

УДК 621.762:621.777+620.178.15

## СВС-КОМПАКТИРОВАНИЕ НИКЕЛИДА ТИТАНА: ВЛИЯНИЕ ПРИМЕСЕЙ КИСЛОРОДА И ВОДОРОДА НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА СПЛАВОВ

© 2024 г. Ю. В. Богатов<sup>1</sup>, В. А. Щербаков<sup>1, \*</sup>, Д. Ю. Ковалев<sup>1</sup>,  
Н. П. Черезов<sup>1</sup>, Т. В. Баринава<sup>1</sup>, О. Д. Боярченко<sup>1</sup>, М. И. Алымов<sup>1</sup>

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

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

Поступила в редакцию 15.01.2024 г.

После доработки 11.03.2024 г.

Принята к публикации 12.03.2024 г.

Методом СВС-компактирования получены сплавы никелида титана из порошковой смеси никеля и титана, взятых в эквимолярном отношении. Сплавы синтезировали в «песчаной» пресс-форме с использованием «химической печи» и в жесткой пресс-форме. При втором способе реакционные смеси предварительно подвергали механической активации (МА), что позволило осуществить экзотермический синтез и консолидацию продуктов синтеза без предварительного нагрева. Инертная атмосфера при синтезах не использовалась. Получены образцы из никелида титана диаметром 70 и толщиной 8 мм. Показано, что содержание фазы NiTi зависит от температуры горения порошковой смеси (Ti+Ni), концентрации кислорода и водорода в исходном порошковом титане. Максимальное содержание фазы NiTi (85 об.%) достигается при температуре горения 1400°C и содержании кислорода 0.55 мас.% и водорода 0.14 мас.% в титане. Увеличение содержания кислорода в порошковой смеси (Ni+Ti) в результате МА до 2.3 мас.% приводит к увеличению концентрации в сплаве фазы Ti<sub>2</sub>Ni до 53 об.%. При увеличении концентрации водорода в титане до 0.6 мас.% температура и скорость горения уменьшаются и в сплаве остается свободный Ni. Сплавы с максимальным содержанием фазы NiTi обладают минимальной твердостью ( $HV = 6.2$  ГПа). С увеличением содержания фаз Ti<sub>2</sub>Ni, Ni<sub>3</sub>Ti, Ni<sub>4</sub>Ti<sub>3</sub> в сплавах твердость увеличивается до  $HV = 11.1$  ГПа.

**Ключевые слова:** «химическая печь», механическая активация, температура горения, фазовый состав  
**DOI:** 10.31857/S0002337X24040026, **EDN:** NAQQII

### ВВЕДЕНИЕ

Самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС) как метод получения пористых полуфабрикатов из никелида титана с последующей переплавкой и термомеханической обработкой не получил широкого распространения вследствие трудоемкости реализации необходимой структуры [1]. К недостаткам получаемых полуфабрикатов относится наличие вторичных фаз Ti<sub>2</sub>Ni и TiNi<sub>3</sub>, присутствие которых затрудняет мартенситное превращение и уменьшает эффект памяти формы [2]. Ряд работ [3–5] посвящен получению пористых изделий из NiTi методом СВС для использования в медицинской практике, в частности в качестве материалов для имплантатов. Инструментами, повышающими долю фазы NiTi, претерпевающей морфотропный переход, являются повышение начальной температуры синтеза, изменение химического

состава [6–9], отжиг под растягивающими и сжимающими нагрузками [10–13]. Технология получения изделий из никелида титана методом СВС осложняется необходимостью использования инертной среды и предварительного подогрева смеси Ni+Ti до температуры не менее 300°C [1].

Авторами [14] показана возможность получения плотных образцов из никелида титана методом СВС-компактирования с использованием «химической печи» в качестве дополнительного источника тепла, повышающего начальную температуру синтеза. Основу в полученных сплавах составляли фазы Ti<sub>2</sub>Ni и TiNi, также присутствовали вторичные фазы Ni<sub>3</sub>Ti и Ni<sub>4</sub>Ti<sub>3</sub>.

Авторы [15–17] проводили механическую активацию (МА) порошковой смеси Ni+Ti, что позволило реализовать реакционное взаимодействие компонентов смеси без предваритель-

ного подогрева и получить многофазный пористый продукт из никелида титана. Исследования по синтезу никелида титана из порошковой смеси Ni+Ti методом СВС-компактирования были продолжены в работах [18–20].

Цель работы – исследование влияния примесного состава исходных порошковых компонентов и параметров СВС на фазовый состав, микроструктуру и свойства сплавов никелида титана.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Характеристики исходных порошков представлены в табл. 1. Для приготовления смесей Ni+Ti использовали порошок Ni марки ПНЭ-1, порошки титана марок ПТМ и СВС-ГДГ, полученный в ИСМАН методом СВС-гидрирования и дегидрирования [21]. В качестве «химической печи» (ХП) использовали прессовки из порошковой смеси Ti+C<sub>0.7</sub>, для приготовления которой использовали титан ПТМ и сажу П804Т.

Смесь Ni+Ti в эквимолярном отношении готовили в шаровой мельнице объемом 2.5 л в течение 2 ч при соотношении массы смеси и шаров  $M_{ш} : M_{шр} = 1 : 3$  и угловой скорости вращения барабана 60 об./мин. Материал шаров – сталь ШХ15, диаметр – 20 мм. Смесь Ti+C<sub>0.7</sub> для ХП получали в тех же условиях в течение 2 ч. Для расчета относительной плотности смесей использовали значения плотностей титана (4.5 г/см<sup>3</sup>), никеля (8.9 г/см<sup>3</sup>). Теоретическая плотность смеси Ni+Ti – 6.18 г/см<sup>3</sup>.

Предварительное прессование в пресс-формах диаметром 70 и 30 мм для смеси Ti+Ni проводили под давлением 250 МПа до относительной плотности 0.6–0.63, а для смеси Ti+C<sub>0.7</sub> – под давлением 20 МПа до относительной плотности 0.55. Масса прессованных образцов из смеси Ti+Ni диаметром 70 мм составляла 150 г, диаметром 30 мм – 30 г. Плотные образцы из никелида титана с использованием ХП получали методом

СВС-компактирования в «песчаной» пресс-форме с внутренним диаметром 105 мм по схеме, представленной на рис. 1. Горячий продукт синтеза уплотняли с помощью гидравлического пресса с максимальным усилием 160 тс. Давление прессования 100 МПа прикладывали к образцу после завершения горения прессовок Ni+Ti с выдержкой 20 с.

МА-смесь Ni+Ti готовили также в шаровой мельнице объемом 2.5 л при соотношении  $M_{ш} : M_{шр} = 1 : 15$  при скорости вращения барабана 60 об./мин в течение 130 ч. Синтез МА-смеси проводили при насыпной плотности в жесткой пресс-форме диаметром 70 мм без использования ХП (рис. 2). Схема синтеза позволяла не только консолидировать горячий продукт, но и выпрессовывать его из стальной матрицы. Горячий продукт уплотняли с помощью гидравлического пресса с усилием 160 тс. Давление прессования 300 МПа прикладывали к образцу после завершения горения смесей Ni+Ti с выдержкой 5 с.

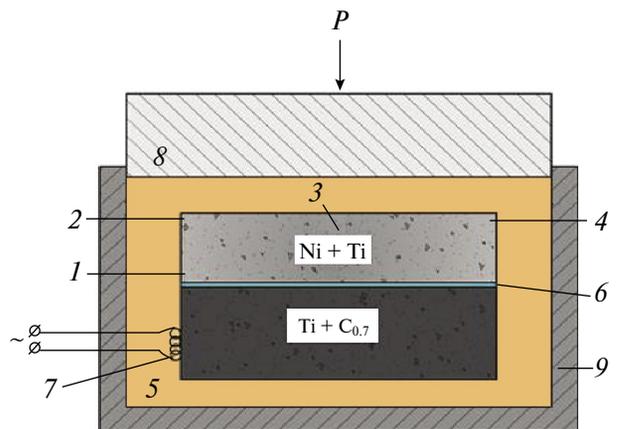
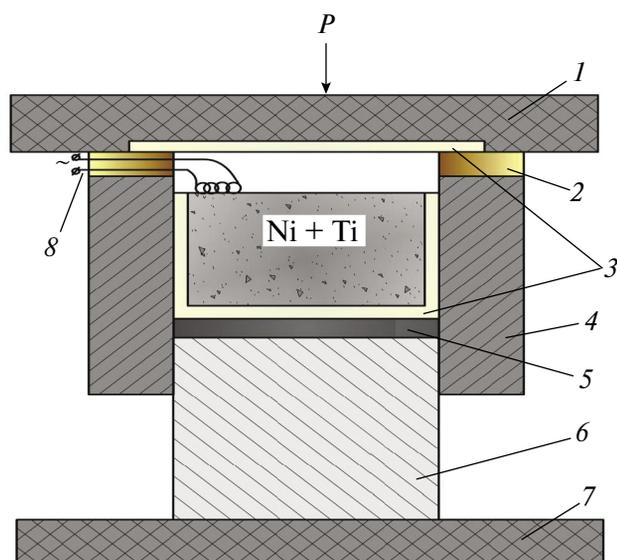


Рис. 1. Схема синтеза и измерения параметров горения в «песчаной» пресс-форме: 1–4 – термопары, 5 – дисперсный теплоизолятор (SiO<sub>2</sub>), 6 – W-фольга, 7 – иницирующая спираль, 8 – пуансон, 9 – стальная матрица.

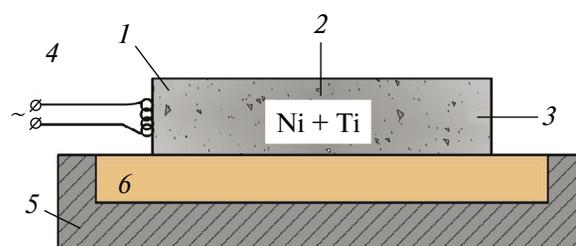
Таблица 1. Характеристики исходных порошков

Реагент	Марка порошка		С основного компонента, мас.%	Размер частиц, мкм	Насыпная плотность, г/см <sup>3</sup>	[O], мас.%	[H], мас.%
Ti	ПТМ	ТУ 14-22-57-92	98.0	<45	1.48	0.6	0.30
Ti	СВС-ГДГ-1	ИСМАН	98.0	<50	1.24	0.55	0.6
Ti	СВС-ГДГ-2	ИСМАН	98.5	<50	1.19	0.55	0.14
Ni	ПНЭ-1	ГОСТ 9722-97	99.5	<40	3.2	0.08	-
C	П804Т	ТУ 38-1154-88	99.5	<0.1	0.11	0.05	-



**Рис. 2.** Схема синтеза МА-смеси Ni+Ti в жесткой пресс-форме: 1 – стальная плита, 2 – промежуточное изолирующее кольцо, 3 – асбестовый теплоизолятор, 4 – стальная матрица, 5 – графитовая вставка, 6 – пуансон, 7 – стол пресса, 8 – иницирующая спираль.

Температуру ( $t_r$ ) и скорость ( $U_r$ ) горения определяли с помощью W–Re-термопар диаметром 200 мкм (рис. 1). Использовали программное обеспечение PowerGraph и АЦП с частотой регистрации 1 кГц. Полученные значения  $U_r$  и  $t_r$  усредняли по результатам трех экспериментов. Ошибка измерений не превышала 3%. Среднюю скорость горения определяли по показаниям термопар 1 и 2. Время окончания горения прессовок Ni+Ti, определяющее момент приложения давления горячего прессования продуктов синтеза, измеряли по показанию термопары 4. Термопара 3, заглубленная на 3–4 мм в прессованный



**Рис. 3.** Схема измерения параметров горения образцов из МА-смеси Ni+Ti на воздухе: 1–3 – термопары, 4 – иницирующая спираль, 5 – стальная матрица, 6 – теплоизолятор из SiO<sub>2</sub>.

из смеси Ni+Ti образец, показывала температуру горения при минимальном влиянии теплоотвода с поверхности.

Измерение температуры и средней скорости горения образцов из МА-смесей Ni+Ti проводили на воздухе без использования среды теплоизолятора в соответствии со схемой на рис. 3.

Исходные смеси и синтезированные из них сплавы обозначены 1–7. Характеристики смесей представлены в табл. 2. Сплавы 1, 2, 4, 5 и 6 синтезированы в «песчаной» пресс-форме [22] с использованием ХП. Сплавы 1 и 2 получены из предварительно спрессованных образцов диаметром 70 мм при отношении массы прессовки Ni+Ti к массе ХП ( $M_n : M_{ХП}$ ) = 1 : 0.5 и 1 : 0.3 соответственно. Сплав 3 синтезировали из МА-смеси Ni+Ti в жесткой пресс-форме (рис.2) диаметром 70 мм без ХП. Сплав 4 синтезировали из предварительно спрессованных образцов диаметром 30 мм из МА-смеси Ni+Ti при  $M_n : M_{ХП}$  = 1 : 0.5. Для синтеза сплавов 5–7 использовали Ti (СВС-ГДГ) с различным содержанием водорода (см. табл. 1). Сплав 5 синтезировали при исполь-

**Таблица 2.** Характеристики и параметры горения смесей Ni+Ti

№ смеси (марка Ti)	Условия обработки		$M_n : M_{ХП}$	Относительная плотность	Диаметр образца, мм	Параметры горения	
	$M_{ш} : M_{шр}$	время, ч				$U_r$ , см/с	$t_r$ , °C
1 (ПТМ)	1 : 3	2	1 : 0.5	0.63	70	0.5	1400
2 (ПТМ)	1 : 3	2	1 : 0.3	0.63	70	0.3	1250
3 (ПТМ)	1 : 15(МА)	130	Без ХП	0.38	70	5.5	1150
4 (ПТМ)	1 : 15(МА)	130	1 : 0.5	0.6	30	0.7	1400
5 (ГДГ-1)	1 : 3	2	1 : 1	0.6	30	0.1	1200
6 (ГДГ-2)	1 : 3	2	1 : 0.5	0.60	30	0.15	1100
7 (ГДГ-2)	1 : 3	2	1 : 1	0.60	30	0.25	1400

зовании титанового порошка СВС-ГДГ-1 с максимальным содержанием водорода 0.6 мас.% при  $M_{\text{Ti}} : M_{\text{ХП}} = 1 : 1$ . Сплавы 6 и 7 получили при использовании Ti СВС-ГДГ-2 с содержанием водорода 0.14 мас.% при  $M_{\text{Ti}}/M_{\text{ХП}} = 1 : 0.5$  и  $1 : 1$  соответственно.

Рентгенограммы сплавов регистрировали на дифрактометре ДРОН-3 ( $\text{CuK}\alpha$ -излучение). Микроструктуру и элементный состав 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.

Объемное содержание фаз определяли по микрофотографиям сплавов с помощью программы анализа и обработки изображений ImageJ.

Микротвердость сплавов по Виккерсу измеряли на твердомере ПМТ-3 (нагрузка 1Па) согласно ГОСТ 2999-75.

Массовую долю кислорода (ГОСТ 27417-98), азота (ГОСТ 17745-90) и водорода (ГОСТ 24956-81) определяли методом восстановительного плавления в графитовом тигле в печи сопротивления в токе несущего газа. В качестве несущего газа для определения кислорода и азота использовали гелий, для определения водорода – аргон. Кислород, азот и водород определяли по содержанию  $\text{CO}$ ,  $\text{N}_2$  и  $\text{H}_2$  методом газовой хроматографии. Ошибка измерений не превышала 5%.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

**Характеристики смесей Ni+Ti.** В табл. 2 представлены характеристики смесей 1–7 и параметры горения. Смесей 1, 2 и 5–7 готовили при соотношении  $M_{\text{ш}} : M_{\text{шр}} = 1 : 3$  в течение 2 ч. В этих условиях обеспечивалось перемешивание порошков Ni и Ti при минимальном взаимодействии с размольными телами. Перемешивание смесей 3 и 4 происходило под интенсивным воздействием размольных тел на порошковые частицы при соотношении  $M_{\text{ш}} : M_{\text{шр}} = 1 : 15$  в течение 130 ч, что сопровождалось эффектом МА частиц смеси. Такая обработка смесей Ni+Ti позволяла добиться реакционного взаимодействия компонентов в режиме СВС без предварительного подогрева смесей. Из смесей 1–3 прессовали образцы диаметром 70 мм, из смесей 4–7 – образцы диаметром 30 мм. Относительная плотность спрессованных образцов из смесей 1, 2 и 4–7 находилась в интервале 0.6–0.63. Горение смеси 3 после МА осуществляли при насыпной плотности 0.38, при которой смесь имела максимальную скорость горения [19], в жесткой пресс-форме (рис. 2). В смесях 1–4 использовали порошковый

титан марки ПТМ, а в смесях 5–7 – СВС-ГДГ (табл. 1).

Максимальная температура горения в случаях использования ХП фиксировалась термопарой 3 (рис. 1). Более высокие температуры горения ( $1400^\circ\text{C}$ ), характерные для сплавов 1, 4, 7, были получены при большей массе ХП ( $M_{\text{п}}/M_{\text{ХП}} = 1 : 0.5$  и  $1 : 1$ ). Дальнейшее увеличение массы ХП приводило к плавлению слоя Ni+Ti и растеканию в дисперсном теплоизоляторе ( $\text{SiO}_2$ ), поэтому в работе не рассматривалось.

Для синтеза сплавов 3 и 4 использовали МА-смеси Ni+Ti, способные к реакции СВС без предварительного нагрева. Температура горения смеси 3 составляла  $1150^\circ\text{C}$  и не превышала температуру горения смесей 1 и 2 (табл. 2). Скорость горения смеси 3 при относительной плотности 0.38 (насыпка) была максимальна и составляла 5.5 см/с.

В процессе МА порошковых смесей 3 и 4 из барабана шаровой мельницы брали пробы для определения содержания кислорода и азота. На рис. 4 представлены зависимости содержания кислорода и азота в смеси Ni+Ti от времени ее обработки (МА). Видно, что в процессе МА в течение 130 ч концентрация кислорода увеличивается с 0.3 до 2.3%, при этом содержание азота изменяется незначительно.

В процессе МА, при которой порошковая смесь Ni+Ti приобретает способность реагировать в режиме СВС без предварительного подогрева, происходит не только увеличение контактной поверхности и дефектности частиц [19], но и повышение концентрации кислорода. Содержание водорода в процессе МА практически не изменяется и соответствует его концентрации в исходном титане (табл. 1).

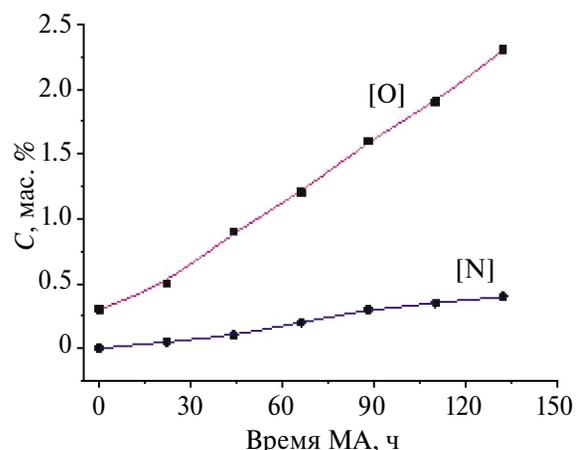


Рис. 4. Зависимости содержания кислорода и азота в смеси Ni+Ti от времени МА.

**Характеристики сплавов из никелида титана.** Из смесей 1–3 синтезированы образцы диаметром 70 мм. Внешний вид образцов 1 и 3 после шлифовки представлен на рис. 5. Сплав 1 синтезировали в «песчаной» пресс-форме с использованием ХП, сплав 3 – в жесткой пресс-форме без предварительного нагрева. Видно, что компактные образцы после синтеза сохраняют форму, шлифованная поверхность имеет зеркальный блеск. Металлографический анализ показал, что пористость практически отсутствует.

В табл. 3 представлены фазовые составы синтезированных сплавов, содержание в них кислорода, водорода и микротвердость. Основную фазу в сплавах определяли по данным РФА (рис. 6–12) по максимальному дифракционному рефлексу. Максимальное содержание фазы NiTi (85 об.%) получено в сплаве 7, синтезированном при максимальной температуре горения (1400°C) и минимальном содержании кислорода и водорода в исходной смеси (табл. 3). Из сравнения

данных видно, что концентрация кислорода в сплавах напрямую связана с его содержанием в исходной смеси Ni+Ti. Чем выше содержание кислорода в исходных смесях, тем больше его концентрация в сплавах. В смесях 3 и 4 в результате МА содержание кислорода увеличилось до 2.3 мас.%, а в синтезированных из них сплавах до 2.7 мас.%. Аналогичную зависимость можно отметить по содержанию водорода: чем выше его концентрация в исходной смеси, тем выше его содержание в сплаве. Максимальное содержание водорода в исходном титане 0.6 мас.% и в смеси 5 0.3 мас.% соответствует максимальному его содержанию в сплаве – 0.1 мас.% (табл. 3).

Из результатов, представленных в табл. 3, следует, что концентрация фазы NiTi зависит температуры горения смесей Ni+Ti, содержания кислорода и водорода в исходном порошке титана. Чем выше температура горения смеси Ni+Ti и чем ниже содержание кислорода и водорода в Ti, тем выше концентрация фазы NiTi

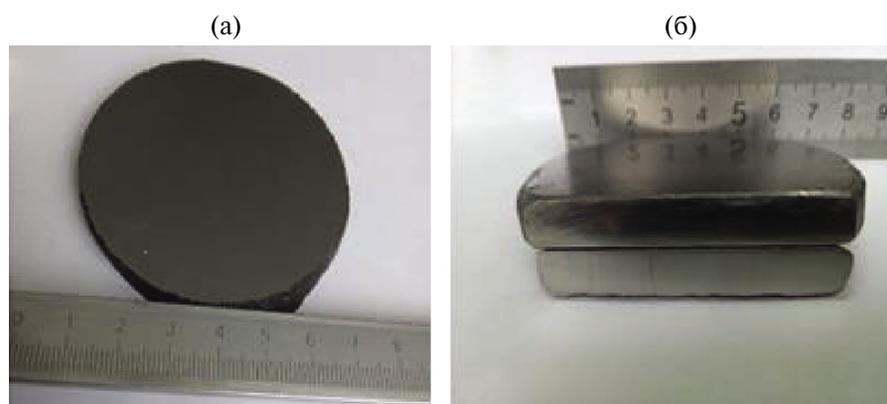


Рис. 5. Фотографии шлифованных образцов из сплава 1 (а), 3 (б) (диаметр 70 мм, толщина 8 мм).

Таблица 3. Характеристики сплавов никелида титана

№ сплава (марка Ti)	Фазовый состав		[O], мас.%		[H], мас.%		HV, ГПа
	основная фаза (РФА) – об.%	другие фазы	в Ti / в смеси	в сплаве	в Ti / в смеси	в сплаве	
1 (ПТМ)	NiTi – 44.5	Ti <sub>2</sub> Ni, Ni <sub>3</sub> Ti	0.6 / 0.3	0.5		0.07	7.8 ± 0.8
2 (ПТМ)	NiTi – 38.0	Ti <sub>2</sub> Ni, Ni <sub>3</sub> Ti, Ni <sub>4</sub> Ti <sub>3</sub>	0.6 / 0.3	0.8	0.3 / 0.14	0.08	8.5 ± 0.8
3 (ПТМ)	Ti <sub>2</sub> Ni – 45.5	NiTi, Ni <sub>3</sub> Ti, Ni <sub>4</sub> Ti <sub>3</sub>	0.6 / 2.3	2.7		0.09	11.1 ± 1.2
4 (ПТМ)	Ti <sub>2</sub> Ni – 53.0	NiTi, Ni <sub>3</sub> Ti	0.6 / 2.3	2.6		0.08	10.6 ± 1.5
5 (ГДГ-1)	Ni – 22.5	NiTi, Ti <sub>2</sub> Ni	0.55 / 0.25	0.7	0.6 / 0.3	0.1	9.5 ± 2.1
6 (ГДГ-2)	NiTi – 68.5	Ti <sub>2</sub> Ni	0.55 / 0.25	0.55		0.04	8.2 ± 0.7
7 (ГДГ-2)	NiTi – 85.0	Ti <sub>2</sub> Ni	0.55 / 0.25	0.48	0.14 / 0.06	0.02	6.2 ± 0.6

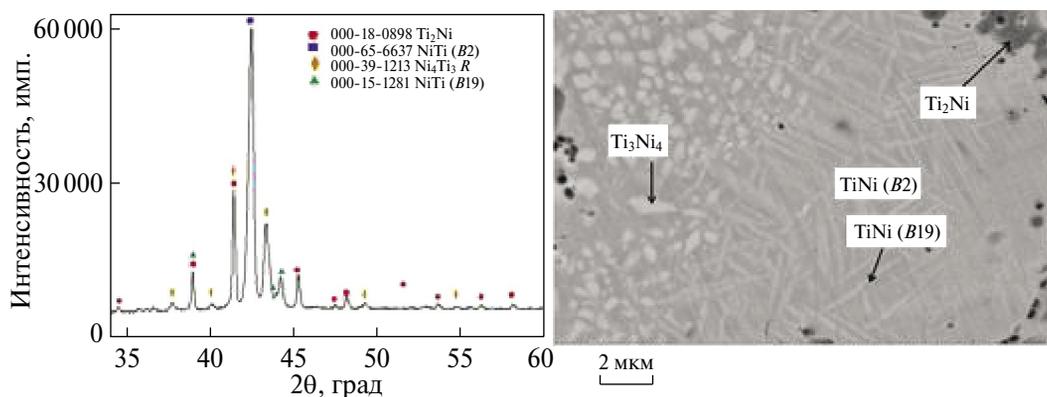


Рис. 6. Дифрактограмма и микроструктура сплава 1.

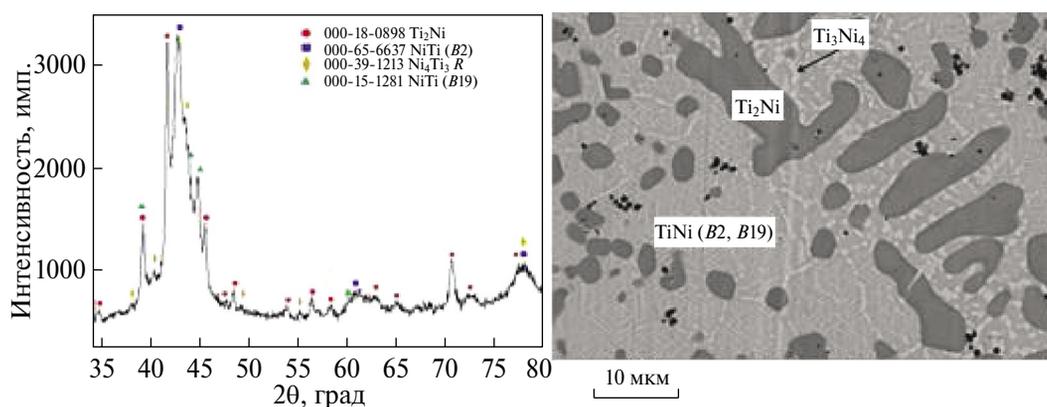


Рис. 7. Дифрактограмма и микроструктура сплава 2.

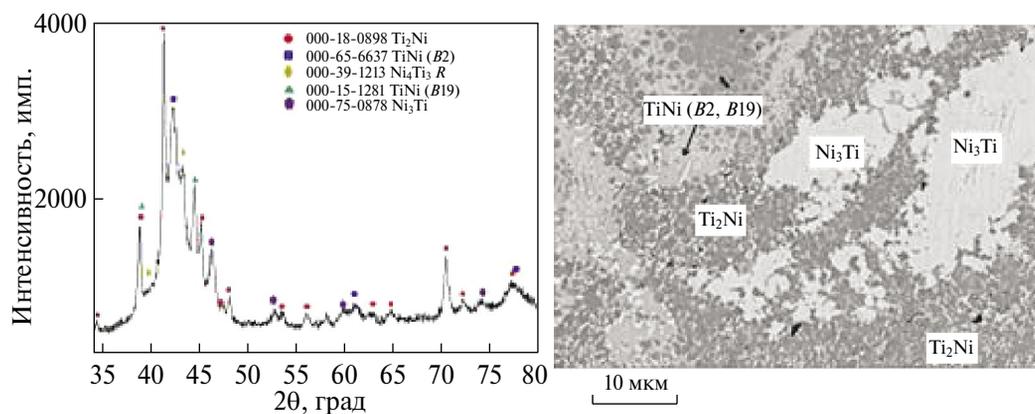


Рис. 8. Дифрактограмма и микроструктура сплава 3.

в сплавах. Сравнивая исходные смеси и полученные из них сплавы по содержанию водорода, можно сделать вывод о том, что увеличение концентрации водорода в порошке Ti до 0.6 мас.% и, соответственно, в смеси до 0.3 мас.% приводит к уменьшению температуры горения и наличию непрореагировавшего Ni в составе сплава. Так, температура горения смеси 5 – 1200°C, а смесей

1, 7 – 1400°C при содержании водорода в исходном титане 0.6 и 0.14 мас.% соответственно.

Наличие свободного Ni в сплаве 5, вероятно, также связано с повышенным содержанием водорода в исходном порошке Ti, поскольку в сплаве 6, где концентрация водорода в титане ниже, Ni отсутствует. Важно отметить взаимос-

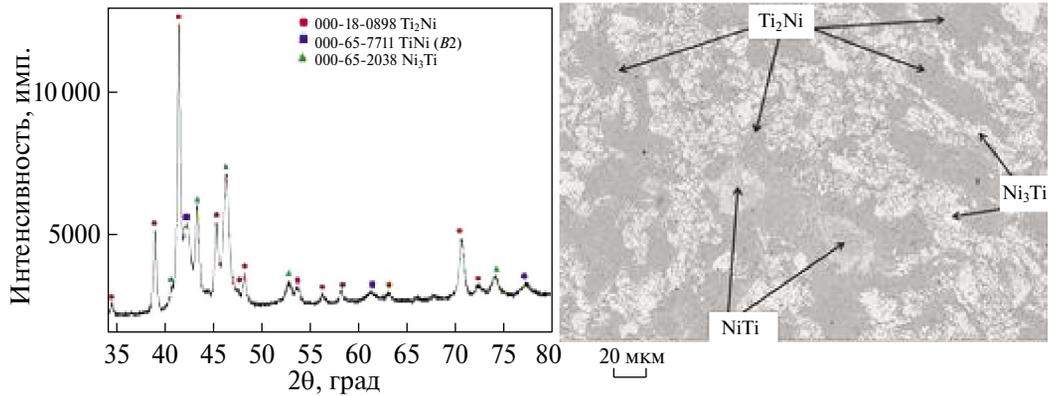


Рис. 9. Дифрактограмма и микроструктура сплава 4.

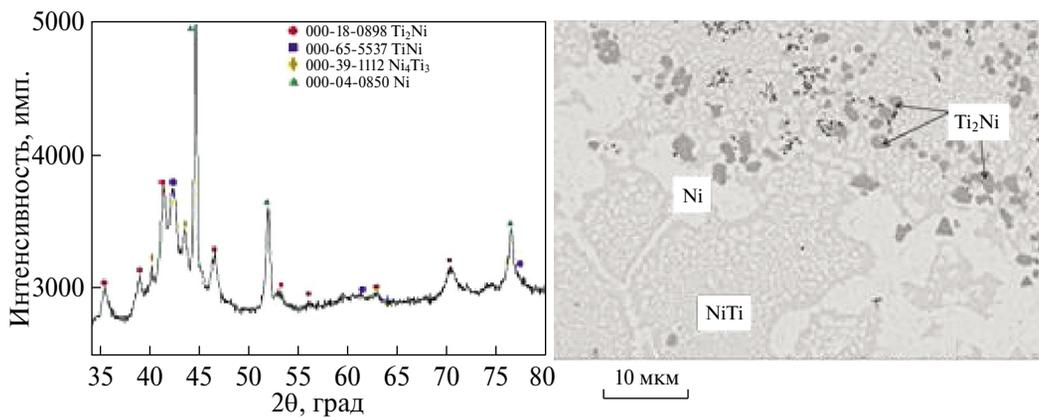


Рис. 10. Дифрактограмма и микроструктура сплава 5.

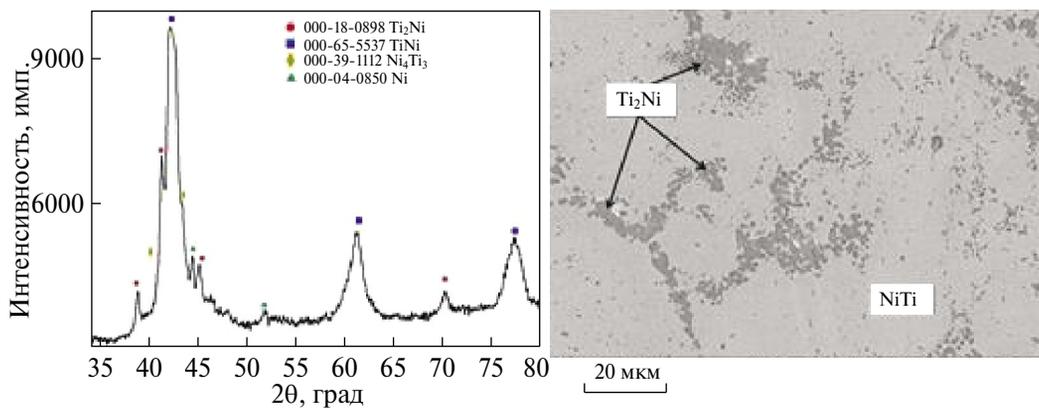


Рис. 11. Дифрактограмма и микроструктура сплава 6.

вязь между содержанием кислорода и водорода в реакционных смесях и синтезированных из них сплавов (табл. 3). Чем больше концентрация примесей в смесях, тем больше их в сплавах.

Измерение микротвердости ( $HV$ ) сплавов 1–7 (табл. 3) показало, что минимальным значением

(6.2 ГПа) обладает сплав 7 с максимальным содержанием фазы NiTi (85 об.%). Фаза NiTi обладает более высокими пластическими свойствами по сравнению с вторичными фазами ( $Ti_2Ni$ ,  $Ni_3Ti$ ,  $Ni_4Ti_3$ ) и, вероятно, более низкой твердостью. Повышение концентрации вторичных фаз, связанное с повышенным содержанием кисло-

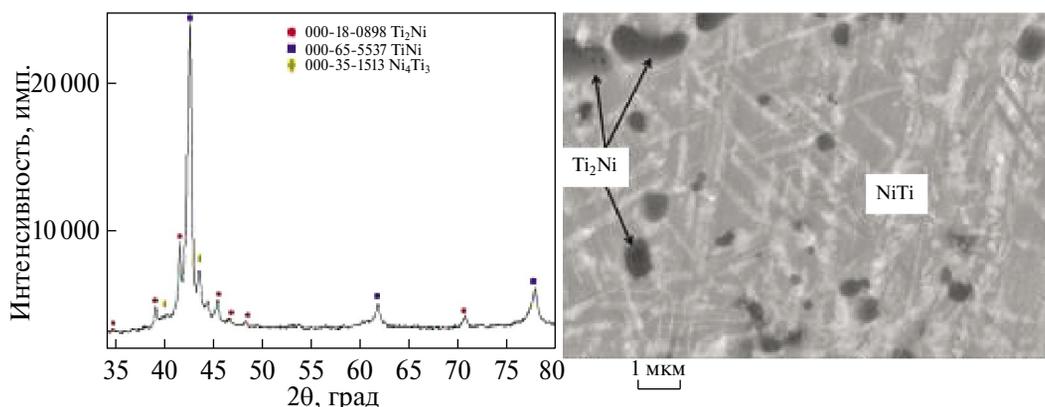


Рис. 12. Дифрактограмма и микроструктура сплава 7.

рода (сплавы 3 и 4) и водорода (сплав 5), охрупчивает сплавы и увеличивает их микротвердость.

Максимальным значением микротвердости ( $HV = 11.1$  ГПа) обладает сплав 3 с максимальным содержанием вторичных фаз. Присутствие в составе сплава 5 свободного никеля снижает среднее значение микротвердости и увеличивает отклонение от среднего, что связано с его неоднородной структурой (рис. 10).

На рис. 6–12 представлены дифрактограммы и микрофотографии сплавов 1–7. Полученные данные указывают на формирование многофазных сплавов, содержащих интерметаллиды системы Ni–Ti (табл. 3). Несмотря на заложенный эквимоллярный состав смеси Ni+Ti, времени нахождения образца при температуре, необходимой для протекания процессов диффузии и гомогенизации, недостаточно для формирования равновесного состава сплава. На рис. 6 представлены дифрактограмма и микроструктура сплава 1. Основной фазой, по данным РФА, является NiTi (~44.5 об.%, табл. 3). Также присутствуют  $Ti_2Ni$  и  $Ni_4Ti_3$ . Наличие фазы NiTi (B19) иглообразной формы указывает на мартенситный переход фазы NiTi (B2) в NiTi (B19). При снижении температуры горения до  $1250^\circ C$  в сплаве 2, полученном с использованием ХМ меньшей массы, интенсивность рефлексов  $Ti_2Ni$  увеличивается, а NiTi уменьшается (38 об.%, табл. 3). В сплаве присутствуют крупные зерна фазы  $Ti_2Ni$  (рис. 7).

В сплавах 3 и 4, синтезированных из МА-смеси, содержалось максимальное количество фазы  $Ti_2Ni$  (45.5 и 53.0 об.%, табл. 3). Микроструктура этих сплавов характеризуется наличием областей фаз  $Ti_2Ni$  и  $Ni_3Ti$  с размерами до 30 мкм (рис. 8). Увеличение температуры синтеза до  $1400^\circ C$  за счет использования ХП при синтезе сплава 4 из МА-смеси практически не повлияло на его

фазовый состав (рис. 9), а содержание фазы  $Ti_2Ni$  даже немного увеличилось. Это указывает на взаимосвязь фазового состава с концентрацией кислорода в исходной смеси. Увеличение концентрации кислорода (до 1.9 мас.%) в исходной смеси стабилизирует фазу  $Ti_2Ni$  и уменьшает содержание NiTi в сплаве.

Микроструктура сплава 5, полученного с использованием Ti с повышенным содержанием водорода (0.6 об.%, табл. 1), отличается наличием областей с непрореагировавшим Ni. Максимальный пик на дифрактограмме принадлежит Ni (рис. 10).

Уменьшение концентрации водорода в исходном титановом порошке до 0.14 об.% для сплава 6 приводит к увеличению объемного содержания фазы NiTi до 68.5%. Из других фаз, по данным РФА, присутствует только  $Ti_2Ni$  (рис. 11). Увеличение температуры синтеза за счет увеличения веса ХП (табл. 2) с  $1100^\circ C$  (сплав 6) до  $1400^\circ C$  (сплав 7) позволило повысить содержание фазы NiTi до 85 об.%. На дифрактограмме сплава 7 интенсивность рефлексов NiTi также максимальна. Микроструктура характеризуется преимущественно областями, содержащими NiTi (рис. 12), внутри которых присутствуют иглообразные выделения фазы B19.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Получены компактные образцы сплавов из никелида титана диаметром 70 и толщиной 8 мм. Синтез проводили двумя способами. Первый – с использованием «химической печи» для подогрева смесей Ni+Ti с последующим реакционным взаимодействием в режиме СВС. Второй – с использованием метода МА исходной смеси, после которой смесь приобретала способность реагировать в режиме СВС без предварительного нагрева.

Изучено влияние содержания кислорода и водорода в исходных смесях на параметры СВС, фазовый состав, структуру и микротвердость сплавов никелида титана. Установлено, что чем выше содержание примесей кислорода и водорода в исходных смесях Ni+Ti, тем выше их концентрация в сплавах. Показано, что максимальное содержание фазы NiTi (85 об.%) в сплаве наблюдается при более высокой температуре горения (1400°C) и минимальном содержании кислорода (0.25 мас.%) и водорода (0.06 мас.%) в исходной смеси Ni+Ti.

Сплав с максимальным содержанием фазы NiTi обладает минимальной микротвердостью ( $HV = 6.2$  ГПа). При повышении концентрации вторичных фаз ( $Ti_2Ni$ ,  $Ni_3Ti$ ,  $Ni_4Ti_3$ ) в синтезированных сплавах микротвердость увеличивается.

### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Итин В.И., Найбороденко Ю.С. Высокотемпературный синтез интерметаллических соединений. Томск: Изд-во ТГУ, 1989. 214 с.
- Гюнтер В.Э., Ясенчук Ю.Ф., Клопотов А.А., Ходоренко В.Н. Физико-механические свойства и структура сверхэластичных пористых сплавов на основе никелида титана // Письма в ЖТФ. 2000. Т. 26. № 1. С. 71-75.
- Belyaev S., Resnina N., Sibirev A. Peculiarities of Residual Strain Accumulation During Thermal Cycling of TiNi Alloy // J. Alloys Compd. 2012. V. 542. P. 37-42.
- 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.
- Tosuna G., Ozlerb L., Kayac M., Orhand N. A Study on Microstructure and Porosity of NiTi Alloy Implants Produced by SHS // J. Alloys Compd. 2009. V. 487. P. 605-611.
- Wisutmethangoon S., Denmud N., Sikong L. Characteristics and Compressive Properties of Porous NiTi Alloy Synthesized by SHS Technique // Mater. Sci. Eng., A. 2009. V. 515. № 1. P. 93-97. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2009.02.055>
- Khodorenko V.N., Gyunter V.É. Investigations of the Structure of Porous Titanium Nickelide after Thermal Treatment // Russ. Phys. J. 2008. V. 51. № 10. P. 1090-1096. <https://doi.org/10.1007/s11182-009-9146-2>
- Resnina N., Belayev S., Voronkov A. Influence of Chemical Composition and pre-Heating Temperature on the Structure and Martensitic Transformation in Porous TiNi-Based Shape Memory Alloys, Produced by Self-Propagating High-Temperature Synthesis // Intermetallics. 2013. V. 3. P. 81-89. <https://doi.org/10.1016/j.intermet.2012.08.009>
- Osipovich K.S., Vetoshkina N. G., Panchenko E., Chumlyakov Y. Effect of One Variant of  $Ti_3Ni_4$  Particles on Stress-Induced Martensitic Transformations in <111>-Oriented Ti49.2Ni50.8 Single Crystals // Mater. Sci. Eng. 2015. V. 93. № 1. P. 0120411-0120416. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/93/1/012041>
- Panchenko E.Yu., Ovsyannikov A.V., Kireeva I.V., Chumlyakov Yu.I., Aksenov V.B., Kukxa M.P. Shape Memory Effect, Superelasticity and Elastic Twinning of R-Martensite in Ti-50.8 % at. % Ni Single Crystals Aged under Stress // J. Phys. IV France. 2004. V. 115. P. 21-28.
- Jonathan C.Y., Chu C.L., Wang S.D. Porous TiNi Shape Memory Alloy with High Strength Fabricated by Self-Propagating High-Temperature Synthesis // Mater. Lett. 2004. V. 58. № 11. P. 1683-1686.
- Kaya M., Orhan N., Tosun G. The Effect of the Combustion Channels on the Compressive Strength of Porous NiTi Shape Memory Alloy Fabricated by SHS as Implant Material // Curr. Opin. Solid State Mater. Sci. 2010. V. 14. P. 21-25. <https://doi.org/10.1016/j.cossms.2009.07.002>
- Miyazaki S., Igo Y., Otsuka K. Effect of Thermal Cycling on the Transformation Temperatures of TiNi Alloys // Acta Metall. 1986. V. 34. P. 2045-2051.
- 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>
- Корчагин М.А., Григорьева Т.Ф., Боханов Б.Б., Шарафутдинов М.Р., Баринаева А.П., Ляхов Н.З. Твердофазный режим горения в механически активированных СВС-системах. Влияние режимов механической активации на характеристики процесса и состав продуктов горения // Физика горения и взрыва. 2003. Т. 39. № 1. С. 60-68.
- Итин В.И., Монасевич Т.В., Братчиков А.Д. Влияние механоактивации на закономерности самораспространяющегося высокотемпературного синтеза в системе титан – никель // Физика горения и взрыва. 1997. Т. 33. № 5. С. 48-51.
- Кочетов Н.А., Сеплярский Б.С., Шукин А.С. Зависимости скорости горения и фазового состава конденсированных продуктов смеси Ti+Ni от времени механической активации // Физика горения и взрыва. 2019. Т. 55. № 3. С. 63-70. <https://doi.org/10.15372/FGV20190308>

18. *Bogatov Yu.V., Shcherbakov A.V., Shcherbakov V.A.* Pressure-Assisted Electrothermal Explosion of Titanium Nickelide // *Int. J. Self-Propag. High-Temp. Synth.* 2023. V. 32. № 4. P. 335–337. <https://doi.org/10.3103/S1061386223040039>
19. *Bogatov Yu.V., Shcherbakov V.A.* Production of NiTi Alloys by MA–SHS Consolidation // *Int. J. Self-Propag. High-Temp. Synth.* 2023. V. 32. № 4. P. 332–334. <https://doi.org/10.3103/S1061386223040027>
20. *Богатов Ю.В., Щербаков А.В., Щербаков В.А., Ковалев Д.Ю., Сычев А.Е.* Синтез никелида титана методом электротеплового взрыва под давлением // *Неорган. материалы.* 2023. Т. 59. № 10. С. 1185–1191. <https://doi.org/10.31857/S0002337X23100019>
21. *Черезов Н.П., Алымов М.И., Загоржевский В.В.* Исследование порошка титана, полученного методом СВС-гидрирования и дегидрирования в вакуумной печи // *Перспективные материалы.* 2022. № 3. С. 70–77. <https://doi.org/10.30791/1028-978X-2022-3-70-77>
22. *Питюлин А.Н.* Силовое компактирование в СВС процессах // *Самораспространяющийся высокотемпературный синтез: теория и практика.* Черноголовка: Территория, 2001. С. 333–353.