

05

## Механические свойства поверхностных Ti–Ni–Ta- и Ti–Ni–Ta–Si-сплавов, синтезированных на подложках из никелида титана

© Ф.А. Дьяченко,<sup>1</sup> Л.Л. Мейснер,<sup>1,2</sup> А.Р. Шугуров,<sup>1</sup> А.А. Нейман,<sup>1</sup> В.О. Семин,<sup>1</sup> А.А. Атовуллаева<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Институт физики прочности и материаловедения СО РАН,  
634055 Томск, Россия

<sup>2</sup>Национальный исследовательский Томский государственный университет,  
634050 Томск, Россия  
e-mail: frozennonetroll@mail.ru

Поступило в Редакцию 22 мая 2020 г.

В окончательной редакции 25 июня 2020 г.

Принято к публикации 2 июля 2020 г.

Исследованы физико-механические свойства поверхностных сплавов на основе Ti–Ni–Ta и Ti–Ni–Ta–Si толщиной  $\sim 1 \mu\text{m}$ , синтезированных на TiNi-подложках аддитивным тонкопленочным электронно-пучковым способом, изучено влияние этих поверхностных сплавов на функциональные свойства композиционных систем [Ti–Ni–Ta поверхностный сплав/TiNi подложка] и [Ti–Ni–Ta–Si поверхностный сплав /TiNi подложка]. Установлено, что поверхностный Ti–Ni–Ta–Si-сплав с аморфной структурой характеризуется более высокими градиентами твердости и модуля Юнга по сравнению с поверхностным Ti–Ni–Ta-сплавом, и более высокой пластичностью: на  $\sim 10\%$  большей, чем у TiNi-подложки и в  $\sim 2$  раза большей, чем у Ti–Ni–Ta. Оценка характеристик эффекта памяти формы и сверхэластичности композиционных систем [Ti–Ni–Ta поверхностный сплав/TiNi подложка] и [Ti–Ni–Ta–Si поверхностный сплав/TiNi подложка] показала, что синтез поверхностного сплава с аморфной структурой приводит к почти двукратному увеличению напряжения мартенситного сдвига и значительному уменьшению ширины гистерезиса напряжений в петле напряжение–деформация по сравнению с образцами исходной TiNi-подложки.

**Ключевые слова:** никелид титана, поверхностные сплавы, аддитивный тонкопленочный электронно-пучковый способ, физико-механические свойства, эффекты памяти формы и сверхэластичности.

DOI: 10.21883/JTF.2021.01.50272.176-20

### Введение

Тонкие металлические покрытия субмикронной толщины используют для повышения поверхностно-чувствительных свойств металлических материалов, в том числе TiNi-сплавов с эффектами памяти формы и сверхэластичности (ЭПФ-СЭ), применяемых для создания миниатюрных устройств в медицине и технике [1,2]. Низкие механическая совместимость и адгезионная прочность сцепления таких покрытий с подложкой могут приводить к их отслоению при эксплуатации изделий [3].

В работах [4–7] показано, что проблему адгезионной прочности для металлических систем [покрытие/подложка] можно решить, если на поверхности подложки создавать не покрытие, а поверхностный сплав (ПС) заданного состава и толщины. Суть этого способа, названного авторами аддитивным тонкопленочным электронно-пучковым (АТП-ЭП) способом синтеза ПС, детально описанного в [5], заключается в многократном чередовании операций осаждения легирующей пленки заданного состава и определенной толщины (50–100 nm) и последующего жидкофазного перемешивания компонентов пленки и подложки с помощью импульсного низкоэнергетического ( $\sim 30 \text{ keV}$ ) сильно-

точного (до  $\sim 25 \text{ kA}$ ) электронного пучка (НСЭП) микросекундной длительности ( $\sim 2\text{--}4 \mu\text{s}$ ).

Результаты исследований структуры и свойств трехкомпонентного Ti–Ni–Ta ПС, сформированного с помощью данного способа на TiNi-подложке, подробно изложены в [5]. Этот Ti–Ni–Ta ПС обладает преимущественно нанокомпозитной структурой, содержит узкий (толщиной  $\sim 400 \text{ nm}$ ) подслои с аморфной структурой, расположенный на глубине  $\sim 200 \text{ nm}$  от поверхности. Данный тип ПС был синтезирован на TiNi-подложке с целью повышения его биосовместимости и рентгеноконтрастности.

Недавно способ АТП-ЭП был применен для синтеза четырехкомпонентного аморфного Ti–Ni–Ta–Si ПС на той же подложке с целью понижения концентрации никеля вблизи поверхности и повышения коррозионных свойств подложки. Результаты исследования структуры этого ПС детально описаны в находящейся в печати работе [8] и кратко изложены в разд. 2.1 настоящей работы. Очевидно, что композиционные системы [Ti–Ni–Ta ПС/TiNi-подложка] и [Ti–Ni–Ta–Si ПС/TiNi-подложка] с различными типами структур ПС должны отличаться физико-механическими свойствами как на поверхности (твердость, модуль упругости, пластичность), так и в объеме (ЭПФ-СЭ).

В этой связи целью настоящей работы было — сопоставить физико-механические характеристики Ti–Ni–Ta и Ti–Ni–Ta–Si ПС — твердость, модуль упругости, пластичность, и исследовать их влияние на функциональные свойства композиционных систем [Ti–Ni–Ta ПС/TiNi-подложка] и [Ti–Ni–Ta–Si ПС/TiNi-подложка].

## 1. Материал, методы обработки и исследования

Подложками для исследований, как в [5,8], служили образцы размерами  $15 \times 10 \times 1$  mm (пластины) и  $1 \times 1 \times 16$  mm (иглы) из TiNi-сплава (МАТЕК-СПФ, Россия), вырезанные из листового проката. Химический состав TiNi-сплава: Ti–55.75 Ni–0.020 C–0.035 O–0.003 N–0.001 H–< 0.1 ост. (wt.%); температура конца обратного мартенситного превращения  $A_c = 308$  K. Поверхности образцов подвергали шлифовке, полировке и очистке так же, как в [5]. Формирование поверхностных сплавов на TiNi-подложках осуществляли в едином вакуумном цикле на модифицированной автоматизированной установке „РИТМ-СП“ (ООО „Микросплав“, Россия) [9,10]. Были приготовлены две партии образцов: (I) с трехкомпонентным Ti–Ni–Ta поверхностным сплавом на основе системы [пленка Ti<sub>70</sub>Ta<sub>30</sub>, толщина 50 nm/подложка TiNi] с использованием режима, описанного в [5], (II) с поверхностным Ti–Ni–Ta–Si-сплавом на основе системы [пленка Ti<sub>60</sub>Ta<sub>30</sub>Si<sub>10</sub>, толщина 100 nm/подложка TiNi], в следующем режиме. На поверхность TiNi-подложки магнетронным методом одновременно с трех магнетронов осаждали пленку Ti–Ta–Si толщиной 100 nm путем распыления однокомпонентных мишеней из чистых элементов Ti (99.95 wt.%), Ta (99.95 wt.%) и Si (Гирмет, Россия). Состав пленки Ti<sub>60</sub>Ta<sub>30</sub>Si<sub>10</sub> контролировали методом энергодисперсионного анализа (INCA Oxford Instruments, Великобритания) на растровом электронном микроскопе (РЭМ) LEO EVO 50 (Zeiss, Германия) ЦКП „НАНОТЕХ“ ИФПМ СО РАН (Россия, Томск) при ускоряющем напряжении  $U = 10$  kV. Согласно измерениям, состав покрытия соответствовал расчетному (Ti<sub>60</sub>Ta<sub>30</sub>Si<sub>10</sub>) с точностью  $\leq 5\%$ . Покрытие практически не содержало углерода, концентрация кислорода в нем не превышала нескольких at.%. Жидкофазное перемешивание выполняли с помощью НСЭП при плотности пучка  $E_s = 1.7$  J/cm<sup>2</sup> и числе импульсов  $n = 10$ . Число циклов синтеза  $N$  повторяли 10 раз, чтобы ожидаемая эффективная толщина Ti–Ni–Ta–Si ПС составляла  $\sim 1$   $\mu$ m. Температура TiNi-подложек к концу процесса синтеза не превышала 200°C.

Электронно-микроскопические исследования методами светлых и темных полей, микро- и нанодифракционного анализа проводили на просвечивающих электронных микроскопах (ПЭМ) JEM-2100 и JEM-2100F (JEOL, Япония) в ЦКП „НАНОТЕХ“ и НОЦ НИ ТПУ (Россия, Томск) соответственно при ускоряющем напряжении

200 kV. Фольги для ПЭМ были приготовлены на установке ионного травления EM 09100IS (JEOL, Япония) в геометрии „cross-section“.

Определение физико-механических характеристик ПС проводили методом инструментального индентирования на установках Nano Hardness Tester (CSM, Швейцария) ЦКП НИИ ЯФ ТПУ (Россия, Томск) и NanoTest (Micro Materials Ltd, Великобритания) ЛМПКМ ИФПМ СО РАН (Россия, Томск). В каждом цикле нагружения/разгрузки максимальную нагрузку ( $P$ ) на индентор ступенчато изменяли от 5 до 300 mN. По диаграммам нагружения/разгрузки  $P(h)$  ( $h$  — глубина индентирования) определяли параметры твердости  $H$  и модуля Юнга  $E$  методом Оливера–Фарра [11]. Параметр пластичности  $\delta$ , который характеризует склонность материала необратимо деформироваться под действием нагрузки  $P$ , оценивали по методу [12]. Средние значения твердости  $H$ , модуля Юнга  $E$  и параметра пластичности  $\delta$  для исходной TiNi-подложки на глубине более  $\sim 1$   $\mu$ m, полученные на тех же установках, составляют  $H = 3.0 \pm 0.5$  GPa,  $E = 60.0 \pm 2.5$  GPa и  $\delta = 50.0 \pm 5.0\%$ .

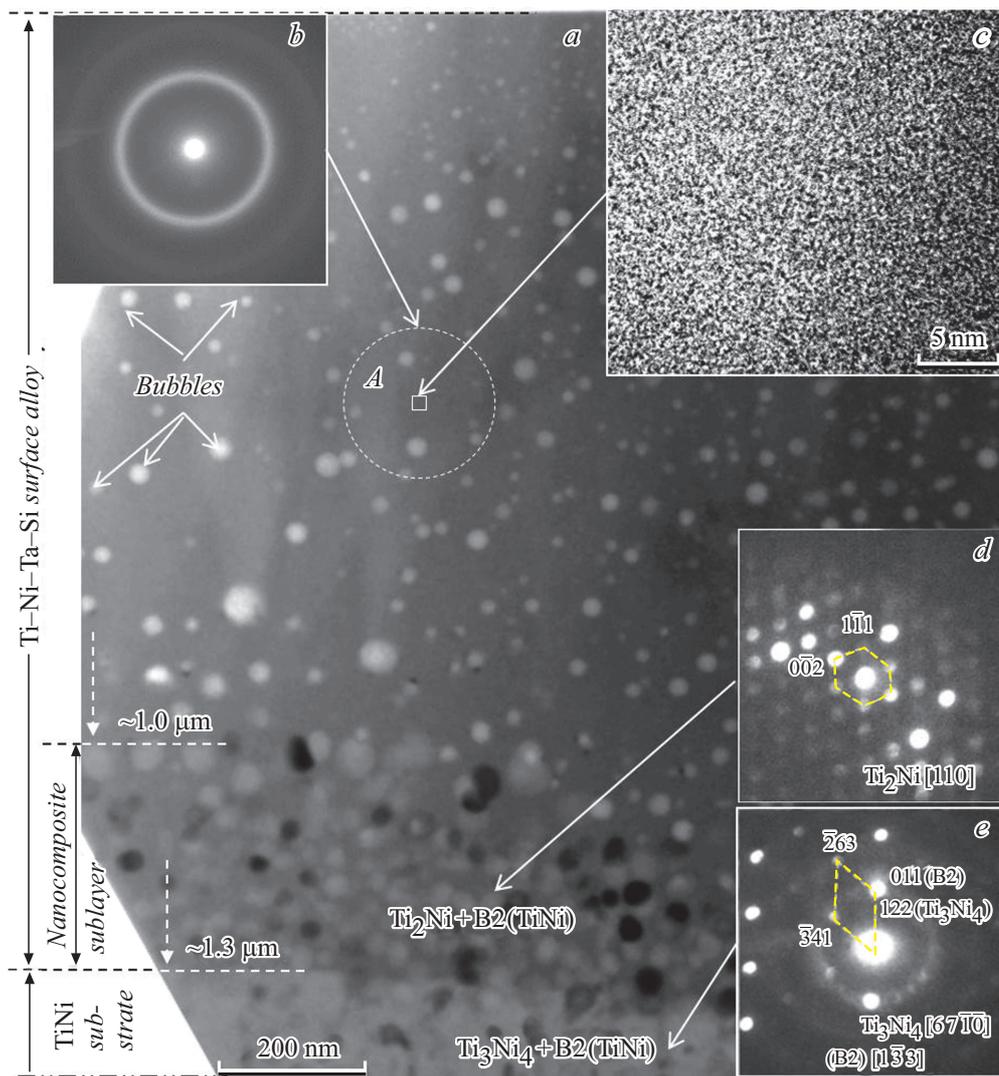
Статическое индентирование проводили на микротвердомере DM-8 (Affri, Италия) ЦКП „НАНОТЕХ“ ИФПМ СО РАН (Россия, Томск) при максимальном усилии на индентор  $P_{max}$  от 0.05 до 20 N. Анализ деформированной индентором поверхности проводили с помощью метода РЭМ.

Характеристики ЭПФ-СЭ определяли методом кручения на установке типа обратного крутильного маятника при постоянной температуре  $290 \pm 1$  K. К образцам в форме игл (по 3 образца для каждого вида обработки) прикладывали крутящий момент и деформировали их с постоянной скоростью вращения до деформации кручения  $\gamma_{total} = 6\%$ . Затем с такой же скоростью вращения в противоположном направлении снимали нагрузку до нуля. Накапливаемую и возвращаемую деформацию фиксировали в виде кривых „нагрузка  $\tau$ -деформация кручения  $\gamma$ “, по которым определяли характеристики ЭПФ-СЭ.

## 2. Результаты и их обсуждение

### 2.1. Структура поверхностных сплавов Ti–Ni–Ta и Ti–Ni–Ta–Si

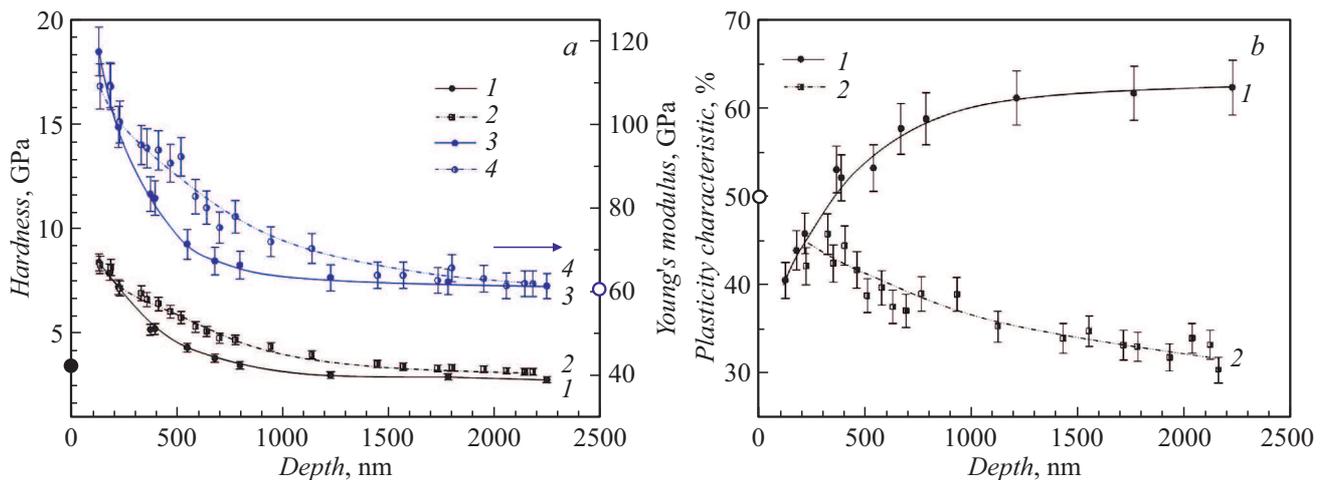
Ti–Ni–Ta ПС. В нашей предыдущей работе [5] показано, что данный тип ПС имеет градиентную по глубине аморфно-нанокристаллическую структуру, состоящую из нескольких подслоев, отличающихся фазовым составом, средним размером зерна и ориентацией зерен. Согласно результатам исследований методами ПЭМ на тонких фольгах, полученных в поперечных сечениях, внешний (приповерхностный) слой Ti–Ni–Ta ПС имеет полностью кристаллическую структуру, зерна которой ориентированы перпендикулярно поверхности. Под ним



**Рис. 1.** Светлопольные ПЭМ-изображения структуры Ti–Ni–Ta–Si ПС в поперечном сечении, полученные в „обычном“ (a) и высоком (c) разрешениях; b — аморфное гало, полученное в масштабе микродифракции от области A (a) с аморфной структурой типа „соль–перец“ (c); d, e — картины нанодифракций от переходного нанокompозитного подслоя и пограничного с ним подслоя TiNi-подложки со структурой эвтектического типа.

сформировался подслоя, состоящий из аморфной матрицы и некоторого количества кристаллических наночастиц, случайно распределенных в объеме этого подслоя. Нижележащие нанокристаллические подслои состоят преимущественно из произвольно ориентированных зерен мартенситной  $\alpha''$ - и аустенитной  $\beta$ -фаз на основе Ti–Ta. Между Ti–Ni–Ta ПС и TiNi-подложкой располагается промежуточная диффузионная зона с монотонным по глубине замещением тантала никелем до перехода к составу TiNi. Эта зона имела толщину  $\sim 1 \mu\text{m}$  и слоистую, преимущественно нанокристаллическую структуру без резкой границы раздела с TiNi-подложкой. Слоистое строение поверхностного сплава и промежуточной зоны связано с циклическим характером процесса обработки. Схема строения Ti–Ni–Ta ПС приведена в [5].

**Ti–Ni–Ta–Si ПС.** Наличие Si в составе осаждаемой пленки ( $\text{Ti}_{60}\text{Ta}_{30}\text{Si}_{10}$ ) привело к формированию Ti–Ni–Ta–Si ПС, состоящего из протяженного по глубине (толщиной до 1.0–1.3  $\mu\text{m}$ ) наружного слоя с аморфной структурой (рис. 1, a), о чем говорит микродифракционная картина на рис. 1, b и светлопольное изображение структуры ПС типа „соль–перец“ на рис. 1, c, полученное при высоком разрешении. Внутри аморфного слоя обнаружено большое количество нанопор (рис. 1, a), по изучению природы которых в настоящее время проводится отдельное исследование. Между аморфным слоем и TiNi-подложкой располагается переходный нанокompозитный подслон толщиной 200–300 nm, состоящий из смеси аморфной матрицы и нанокристаллов фазы  $\text{Ti}_2\text{Ni}$ , пример нанодифракционной картины от которой приведен на рис. 1, d. Наконец,



**Рис. 2.** Зависимости твердости  $H$  (1, 2) и модуля Юнга  $E$  (3, 4) (а), параметра пластичности  $\delta$  (1, 2) (b) от максимальной глубины проникновения индентора  $h_{\max}$ ; (а), (b): Ti–Ni–Ta–Si ПС (1, 3), Ti–Ni–Ta ПС (2, 4); символами  $\bullet$ ,  $\circ$  (цветной кружок в on line-версии) (а),  $\circ$  (b) на вертикальных осях отмечены значения соответствующих параметров для TiNi-подложки.

переход к нерасплавленной TiNi-подложке (в процессе синтеза ПС), граничащей с ПС, осуществляется путем формирования двухфазной структуры эвтектического типа, имеющего состав  $Ti_3Ni_4 + V_2(TiNi)$ . Пример нанодифракционной картины, полученной от данного подслоя, приведен на рис. 1, е.

Как отмечалось выше, детальному анализу структуры Ti–Ni–Ta–Si ПС посвящена отдельная, направленная в печать работа [8], поэтому в настоящей работе основное внимание уделено анализу механических свойств рассматриваемых ПС. С этой точки зрения, важным результатом электронно-микроскопических исследований является градиентное изменение структуры ПС в поперечном сечении и отсутствие резкой границы раздела между ПС и TiNi-подложкой.

Таким образом, результаты исследований структуры Ti–Ni–Ta ПС и Ti–Ni–Ta–Si ПС показали, что оба типа ПС имеют градиентную структуру с размытой по глубине диффузионной границей раздела с TiNi-подложкой.

## 2.2. Физико-механические свойства поверхностных сплавов Ti–Ni–Ta и Ti–Ni–Ta–Si

Рис. 2 иллюстрирует изменение физико-механических свойств — твердости  $H$ , модуля Юнга  $E$  и характеристики пластичности  $\delta$  — по глубине индентирования  $h$  для образцов Ti–Ni–Ta ПС и Ti–Ni–Ta–Si ПС. Монотонное уменьшение параметров  $H$  и  $E$  до значений, соответствующих TiNi-подложке ( $H_{TiNi} \cong 3$  GPa и  $E_{TiNi} \cong 60$  GPa, рис. 2, а, обозначены символами  $\bullet$  и  $\circ$  (цветной кружок в on line-версии) соответственно), свидетельствует о механической совместимости поверхностных сплавов и TiNi-подложки. Вблизи поверхности (на глубине  $h \leq 200$  nm) оба ПС обладают повышенны-

ми в  $\sim 2$  раза по сравнению с исходной TiNi-подложкой и близкими между собой значениями твердости  $H$  ( $\sim 8$  GPa) (рис. 2, а, кривые 1, 2) и модуля Юнга  $E$  ( $\sim 120$  GPa) (рис. 2, а, кривые 3, 4).

Различие зависимостей  $H(h)$  и  $E(h)$  для Ti–Ni–Ta–Si ПС (рис. 2, а, кривые 1, 3) и Ti–Ni–Ta ПС (рис. 2, а, кривые 2, 4), состоит в том, что в Ti–Ni–Ta–Si ПС градиенты  $dH/dh$  и  $dE/dh$  в верхнем слое толщиной до  $\sim 800$  nm значительно выше, чем в Ti–Ni–Ta ПС. На наш взгляд, это различие обусловлено различием в структуре сравниваемых ПС. Как отмечалось выше, Ti–Ni–Ta ПС имел преимущественно нанокомпозитную структуру [5], тогда как Ti–Ni–Ta–Si ПС имел полностью аморфную [8].

Из сравнения зависимостей характеристики пластичности  $\delta(h)$  на рис. 2, b следует, что Ti–Ni–Ta–Si ПС обладает более высокой пластичностью: на  $\sim 10\%$  большей, чем у TiNi-подложки, у которой  $\delta_{TiNi} \cong 50\%$  (рис. 2, b, обозначено символом  $\circ$ ), и в  $\sim 2$  раза большей, чем у Ti–Ni–Ta ПС (рис. 2, b, кривая 2). Следует отметить, что значения  $\delta$  для Ti–Ni–Ta–Si ПС согласуются со значениями этого параметра для объемных металлических стекол на основе Ti [13]. Отметим, что высокая пластичность Ti–Ni–Ta–Si ПС представляет интерес с практической точки зрения. Это свойство в сочетании с аморфной структурой поверхностного слоя [8], свободной от границ зерен и других дефектов, может обеспечить эффективное рассеяние концентраторов механических напряжений различной природы, локализующихся вблизи поверхности на средних стадиях деформации и, таким образом, повысить время жизни материала до его разрушения.

Подтверждением более высокой пластичности аморфных Ti–Ni–Ta–Si ПС являются результаты анализа отпечатков микроиндентора Виккерса на рис. 3, полученных при статической нагрузке  $P_{\max} = 20$  N на поверхно-

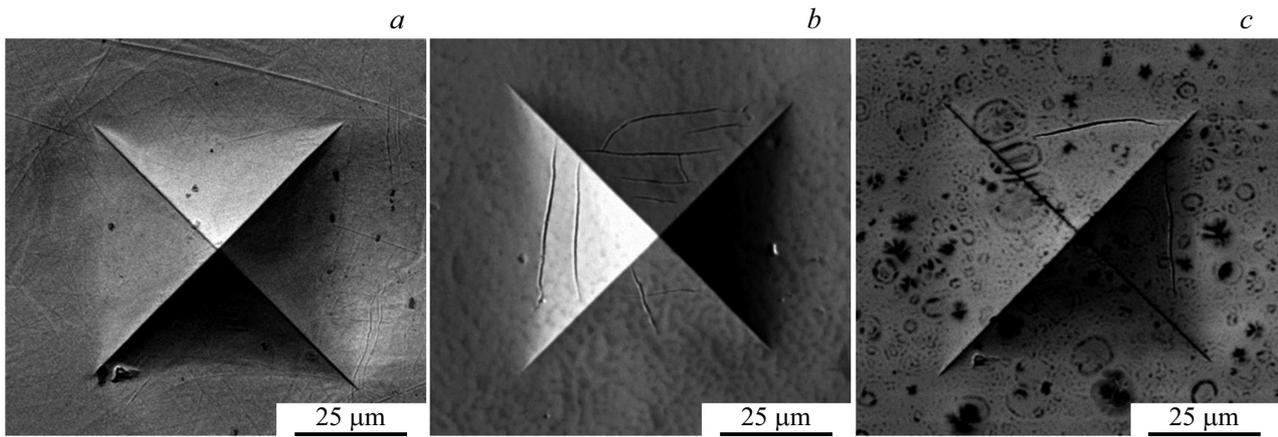


Рис. 3. РЭМ-изображения отпечатков на поверхности образцов (при  $P_{\max} = 20\text{ N}$ ): *a* — исходная TiNi-подложка; *b* — Ti–Ni–Ta PC; *c* — Ti–Ni–Ta–Si PC.

стях TiNi-подложек без ПС и содержащих ПС. Как видно на РЭМ-изображениях, на исходной TiNi-подложке (без ПС) вокруг отпечатка наблюдается деформационный мартенситоподобный микрорельеф, обусловленный наличием остаточной доли мартенсита напряжения, возникшего под нагрузкой индентора (рис. 3, *a*). На поверхностях ПС (рис. 3, *b, c*) вокруг отпечатков имеются трещины. У Ti–Ni–Ta PC эти трещины многочисленны (рис. 3, *b*), почти прямолинейны и параллельны друг другу; у Ti–Ni–Ta–Si PC — это единичные, типичные для стекол, непрямолинейные трещины, расположенные также в области укола (рис. 3, *c*). Анализ механизмов высокой пластичности Ti–Ni–Ta–Si PC планируется посвятить отдельное исследование.

### 2.3. Функциональные свойства композиционных систем [Ti–Ni–Ta PC/TiNi-подложка] и [Ti–Ni–Ta–Si PC/TiNi-подложка]

Результаты исследования влияния ПС на характеристики ЭПФ–СЭ TiNi-сплава проиллюстрированы рис. 4. Здесь приведены кривые накопления (под нагрузкой  $\tau$ ) и возврата (при разгрузке) деформации кручения  $\gamma$ , полученные при  $T = 290\text{ K}$  на образцах из TiNi-сплава без ПС и с двумя типами ПС: Ti–Ni–Ta–Si и Ti–Ni–Ta. Учитывая малую ( $1.0\text{--}1.3\ \mu\text{m}$ ) толщину Ti–Ni–Ta–Si ПС и его физико-механические свойства (рис. 2), ожидалось, что поверхностная модификация не окажет существенного влияния на характеристики ЭПФ–СЭ композиционных систем [Ti–Ni–Ta PC/TiNi-подложка] и [Ti–Ni–Ta–Si PC/TiNi-подложка]. Однако эксперименты показали другое. Во-первых, напряжение мартенситного сдвига  $\tau_M$  в образцах [Ti–Ni–Ta–Si PC/TiNi-подложка] оказалось почти в 2 раза выше (рис. 4, кривая 3), чем в исходных TiNi-образцах (рис. 4, кривая 1) и образцах [Ti–Ni–Ta PC/TiNi-подложка] (рис. 4, кривая 2). Во-вторых, после синтеза Ti–Ni–Ta–Si ПС изменился характер кривых накопления и возврата деформации по

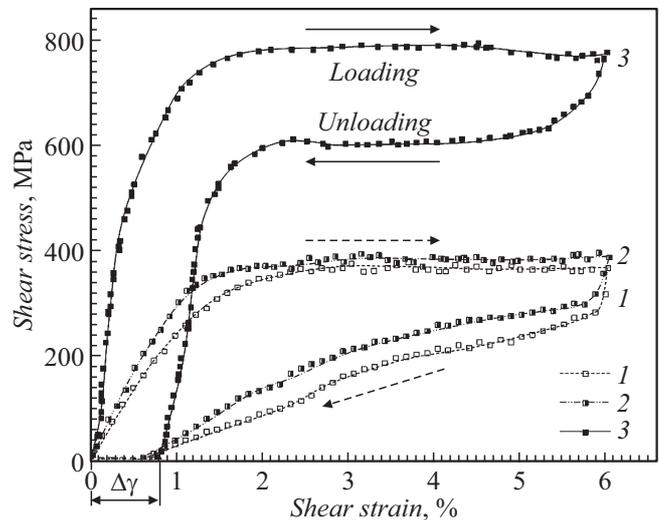


Рис. 4. Кривые накопления и возврата деформации кручения в условиях переменной приложенной нагрузки при постоянной температуре испытания ( $T = 290\text{ K}$ ): исходная TiNi-подложка (1), [Ti–Ni–Ta PC/TiNi-подложка] (2), [Ti–Ni–Ta–Si PC/TiNi-подложка] (3).

сравнению с двумя другими типами образцов. Так, в исходных TiNi-образцах (рис. 4, кривая 1) и в образцах [Ti–Ni–Ta PC/TiNi-подложка] (рис. 4, кривая 2) вид этих кривых типичен для тех сплавов на основе TiNi, в которых обратимый возврат накопленной деформации характеризуется широким гистерезисом и обеспечивается двумя механизмами — ЭПФ и СЭ [14] в широких интервалах нагружений или температур. Такие TiNi-сплавы обычно используются в технике и малоприменимы для медицинского применения, где требуется высокая обратимость деформации в узком механическом или температурном интервале. У образцов [Ti–Ni–Ta–Si PC/TiNi-подложка] петля накопления и возврата деформации имеет „флагообразный“ вид (рис. 4, кривая 3),

типичный для TiNi-сплавов с эффектом СЭ — с узким гистерезисом и ветвью возврата деформации, параллельной ветви накопления почти во всем диапазоне ее возврата ( $\sim 5.5\text{--}1\%$ ).

Различие кривых накопления и возврата деформации кручения для испытываемых образцов, очевидно, обусловлено различием структуры и механических свойств поверхностных слоев, которые при кручении вовлекаются в процесс деформации в первую очередь. Поскольку Ti–Ni–Ta–Si ПС и Ti–Ni–Ta ПС имеют близкие значения твердости  $H$  и модуля упругости  $E$  вблизи поверхности ( $\sim 8$  и  $\sim 100$  GPa на глубине  $h \leq 500$  nm соответственно), но более высокие, чем у исходной TiNi-подложки (рис. 2, *a*), то оба ПС должны, казалось бы, оказать и одинаковое влияние на интегральные характеристики ЭПФ–СЭ материала. Однако в случае [Ti–Ni–Ta ПС/TiNi-подложка] форма петли накопления и возврата деформации изменяется слабо, тогда как в случае [Ti–Ni–Ta–Si ПС/TiNi-подложка] этот эффект проявился значительно. Следовательно, это различие связано не только с различной структурой ПС (аморфной в Ti–Ni–Ta–Si ПС [8], и нанокompозитной — в Ti–Ni–Ta ПС [5]), но и с их различными пластическими свойствами в более глубоких слоях (рис. 2, *b*).

Действительно, во-первых, Ti–Ni–Ta–Si ПС с аморфной структурой обеспечивает сохранение более высокого уровня остаточных термоупругих напряжений, сформировавшихся в результате АТП–ЭП обработки и направленных перпендикулярно к облучаемой поверхности. Причиной этого эффекта является то, что в аморфном Ti–Ni–Ta–Si ПС отсутствуют кристаллографические механизмы релаксации остаточных напряжений. Во-вторых, из-за высокого модуля Юнга  $E$ , характерного для Ti–Ni–Ta–Si ПС, на стадии упругого накопления деформации кручения к образцу [Ti–Ni–Ta–Si ПС/TiNi-подложка] требуется приложить более высокий момент сил, чем в случае образца TiNi-сплава без ПС. В-третьих, благодаря высокой пластичности слой с Ti–Ni–Ta–Si ПС более длительное время будет сохранять плоско-напряженное состояние без разрушения. Все это в совокупности должно приводить к тому, что в процесс накопления и возврата неупругой деформации в образце с Ti–Ni–Ta–Si ПС будет вовлекаться большая объемная доля TiNi-подложки, чем в образцах из TiNi-сплава без ПС. Наконец, в-четвертых, под слоем с Ti–Ni–Ta–Si ПС, в TiNi-подложке при  $T = 290$  K (лежащей в области двухфазности [B2+B19'(R)] на диаграмме состояний [15] при внешней нагрузке  $\tau \geq \tau_M$  облегчено формирование мартенсита напряжения. Это соответствует появлению горизонтальной площадки на ветви нагружения  $\gamma(\tau)$  петли 3 (рис. 4) при значениях  $\tau \approx \text{const}$ , близких к  $\tau_M$ . В свою очередь, при разгрузке, как только внешняя нагрузка становится  $\tau \leq \tau_M$ , происходит обратимый, почти полный (до  $\gamma = 1\%$ ) возврат деформации с формированием горизонтальной площадки на ветви разгрузки  $\gamma(\tau)$  петли 3 (рис. 4).

В отличие от образцов с аморфным Ti–Ni–Ta–Si ПС, в образцах с нанокompозитным Ti–Ni–Ta ПС поверхностный слой почти не оказывает влияния на интегральное механическое поведение образца, поскольку из-за своей низкой пластичности ( $\delta = 35\%$ , (рис. 2, *b*, кривая 2), вероятнее всего, он разрушается еще на стадии упругой деформации, что подтверждается результатами статического индентирования (рис. 3, *b*).

Следует специально отметить, что синтез обоих ПС не приводит к снижению уровня возврата неупругой деформации. Недовозврат деформации  $\Delta\gamma 0.8\%$  (рис. 4), наблюдаемый в образцах с ПС после полного цикла „нагружение–разгрузка“, обусловлен присутствием некоторой доли мартенситной фазы, существование которой в TiNi-сплаве данного состава возможно при  $T = 290$  K. При нагреве образцов с обоими ПС *in situ* до  $T \cong 323$  K наблюдается полный возврат накопленной деформации, такой же, как в исходных TiNi-образцах.

## Заключение

В работе проведены исследования физико-механических свойств Ti–Ni–Ta ПС и Ti–Ni–Ta–Si ПС толщиной  $\sim 1 \mu\text{m}$ , синтезированных на TiNi-подложках АТП–ЭП способом, изучен характер их изменения по глубине путем анализа соответствующих зависимостей твердости, модуля упругости и пластичности. Исследовано влияние ПС на функциональные свойства композиционных систем [Ti–Ni–Ta ПС/TiNi-подложка] и [Ti–Ni–Ta–Si ПС/TiNi-подложка]. Основные выводы, полученные в результате исследования, заключаются в следующем.

1. Установлено, что Ti–Ni–Ta–Si ПС и Ti–Ni–Ta ПС характеризуются различными физико-механическими свойствами вблизи поверхности на глубине  $< 800$  nm, что обусловлено различиями их структуры. Ti–Ni–Ta–Si ПС с аморфной структурой характеризуется:

— более высокими градиентами  $dH/dh$  и  $dE/dh$ , по сравнению с Ti–Ni–Ta ПС с преимущественно нанокompозитной структурой и небольшим содержанием аморфной фазы;

— более высокой пластичностью: на  $\sim 10\%$  большей, чем у TiNi-подложки, и в  $\sim 2$  раза большей, чем у Ti–Ni–Ta ПС.

2. Оценка характеристик эффекта памяти формы и сверхэластичности композиционных систем [Ti–Ni–Ta ПС/TiNi-подложка] и [Ti–Ni–Ta–Si ПС/TiNi-подложка] показала, что синтез ПС с аморфной структурой приводит к почти двукратному увеличению напряжения мартенситного сдвига и значительному уменьшению ширины гистерезиса напряжений в петле напряжение–деформация по сравнению с образцами исходной TiNi-подложки. Недовозврат неупругой деформации после полного цикла „нагружение–разгрузка“, который составил  $\sim 0.8\%$ , был полностью скомпенсирован путем

нагрева образцов с обоими ПС *in situ* до  $T \cong 323$  К, что допустимо для биомедицинского применения сплава TiNi.

### Благодарности

Авторы благодарят главного научного сотрудника ТГПУ В.П. Ротштейна за полезное обсуждение результатов экспериментальных исследований; выражаем признательность сотрудникам ЛВЭ ИСЭ СО РАН — ведущему научному сотруднику А.Б. Маркову и младшему научному сотруднику Е.В. Яковлеву за выполнение работ по синтезу поверхностных сплавов.

### Финансирование работы

Аддитивный электронно-пучковый синтез поверхностных сплавов и исследование их физико-механических свойств методами индентирования выполнены при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант РФФ № 18-19-00198 от 26.04.2018); испытания функциональных свойств TiNi-сплавов выполнены в рамках Программы фундаментальных научных исследований государственных академий наук на 2013–2020 годы, проект III.23.2.1.

### Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

### Список литературы

- [1] J.J. Mohd, M. Leary, A. Subic, M.A. Gibson. *Mater. Des.*, **56**, 1078 (2014). DOI: 10.1016/j.matdes.2013.11.084
- [2] A. Nespoli, S. Besseghini, S. Pittaccio, E. Villa, S. Viscuso. *Sens. Actuators A*, **158**, 149 (2010). DOI: 10.1016/j.sna.2009.12.020
- [3] H. Jia, F. Liu, Z. An, W. Li, G. Wang, J.P. Chu, J.S.C. Jang, Y. Gao, P.L. Liaw. *Thin Solid Films*, **561**, 2 (2014). DOI: 10.1016/j.tsf.2013.12.024
- [4] V. Rotshtein, Yu. Ivanov, A. Markov. In: *Materials surface processing by directed energy techniques*, ed. by Y. Pauleau, (Elsevier, 2006), 744 p. DOI: 10.1016/B978-0-08-044496-3.X5000-X
- [5] L.L. Meisner, A.B. Markov, V.P. Rotshtein, G.E. Ozur, S.N. Meisner, E.V. Yakovlev, V.O. Semin, Yu.P. Mironov, T.M. Poletika, S.L. Girsova, D.A. Shepel. *J. Alloys Comp.*, **730**, 376 (2018). DOI: 10.1016/j.jallcom.2017.09.238
- [6] L.L. Meisner, A.B. Markov, G.E. Ozur, V.P. Rotshtein, S.N. Meisner, E.V. Yakovlev, E.Yu. Gudimova, V.O. Semin. RU Patent N 2,666,950 (13 September 2018).
- [7] A. Markov, E. Yakovlev, D. Shepel, M. Bestetti. *Results Phys.*, **12**, 1915 (2019). DOI: 10.1016/j.rinp.2019.02.010
- [8] L.L. Meisner, V.P. Rotshtein, V.O. Semin, S.N. Meisner, A.B. Markov, E.V. Yakovlev, F.A. D'yachenko, A.A. Neiman, E.Yu. Gudimova. *Surf. Coat. Technol.* (in press)
- [9] А.Б. Марков, А.В. Миков, Г.Е. Озур, А.Г. Падей. *Приборы и техника эксперимента*, **54**(6), 122 (2011). [A.B. Markov, A.V. Mikov, G.E. Ozur, A.G. Padei. *Instruments and Experimental Techniques*, **54**(6), 862 (2011). DOI: 10.1134/S0020441211050149]
- [10] Г.Е. Озур, Д.И. Проскуровский. *Физика плазмы*, **44**, 21 (2018). DOI: 10.7868/S0367292118010146
- [11] W.C. Oliver, G.M. Pharr. *J. Mater. Res.*, **19**, 3 (2004). DOI: 10.1557/jmr.2004.19.1.3
- [12] Yu.V. Milman. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **41**, 074013(1) (2008). DOI: 10.1088/0022-3727/41/7/074013
- [13] Yu.V. Milman, S.I. Chugunova, I.V. Goncharova, A.A. Golubenko. *Usp. Fiz. Met.*, **19**, 271 (2018). DOI: 10.15407/ufm.19.03.271
- [14] K. Yamauchi, I. Ohkata, K. Tsuchiya, S. Miyazaki. *Shape memory and superelastic alloys*. (Woodhead Publishing, 232, 2011)
- [15] K. Otsuka, X. Ren. *Prog. Mat. Sci.*, **50**, 511 (2005). DOI: 10.1016/j.pmatsci.2004.10.001