

ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ

PACS numbers: 06.60.Vz, 62.20.fg, 62.20.fq, 81.05.Vx, 81.20.Vj, 81.30.Kf, 81.70.Pg

Особливості мартенситного перетворення в зоні зварювання ступу $\text{Ti}_{49,2}\text{Ni}_{50,6}\text{Ag}_{0,2}$ медичного призначення

Ю. М. Коваль, Р. Я. Мусієнко, В. М. Сліпченко, Т. Г. Сич,
С. М. Кедровський, Д. М. Калеко*

*Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України,
бульв. Акад. Вернадського, 36,
03680, МСП, Київ, Україна*

**Інститут електрозварювання ім. Є. О. Патона НАН України,
Казимира Малевича, 11,
03680, МСП, Київ-150, Україна*

Досліджено особливості зварювання функціональних матеріалів на прикладі ступу $\text{Ti}_{49,2}\text{Ni}_{50,6}\text{Ag}_{0,2}$ медичного призначення. Розглянуто термічний вплив точкового зварювання змінним струмом і розрядом конденсаторів на структуру ступу, параметри мартенситного перетворення і ефект пам'яті форми. Зазначено, що з'єднання більш міцні при зварюванні розрядом конденсаторів з утворенням литого ядра. При цьому спостерігається зміна параметрів мартенситного перетворення в області з'єднання. Для збереження функціональних властивостей запропоновано відповідну термообробку зварних зразків.

Ключові слова: стопи на основі TiNi , мартенситні перетворення, ефект пам'яті форми, зварювання.

Исследованы особенности сварки функциональных материалов на примере сплава $\text{Ti}_{49,2}\text{Ni}_{50,6}\text{Ag}_{0,2}$ медицинского назначения. Рассмотрено терми-

Corresponding author: Viktoriya Mykolayivna Slipchenko
E-mail: slip@imp.kiev.ua

G. V. Kurdyumov Institute for Metal Physics of National Academy of Sciences of Ukraine, 36 Academician Vernadsky Blvd., UA-03680 Kyiv, Ukraine

**E. O. Paton Electric Welding Institute of National Academy of Sciences of Ukraine, 11 Kazimira Malevicha Str., UA-03680 Kyiv, Ukraine*

Yu. M. Koval, R. Ya. Musienko, V. M. Slipchenko, T. G. Sych, S. M. Kedrovsky, and D. M. Kaleko,
Features of Martensitic Transformation in the Area of Welding of Medical $\text{Ti}_{49,2}\text{Ni}_{50,6}\text{Ag}_{0,2}$ Alloy, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **37**, No. 10: 1339–1348 (2015) (in Ukrainian).

ческое воздействие сварки переменным током и разрядом конденсаторов на структуру сплава, параметры мартенситного превращения и эффект памяти формы. Отмечено, что соединение более прочно при сварке разрядом конденсаторов и образовании литого ядра. При этом наблюдается изменение параметров мартенситного превращения в области сварного шва. Для сохранения функциональных свойств предложена соответствующая термообработка сварных образцов.

Ключевые слова: сплавы на основе TiNi, мартенситные превращения, эффект памяти формы, сварка.

The features of welding of functional materials such as medical $\text{Ti}_{49.2}\text{Ni}_{50.6}\text{Ag}_{0.2}$ alloy are investigated. Thermal influence of welding by the AC method and current of capacitors' discharge on alloy structure, martensitic transformation parameters, and shape-memory effect are considered. As noted, the welding seam is tougher after current of capacitors' discharge because of formation of a molten core. Change in parameters of martensitic transformation in the welding seam is observed. To maintain the functional properties, appropriate heat treatment of welded samples is proposed.

Key words: TiNi-based alloys, martensitic transformations, shape-memory effect, welding.

(Отримано 15 червня 2015 р.)

1. ВСТУП

Відомо, що подвійні і потрійні стопи на основі Ti–Ni, які демонструють ефект пам'яті форми і надпружність, знаходять все більш широке використання в медицині [1, 2]. Численні дослідження показують [3, 4], що ці матеріали мають досить високі корозійні властивості і, при вдало підбраному складі, мають гарну сумісність з тканинами організму людини, що робить їх перспективними для використання в якості імплантатів. При дослідженні впливу легувальних компонентів (Ag і Ta) на ливарні властивості стопу Ti–Ni, характеристичні точки мартенситного перетворення (МП) та на ефект пам'яті форми (ЕПФ) нами було розроблено ряд стопів медичного призначення [5, 6]. Для одержання тонких стрічок та дроту із розроблених стопів було запропоновано спеціальну термічну обробку, яка запобігала розтріскуванню при гарячій прокатці [6].

Зварювання стопів з ефектом пам'яті форми між собою та з іншими металами в значній мірі полегшує вирішення конструктивних задач при створенні мініатюрних виробів медичного призначення. При дослідженні характеристик з'єднань, яких було одержано методом точкового зварювання розрядом конденсаторів і змінним струмом, а також лазерним зварюванням тонкого дроту ($\varnothing < 1$ мм) і фольги еквіатомового стопу Ti–Ni, нами було показано, що при точковому конденсаторному і лазерному зварюваннях тем-

ператури мартенситного перетворення практично не змінюються, але з'єднання не мають необхідної міцності, в той час, як зварювання змінним струмом погіршує термомеханічні властивості поблизу зони зварювання [7].

Метою даної роботи є дослідження термічного впливу зварювального циклу при проходженні електричного струму змінної величини та тривалості на склад, кристалографічну структуру, характеристики мартенситного перетворення та ефект пам'яті форми стопу системи Ti–Ni, легованого Ag, що є перспективним для застосування в медицині при створенні інструментів, протезів та імплантатів.

2. МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ ТА МАТЕРІЯЛИ ДОСЛІДЖЕННЯ

Для дослідження було вибрано розроблений авторами стоп медичного призначення [5] $\text{Ti}_{49,2}\text{Ni}_{50,6}\text{Ag}_{0,2}$, який має підвищені бактерицидні властивості, придатний вже в литому стані температурний інтервал МП, з розробленими режимами гарячої прокатки і протяжки для одержання тонких стрічок (0,5–0,3 мм) та проволочки (\varnothing 0,5 мм).

Для приготування стопу було використано йодидний титан (99,99%), електролітичний нікель (99,99%), хімічно чисте срібло (99,9%). Топлення вихідних зразків проводили у вакуумно-дуговій печі невитратним електродом на мідному водоохолоджуваному піддоні в середовищі аргону під постійним надлишковим тиском $P = 0,05$ МПа.

При зварюванні з'єднували між собою пластини розміром $2,5 \times (10-25) \times (0,85-1)$ мм³. Варіантів з'єднання було декілька: в одній точці, в декількох рівновіддалених точках, у вигляді шва (рис. 1).

Виходячи із припущення, що в структурі металу при зварюванні можуть відбуватися зміни, дослідження з'єднань проводили з використанням металографічної аналізи, сканувальної електронної мікроскопії і мікрорентгеноспектральної аналізи як у місцях зварювання, так і в віддалених від з'єднань кінцях зразків.

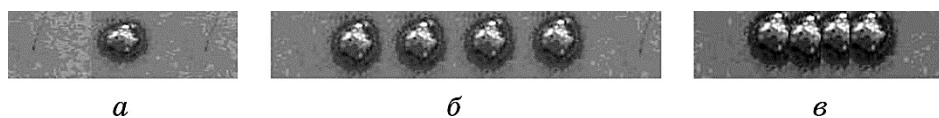


Рис. 1. Варіанти з'єднання пластин методом контактного точкового зварювання: в одній точці (а), в декількох рівновіддалених точках (б), у вигляді суцільного шва (в).

Fig. 1. Variants of plates' connections by contact spot welding: at one point (a), in several equal distant points (b), in the form of a continuous seam (c).

Металографічну аналізу здійснювали за допомогою оптичного мікроскопу Neophot-32. Дослідження розподілу хімічних елементів проводили на сканувальному електронному мікроскопі Super Probe JСХ-733.

Визначення характеристичних температур МП проводилось за допомогою диференційного сканувального калориметра (ДСК) Mettler-Toledo DSC 822, який дозволяє проводити дослідження в діапазоні -150°C – $+700^{\circ}\text{C}$ зі швидкістю нагрівання 5 – $100^{\circ}\text{C}/\text{c}$ та охолодження 5 – $20^{\circ}\text{C}/\text{c}$. Маса зразка від 10 до 70 мг.

Ступінь відновлення форми визначали з кривих залежності прогину від температури методом триточкового згину після деформації в області зварювання.

3. РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Було апробовано два типи нагрівання зразків при точковому зварюванні: 1 — нагрівання змінним (50 Гц) струмом різної величини та тривалості, 2 — нагрівання струмом розряду конденсаторів, де тривалість проходження струму регулювалася зміною ємності конденсаторів. При з'єднанні між собою пластин у стані після лиття (швидкість охолодження $1000^{\circ}\text{C}/\text{c}$) виявлено, що при нагріванні змінним струмом з'єднання відбувається в твердій фазі (рис. 2, *a*), а розрядом конденсаторів — з формуванням литого ядра (рис. 2, *б*).

Одержані після зварювання зразки деформували вручну вигином навколо циліндра безпосередньо в зоні з'єднання при кімнатній температурі. Ступень деформації, яка в даному дослідженні не перевищувала 3% , визначали за формулою: $\varepsilon = 100(h/2R)$, де R — радіус викривлення зразка, h — товщина зразка в зоні зварювання ($R \gg \gg h$). Деформування зразків згином показало, що з'єднання одер-

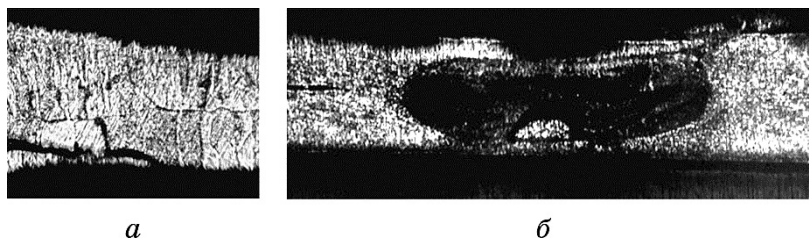


Рис. 2. Мікроструктура зварного шва при з'єднанні двох пластин зі ступу $\text{Ti}_{49,2}\text{Ni}_{50,6}\text{Ag}_{0,2}$: нагрівання змінним струмом (*a*), нагрівання струмом розряду конденсаторів (*б*).

Fig. 2. The microstructure of the weld connection of two $\text{Ti}_{49,2}\text{Ni}_{50,6}\text{Ag}_{0,2}$ alloy plates: heating by alternating current (*a*), heating by the capacitor discharge current (*б*).

жані нагріванням струмом розряду конденсаторів виявилися міцнішими: деформація до 2% не призводила до появи механічних пошкоджень структури (пор, тріщин), в той час, як з'єднання одержані нагріванням змінним струмом при такій деформації руйнуються. Більш висока міцність зони зварювання при нагріванні струмом розряду конденсаторів пов'язана із залишками оксидної плівки в інтерфейсі з'єднання.

Крім того, зварювання за допомогою енергії, накопиченої в конденсаторах, проходить за менший час, ніж при нагріванні змінним струмом, і, тим самим, створює найкращі умови для збереження початкової мікроструктури. Електронно-мікроскопічні дослідження показали, що центральна зона ядра кристалізується у вигляді дрібних зерен розміром до 5 мкм (рис. 3, а), а перехідна зона виражена дендритами (рис. 3, б). Це пов'язано з меншими швидкостями охолодження розтопленого металу в центральній зоні, ніж в перехідній зоні.

Визначення характеристикних температур МП стопу $Ti_{49,2}Ni_{50,6}Ag_{0,2}$ було проведено методом ДСК (рис. 4) на зразках після зварювання струмом розряду конденсаторів за наступних умов: литий зразок \Rightarrow зварювання; литий зразок \Rightarrow зварювання \Rightarrow гартування від $1000^{\circ}C$ у воду; литий зразок \Rightarrow зварювання \Rightarrow гартування від $1000^{\circ}C$ у воду \Rightarrow відпал протягом 20 хв. при $500^{\circ}C$. Аналізуючи залежність теплового потоку від температури в зразках до зварювання та після, було встановлено, що в зразках після зварювання температурні інтервали прямого і зворотного МП розширюються, а саме МП пригнічується, у порівнянні з МП у вихідному (литому) стані. Про це свідчать і одержані нами дані по вимірюванню ефекту пам'яті форми. Величина прогину при прямому МП зменшується

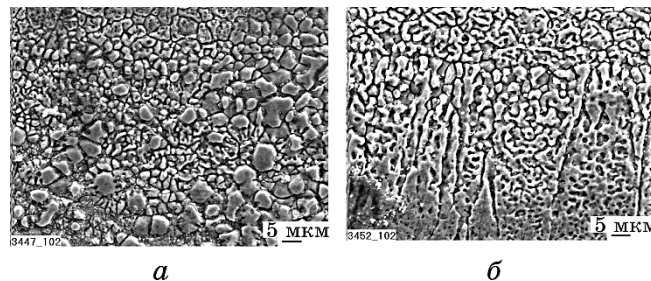


Рис. 3. Мікроструктура зони з'єднання двох пластин стопу $Ti_{49,2}Ni_{50,6}Ag_{0,2}$, зварених за допомогою струму розряду конденсаторів: центральна зона з'єднання (а), перехідна зона з'єднання (б).

Fig. 3. Microstructure of the connection zone of two $Ti_{49,2}Ni_{50,6}Ag_{0,2}$ alloy plates welded by capacitor discharge current: the central connection zone (а), the transition connection zone (б).

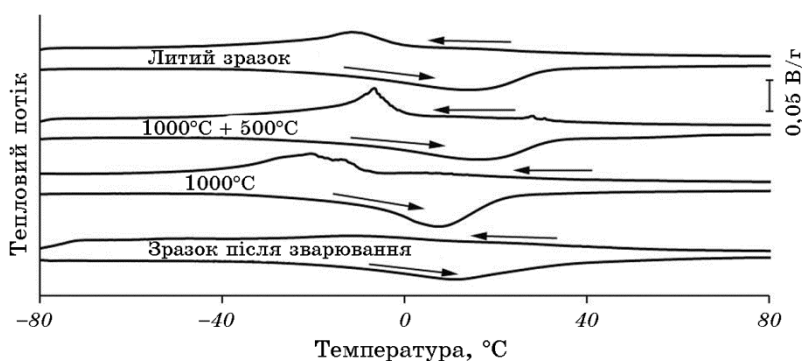


Рис. 4. Залежність теплового потоку від температури; зона з'єднання; сполука $\text{Ti}_{49,2}\text{Ni}_{50,6}\text{Ag}_{0,2}$.

Fig. 4. Heat flow versus temperature in connection zone; $\text{Ti}_{49,2}\text{Ni}_{50,6}\text{Ag}_{0,2}$ alloy.

приблизно у три рази, порівняно з литим станом, ступінь відновлення форми складає $\approx 90\%$.

Термічна обробка (ТО) зразків після зварювання призводить як до збільшення кількості мартенситної фази, про що свідчить явне збільшення піків теплового потоку, викликаних мартенситним перетворенням, так і до звуження температурних інтервалів МП. Аналізуючи характеристичні температури МП, визначені методом ДСК (табл. 1), та параметри МП, одержані методом триточкового згину (табл. 2), встановлено, що ТО (гартування + відпал) змінює температуру A_k на $\approx 5-10^\circ\text{C}$. Ступінь відновлення форми у зразках в зоні з'єднання після ТО становить 100% .

Зміна структури від зернистої в центральній частині ядра (рис. 3, а) на дендритну в перехідній зоні (рис. 3, б), ймовірно, сприяє роз-

ТАБЛИЦЯ 1. Характеристичні температури МП сполуки $\text{Ti}_{49,2}\text{Ni}_{50,6}\text{Ag}_{0,2}$; методом ДСК.

TABLE 1. Characteristic MT temperatures of $\text{Ti}_{49,2}\text{Ni}_{50,6}\text{Ag}_{0,2}$ alloy; DSC method.

Режими термообробки	Характеристичні температури МП, $^\circ\text{C}$	
	M_n	A_k
Литий	0	+35
Зона з'єднання	+5	+40
Гартування в воду від 1000°C , зона з'єднання	-5	+25
Гартування в воду від 1000°C + відпал 500°C , 20 хв., охолодження з піччю, зона з'єднання	+5	+35

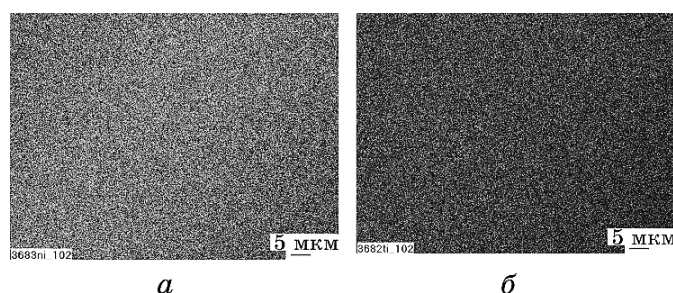
ТАБЛИЦЯ 2. Параметри МП ступу $Ti_{49,2}Ni_{50,6}Ag_{0,2}$; метода триточкового згину.**TABLE 2.** MT parameters of $Ti_{49,2}Ni_{50,6}Ag_{0,2}$ alloy; three-point bending method.

Режими термообробки	Характеристичні температури МП, °С		$K_{\text{эф}}$, %
	$M_{\text{п}}$	$A_{\text{к}}$	
Литий	-10	25	100
Зона з'єднання	0	35	100
Гартування в воду від 1000°С, зона з'єднання	-5	20	100
Гартування в воду від 1000°С + відпал 500°С, 20 хв., охолодження з піччю, зона з'єднання	10	40	100

ширенню температурного інтервалу прямого МП [8]. При рекристалізаційному відпалі наближення параметрів МП до вихідного (литого) стану (табл. 1) відбувається завдяки як зникненню термічних напружень, так і зміні умов охолодження.

Дослідження зон контактного зварювання дає можливість припустити, що метал в зоні зварювання представляє собою однорідну структуру, проте не дає можливості зробити висновки про розподіл того чи іншого елемента в зоні зварювання та поза її межами.

Визначення можливої зміни в хімічному складі металу ядра та межі конденсаторного точкового з'єднання проводилося методом сканування поверхні шліфа рентгенівським ніклевим та титановим випромінюваннями. Встановлено, що в стопі $Ti_{49,2}Ni_{50,6}Ag_{0,2}$ основні елементи Ni і Ti розподілені рівномірно в зоні з'єднання та поза зоною термічного впливу як в литому зразку (рис. 5), так і в стані після ТО ($T = 1000^{\circ}\text{C}$, $\tau = 5$ хв. \Rightarrow гарт. в воду $\Rightarrow T = 500^{\circ}\text{C}$, $\tau = 20$ хв.)

**Рис. 5.** Стоп $Ti_{49,2}Ni_{50,6}Ag_{0,2}$, зона з'єднання: розподіл Ni (а), розподіл Ti (б).**Fig. 5.** $Ti_{49,2}Ni_{50,6}Ag_{0,2}$ alloy, connection zone: distribution of Ni (a), distribution of Ti (b).

(рис. 6).

Срібло розподіляється рівномірно по всьому перерізу пластин у вихідному стані, а надлишок виділяється по границях структурних елементів у вигляді частинок змінного складу (табл. 3) розміром до $\cong 1$ мкм (рис. 7), в той час як при ТО зменшується переріз цих час-

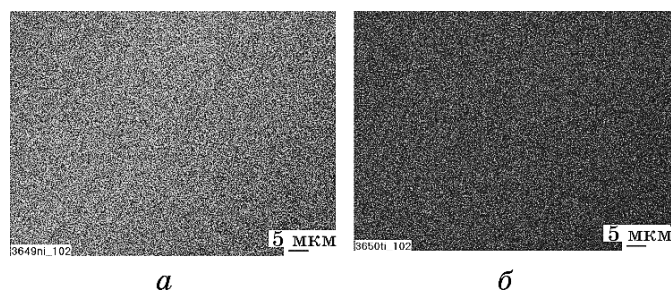


Рис. 6. Стоп $\text{Ti}_{49,2}\text{Ni}_{50,6}\text{Ag}_{0,2}$, зона з'єднання, після ТО: розподіл Ni (а), розподіл Ti (б).

Fig. 6. $\text{Ti}_{49,2}\text{Ni}_{50,6}\text{Ag}_{0,2}$ alloy, connection zone, after heat treatment: distribution of Ni (a), distribution of Ti (b).

ТАБЛИЦЯ 3. Хімічний склад стопу $\text{Ti}_{49,2}\text{Ni}_{50,6}\text{Ag}_{0,2}$ в зоні з'єднання.

TABLE 3. The chemical composition of $\text{Ti}_{49,2}\text{Ni}_{50,6}\text{Ag}_{0,2}$ alloy in connection zone.

Номер спектру	Склад стопу за даними сканувальної мікроскопії, ваг. %			Склад стопу за даними сканувальної мікроскопії, ат. %		
	Ti	Ni	Ag	Ti	Ni	Ag
1	31,09	27,10	41,81	43,32	30,81	25,87
2	45,40	54,08	0,52	50,46	49,05	0,50

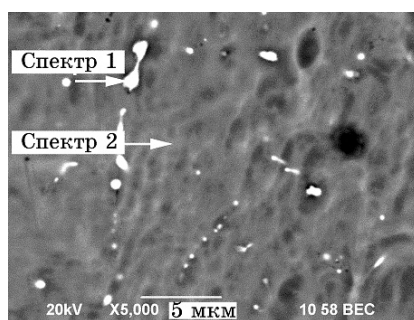


Рис. 7. Розподіл Ag, стоп $\text{Ti}_{49,2}\text{Ni}_{50,6}\text{Ag}_{0,2}$ у литому стані; зона з'єднання.

Fig. 7. Distribution of Ag, $\text{Ti}_{49,2}\text{Ni}_{50,6}\text{Ag}_{0,2}$ alloy in a cast state; connection zone.

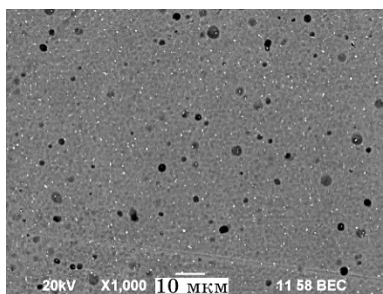


Рис. 8. Розподіл Ag, стоп $Ti_{49.2}Ni_{50.6}Ag_{0.2}$ у стані після ТО, зона з'єднання.

Fig. 8. Distribution of Ag, $Ti_{49.2}Ni_{50.6}Ag_{0.2}$ alloy after heat treatment, connection zone.

тинок до $\cong 0,5$ мкм (рис. 8).

Такі крихітні, збагачені сріблом частинки (неправильної в субмікронних і мікронних масштабах форми), які випадковим чином розподілені в TiNi можуть сприяти підвищенню бактерицидності матриці.

Таким чином, для одержання якісних з'єднань пластинок зі стопу $Ti_{49.2}Ni_{50.6}Ag_{0.2}$ слід застосовувати методу зварювання за допомогою енергії, накопиченої в конденсаторах, оскільки при такому способі зона з'єднання зберігає функціональні характеристики основного металу.

4. ВИСНОВКИ

1. Виявлено, що при з'єднанні 2-х пластин зі стопу $Ti_{49.2}Ni_{50.6}Ag_{0.2}$ за допомогою нагрівання струмом розряду конденсаторів з формуванням литого ядра якісні зварні з'єднання не руйнуються при деформації прогином до $\cong 2\%$.

2. Встановлено, що в процесі точкового контактного зварювання стопу $Ti_{49.2}Ni_{50.6}Ag_{0.2}$ параметри МП змінюються в зоні зварювання, але залишаються вихідними за межею цієї зони. Відпал зварних з'єднань за температури 500°C після гартування від 1000°C у воді створює найкращі умови для збереження початкової мікроструктури та параметрів МП і ЕПФ. Це уможливило використовувати методу точкового контактного зварювання при виготовленні мініатюрних виробів, які потребують з'єднання, зі стопів системи TiNiAg медичного призначення.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. T. Duerig, A. Pelton, and D. Stockel, *Mater. Sci. Eng. A*, 273–275: 149 (1999).

2. В. Н. Журавлёв, В. Г. Пушин, *Сплавы с термомеханической памятью и их применение в медицине* (Екатеринбург: УрО РАН: 2000).
3. G. Rondelli, B. Vicentini, and A. Cigada, *Corros. Sci.*, **30**, Nos. 8/9: 805 (1990).
4. G. Rondelli, *Biomaterials*, **17**: 2003 (1996).
5. Б. Є. Патон, Д. М. Калеко, Ю. М. Коваль, В. М. Сліпченко, Р. Я. Мусієнко, Л. М. Неганов, В. В. Односум, Т. Г. Сич, *Металлофиз. новейшие технол.*, **32**, № 12: 1691 (2010).
6. Ю. М. Коваль, Л. М. Неганов, В. М. Сліпченко, М. Г. Мусієнко, К. В. Сліпченко, *Металлофиз. новейшие технол.*, **34**, № 6: 833 (2012).
7. Б. Е. Патон, Д. М. Калеко, Ю. Н. Коваль, В. М. Слипченко, *Автоматическая сварка*, № 5: 3 (2006).
8. V. N. Slepchenko, Yu. N. Koval, V. I. Kolomytsev, S. N. Kedrovsky, A. V. Filatov, and K. V. Slipchenko, *V International Conference for Young Scientists 'Low Temperature Physics' (June 2-6, 2014, Kharkiv, Ukraine)*, p. 136.

REFERENCES

1. T. Duerig, A. Pelton, and D. Stockel, *Mater. Sci. Eng. A*, **273-275**: 149 (1999).
2. V. N. Zhuravlev and V. G. Pushin, *Splavy s Termomekhanicheskoy Pamyat'yu i Ikh Primenenie v Meditsine* [Alloys with Thermomechanical Memory and Their Application in Medicine] (Ekaterinburg: UrO RAN: 2000) (in Russian).
3. G. Rondelli, B. Vicentini, and A. Cigada, *Corros. Sci.*, **30**, Nos. 8/9: 805 (1990).
4. G. Rondelli, *Biomaterials*, **17**: 2003 (1996).
5. Б. Е. Патон, Д. М. Калеко, Ю. М. Коваль, В. М. Слипченко, Р. Я. Мусієнко, Л. М. Неганов, В. В. Односум, and Т. Г. Сич, *Металлофиз. Noveishie Tekhnol.*, **32**, No. 12: 1691 (2010) (in Ukrainian).
6. Ю. М. Коваль, Л. М. Неганов, В. М. Слипченко, М. Г. Мусієнко, and К. В. Слипченко, *Металлофиз. Noveishie Tekhnol.*, **34**, No. 6: 833 (2012) (in Ukrainian).
7. Б. Е. Патон, Д. М. Калеко, Ю. Н. Коваль, and В. М. Слипченко, *Автоматическая Сварка*, No. 5: 3 (2006) (in Russian).
8. V. N. Slepchenko, Yu. N. Koval, V. I. Kolomytsev, S. N. Kedrovsky, A. V. Filatov, and K. V. Slipchenko, *V International Conference for Young Scientists 'Low Temperature Physics' (June 2-6, 2014, Kharkiv, Ukraine)*, p. 136.