональных свойств у этих сплавов.

2. МЕТОДИКА

Образцы сплавов $Zr_{100-x}Nb_x$ ($x = 7, 14, 17, 5, 18, 25$) массой 30 г вы-

плавлялись из чистых шихтовых компонентов (цирконий 99,9% и ниобий 99,9%) методом вакуумно-дугового переплава в атмосфере аргона. Отклонение химического состава не превышало 0,01 ат.%. Подготовленные к исследованию образцы закаливали от 1000°C ($\tau = 300$ с) в воду комнатной температуры. Исследования МП и ЭПФ выполнялись методом трёхточечного изгиба [14] и путём измерения температурной зависимости электросопротивления [15]. Для рентгеноструктурного фазового анализа использовался дифрактометр ДРОН-3М. Съёмку осуществляли при комнатной температуре в дискретном режиме с шагом 0,04° по методу Брэгга–Брентано в CoK_α -монохроматическом излучении. Интервал съёмки 2θ составлял 20°–110°. Для исследования микроструктуры был использован интегрированный оптический микроскоп для работы в отражённом свете AXIOVERT 40 MAT.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В данной работе исследовали влияние концентрации элементов системы Zr–Nb на фазовый состав, протекание МП и наличие ЭПФ. Ввиду интереса к функциональным свойствам, в первую очередь выполняли исследование наличия $\beta \rightarrow \alpha'$ -фазового превращения в сплавах в закалённом состоянии при концентрации ниобия 7% и выше, где, судя по литературным данным, происходит $\beta \rightarrow \omega$ -превращение, но, тем не менее, возможно и протекание МП.

Электрическое сопротивление является структурно чувствительным параметром, а поэтому его измерение — эффективный метод исследования атомной и магнитной структуры металлов и сплавов, полиморфных превращений, старения, упорядочения, магнитных и мартенситных переходов. Именно поэтому для обнаружения возможного протекания МП исследовали зависимость поведения электросопротивления образцов от температуры. На рисунке 1 представлены качественные картины зависимости электросопротивления от температуры для образцов сплавов $\text{Zr}_{75}\text{Nb}_{25}$ и $\text{Zr}_{86}\text{Nb}_{14}$. В образце сплава $\text{Zr}_{75}\text{Nb}_{25}$ не наблюдается никаких аномалий — сопротивление линейно возрастает с ростом температуры и так же уменьшается с охлаждением, что согласуется с литературными данными и свидетельствует об отсутствии фазового превращения в этом сплаве. В образцах сплавов $\text{Zr}_{82}\text{Nb}_{18}$ и $\text{Zr}_{82,5}\text{Nb}_{17,5}$ наблюдается аналогичное сплаву $\text{Zr}_{75}\text{Nb}_{25}$ поведение кривой электросопротивления при температурах до –140°C. Возможно, МП существует в этих сплавах при более низких температурах, но полную картину мы не можем наблюдать ввиду технических ограничений наших установок. В сплавах $\text{Zr}_{86}\text{Nb}_{14}$ и $\text{Zr}_{93}\text{Nb}_7$ наблюдаются аномалии в зависимости электросопротивления от температуры — перегибы в точках начала и конца прямого и обратного превращения. Предположи-

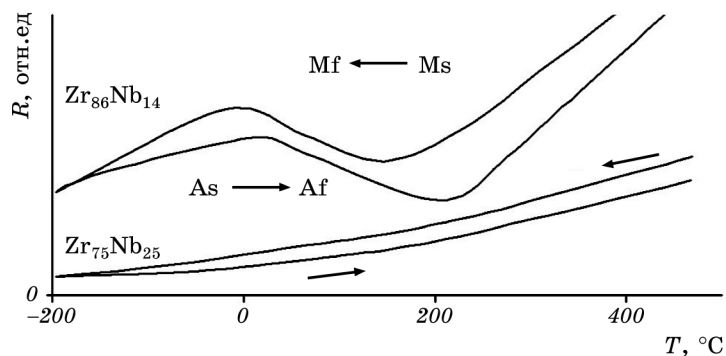


Рис. 1. Картина зависимости электросопротивления от температуры для сплавов $Zr_{75}Nb_{25}$ и $Zr_{86}Nb_{14}$. Стрелками обозначены пути нагрева и охлаждения.

тельно, имеет место МП, так как температуры $\beta \rightarrow \omega$ -фазового перехода должны находиться значительно выше, чем температуры наблюдаемых аномалий при соответствующих концентрациях ниобия.

Наличие ЭПФ в сплавах $Zr_{86}Nb_{14}$ и $Zr_{93}Nb_7$ изучали методом трёхточечного изгиба. На рисунке 2 представлены зависимости прогиба от температуры для сплава $Zr_{86}Nb_{14}$, 3-й и 30-й циклы термоциклирования. Образец нагружался при температуре 350°C , т.е. выше температуры реализации мартенситного диапазона (выше точки Af) и разгружался при температуре жидкого азота. Наблюдается сохранение свойств восстановления формы на протяжении более 30 циклов. При этом максимальный прогиб уменьшается: 14 мм для третьего цикла и 12 мм — для тридцатого. Коэффициент вос-

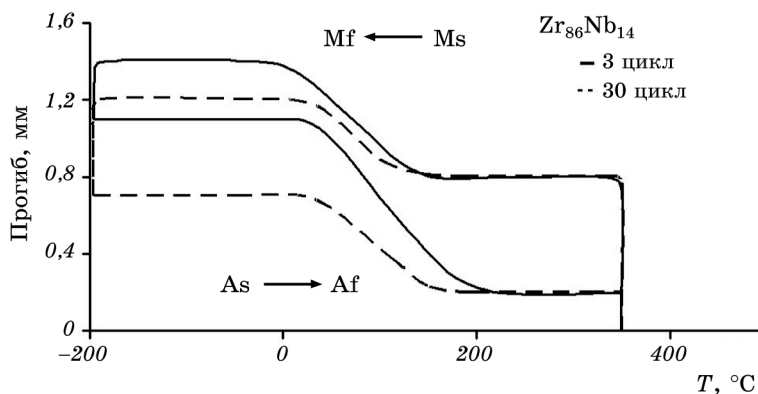


Рис. 2. Зависимость накопления и восстановления деформации от температуры для сплава $Zr_{86}Nb_{14}$ ($P = 100$ г; циклы № 3 и № 30).

становления формы составляет 90% и 85% соответственно. Происходит уменьшение температурного гистерезиса превращения в процессе термоциклирования. Аналогичные кривые для сплава $Zr_{93}Nb_7$ представлены на рис. 3. Как и в случае со сплавом $Zr_{86}Nb_{14}$, образец нагружался при температуре выше температуры реализации мартенситного процесса. Способность к восстановлению формы наблюдается на протяжении более 30 циклов термоциклирования. Следует отметить, что максимальный прогиб уменьшился с 1,2 мм (для 3-го цикла) до 0,85 мм (30 цикл), при этом коэффициент восстановления формы возрастает от 80% до 90%. Температурные точки МП также возрастают с нацикловкой. Следует добавить, что при термоциклировании не рекомендуется нагревать образцы выше 600°C; в противном случае, происходит усиленная пластическая деформация, деградация ЭПФ. Можно предположить, что происходит деградация МП и идёт образование ω -фазы.

Отметим, что среди исследованных образцов сплав $Zr_{86}Nb_{14}$ имеет характеристические температуры МП наиболее близкие к температурам человеческого тела и способность к восстановлению формы на протяжении более 30 циклов термоциклирования, что делает его перспективным для дальнейшего изучения и применения в медицине. Изменяя методы термической и термомеханической обработки, с помощью дополнительного легирования, можно уменьшить температурный интервал и характеристические температуры МП до границ применения в имплантологии.

Сплавы $Zr_{86}Nb_{14}$ и $Zr_{93}Nb_7$ были исследованы при помощи рентгеноструктурного фазового анализа до и после выполнения опытов на наличие ЭПФ. Согласно рентгенографическим данным, сплав $Zr_{93}Nb_7$ в закалённом виде при комнатной температуре (рис. 4, а) существует в виде 3 фаз: мартенситной α' -фазы (ГПУ) с набором ре-

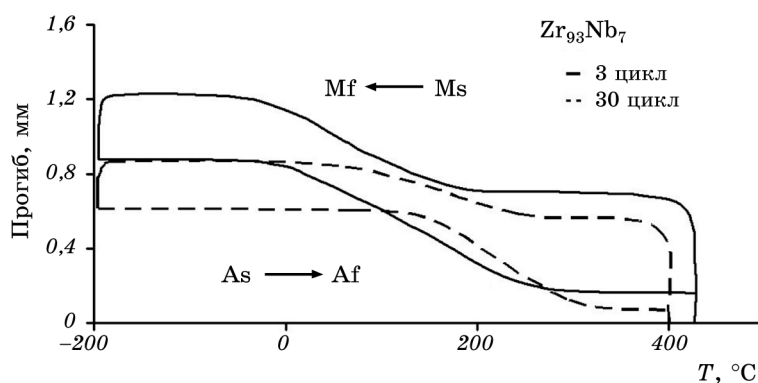


Рис. 3. Зависимость накопления и восстановления деформации от температуры для сплава $Zr_{93}Nb_7$ ($P = 150$ г; циклы № 3 и № 30).

флексов $\{(100), (002), (110), (112)\}$, аустенитной β -фазы (ОЦК) с рефлексами $\{(110), (200), (211), (220)\}$, а также ω -фазы — $\{(001), (110), (201), (211), (112), (220)\}$. Наиболее интенсивный рефлекс — $\{(110)\beta + (110)\omega\}$. Такой фазовый состав свидетельствует о начале протекания прямого МП выше комнатной температуры.

В результате термоциклирования образца сплава $Zr_{93}Nb_7$ с максимальной температурой нагрева выше 600°C фазовый состав изменился (рис. 4, *е*). Усилилась интенсивность уже имеющихся рефлексов $\{(200)\beta + (201)\omega\}$, $(100)\alpha$ и $\{(211)\beta + (211)\omega\}$. И появился новый интенсивный рефлекс α' -фазы $(102)\alpha$. Что свидетельствует о возросшем количестве мартенсита после термоциклирования.

На рисунке 4, *б* приведены данные рентгеноструктурного анализа для закалённого сплава $Zr_{86}Nb_{14}$ при комнатной температуре. Сплав также состоит из 3-х фаз: α' -фазы, с отвечающими ей рефлексами $\{(002), (102), (110)\}$, β -фазы с рефлексами $\{(110), (200), (211),$

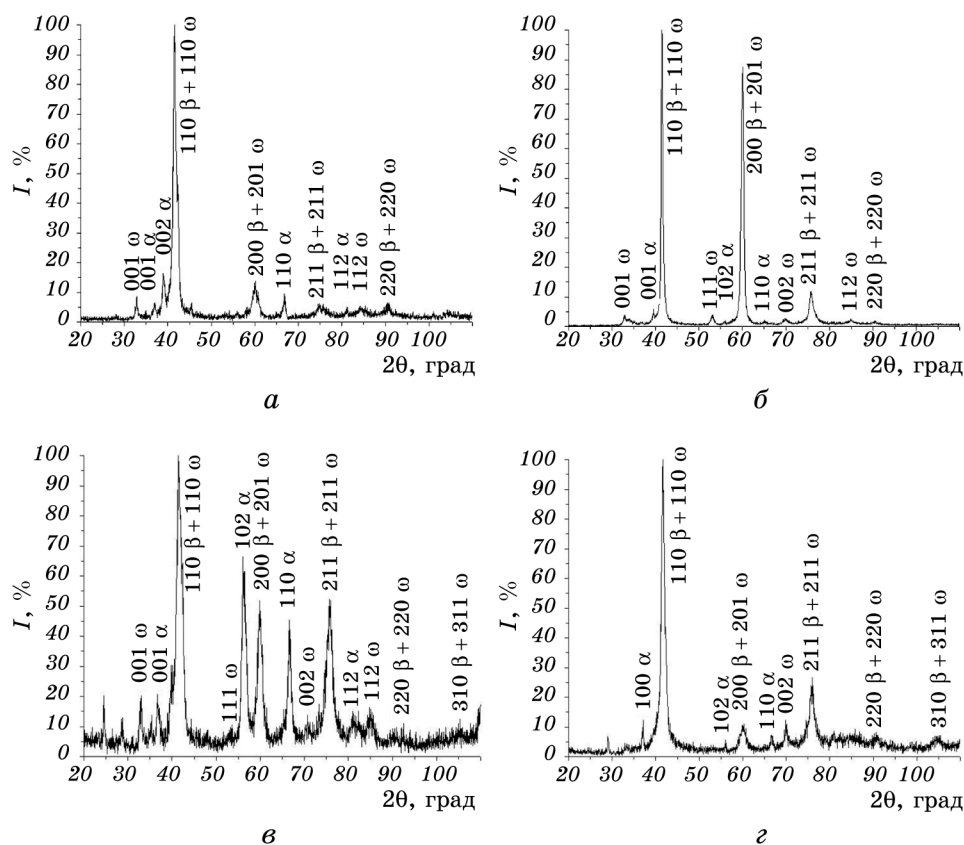


Рис. 4. Рентгеноструктурный фазовый анализ сплавов $Zr_{93}Nb_7$ (*а, в*) и $Zr_{86}Nb_{14}$ (*б, г*) до и после исследований на наличие ЭПФ.

(220)} и ω -фазы — {(001), (110), (111), (201), (002), (211), (112), (220)}. Наибольшую интенсивность имеют рефлексы {(110) β + (110) ω } и {(200) β + (201) ω }. Наличие рефлексов α' -фазы говорит о том, что в этом сплаве, как и в $Zr_{93}Nb_7$, точка начала прямого МП лежит выше комнатной температуры.

После термоциклирования (20 циклов) в сплаве $Zr_{86}Nb_{14}$ наблюдается некоторое изменение фазового состава (рис. 4, *з*). Значительно уменьшилась интенсивность рефлекса {(200) β + (201) ω }, немного возросли рефлексы (102) α и (110) α , появился рефлекс (110) α .

Фотографии микроструктуры сплавов $Zr_{93}Nb_7$ и $Zr_{86}Nb_{14}$ в закалённом состоянии представлены на рис. 5. Наблюдается зернистая структура, размер зёрен достигает порядка 1000 мкм для сплава $Zr_{86}Nb_{14}$ и 600 мкм для сплава $Zr_{93}Nb_7$. Это отличается от данных, полученных японскими коллегами [3], что вероятно связано с различными методами и техническими условиями получения сплавов. На рисунке 5, *в* отчётливо видна микроструктура одного из зёрен сплава $Zr_{86}Nb_{14}$, отвечающая α' -фазе [13]. А на рисунке 5, *з* — два

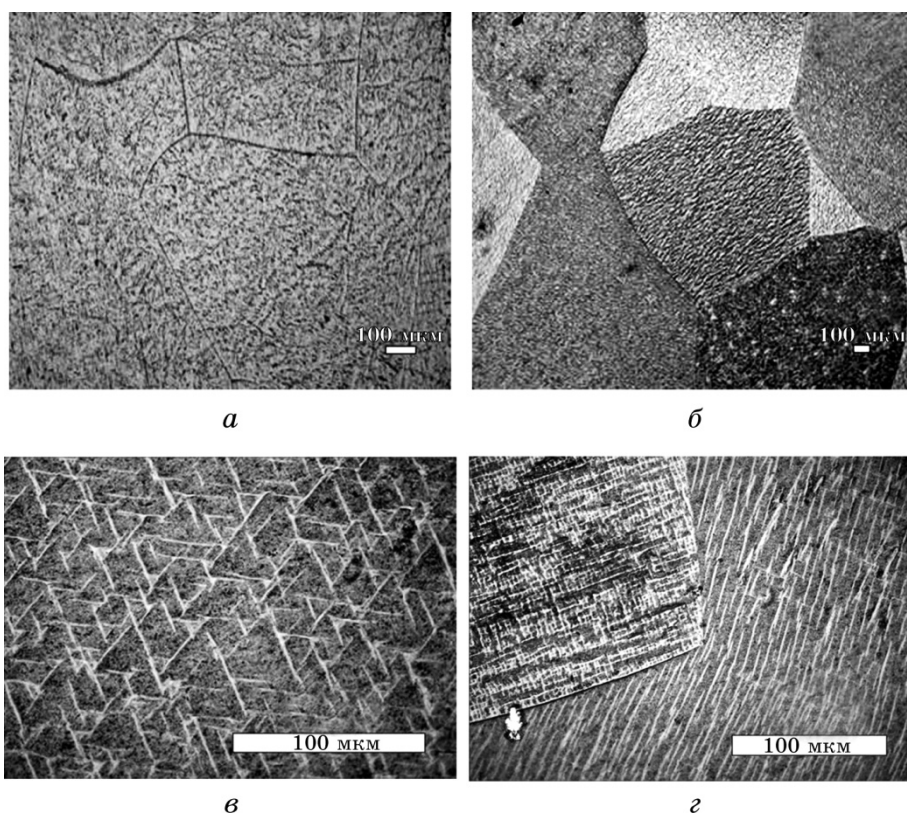


Рис. 5. Микроструктура сплавов $Zr_{93}Nb_7$ (*а*) и $Zr_{86}Nb_{14}$ (*б*, *в*, *з*) после закалки.

зерна β - и ω -фаз и граница раздела между ними [13].

Процесс термоциклирования во время выполнения исследований на наличие ЭПФ не повлиял на размер зёрен.

4. ВЫВОДЫ

Установлено, что циркониевые сплавы при концентрациях ниобия более 7% в закалённом состоянии претерпевают МП. При комнатной температуре закалённые сплавы $Zr_{100-x}Nb_x$, где $x = 7-14$, состоят из 3 фаз — смеси α' -, β - и ω -фаз. Температуры МП в зависимости от концентрации Nb находятся в широком диапазоне, как в пределах комнатной температуры, так и выше 500°C. В закалённых сплавах $Zr_{86}Nb_{14}$ и $Zr_{93}Nb_7$ впервые обнаружено наличие ЭПФ, сохранение способности к неполному восстановлению формы наблюдается на протяжении более 30 циклов термоциклирования.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. А. В. Никулина, *Металловедение и термическая обработка металлов*, № 8: 7 (2003).
2. А. В. Никулина, *Металловедение и термическая обработка металлов*, № 11: 8 (2004).
3. D. Kuroda, M. Niinomi, M. Morinaga, Y. Kato, and T. Yoshiro, *Mater. Sci. Eng. A*, **243**: 244 (1998).
4. T. Akahori, M. Niinomi, M. Nakai, H. Tsutsumi, Y. Kondo, H. Fukui, and T. Hattori, *J. Japan Inst. Metals*, **75**, No. 8: 445 (2011).
5. R. Kondo, N. Nomura, Suyalatu, Y. Tsutsumi, H. Doi, and T. Hanawa, *Acta Biomaterialia*, **7**, No. 12: 4278 (2011).
6. Н. И. Талуц, *Закономерности структурных и фазовых превращений в цирконии и его сплавах с переходными металлами IV–VIII групп периодической системы элементов* (Дисс. ... д-ра физ.-мат. наук: 01.04.07) (Екатеринбург: 2006).
7. Т. П. Черняева, В. М. Грицина, Е. А. Михайлов, Р. Л. Василенко, Е. А. Слабоспицкая, *Вопросы атомной науки и техники. Сер. Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение*, № 2: 95 (2011).
8. S. Neogy, D. Srivastava, G. K. Dey, J. K. Chakravartty, and S. Banerjee, *Trans. of the Indian Institute of Metals*, **57**, No. 5: 509 (2004).
9. S. Neogy, D. Srivastava, J. K. Chakravartty, G. K. Dey, and S. Banerjee, *Metallurgical and Materials Transactions A*, **38**, No. 3: 485 (2007).
10. A. G. Rabinkin, L. A. Klishanova, and L. P. Pronina, *Problems of Superconducting Materials* (Moscow: Nauka: 1970), p. 141 (in Russian).
11. P. E. J. Flewitt, *J. Appl. Crystallogr.*, **5**, No. 6: 423 (1972).
12. P. E. J. Flewitt, *Acta Metall.*, **22**, Iss. 1: 47 (1974).
13. S. Banerjee and P. Mukhopadhyay, *Phase Transformations. Examples from Titanium and Zirconium Alloys* (Pergamon Materials Series: 2007), vol. **12**, p. 840.
14. Б. Г. Лившиц, В. С. Крапошин, Я. Л. Линецкий, *Физические основы ме-*

- сталлов и сплавов* (Москва: Металлургия: 1980).
15. Ю. Н. Коваль, *Эффект памяти формы и характеристики мартенситного превращения в сплавах на основе железа и на основе меди* (Дисс. ... д-ра техн. наук) (Киев: ИМФ АН УССР: 1985).

REFERENCES

1. A. V. Nikulina, *Metallovedenie i Termicheskaya Obrabotka Metallov*, No. 8: 7 (2003) (in Russian).
2. A. V. Nikulina, *Metallovedenie I Termicheskaya Obrabotka Metallov*, No. 11: 8 (2004) (in Russian).
3. D. Kuroda, M. Niinomi, M. Morinaga, Y. Kato, and T. Yoshiro, *Mater. Sci. Eng. A*, **243**: 244 (1998).
4. T. Akahori, M. Niinomi, M. Nakai, H. Tsutsumi, Y. Kondo, H. Fukui, and T. Hattori, *J. Japan Inst. Metals*, **75**, No. 8: 445 (2011).
5. R. Kondo, N. Nomura, Suyalatu, Y. Tsutsumi, H. Doi, and T. Hanawa, *Acta Biomaterialia*, **7**, No. 12: 4278 (2011).
6. N. I. Taluts, *Zakonomernosti Strukturnykh i Fazovykh Prevrashcheniy v Tsirkonii i Ego Splavakh s Perekhodnymi Metallami IV–VIII Grupp Periodicheskoy Sistemy Elementov* (Thesis of Dissert. ... for the Degree of Dr. Phys.-Math. Sci.) (Yekaterinburg: 2006) (in Russian).
7. T. P. Chernyaeva, V. M. Gritsina, E. A. Mikhaylov, R. L. Vasilenko, and E. A. Slabospitskaya, *Voprosy Atomnoy Nauki i Tekhniki. Ser. Rad. Povr. i Rad. Materialoved.*, No. 2: 95 (2011) (in Russian).
8. S. Neogy, D. Srivastava, G. K. Dey, J. K. Chakravartty, and S. Banerjee, *Trans. of the Indian Institute of Metals*, **57**, No. 5: 509 (2004).
9. S. Neogy, D. Srivastava, J. K. Chakravartty, G. K. Dey, and S. Banerjee, *Metallurgical and Materials Transactions A*, **38**, No. 3: 485 (2007).
10. A. G. Rabinkin, L. A. Klishanova, and L. P. Pronina, *Problems of Superconducting Materials* (Moscow: Nauka: 1970), p. 141 (in Russian).
11. P. E. J. Flewitt, *J. Appl. Crystallogr.*, **5**, No. 6: 423 (1972).
12. P. E. J. Flewitt, *Acta Metall.*, **22**, Iss. 1: 47 (1974).
13. S. Banerjee and P. Mukhopadhyay, *Phase Transformations. Examples from Titanium and Zirconium Alloys* (Pergamon Materials Series: 2007), vol. **12**, p. 840.
14. B. G. Livshits, V. S. Kraposhin, and Ya. L. Linetskiy, *Fizicheskie Osnovy Metallov i Splavov* (Moscow: Metallurgiya: 1980) (in Russian).
15. Yu. N. Koval', *Effekt Pamyati Formy i Kharakteristiki Martensitnogo Prevrashcheniya v Splavakh na Osnove Zheleza i na Osnove Medi* (Thesis of Dissert. ... for Degree of Dr. Techn. Sci.) (Kiev: IMPh AS UkrSSR: 2006) (in Russian).