

## Влияние химического состава подложки на структурно-фазовое состояние образцов сплава на основе никелида титана, полученного методом электронно-лучевого проволочного аддитивного производства

*Д.Ю. Жапова\*, К.В. Круковский, С.А. Мартынов, А.А. Гусаренко*

*Институт физики прочности и материаловедения СО РАН, Томск, Россия*

*\*dorz@ispms.ru*

**Аннотация.** В работе исследованы закономерности изменения структурно-фазового состава образцов, полученных методом электронно-лучевого проволочного аддитивного производства из проволоки  $Ti_{49.3}Ni_{50.7}$  (ат.%) на подложке из титана, никелида титана и никеля. При печати образцов как на подложке из титана, так и на подложке из никелида титана формируется крупнозернистые образцы. Результаты исследований показали, что в образцах исследуемого сплава, напечатанного на подложке из титана, присутствует высокая объемная доля фазы  $Ti_2Ni$ . Это обусловлено обогащением атомами титана в процессе печати образцов методом электронно-лучевого проволочного аддитивного производства.

**Ключевые слова:** электронно-лучевое проволочное аддитивное производство, структурно-фазовое состояние, В2 фаза никелида титана, микротвердость.

### 1. Введение

Сплавы на основе никелида титана ( $TiNi$ ) нашли широкое применение в медицине и технике в качестве материалов с эффектами памяти формы и сверхэластичности [1, 2]. В последние годы становится все более востребованным аддитивное производство функциональных изделий из сплавов на основе никелида титана для медицинского применения в качестве имплантатов [3, 4]. Однако, несмотря на свою универсальность, сплавы на основе  $TiNi$  трудно обрабатывать с помощью традиционного субтрактивного производства, что обусловлено высоким износом инструмента и трудоемким этапом механической обработки заготовок, которые связаны с высокой удельной теплоемкостью материала и низкой теплопроводностью [3]. Таким образом, потребность в практическом методе с более низкой себестоимостью, а также высокой производительностью привела к повышению интереса исследователей к использованию методов аддитивного производства (АП) для изготовления изделий на заказ, имеющих форму, близкой к заданной. Полученные таким образом материалы в перспективе могут обладать переменными составом и свойствами.

Одним из перспективных методов аддитивного производства является метод электронно-лучевого аддитивного проволочного производства (ЭЛАП). Метод ЭЛАП предполагает работы в вакууме, что позволяет избежать загрязнения атомами кислорода, азота и углерода и получать образцы с прогнозируемым фазовым составом. В настоящее время при аддитивном производстве сплавов на основе  $TiNi$  в качестве подложки используют материалы с низкими значениями теплопроводности: как например, титан и его сплавы [5–9], никелид титана с различным химическим составом [9, 10] и сталь [11].

В данной работе будут проведены исследования образцов, напечатанных методом ЭЛАП в вакууме с последующим охлаждением от  $800^\circ C$  в течение двух суток. Предполагается, что постепенное охлаждение от высоких температур позволит создать более благоприятное для функциональных свойств структурно-фазовое состояние напечатанных образцов. Целью данной работы было исследовать структурно-фазовое состояние образцов сплава на основе никелида титана, напечатанного методом ЭЛАП на подложке из титана, никелида титана и никеля.

## 2. Материалы и методы

В качестве материала сырья для печати образцов была выбрана проволока сплава  $\text{Ti}_{49.3}\text{Ni}_{50.7}$  (ат.%). В качестве материала подложки использовались пластина титана ВТ1-0 толщиной 5 мм, пластина  $\text{Ti}_{49.8}\text{Ni}_{50.2}$  (ат.%) толщиной 5 мм и пластина никеля толщиной 10 мм. Образцы были напечатаны на установке ЭЛАП с размерами: ~15 мм в высоту, ~30 мм в длину и ~25 мм в ширину.

Микроструктуру и фазовый состав напечатанных образцов исследовали на оборудовании Центра коллективного пользования «NANOTECH» ИФПМ СО РАН (Томск, Россия). Структурно-фазовое состояние образцов исследовали методом рентгеноструктурного анализа на установке ДРОН-7 при комнатной температуре (излучение  $\text{CuK}\alpha$ ). Микроструктуру и фазовый состав напечатанных образцов изучали с помощью растрового электронного микроскопа высокого разрешения с полевой эмиссией (FEG SEM) Apreo 2 S (Thermo Fisher Scientific, Waltham, Massachusetts, United States), оснащённом детектором энергодисперсионного спектрального анализа (ЭДС/EDS) Octane Elect Super (EDAX, Mahwah, New Jersey, United States) и системой регистрации обратно отраженных электронов (ДОЭ/EBSD) Velocity Super (EDAX, Mahwah, New Jersey, United States). Микротвёрдость напечатанных образцов исследовали на универсальный твердомер с автоматическим датчиком силы по Виккерсу, Роквеллу «Duramin-500» (Stuers A/S, Дания).

## 3. Результаты и обсуждение

Прежде всего отметим, что в настоящее время нам не удалось произвести печать образцов сплава на основе  $\text{TiNi}$  на подложке из никеля. Это обусловлено разницей в коэффициентах теплопроводности ( $\sim 10 \text{ Вт(мК)}^{-1}$  и  $\sim 90 \text{ Вт(мК)}^{-1}$  для никелида титана и никеля, соответственно), что приводит к формированию капельной фракции (краевой угол больше  $90^\circ$ ) при соприкосновении материала сырья с подложкой из никеля.



Рис. 1. EBSD-карта типичной структуры образцов, напечатанных методом ЭЛАП на подложках из титана и никелида титана. Направление печати слоев указано стрелкой.

При печати образцов на подложках из титана (ВТ1-0) и никелида титана ( $\text{Ti}_{49.8}\text{Ni}_{50.2}$  (ат.%) удалось вырастить образцы необходимого размера. При печати образцов как на подложке из титана, так и на подложке из никелида титана формируются крупнозернистые образцы, рисунок 1. Зерна при этом имеют выраженную неравноосность (параллельно подложке  $\sim 50\text{--}250 \text{ мкм}$ , а в поперечном сечении достигают  $500\text{--}1000 \text{ мкм}$  в

длину). Видно, что ширина каждого напечатанного слоя составляет около 2 мм. Внутри слоев напечатанного материала образцы имеют вытянутые зерна, а на границе слоев присутствуют квазиравноосные зерна.

Результаты исследований показали, что в образцах исследуемого сплава, напечатанного на подложке из титана, присутствует высокая объемная доля фазы  $Ti_2Ni$ , рис. 2. Это обусловлено сплавлением материала подложки (титан ВТ1-0) со сплавом  $Ti_{49.3}Ni_{50.7}$ (ат.%) в ванне расплава в процессе ЭЛАП. В образце объемная доля фазы  $Ti_2Ni$  изменялась по высоте: от 50% на расстоянии 3 мм от подложки до 15% у вершины образца. Зёрна фазы  $Ti_2Ni$  имели равноосную форму, рис. 2 (фаза В2 показана красным, а фаза  $Ti_2Ni$  (или  $Ti_4Ni_2(O,N,C)_x$ ) – зеленым цветом).

В образцах, напечатанных на подложке из сплава  $Ti_{49.8}Ni_{50.2}$ (ат.%), присутствовали частицы  $Ti_4Ni_2(O,N,C)_x$ , доля которых в середине образца по его высоте составляла  $(3.2\pm 0.5)$  об.%, рис. 3. Видно, что в этом случае морфология фазы  $Ti_4Ni_2(O,N,C)_x$  имела ячеистую структуру, стенки ячеек состояли из отдельных кристаллитов. Наличие частиц  $Ti_4Ni_2(O,N,C)_x$  в образцах напечатанных на подложке из никелида титана обусловлено присутствием этой фазы в материале подложки и проволоки.

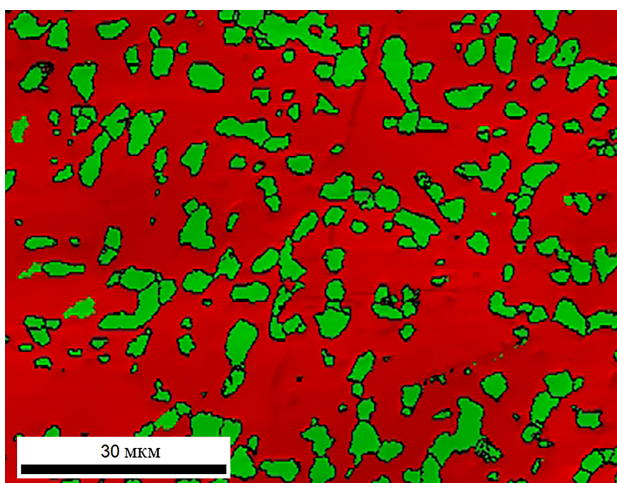


Рис. 2. Карта фаз, полученная методом анализа дифракции обратно рассеянных электронов, для образцов, напечатанных на подложке из титана.

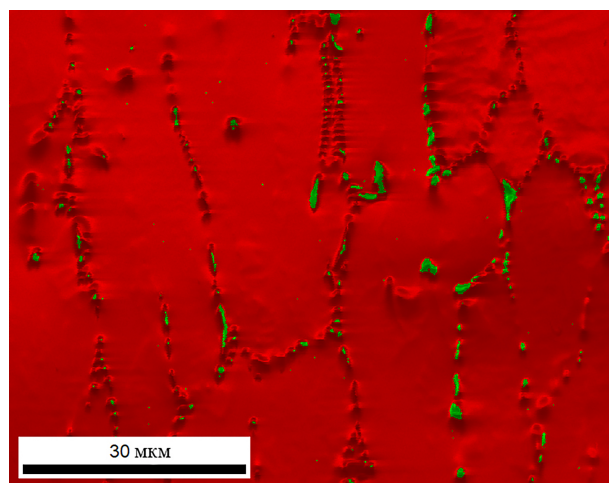


Рис. 3. Карта фаз, полученная методом анализа дифракции обратно рассеянных электронов, для образцов, напечатанных на подложке из никелида титана.

Для оценки механических свойств образцов сплава на основе никелида титана, напечатанных методом ЭЛАП на подложке из титана были проведены исследования микротвердости по Виккерсу (нагрузка на индентор составляла 490 Н). В исходных крупнозернистых однородных образцах сплава  $Ti_{49.3}Ni_{50.7}$ (ат.%) микротвердость составляет  $(2.25\pm 0.10)$  ГПа [1]. Формирование частиц фазы  $Ti_2Ni$  (и  $Ti_4Ni_2(O,N,C)_x$ ) приводит к упрочнению и охрупчиванию материала исследуемых образцов, таблица 1. Видно, что у подложки материал образцов, напечатанных на подложке из титана, обладает более высокой твердостью. При удалении от подложки, и как следствии снижении доли фазы  $Ti_2Ni$ , значение микротвердости снижается и приближается к характеристикам исходных крупнозернистых однородных образцов. Установлено, что образцы, напечатанные на подложке из титана, имеют более высокое значение микротвёрдости, чем образцы, напечатанные на подложке из сплава  $Ti_{49.8}Ni_{50.2}$ (ат.%), таблица 1. Таким образом, исследования изменения величины микротвердости коррелируют с изменением содержания фазы  $Ti_2Ni$  (и  $Ti_4Ni_2(O,N,C)_x$ ) в исследованных образцах.

**Таблица 1.** Значения микротвердости образцов, в зависимости от удаления от подложки.

	Низ (у подложки)	Центральная часть	Вверх
Образцы, напечатанные на титане	5.21±0.47	3.16±0.40	2.63±0.35
Образцы, напечатанные на Ti <sub>49,8</sub> Ni <sub>50,2</sub> (ат.%)	2.79±0.37	2.86±0.35	2.45±0.35

#### 4. Заключение

Установлено, что для печати образцов сплавов на основе никелида титана методом ЭЛАП необходимо выбирать в качестве подложки материал с коэффициентом теплопроводности близким к коэффициенту теплопроводности напечатанного материала. Показано, что при использовании подложки из ВТ1-0 в напечатанных образцах формируется область, легированная атомами титана (что приводит к обильному формированию хрупкой фазы Ti<sub>2</sub>Ni). При использовании подложки из сплава Ti<sub>49,8</sub>Ni<sub>50,2</sub>(ат.%) наблюдается формирование однородного химического и фазового состава по всей высоте напечатанных образцов.

#### Благодарности

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (№ 24-29-00598).

#### 5. Список использованной литературы

- [1] K. Otsuka and X. Ren, Physical metallurgy of Ti-Ni-based shape memory alloys, *Progress in Materials Science*, vol. **50**, 511–678, 2005, doi: 10.1016/j.pmatsci.2004.10.001
- [2] J.M. Jani, M. Leary, A. Subic and M.A. Gibson, A review of shape memory alloy research, applications and opportunities, *Materials & Design*, vol. **56**, 1078–1113, 2014, doi: 10.1016/j.matdes.2013.11.084
- [3] E. Kaya and I. Kaya, A review on machining of NiTi shape memory alloys: the process and post process perspective, *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, vol. **100**, 2045–2087, 2019, doi: 10.1007/s00170-018-2818-8
- [4] L. Xue, K.C. Atli, C. Zhang, N. Hite, A. Srivastava, A.C. Leff, A.A. Wilson, D.J. Sharar, A. Elwany, R. Arroyave, I. Karaman, Laser Powder Bed Fusion of Defect-Free NiTi Shape Memory Alloy Parts with Superior Tensile Superelasticity, *Acta Materialia*, vol. **229**, 117781, 2022, doi: 10.1016/j.actamat.2022.117781
- [5] N. Resnina, I. A. Palani, S. Belyaev, S. Singh, P. Liulchak, U. Karaseva, S. S. Mani Prabu, S. Jayachandran, V. Kalganov, E. Iaparova, E. Demidova, Influence of heat treatment on the structure and martensitic transformation on NiTi alloy produced by wire arc additive manufacturing, *Materialia*, vol. **20**, 101238, 2021, doi: 10.1016/j.mtla.2021.101238
- [6] B. Li, L. Wang, B. Wang, D. Li, R. Cui, B. Su, L. Yao, L. Luo, R. Chen, Y. Su, J. Guo, H. Fu, Solidification characterization and its correlation with the mechanical properties and functional response of NiTi shape memory alloy manufactured by electron beam freeform fabrication, *Additive Manufacturing*, vol. **48**, 102468, 2021, doi: 10.1016/j.addma.2021.102468
- [7] B. Li, L. Wang, B. Wang, D. Li, J. P. Oliveira, R. Cui, J. Yu, L. Luo, R. Chen, Y. Su, J. Guo, H. Fu, Tuning the microstructure, martensitic transformation and superelastic properties of EBF<sup>3</sup>-fabricated NiTi shape memory alloy using interlayer remelting, *Materials&Design*, vol. **220**, 110886, 2022, doi: 10.1016/j.matdes.2022.110886
- [8] G. Chen, Y. Ma, X. Teng, J. Liu, B. Zhang, J. Cao, Microstructure evolution and shape memory function mechanism of NiTi alloy be electron beam 4D printing, *Applied Materials Today*, vol. **31**, 101749, 2023, doi: 10.1016/j.apmt.2023.101749

- [9] G. Liu, S. Zhou, P. Lin, X. Zong, Z. Chen, Z. Zhang, L. Ren, Analysis of microstructure, mechanical properties, and wear performance of NiTi alloy fabricated by cold metal transfer-based wire arc additive manufacturing, *Journal of Materials Research and Technology*, vol. **20**, 246–259, 2022, doi: 10.1016/j.jmrt.2022.07.068
- [10] Z. Pu, D. Du, D. Zhang, Z. Li, S. Xue, R. Xi, X. Wang, B. Chang, Improvement of tensile superelasticity by aging treatment of NiTi shape memory alloys fabricated by electron beam wire-feed additive manufacturing, *Journal of Materials Science & Technology*, vol. **145**, 185–196, doi: 10.1016/j.jmst.2022.10.050
- [11] N.N. Resnina, I.A. Palani, P.S. Liulchak, S.P. Belyaev, S.S. Mani Prabu, S. Jayachandran, V.D. Kalganov, Structure of a 3D frame-bridge NiTi sample deposited on a low carbon steel substrate by wire arc additive manufacturing, *Letters on Materials*, vol. **10**, 496–500, 2020, doi: 10.22226/2410-3535-2020-4-496-500