

Влияние электронно-пучкового поверхностного многокомпонентного легирования на неупругие свойства никелида титана

В.О. Семин^{1,}, Ф.А. Дьяченко¹, М.Г. Остапенко¹, А.А. Нейман¹,
С.Н. Мейснер¹, В.В. Лобань², Л.Л. Мейснер¹*

¹Институт физики прочности и материаловедения СО РАН, Томск, Россия

²Национальный исследовательский Томский государственный университет, Томск, Россия

*victor.semin.tsk@gmail.com

Аннотация. В работе представлены результаты исследований влияния электронно-пучковой обработки никелида титана с поверхностным Ti-Ni-Ta-Si сплавом на параметры неупругости при механических испытаниях кручением. Установлено, что при 20-кратном циклировании диаграммы «нагружения-разгрузки» имеют флагообразный вид, типичный для TiNi сплавов с эффектом сверхэластичности, и характеризуются гистерезисом ~120 МПа. Показано, что синтез поверхностного сплава на TiNi подложке приводит к снижению напряжения мартенситного сдвига на ~60 МПа, а общая остаточная деформации после 20-циклов испытаний не превышает 0.15% и исчезает при нагреве выше 323 К. Синтезированный слой характеризуется высокими адгезионными и упруго-пластическими характеристиками, демонстрирует малозначительное растрескивание без признаков отслоения при циклической деформации кручением. Таким образом, электронно-пучковый синтез поверхностного сплава не оказывает критического влияния на неупругие свойства системы «Ti-Ni-Ta-Si/TiNi».

Keywords: никелид титана, поверхностный сплав, электронный пучок, испытания на кручение, сверхэластичность.

1. Введение

Сплавы с эффектом памяти формы и сверхэластичности (ЭПФ-СЭ) на основе никелида титана (TiNi) применяются в качестве функциональных материалов, проявляющих свои неупругие свойства на микромасштабном уровне, что было успешно продемонстрировано на тонких пленках [1], спиннингованных лентах [2] и проволоках [3]. Расширение областей использования сплавов с термомеханической памятью формы сдерживается тем, что широко изученные структурные, термодинамические и кинетические особенности фазовых превращений [4] получены на модельных плоских образцах. Конструкционные варианты сплавов TiNi как правило имеют сложную форму. Для миниатюрных устройств и актуаторов с ЭПФ-СЭ, применяемых в индустрии микроэлектромеханических систем (МЭМС), важным силовым показателем является диссипация энергии в результате прямых и обратных мартенситных превращений (МП), влияющая на ширину гистерезиса и демпфирующие свойства. Согласно обзорным работам [5, 6], с увеличением доли объема, занимаемой поверхностными слоями, времена отклика актуаторов в МЭМС оказываются наименьшими. Поэтому актуальной задачей является создание изделий малого диаметра из сплавов TiNi, обладающих значительным гистерезисом и высокой степенью формовосстановления при экстремальных (на пределе кристаллографического ресурса МП) нагрузках и температурах испытаний.

Известно, что поверхностные слои, вовлекаемые в деформацию на более ранних этапах, могут активизировать механизмы пластической деформации в более глубоких слоях материала. Так, обработки тонкого (до ~10 мкм) поверхностного слоя сплавов TiNi низкоэнергетическим сильноточным электронным пучком (НСЭП) [7] позволяют повысить усталостные характеристики материала благодаря очистке поверхности от включений фаз Ti₂Ni, Ti(C, O)_x и формированию остаточных напряжений сжимающего типа, ориентированных перпендикулярно поверхности облучения. Недавно, НСЭП обработки были апробированы для синтеза на подложке TiNi поверхностных сплавов (ПС) на основе

трёх- (Ti-Ni-Ta, Ti-Ni-Nb) [8, 9] и четырёхкомпонентных (Ti-Ni-Ta-Si, Ti-Ni-Ta-Zr) [10–12] систем путем многократного чередования магнетронного осаждения пленок и их жидкофазного перемешивания с подложкой. Исследования физико-механических свойств ПС на основе Ti-Ni-Ta и Ti-Ni-Ta-Si толщиной ~ 1 мкм, синтезированных на TiNi-подложках, показали [10], что ПС на основе Ti-Ni-Ta-Si с аморфной структурой характеризуется более высокими параметрами микротвердости и модуля Юнга по сравнению с ПС на основе Ti-Ni-Ta, и более высокой пластичностью – на $\sim 10\%$ большей, чем у TiNi-подложки. Однако, по результатам предыдущих работ авторов [10, 11] остается неясным вопрос, каким образом увеличение количества циклов «нагрузки-разгрузки» будет сказываться на поведении деформационных и силовых параметров (напряжения мартенситного сдвига, ширину механического гистерезиса и т.п.) материала. Поэтому целью данной работы являлось определение характеристик неупругих свойств TiNi подложек до и после синтеза поверхностного Ti-Ni-Ta-Si сплава в зависимости от числа циклов механических испытаний на кручение.

2. Материалы и методы

Поверхностный сплав (ПС) был сформирован методом аддитивного тонкопленочного электронно-пучкового синтеза на установке «РИТМ-СП» (ООО «Микросплав», Россия) на подложке из сплава TiNi марки TH-1 (МАТЭК-СПФ, Россия). TiNi подложку в виде игл квадратного сечения размерами $1 \times 1 \times 25$ мм (длина рабочей части 18 мм) после механической шлифовки и электролитической полировки в смеси кислот ($\text{CH}_3\text{COOH} + \text{HClO}_4$) обрабатывали с четырех сторон в следующей последовательности. Для гомогенизации поверхностного слоя перед синтезом ПС каждая из граней образцов подвергалась предварительной НСЭП обработке в режиме поверхностного плавления: плотность энергии $E_S = 2.5$ Дж/см², число импульсов $n = 10$, длительность импульса $\tau = 2.3$ мкс. Далее, с помощью магнетронного модуля проводили осаждение пленки заданного состава $\text{Ti}_{60}\text{Ta}_{30}\text{Si}_{10}$ (ат.%) и толщиной ~ 100 нм путем распыления однокомпонентных мишеней из чистых элементов Ti (99.95 вес.%), Ta (99.95 вес.%) и Si (99.95 вес.%). Жидкофазное электронно-пучковое перемешивание пленки с подложкой осуществляли в едином вакуумном цикле при плотности энергии электронного пучка $E_S = 1.7$ Дж/см² и числе импульсов $n = 10$. Число циклов синтеза, включающих осаждение легирующей пленки и плавление системы [Ti-Ta-Si-пленка/TiNi-подложка], выбиралось равным десяти для того, чтобы ожидаемая эффективная толщина ПС составляла ~ 1 мкм. Здесь и далее примем обозначение образцов TiNi с синтезированным ПС как [TiNi-Ta₃₀Si₁₀]ПС.

Для оценки неупругих свойств проводили механические испытания методом кручения на установке «НДВ-100» (ООО «Метротест», Россия) в режиме циклического (до $N = 20$ циклов) «нагрузки-разгрузки». Перед испытаниями один конец образца закрепляли неподвижно вместе с датчиком измерения момента силы, второй конец помещали в подвижный зажимной патрон с закрепленным на нем датчиком угла закручивания. Цикл испытания состоял из деформирования образца с постоянной скоростью (70 град/мин) до величины деформации $\gamma_{\text{макс}} = 4\%$. Затем, с такой же скоростью вращения в противоположном направлении снимали нагрузку до нуля. Количество циклов испытаний составляло $N = 20$, а температура испытаний была постоянной $T = 298 \pm 1$ К. Накапливаемую и возвращаемую деформацию фиксировали в виде кривых «напряжения сдвига τ – деформация кручения γ ».

В ходе экспериментов было испытано три образца из каждой партии, отличающейся способом (механическая шлифовка и электрополировка, синтез ПС) подготовки поверхности. Схематический вид диаграмм «нагрузки-разгрузки» и описание силовых и деформационных параметров, извлекаемых при анализе данных зависимостей, приведены

на Рис.1. Морфологию поверхности образцов до и после механических испытаний исследовали с помощью метода растровой электронной микроскопии (РЭМ) на микроскопе EVO 50 (Zeiss, Германия) при ускоряющем напряжении 20 кВ.

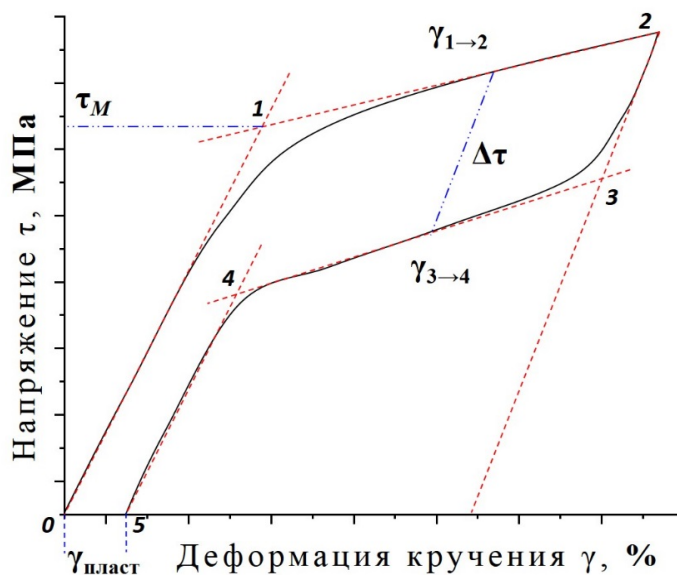


Рис.1. Схематический вид τ - γ диаграммы «нагрузки-разгрузки» при деформации кручением, где τ_M – напряжение начала накопления мартенситной деформации, $\Delta\tau$ – механический гистерезис напряжения; $\gamma_{1\rightarrow 2}$ и $\gamma_{3\rightarrow 4}$ – величина неупругой деформации накопленной при нагружении и возвращенной при разгрузке, $\gamma_{\text{пласт}}$ – величина пластической деформации.

3. Результаты и обсуждение

На Рис.2 приведены τ - γ диаграммы при кручении для всех 20-циклов испытаний, полученные на образцах TiNi сплава после механической шлифовки и электролитической полировки (TiNi-исходный) (кривые 1) и образцах с [TiNi-Ta₃₀Si₁₀]ПС (кривые 2). По полученным диаграммам были рассчитаны основные силовые и деформационные параметры, которые приведены на Рис.2.

В обоих типах образцов при данных условиях циклирования диаграммы τ - γ имеют близкий по характеристикам флагообразный вид, типичный для TiNi сплавов с эффектом СЭ – с узким гистерезисом и ветвью возврата деформации почти во всем диапазоне разгрузки параллельной ветви накопления. При этом форма петель деформации заметно изменяется при накоплении числа циклов от 1 до 10, что связано с эффектом «тренировки» образцов и переориентацией мартенситных кристаллов при МП. При этом у образца с [TiNi-Ta₃₀Si₁₀]ПС величина τ_M , измеренная на 1-м цикле ($\tau_M \approx 437$ МПа), меньше, чем у исходного TiNi сплава ($\tau_M \approx 471$ МПа) на первых циклах испытаний (Рис.3а). В обоих типах образцов с увеличением числа циклов значения τ_M линейно уменьшаются до ~ 396 МПа и ~ 446 МПа при $N = 20$, соответственно. Более низкие значения τ_M в образце с [TiNi-Ta₃₀Si₁₀]ПС обусловлены тем, что синтезированный ПС характеризуется более высокими пластическими свойствами $\delta_H \approx 62\%$ (где δ_H – параметр пластичности, рассчитанный в [10, 11]), по сравнению с исходным TiNi сплавом, для которого параметр пластичности принимает значения $\delta_H \approx 52\%$. Анализ ширины гистерезиса $\Delta\tau$ показал (Рис.3б), что для образца с [TiNi-Ta₃₀Si₁₀]ПС $\Delta\tau \approx 129$ МПа ($N = 1$) незначительно (на $\sim 3\div 5$ МПа) больше, чем у образца без ПС с $\Delta\tau \approx 125$ МПа для $N = 1$. Это различие сохраняется при увеличении числа циклов N «нагрузки-разгрузки».

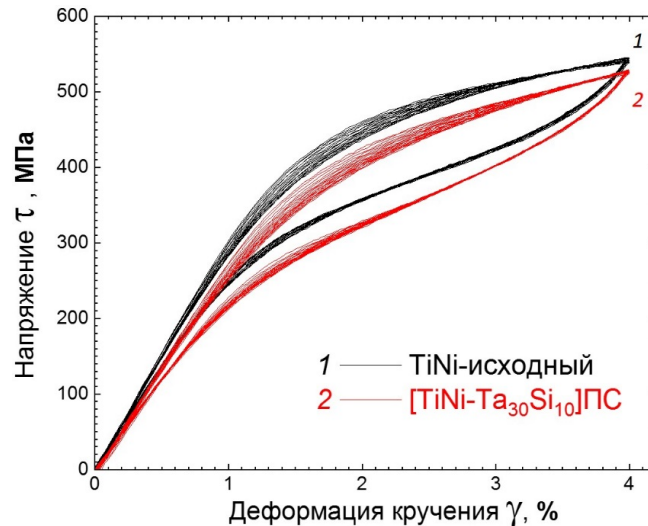


Рис.2. Диаграммы τ – γ циклического «нагружения-разгрузки» при кручении ($N = 20$), полученные при постоянной температуре испытания ($T = 298 \pm 1$ К): 1 – TiNi-исходный; 2 – образец с $[\text{TiNi-Ta}_{30}\text{Si}_{10}]_{\text{ПС}}$.

На Рис.3в изображены зависимости величины неупругой деформации γ от числа циклов деформации, накопленной при нагружении ($\gamma_{1 \rightarrow 2}$) (кривые 1 и 2) и возвращенной при разгрузке ($\gamma_{3 \rightarrow 4}$) (кривые 3 и 4) в сравниваемых образцах. Как видно, в исходном TiNi сплаве после 10-кратного циклирования величины мартенситной деформации, накопленной при нагружении выше τ_M и возвращенной при разгрузке образца, практически совпадают, то есть $\gamma_{1 \rightarrow 2} \approx \gamma_{3 \rightarrow 4}$ (кривые 1 и 3).

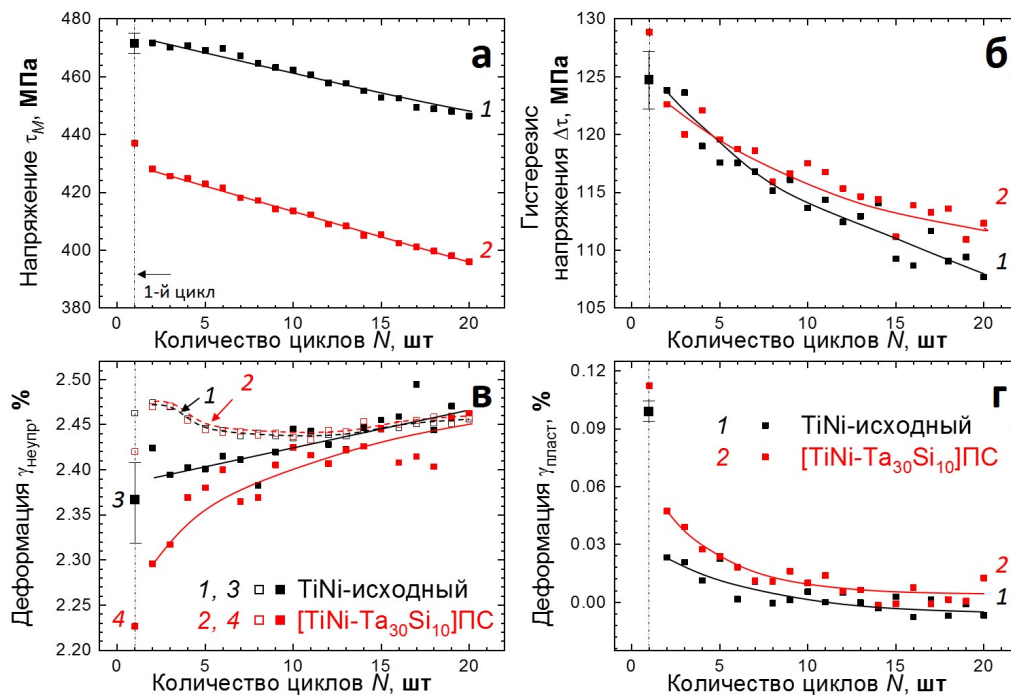


Рис.3. Зависимости напряжения начала накопления мартенситной деформации τ_M (а), механического гистерезиса напряжения $\Delta\tau$ (б), величины неупругой деформации, накопленной при нагружении $\gamma_{1 \rightarrow 2}$ (кривые 1 и 2) и возвращенной при разгрузке $\gamma_{3 \rightarrow 4}$ (кривые 3 и 4) (в), пластической деформации ($\gamma_{\text{пласт}}$), накапливаемой после каждого цикла испытаний N (г) от цикла «нагружения-разгрузки» для образцов: 1, 3 – TiNi-исходный; 2, 4 – с $[\text{TiNi-Ta}_{30}\text{Si}_{10}]_{\text{ПС}}$.

В образце с $[\text{TiNi-Ta}_{30}\text{Si}_{10}]$ ПС на первых 10 циклах испытаний имеет место большее расхождение ветвей накопления и возврата неупругой деформации (*кривые 2 и 4*), однако после 10-кратного циклирования это расхождение уменьшается и не превышает $\sim 0.02\text{--}0.05\%$, что не оказывает критического влияния на интегральные неупругие свойства TiNi -образцов с данным типом модифицированной поверхности.

Наконец, важной характеристикой механического поведения сплава TiNi , связанная с его способностью обратимо восстанавливать накопленную деформацию, является величина остаточной деформации, накапливаемой за один цикл, и ее изменение при циклировании. На Рис.3г приведены зависимости пластической деформации $\gamma_{\text{пласт}}$ от числа циклов для образцов TiNi -исходный и с $[\text{TiNi-Ta}_{30}\text{Si}_{10}]$ ПС. Как видно, в образце с ПС (Рис.3г, *кривая 2*) уровень остаточной деформации выше, чем в образце без ПС (Рис.3г, *кривая 1*). Нагревание образцов до температуры $T \cong 323\text{ K}$, расположенной выше температуры конца обратного МП для сплава TiNi данного состава, после окончания циклических испытаний приводит к полному возврату накопленной деформации.

Для оценки механической совместимости системы $[[\text{TiNi-Ta}_{30}\text{Si}_{10}]$ ПС/ TiNi -подложка] после испытаний на кручение были изучены поверхности образцов методом РЭМ (Рис.4). Из Рис.4 видно, что после 20 циклов $[\text{TiNi-Ta}_{30}\text{Si}_{10}]$ ПС не отслаивается от поверхности TiNi -подложки. Признаков деградации и разрушения ПС не обнаружено. Синтезированный ПС имеет однородную морфологию поверхности (как и до испытаний), за исключением областей с растрескиванием без признаков отслоения.

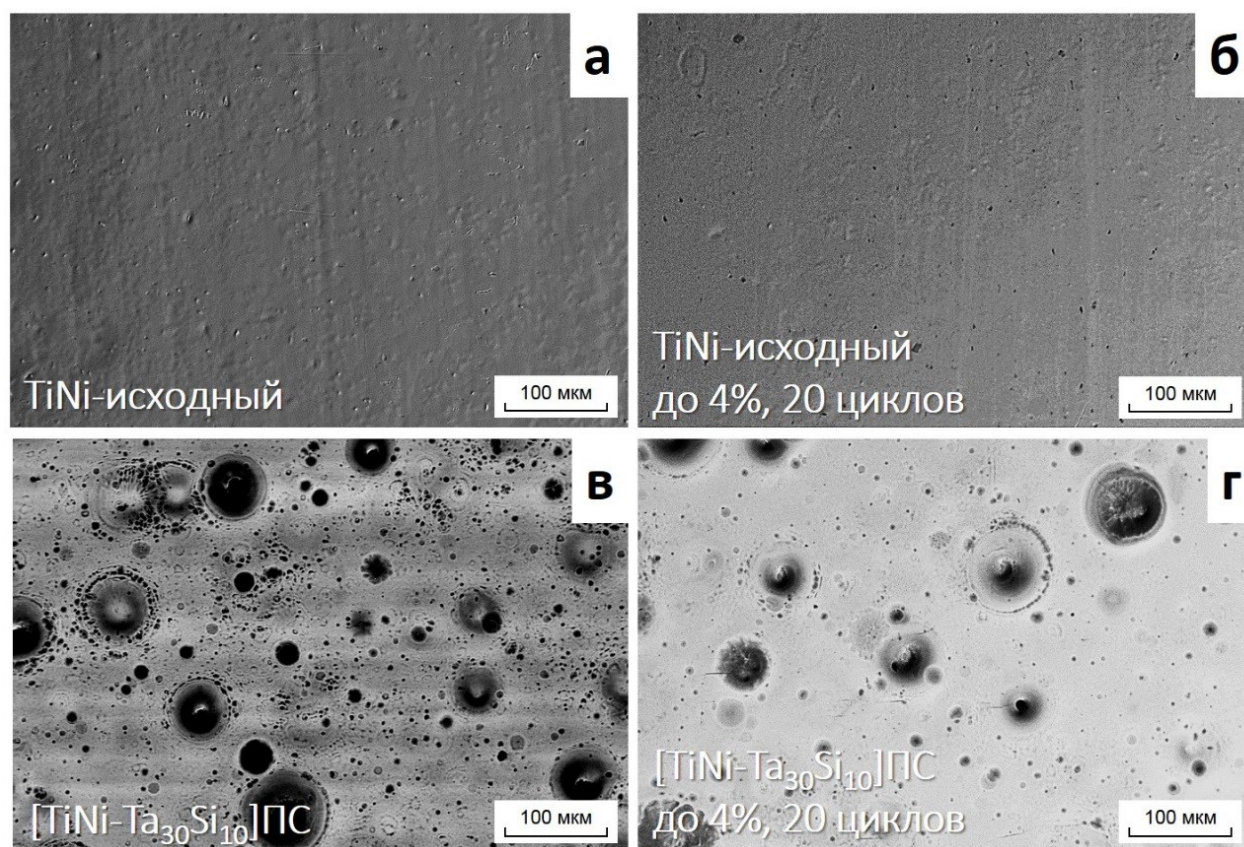


Рис.4. РЭМ-изображения поверхности исходного TiNi образца (а, б) и образца с $[\text{TiNi-Ta}_{30}\text{Si}_{10}]$ ПС (в, г) до (а, в) и после (б, г) испытаний на кручение (γ_{max} до 4%, 20 циклов).

4. Выводы

Результаты исследований неупругого поведения TiNi сплавов с исходной (механическая шлифовка, электролитическая полировка) поверхностью и с синтезированным Ti-Ni-Ta-Si ПС показали, что оба типа образцов проявляют эффект СЭ. При последующем нагреве до 323 К наблюдается возврат неупругой деформации за счет превращения остаточного мартенсита в аустенит. Обнаружено увеличение вклада в деформацию, возвращаемого неупруго путем проявления СЭ при разгрузке, при этом ширина механического гистерезиса сохраняется на уровне ~120 МПа после 20 циклов «нагрузки-разгрузки». Принципиальным различием в деформационных параметрах образцов TiNi после различных поверхностных обработок является снижение напряжения мартенситного сдвига для [TiNi-Ta₃₀Si₁₀]ПС на ~60 МПа. Формирование поверхностного сплава не приводит к интегральному снижению неупругих свойств материала, при этом остаточная деформация (~0.15%) может быть полностью возвращена при нагреве.

Благодарности

Работа выполнена в рамках государственного задания ИФПМ СО РАН, проект FWRW-2021-0003. Авторы выражают благодарности директору ТНЦ СО РАН А. Б. Маркову и м.н.с. ЛВЭ ИСЭ СО РАН Е. В. Яковлеву за помощь в проведении экспериментов по синтезу поверхностных сплавов.

5. Литература

- [1] Pan G., Cao Z., Wei M., Xu L., Shi J., Meng X., *Mater. Sci. Eng., A*, **600**, 8, 2014; doi: 10.1016/j.msea.2014.02.019
- [2] Crone W.C., Wu D., Perepezko J.H., *Mater. Sci. Eng., A*, **375**, 1177, 2004; doi: 10.1016/j.msea.2003.10.014
- [3] Vemury C. M., Corradi M., Abozaid F., Charles A., Hughes D., *Recent Progress in Materials*, **3**, 1, 2021; doi: 10.21926/rpm.2101009
- [4] Otsuka K., Wayman C.M., *Shape memory materials*. (Cambridge University Press, 1999).
- [5] Jani J.M., Leary M., Subic A., Gibson M.A., *Mater. Des.*, **56**, 1078, 2014; doi: 10.1016/j.matdes.2013.11.084
- [6] Imran M., Zhang X., *Mater. Des.*, **195**, 109030(1), 2020; doi: 10.1016/j.matdes.2020.109030
- [7] Meisner S.N., Vlasov I.V., Yakovlev E.V., Panin S.V., Meisner L.L., D'yachenko F.A., *Mater. Sci. Eng., A*, **740**, 381, 2019; doi: 10.1016/j.msea.2018.10.113
- [8] Meisner S.N., et al., *Appl. Surf. Sci.*, **437**, 217, 2018; doi: 10.1016/j.apsusc.2017.12.107
- [9] Meisner L.L., et al., *Mater. Charact.*, **166**, 110455(1), 2020; doi: 10.1016/j.matchar.2020.110455
- [10] D'yachenko F.A., et al., *Tech. Phys.*, **66**, 46, 2021; doi: 10.1134/S1063784221010060
- [11] Meisner L.L., et al., *Surf. Coat. Technol.*, **404**, 126455(1), 2020; doi: 10.1016/j.surfcoat.2020.126455
- [12] Semin V.O., Meisner L.L., Neiman A.A., Yakovlev E.V., *J. Surf. Invest.*, **14**, 396, 2020; doi: 10.1134/S1027451020020147