

05

Субструктурно-фазовые превращения при термообработках нанокристаллического сплава Ti–50.9 at.% Ni

© Т.М. Полетика, С.Л. Гирсова, А.И. Лотков, К.В. Круковский

Институт физики прочности и материаловедения СО РАН, Томск, Россия
E-mail: poletm@ispms.tsc.ru

Поступило в Редакцию 29 июня 2018 г.

Методом просвечивающей электронной микроскопии исследована зеренно-субзеренная структура нанокристаллического сплава Ti–50.9 at.% Ni после термообработок при 300–500°C. Обнаружено, что в субзеренной структуре происходит распад B2-твердого раствора TiNi по гетерогенному механизму, в то время как в нанозернах частицы Ti₃Ni₄ не наблюдаются. Выявлены особенности возврата и рекристаллизации сплава и их взаимосвязь с процессами растворения и выделения частиц Ti₃Ni₄.

DOI: 10.21883/PJTF.2018.24.47023.17444

Никелид титана (TiNi), обладающий эффектом памяти формы и сверхэластичностью, а также высокой биосовместимостью, является материалом, широко используемым в медицине [1–3]. Большой интерес в последнее время вызывают нанокристаллические (NC) и ультрамелкозернистые (UFG) сплавы TiNi, применяемые в качестве материалов для миниатюрных систем медицинского назначения (проволок, тонкостенных трубок и др.) [2,4,5]. Наиболее функциональными являются застехиометрические сплавы на основе TiNi с повышенным содер-

Температуры мартенситных превращений

Температура отжига, °С	T_R , °С	M_S , °С	M_F , °С	A_S , °С	A_F , °С
Исходный образец	-6	-74	-140	-45	-26
300	22	-50	-134	-37	-14
400	33	-30	-115	-2	15
500	14	-25	-67	3	9

жанием атомов Ni (50.6–50.9 at.%), которые в интервале температур ниже границы области гомогенности $B2$ -фазы подвержены старению с образованием дисперсных когерентных частиц метастабильной фазы Ti_3Ni_4 [1,2]. В то же время вопрос о возможности реализации старения в NC-сплаве $TiNi$ остается дискуссионным [6].

С точки зрения формирования NC- и UFG-структур наибольший интерес представляет структурно-фазовое состояние сплавов $TiNi$, образующееся в результате последеформационных отжигов [7–9]. При этом основная трудность состоит в обнаружении и аттестации когерентных частиц Ti_3Ni_4 , выделяющихся в нанокристаллическом материале. В этой связи недостаточно изученным остается характер взаимодействия процессов диффузионно-контролируемого образования и роста частиц Ti_3Ni_4 с одновременно реализуемыми при отжиге дислокационными перестройками при возврате, полигонизации и рекристаллизации. Целью настоящей работы является получение новых данных о процессах, происходящих в NC- и UFG-структурах застехиометрического сплава $TiNi$ при отжиге в интервале температур ниже границы области гомогенности $B2$ -фазы.

Были исследованы образцы сплава $Ti-50.9$ at.% Ni, вырезанные из трубки производства фирмы *Vascotube GmbH* с внешним диаметром 3 mm и толщиной стенки 0.3 mm. Образцы отжигались при температурах 300, 400 и 500 °С с выдержкой 80 min. Критические температуры начала мартенситных превращений $B2 \rightarrow R$ (T_R), а также начала (M_S , A_S) и конца (M_F , A_F) прямого (M_S , M_F) и обратного (A_S , A_F) мартенситных превращений $B2 \rightarrow B19'$ определялись методом терморезистометрии (см. таблицу). Для структурных исследований использовался метод просвечивающей электронной микроскопии (ТЕМ) на микроскопе JEM

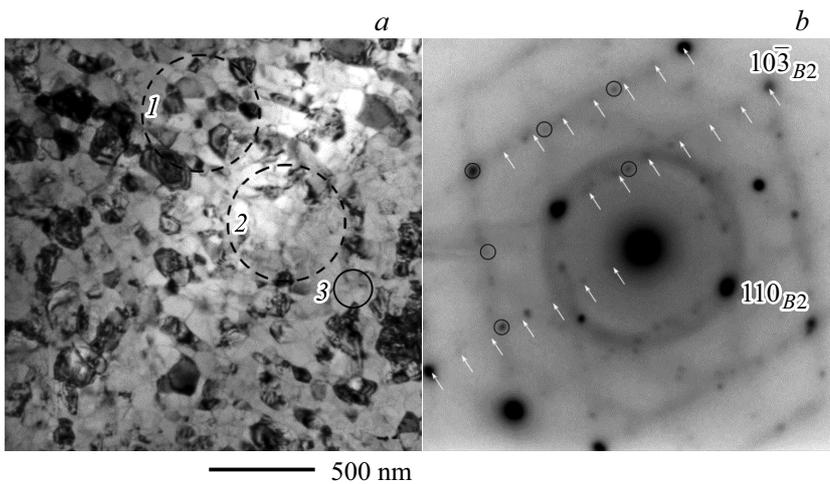


Рис. 1. Микроструктура после отжига при 300°С. *a* — светлопольное изображение, цифрами 1–3 обозначены различные области (1 — нанозеренная структура, 2 — субзеренная структура); *b* — микродифракционная картина от области 3 на части *a*, падающий пучок параллелен $\mathbf{V} = \langle 133 \rangle_{B2}$, светлыми стрелками указаны положения рефлексов фазы Ti_3Ni_4 , темными окружностями отмечены рефлексы *R*-фазы.

2100 (JEOL). Тонкие фольги получались ионным утонением на установке EM 09100IS (JEOL) из образцов, вырезанных вдоль оси трубки.

ТЕМ-исследования показали, что в исходном состоянии структура сплава TiNi представляет собой смесь нанозерен с большеугловыми границами со средним размером 80 нм и субзерен размерами 40–100 нм. Субзерна образуют субструктуру, подобную ячеистой, содержат хаотически распределенные дислокации, имеют близкую ориентацию и формируют области микронных размеров.

Отжиг образцов при 300°С приводит к ранней стадии старения $B2$ -твердого раствора в субзеренной структуре (рис. 1, *a*), о чем свидетельствует появление на картинах микродифракции диффузных тяжелей и слабых рефлексов в положениях $1/7$ вдоль направлений $B2$ -решетки типа $\langle 321 \rangle$, принадлежащих сетке отражений когерентной фазы Ti_3Ni_4 (рис. 1, *b*). На светлопольных изображениях не всегда удается выявить

когерентные частицы Ti_3Ni_4 из-за их слабого дифракционного контраста и малой объемной доли. Имеющиеся данные свидетельствуют о гетерогенном механизме зарождения частиц на дислокациях и в области субграниц. Присутствие R -мартенсита обнаруживается по наличию рефлексов типа $1/3(110)_{B2}$, что согласуется с данными о температуре T_R , приведенными в таблице. На картинах микродифракции от области нанозерен (рис. 1, *a*) не наблюдается рефлексов, принадлежащих фазе Ti_3Ni_4 .

В процессе отжига при $400^\circ C$ интенсивно реализуется процесс старения, что сопровождается возникновением на картинах микродифракции множества точечных кольцевых рефлексов, принадлежащих R -фазе и выделениям частиц Ti_3Ni_4 . На рис. 2, *a* представлена электронограмма со схемой расшифровки, на которой указаны положения рефлексов и соответствующие индексы отражений R -фазы и Ti_3Ni_4 . Анализ темнопольных изображений позволил разделить очень близкие рефлексы различных фаз. Установлено, что частицы Ti_3Ni_4 с поперечным размером до 5 nm и длиной до 20 nm выделяются по гетерогенному механизму вблизи малоугловых границ (рис. 2, *a, b*). В светлом поле внутри субзерен размером менее 100 nm можно наблюдать выстроенные в ряды и примыкающие к субграницам частицы Ti_3Ni_4 со слабым дифракционным контрастом (рис. 2, *c*). Кроме того, наблюдается формирование частиц Ti_3Ni_4 в плоскости субграниц, при этом строчки выделений повторяют контур границ субзерен (рис. 2, *b*).

После отжига при $400^\circ C$ сплав находится в состоянии $B2 + R$ (см. таблицу). ТЕМ-исследование показало, что зарождение и рост R -фазы происходят от межфазных границ и субграниц, при этом R -мартенсит имеет преимущественно несовершенную морфологию и может полностью охватывать объем субзерен.

Отметим, что как в объеме нанозерен, так и вблизи их большеугловых границ когерентные частицы Ti_3Ni_4 не обнаружены, что согласуется с данными работы [6], свидетельствующими о возможности подавления распада твердого $B2$ -раствора в NC -сплавах $TiNi$. В качестве основной причины авторы рассматривают трудность формирования самоаккомодированных массивов частиц внутри NC -зерен из-за влияния геометрического фактора [6,10]. Результаты настоящей работы показывают, что структура границ наноразмерных элементов структуры (зерен, субзерен), которая определяет дальнедействующие поля напряжений, создаваемые границами [11], является решающим фактором, влияющим

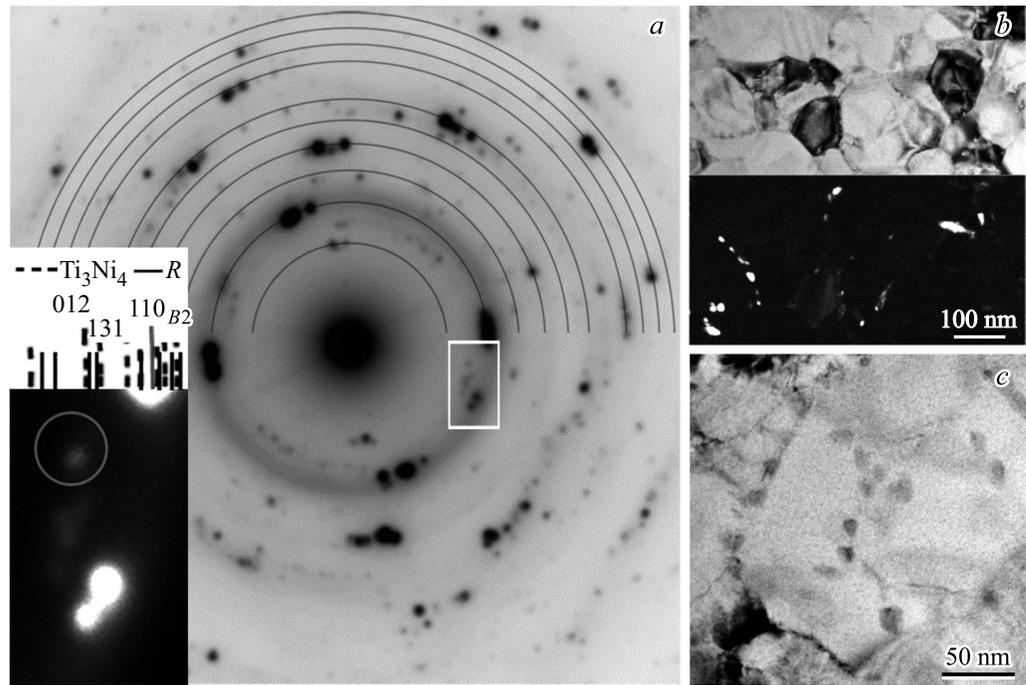


Рис. 2. Микроструктура после отжига при $400^{\circ}C$. *a* — микродифракционная картина, $D = 1.3 \mu m$, дуги соответствуют положениям рефлексов $B2$ -фазы (на вставке — схема расшифровки фазы Ti_3Ni_4 и R -фазы); *b* — светлопольное изображение и темнопольное изображение в рефлексе $\{012\} Ti_3Ni_4$, отмеченном на вставке к части *a*; *c* — светлопольное изображение частиц, декорирующих субграницы.

на процесс гетерогенного зарождения когерентных частиц Ti_3Ni_4 в NS-сплаве TiNi.

В процессе отжига при $500^\circ C$ начинается рекристаллизация внутри зеренно-субзеренной структуры сплава TiNi. Показано, что бездислокационные нанозерна растут в результате миграции большеугловых границ. В субзеренной структуре происходит торможение рекристаллизации из-за присутствия на субграницах когерентных частиц Ti_3Ni_4 . В этом случае эволюция субзеренной структуры контролируется растворением дисперсных частиц, закрепляющих субграницы [12]. Так, на светло- и темнопольных изображениях отмечается значительное уменьшение количества частиц Ti_3Ni_4 в результате растворения и коагуляции, что согласуется с данными микродифракции, демонстрирующими резкое уменьшение количества рефлексов частиц Ti_3Ni_4 и R -фазы. Об увеличении концентрации атомов Ni в сплаве свидетельствует сдвиг интервала мартенситных превращений (см. таблицу).

Выявлены два основных механизма, определяющие динамику рекристаллизации субзеренной структуры: 1) инициирование более медленного процесса коалесценции субзерен; 2) миграция малоугловых границ после возврата их дислокационной структуры при растворении частиц Ti_3Ni_4 . Механизм коалесценции предполагает увеличение размера зерен преимущественно за счет исчезновения ряда субграниц и слияния соседних субзерен, приобретающих одинаковую ориентировку [13] (рис. 3, а). В результате формируются зерна с большеугловыми границами и размером более 200 нм. В качестве основных факторов, которые способствуют инициированию коалесценции, следует рассматривать следующие: 1) наличие неустойчивых малоугловых границ, сформированных дислокациями наиболее энергетически выгодных систем скольжения $\{110\}\langle 100\rangle$ с наименьшим для TiNi значением энергии дефекта упаковки [14]; 2) выделение в области субграниц полностью или частично когерентных частиц Ti_3Ni_4 , затрудняющих поперечное скольжение, что поддерживает планарность дислокационного скольжения дислокаций [12].

Рост температуры приводит к активизации процессов поперечного скольжения и переползания дислокаций, что обеспечивает выход структурных дислокаций на поверхность раздела частица/матрица. Это приводит к нарушению когерентности частиц, способствует их растворению [13] и формированию в структуре субграниц упорядоченных дислокационных сеток. На рис. 3, а субзерна имеют равновесные гра-

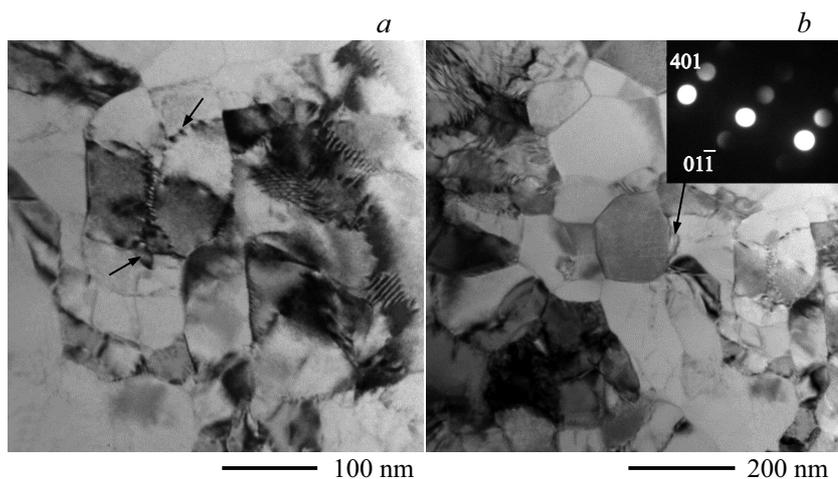


Рис. 3. Микроструктура после отжига при 500°C. *a* — светлопольное изображение группы коалесцирующих субзерен, стрелками указаны некогерентные частицы Ti_3Ni_4 , видны субграницы наклона и кручения; *b* — светлопольное изображение и нанодифракция некогерентной частицы, указанной стрелкой, $\mathbf{V} = [144]\text{Ti}_3\text{Ni}_4$.

ницы с характерным полосчатым контрастом, видны границы наклона и кручения. Некогерентные частицы Ti_3Ni_4 можно наблюдать на сохранившихся границах (рис. 3, *a*), а также на месте исчезнувших субграниц внутри формирующихся зерен. Следует отметить, что образование регулярных дислокационных сеток на малоугловых границах способствует их миграции [11], а также возникновению „каналов“ между соседними частицами, что активизирует диффузионный массоперенос за счет диффузии по границам [12]. Ускорение процесса растворения дисперсных частиц Ti_3Ni_4 сопровождается коагуляцией более крупных некогерентных выделений размером до 100 nm — преимущественно в стыках субзерен и по большеугловым границам (рис. 3, *b*).

Работа выполнена в рамках Программы фундаментальных научных исследований государственных академий наук на 2018–2020 гг. (проект 23.2.2).

Список литературы

- [1] Shape memory alloys for biomedical application / Eds T. Yoneyama, S. Miyazaki. Elsevier, 2008. 352 p.
- [2] Barney M., Xub D., Robertson S., Schroeder V., Ritchie R., Pelton A., Mehta A. // J. Mech. Behav. Biomed. Mater. 2011. V. 4. P. 1431–1439.
- [3] Elahinia M., Hashemi M., Tabesh M., Bhaduri S. // Prog. Mater. Sci. 2012. V. 57. P. 911–946.
- [4] Valiev R., Gunderov D., Prokofiev E., Pushin V., Zhu Y. // Mater. Trans. 2008. V. 49. P. 97–101.
- [5] Shi X.B., Guo F.M., Zhang J.S., Ding H.L., Cui L.S. // J. Alloys Compd. 2016. V. 688. P. 62–68.
- [6] Prokofiev E.A., Burow A., Payton E., Zarnetta R., Frenzel J., Gunderov D., Valiev R., Eggeler G. // Adv. Eng. Mater. 2010. V. 12. P. 747–753.
- [7] Tong Y.X., Hu K.P., Chen F., Tian B., Li L., Zheng Y.F. // Intermetallics. 2017. V. 85. P. 163–169.
- [8] Sun B., Fu M., Lin J., Ning Y. // Mater. Design. 2017. V. 131. P. 49–59.
- [9] Prokoshkin S., Brailovski V., Dubinskiy S., Inaekyan K., Kreitchberg A. // Shape Memory Superelasticity. 2016. V. 2. P. 12–17.
- [10] Khalil-Allafi J., Dlouhý A., Eggeler G. // Acta Mater. 2002. V. 50. P. 4255–4274.
- [11] Kozlov E.V., Koneva N.A., Popova N.A. // Phys. Mesomech. 2009. V. 12. P. 280–292.
- [12] Porter D.A., Easterling K.E. Phase transformations in metals and alloys. London: Chapman and Hall, 1997. 514 p.
- [13] Humphreys F.G., Hatherly M. Recrystallization and related phenomena. Oxford: Elsevier, 2004. 574 p.
- [14] Chowdhury P., Sehitoglu H. // Prog. Mater. Sci. 2017. V. 85. P. 1–42.