

07,13

Поверхностный Ti-Ni-Ta-сплав, синтезированный на TiNi-подложке электронно-пучковым способом: структура и физико-механические свойства

© Ф.А. Дьяченко, В.О. Семин, М.Г. Остапенко, Л.Л. Мейснер

Институт физики прочности и материаловедения СО РАН,
Томск, Россия

E-mail: dfa@ispms.ru

Поступила в Редакцию 22 февраля 2023 г.

В окончательной редакции 22 февраля 2023 г.

Принята к публикации 2 марта 2023 г.

Исследованы структура и физико-механические свойства поверхностного сплава на основе Ti-Ni-Ta, синтезированного на TiNi-подложке аддитивным тонкопленочным электронно-пучковым способом. Синтез поверхностного сплава осуществляли путем 30-кратного чередования операций осаждения легирующей пленки ($\text{Ti}_{60}\text{Ta}_{40}$ (at.%), толщиной ~ 50 nm) и жидкофазного перемешивания пленки/подложки с помощью импульсного низкоэнергетического сильнофокусированного электронного пучка. Обнаружено, что поверхностный Ti-Ni-Ta-сплав, толщина которого ~ 1.8 μm , имеет аморфную структуру. Установлено, что поверхностный сплав обладает в ~ 2 и ~ 1.5 раза более высокими значениями микротвердости $H_{0.05}$ и модуля упругости $E_{0.05}$ по сравнению с исходной TiNi-подложкой, но близкими к подложке пластичностью δ_h и степенью восстановления отпечатка η . Показано, что характер изменения физико-механических свойств в поверхностном Ti-Ni-Ta-сплаве и переходной зоне зависит от количества и толщины подслоев, а также от структурных состояний фаз в подслоях. Дана оценка механической совместимости поверхностного Ti-Ni-Ta-сплава с TiNi-подложкой.

Ключевые слова: поверхностный Ti-Ni-Ta-сплав, никелид титана, тонкие пленки, аддитивный тонкопленочный электронно-пучковый синтез, структура, физико-механические свойства, параметры прочности и пластичности.

DOI: 10.21883/FTT.2023.04.55298.24

1. Введение

Сплавы на основе никелида титана (сплавы TiNi) широко используются при создании миниатюрных изделий медицинского и немедицинского назначения (актуаторы, датчики температуры, имплантаты, хирургический инструментарий и др. [1]). Недостатком данных сплавов является ухудшение в процессе многоциклового эксплуатации их неупругих [2] и биохимических (коррозионной стойкости [3], биосовместимости [4]) свойств. Эти свойства зависят от состояния поверхности изделия и могут быть существенно улучшены путем модификации его поверхностного слоя [4] или синтеза защитных пленок или покрытий на его поверхности [3].

В исследованиях [5–9] была продемонстрирована эффективность разработанного нами ранее аддитивного тонкопленочного электронно-пучкового (АТП-ЭП) способа синтеза многокомпонентных поверхностных сплавов (ПС) для модификации поверхности сплава TiNi с целью улучшения его физико-механических и функциональных свойств. Суть этого способа, описанного в [5–9], заключается в многократном чередовании операций осаждения легирующей пленки заданного химического состава ($\text{Ti}_{70}\text{Ta}_{30}$ [5,6], $\text{Ti}_{85/70}\text{Nb}_{15/30}$ [7], $\text{Ti}_{60}\text{Ta}_{30}\text{Si}_{10}$ [8] и $\text{Ti}_{60}\text{Nb}_{30}\text{Si}_{10}$ [9] (at.%)) и определенной толщины (50–100 nm) и жидкофазного перемешивания компонен-

тов пленки и подложки с помощью импульсного низкоэнергетического (≤ 30 keV) сильнофокусированного (до ~ 25 kA) электронного пучка (НСЭП) микросекундной длительности (~ 2 – 4 μs). Было показано, что синтезированные многокомпонентные ПС на основе Ti, Ni, Ta, Nb и Si, по своим биохимическим (пониженная концентрация никеля [5,7–9], высокая коррозионная стойкость [8,9]) и физико-механическим (высокая прочность и пластичность [6–9]) свойствам, обладают большим потенциалом применения в индустрии миниатюрных изделий медицинского и немедицинского назначения в качестве защитных барьерных слоев на поверхности сплавов TiNi.

Одновременно с задачами исследований функциональных свойств, морфологии поверхности и структуры, формируемых ПС, немаловажными являются задачи, связанные с изучением закономерностей изменения физико-механических свойств. Данные задачи являются нетривиальными, поскольку формируемые ПС характеризуются как монослойным [8,9], так и многослойным строением [5–7,9] из следующих друг за другом подслоев с различными толщиной, фазовым составом и типом структуры в подслоях (нанокристаллической [5,6], аморфной [7–9], нанокомпозитной [7,9]).

Эффективным методом оценки физико-механических, в том числе неупругих, свойств поверхностных слоев микронной толщины является метод инструментально-

го индентирования. Данный метод позволяет выявлять различия упругого и пластического деформационного поведения в нанокompозитных покрытиях [10], аморфных материалах [11], а также в многослойных композиционных системах из чередующихся аморфных и нанокристаллических слоев [12], в том числе, в материалах с градиентным изменением состава [10–12]. В исследованиях, перечисленных выше, толщина исследуемых систем составляла от $\sim 1\text{--}2\ \mu\text{m}$. В работах, выполненных к настоящему времени на объемных материалах [13,14] и тонких пленках [15,16] на основе Ti-Ni, обладающих эффектами памяти формы и сверхэластичности (ЭПФ-СЭ), показана результативность использования данного метода для оценки неупругого деформационного поведения поверхностных слоев. Поэтому эффективной представляется возможность использования метода инструментального индентирования как для оценки физико-механических свойств ПС, обладающих моно-/многослойным строением, так и для исследований влияния структуры и свойств ПС на неупругие свойства TiNi-подложки.

В ряде вышеупомянутых работ для оценки физико-механических свойств используются параметры микротвердость H_{OP} и модуль упругости E_{OP} , измеренные при индентировании с помощью остроконечных пирамидальных наконечников Виккерса и Берковича по методу Оливера–Фарра [17]. Большие различия величины модулей упругости в аустенитной и мартенситной фазах позволяют выявлять эти структурные состояния в сплавах TiNi [18]. В работах [14–16,19,20] показано, что при исследованиях тонких пленок, покрытий или материалов с градиентными структурами эффективным является использование упруго-пластических параметров — степени восстановления отпечатка η и параметра пластичности δ , которые можно определить из экспериментальных диаграмм $P-h$ „нагружения-разгружения“. В работе [14], с использованием параметра η , впервые отмечена взаимосвязь между восстановлением отпечатка индентора и эффектом СЭ, продемонстрирована возможность оценки СЭ с помощью параметра η . В [15,16] отмечено, что данная методика позволяет оценивать неупругие свойства тонких пленок, обладающих ЭПФ-СЭ, в системах [пленка/Si-подложка], в которых однослойные и многослойные пленки из Ni-Ti [15,16], Ni-Ti-Cu и Ni-Ti-Cu/NiTi [15] были получены PVD-методами. Параметр пластичности δ , определяемый по методу Мильмана [19], характеризует склонность материала необратимо деформироваться под действием нагружения индентора. По диаграммам $P-h$ „нагружения-разгружения“ в [20] определена доля накопленной пластической деформации в системе композиционных износостойких покрытий на основе Cr/CrN/CrAlSiN (толщина многослойной системы составляла от ~ 4.12 до $\sim 4.55\ \mu\text{m}$).

В данном исследовании, с целью улучшения физико-механических и функциональных свойств миниатюрных изделий из сплавов TiNi на поверхности TiNi-подложки синтезирован ПС на основе системы Ti-Ni-Ta с использованием легирующей пленки Ti₆₀Ta₄₀ (at.%). Ранее в [5,6]

исследованы структура и физико-механические свойства ПС на основе той же системы Ti-Ni-Ta, но при использовании легирующей пленки другого состава — Ti₇₀Ta₃₀. В [6] показано, что синтезированный ПС, который имеет многослойное строение из чередующихся подслоев из нанокристаллических и аморфных фаз, обладает высокими физико-механическими свойствами. Обнаружено, что монотонное изменение свойств от высокопрочных слоев ПС (микротвердость $H_{OP} \approx 8\ \text{GPa}$, модуль упругости $E_{OP} \approx 105\ \text{GPa}$) к TiNi-подложке ($H_{OP} \approx 3.5\ \text{GPa}$, $E_{OP} \approx 55\ \text{GPa}$) осуществляется за счет формирования близких по толщине ($\sim 300\ \text{nm}$) нанокompозитных подслоев. Вместе с тем, в [21] показано, что увеличение на $\sim 10\ \text{at.}\%$ концентрации тантала в легирующей пленке приводит к аморфизации структуры синтезированного ПС практически на всю его толщину, что имеет важное значение для решения прикладных задач.

Наконец, при исследованиях физико-механических свойств систем [ПС/TiNi-подложка] важно оценивать механическую совместимость синтезированного ПС с TiNi-подложкой. Термин механическая совместимость является „универсальным“, который, путем сопоставления свойств (модуль упругости, пластичность, обратимость деформации) сравниваемых материалов, используется для оценки близости характеристик одного материала относительно другого. Например, в медицинском материаловедении под механической совместимостью понимают близость упругих характеристик материала имплантата с костной тканью [22,23]. В данной работе, при рассмотрении системы [ПС/TiNi-подложка], под механической совместимостью понимается близость физико-механических свойств между ПС и TiNi-подложкой. Очевидно, что при выборе методов поверхностной модификации сплавов TiNi следует использовать методы, обеспечивающие формирование поверхностных слоев не только с улучшенными характеристиками, но и одновременно с высокой механической совместимостью с TiNi-подложкой.

Цель настоящей работы — установить закономерности изменения физико-механических свойств ПС на основе системы Ti-Ni-Ta, синтезированного с использованием легирующей пленки Ti₆₀Ta₄₀ (at.%) на поверхности сплава TiNi электронно-пучковым способом, а также установить взаимосвязь между характеристиками структуры ПС (фазовый состав, структурное состояние, их изменение по глубине) и его физико-механическими свойствами. Отдельное внимание уделено механической совместимости ПС с TiNi-подложкой.

2. Материал, методы обработок и исследований

Для исследований использовали образцы в виде плоскопараллельных пластинок размерами $10 \times 10 \times 1\ \text{mm}$ из сплава TiNi марки ТН-1 (МАТЭК-СПФ, Россия), которые были вырезаны методом лазерной резки из исходного листового полуфабриката. Химический состав сплава:

Ti–55.75 Ni–0.035 O–0.02 C–0.003 N–0.001 H (wt.%); температура начала обратного мартенситного превращения $A_5 = 308$ K. Поверхность исходной TiNi-подложки перед синтезом ПС подвергали химическому травлению (в растворе кислот $\text{HNO}_3 + \text{HF}$, 3:1 (vol.%)), электролитической полировке ($\text{CH}_3\text{COOH} + \text{HClO}_4$, 3:1 (vol.%)) и промывке в ультразвуковой ванне (в дистиллированной воде, в течение ~ 30 min.). Для выглаживания поверхности и гомогенизации поверхностного слоя применяли импульсную НСЭП-обработку в режиме поверхностного плавления (плотность энергии электронного пучка $E_s = 3.8$ J/cm², количество импульсов воздействия $n = 32$).

Формирование поверхностного Ti-Ni-Ta-сплава на TiNi-подложке (здесь и далее образец с ПС обозначен как образец с [TiNi-Ta₄₀]ПС) осуществляли в едином вакуумном цикле на модифицированной автоматизированной установке „РИТМ-СП“ (ООО „Микросплав“, Россия) [24]. На поверхность TiNi-подложки магнетронным методом, одновременно с двух магнетронов, осаждали пленку Ti₆₀Ta₄₀ (at.%) толщиной ~ 50 nm путем распыления однокомпонентных мишеней из чистых элементов Ti (99.95 wt.%) и Ta (99.95 wt.%) (Гирмет, Россия). Состав осаждаемой пленки контролировали методом энергодисперсионной спектроскопии (ЭДС) (кремниевый дрейфовый детектор X-АСТ (Oxford Instruments, Великобритания)) на растровом электронном микроскопе (РЭМ) LEO EVO 50 (Zeiss, Германия) при ускоряющем напряжении $U = 10$ kV. Согласно измерениям, состав пленки соответствовал расчетному (Ti₆₀Ta₄₀) с точностью ± 2 at.%. Пленка практически не содержала углерода, концентрация кислорода в ней не превышала нескольких at.%. Жидкофазное перемешивание выполняли с помощью НСЭП при $E_s = 2$ J/cm² и $n = 5$. Операции осаждения пленки и ее импульсно-электронно-пучкового жидкофазного перемешивания с TiNi-подложкой осуществляли в едином вакуумном цикле. Число циклов синтеза N повторяли 30 раз без извлечения TiNi-подложки из рабочей камеры установки. Температура TiNi-подложки к концу синтеза не превышала 473 K. Таким образом, ожидаемая эффективная толщина синтезированного [TiNi-Ta₄₀]ПС составляла ~ 1.5 μm .

Электронно-микроскопические исследования методами светлых и темных полей, микро- и нанодифракционного анализа выполняли на просвечивающем электронном микроскопе (ПЭМ) JEM-2100 (JEOL, Япония) при ускоряющем напряжении 200 kV. Размер электронного зонда в режимах микро- и нанодифракций составлял ~ 200 и ~ 12 nm, соответственно. Фольги для ПЭМ-исследований были приготовлены на установке ионного травления EM 09100IS (JEOL, Япония) в геометрии „cross-section“. Элементный состав определяли вдоль поперечного сечения с помощью приставки для ЭДС-микроанализа (детектор X-Max SDD (Oxford Instruments, Великобритания)).

Прочностные и упруго-пластические параметры определяли методом инструментального индентирования на установке Nano Hardness Tester (CSM, Швейцария), оборудованной наконечником Виккерса (4-гранная алмазная пирамида с углом при вершине $\alpha_B = 136^\circ$). Профиль испытательной нагрузки треугольный. Длительность одного цикла „нагружения/разгружения“ $t = 60$ s, шаг индентирования ~ 1 nm. Набор массива экспериментальных данных, приходящихся на каждую нагрузку, соответствовал трем испытаниям, с последующим статистическим усреднением. Испытания проводили на двух группах образцов (до и после модификации поверхности), по 6 образцов в каждой группе.

Для исследований физико-механических свойств системы [[TiNi-Ta₄₀]ПС/TiNi-подложка] экспериментально были подобраны максимальные нагрузки P_{max} на индентор от 5 до 300 mN (22 нагрузки). Так, при нагружениях в диапазоне 5–20 mN, при максимальной глубине проникновения индентора h_{max} , не превышающей ~ 500 nm, охарактеризованы физико-механические свойства [TiNi-Ta₄₀]ПС. В диапазоне нагружений 25–200 mN выполнена оценка свойств [TiNi-Ta₄₀]ПС на глубине от ~ 500 nm до ~ 1.8 μm , а также переходной зоны между ПС и TiNi-подложкой на глубине от ~ 1.8 до ~ 2.5 μm . В диапазоне нагружений 220–300 mN оценены физико-механические свойства TiNi-подложки, в сопряженной с ПС области, расположенной на глубине ~ 2.5 μm от поверхности.

По полученным диаграммам $P-h$ „нагружения/разгружения“ определяли прочностные и упруго-пластические параметры в зависимости от максимальной глубины погружения индентора h_{max} . Микротвердость H_{OP} и модуль упругости E_{OP} рассчитывали по методу Оливера-Фарра [17]. Параметр пластичности δ_h , который характеризует склонность материала необратимо деформироваться под действием нагрузки P , оценивали по методу Ю.В. Мильмана, описанного в [19]:

$$\delta_h = \frac{h_r}{h_{\text{max}}} \times 100\%,$$

где h_r — глубина, образовавшегося отпечатка после разгружения; h_{max} — максимальная глубина внедрения индентора.

Параметр η , характеризующий степень восстановления отпечатка, рассчитывали по методике, описанной в [14]:

$$\eta = \frac{h_{\text{max}} - h_r}{h_{\text{max}}} \times 100\%.$$

Средние значения прочностных и упруго-пластических параметров для исходной TiNi-подложки на глубине более ~ 2 μm составляют

$$H_{OP} = 3.5 \pm 0.5 \text{ GPa}, \quad E_{OP} = 55.0 \pm 2.5 \text{ GPa},$$

$$\delta_h = 55.0 \pm 5.0\% \quad \text{и} \quad \eta = 45.0 \pm 5.0\%.$$

Проведенные исследования выполнены на оборудовании Центра коллективного пользования „НАНОТЕХ“ ИФПМ СО РАН (Россия, Томск).

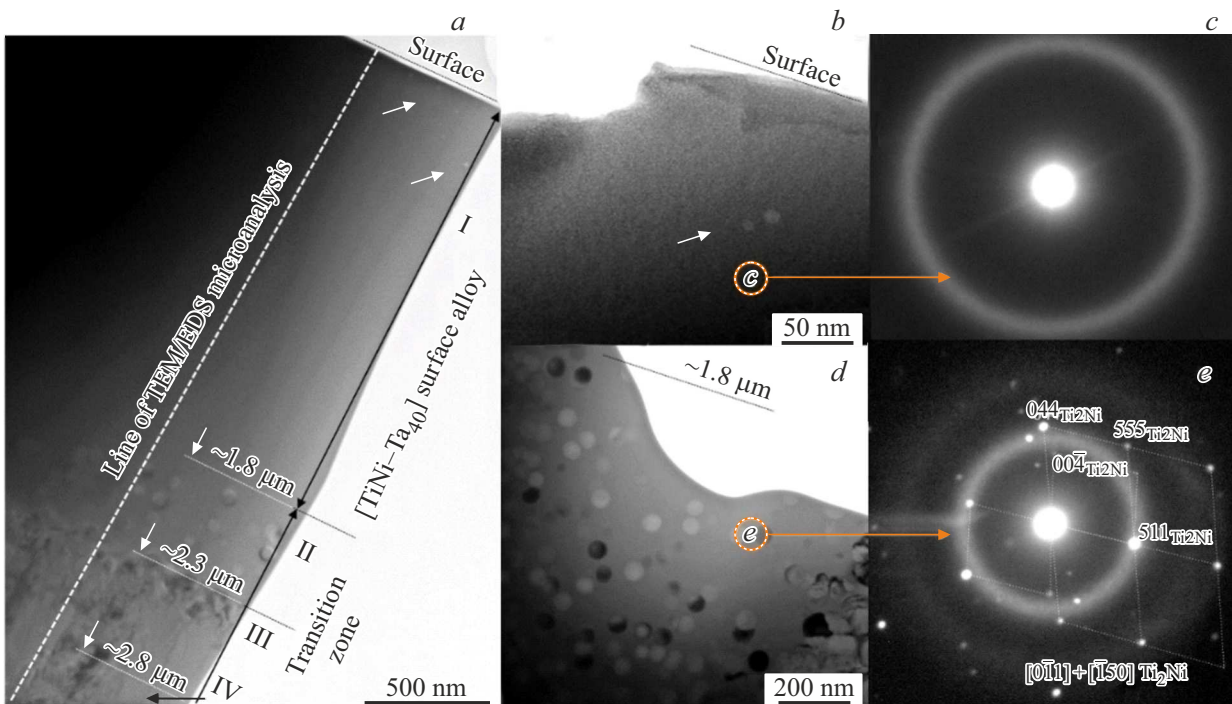


Рис. 1. Светлопольные изображения структуры образца с $[\text{TiNi-Ta}_{40}]$ ПС (a, b, d) и нанодифракционные картины (c, e) от $[\text{TiNi-Ta}_{40}]$ ПС (b) и нанокompозитного подслоя II (d).

3. Результаты и их обсуждение

3.1. Строение, структура и элементный состав образца с $[\text{TiNi-Ta}_{40}]$ ПС

На рис. 1 и 2 приведены светлопольные электронно-микроскопические изображения структуры в поперечном сечении образца с $[\text{TiNi-Ta}_{40}]$ ПС. Согласно результатам исследований, синтезированный слой состоит из $[\text{TiNi-Ta}_{40}]$ ПС и переходной зоны. На глубине до $\sim 1.8 \mu\text{m}$ от поверхности, сформированный $[\text{TiNi-Ta}_{40}]$ ПС имеет монослойное строение (на рис. 1 наружный слой I). Переходная зона состоит из трех подслоев (II-III-IV), следующих друг за другом и отличающихся толщиной, химическим и фазовым составами, средним размером зерна и ориентацией зерен.

Согласно микродифракционной картине (рис. 1, c), $[\text{TiNi-Ta}_{40}]$ ПС характеризуется полностью аморфной структурой (рис. 1, a, b) и содержит дефекты — нанопоры, размерами от ~ 7 до $\sim 20 \text{ nm}$, которые расположены на глубине $\leq 500 \text{ nm}$ от поверхности, на среднем расстоянии друг от друга равном $\sim 100 \text{ nm}$ (обозначены стрелками на рис. 1, a, b). Результаты ПЭМ/ЭДС-микроанализа вдоль поперечного сечения образца с $[\text{TiNi-Ta}_{40}]$ ПС показали (рис. 3), что элементный состав в слое I на глубине $\leq 500 \text{ nm}$ в среднем описывается формулой (at.%): $\text{Ti}_{\sim 49-48}\text{Ni}_{\sim 32-33}\text{Ta}_{\sim 19-18}$, а далее монотонно изменяется с уменьшением концентрации тантала. Количество никеля на поверхности составляет $\sim 32 \text{ at.}\%$, что в ~ 1.5 раза меньше, чем в исходной TiNi-подложке. Ранее, в исследованиях [5,6] было пока-

зано, что в TiNi-образцах после формирования поверхностного Ti-Ni-Ta-сплава с использованием легирующей пленки $\text{Ti}_{70}\text{Ta}_{30}$ (at.%) концентрация никеля в поверхностном слое толщиной $\sim 400 \text{ nm}$ от поверхности оказалась меньше и составляла $\sim 10 \text{ at.}\%$. Авторами было показано, что такое значительное обеднение никелем приповерхностных областей связано с многослойным нанокompозитным строением этого ПС.

Под аморфным слоем I, на глубине от ~ 1.8 до $\sim 2.3 \mu\text{m}$ располагается нанокompозитный подслой II толщиной не более $\sim 500 \text{ nm}$ (рис. 1, a, d). Внутри подслоя II есть нанокристаллические частицы сферической формы размерами $\leq 40 \text{ nm}$. Нанодифракционный анализ отдельных частиц показал (рис. 1, d, e), что нанокристаллы, однородно распределенные внутри аморфной матрицы, относятся к фазе Ti_2Ni (символ Пирсона cF96). Большая часть нанокристаллов располагается обособленно друг от друга и распределена в аморфной матрице однородно. В этом подслое концентрация тантала уменьшается от ~ 10 до $\sim 7 \text{ at.}\%$ (рис. 3).

Подслой III толщиной до $\sim 500 \text{ nm}$ расположен на глубине от ~ 2.3 до $\sim 2.8 \mu\text{m}$, характеризуется эвтектическим типом структуры. В этом подслое концентрация тантала уменьшается от ~ 7 до $\sim 4 \text{ at.}\%$ (рис. 3). Ветви дендритов (рис. 2, a, c), как показала расшифровка картин микродифракций (рис. 2, b), представляют собой зерна фазы B2, вероятно, трехкомпонентного ($[\text{Ti/Ta}]_2\text{Ni}$) состава, которые окружены областями со структурой типа ($[\text{Ti/Ta}]_2\text{Ni}$). На соответствующей микродифракционной картине (рис. 2, b) присутствует две системы

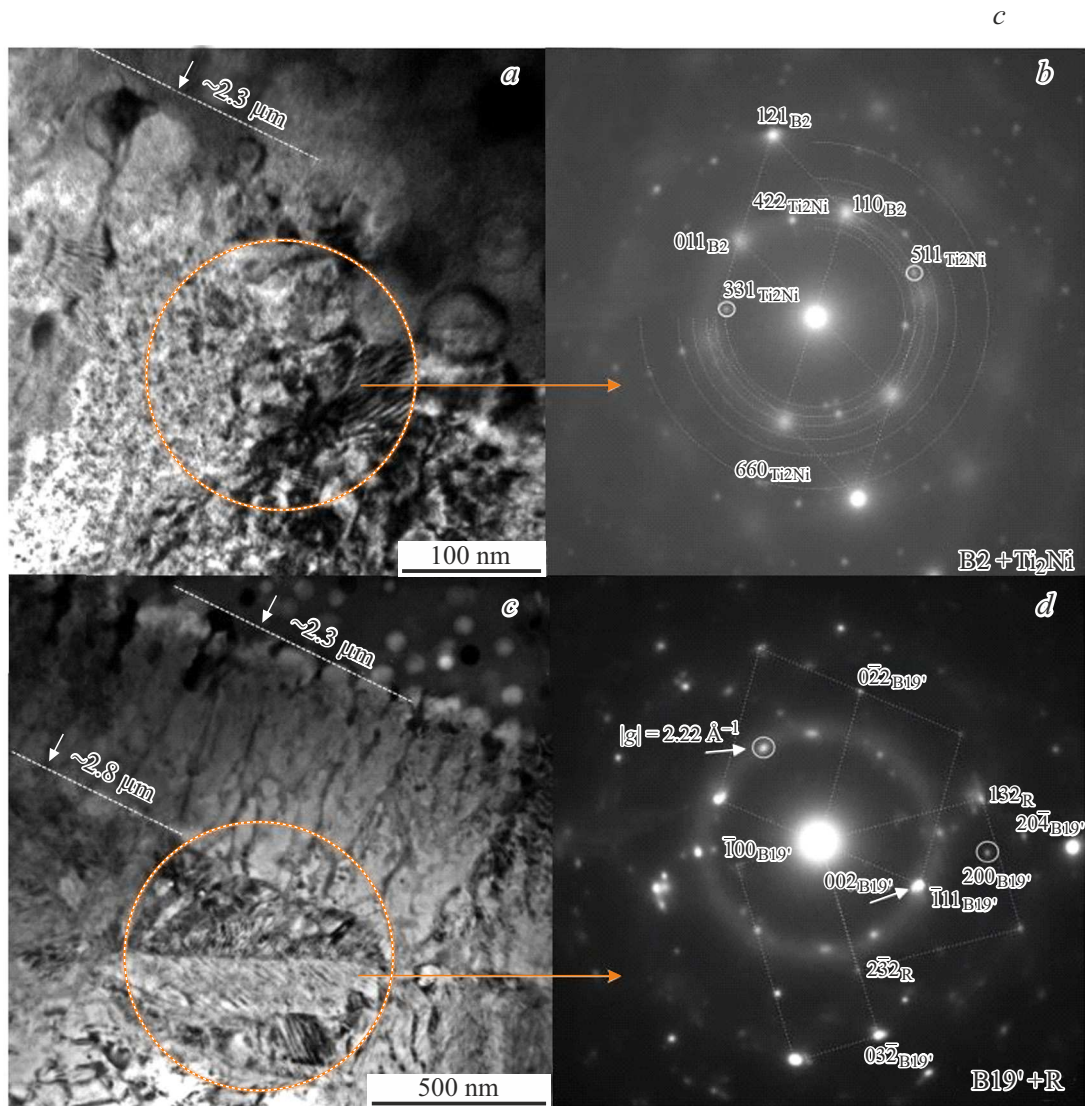


Рис. 2. Светлопольные изображения структуры образца с $[\text{TiNi-Ta}_{40}]$ ПС (*a, c*) и соответствующие им микродифракционные картины (*b, d*) от эвтектического III (*a*) и мартенситного IV (*c*) подслоев.

рефлексов, относящихся к смеси из двух фаз: слабые квазиколецевые рефлексы относятся к частицам Ti_2Ni , а наиболее яркие — к матричной $\text{B2}(\text{TiNi})$ фазе. Расстояния между дендритными ветвями составляют от ~ 50 до ~ 100 nm, а их толщина — от ~ 10 до ~ 30 nm. На светлопольном изображении (рис. 2, *a*) заметны муаровые узоры, природа которых связана с наложением решеток фаз Ti_2Ni и $\text{B2}(\text{TiNi})$.

Мартенситный подслой IV толщиной ≤ 400 nm (рис. 2, *c*), располагается на глубине от ~ 2.8 μm и состоит из мартенситных фаз $\text{B19}'$ и R на основе TiNi (рис. 2, *d*), как результат мартенситных превращений высокотемпературной фазы $\text{B2}(\text{TiNi})$ под действием остаточных упругих напряжений, обусловленных НСЭП-обработкой. Этот вывод согласуется с результатами [25], где было показано, что формирование мартенсита в подслоях TiNi-подложки с ПС связано с остаточными на-

пряжениями, индуцированными электронно-пучковыми обработками.

По совокупности структурных характеристик и распределению тантала, как легирующего элемента, подслои II, III и IV можно рассматривать как переходную зону между $[\text{TiNi-Ta}_{40}]$ ПС и TiNi-подложкой. На глубине более ~ 3.5 μm структура и элементный состав образцов с $[\text{TiNi-Ta}_{40}]$ ПС близки к структуре и составу фазы $\text{B2}(\text{TiNi})$ для исходной TiNi-подложки.

3.2. Физико-механические свойства образца с $[\text{TiNi-Ta}_{40}]$ ПС

Рассмотрим, каким образом особенности структуры синтезированного $[\text{TiNi-Ta}_{40}]$ ПС на поверхности TiNi-подложки влияют на изменения физико-механических свойств. На рис. 4 приведено изображение структуры ПС

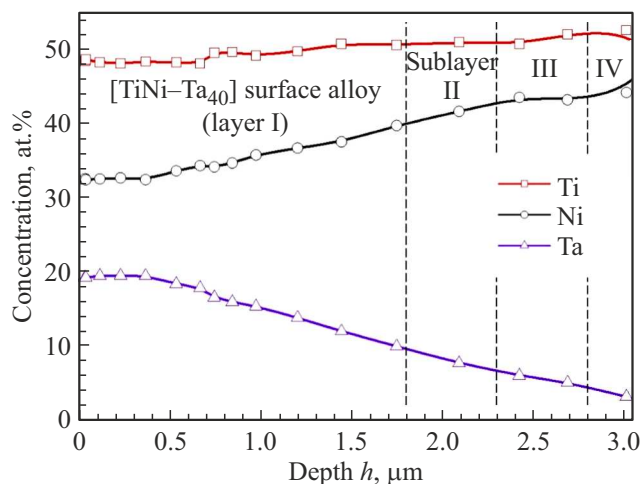


Рис. 3. ПЭМ/ЭДС концентрационный профиль распределения элементов в образце с $[\text{TiNi-Ta}_{40}]$ ПС по глубине от поверхности вдоль линии, отмеченной на рис. 1, а.

в поперечном сечении и диаграмм $P-h$ „нагружения-разгрузки“ в разных диапазонах нагрузок P_{\max} . Подслои разделены пунктирными линиями и пронумерованы римскими цифрами, фазовый состав указан сверху над каждым подслоем.

Как видно из рис. 4, весь диапазон нагружений можно разделить на три участка. Первый участок от 5 до 60 мН (рис. 4, б) соответствует изменению h_{\max} в диапазоне от ~ 160 нм до ~ 1 мкм. Второй участок от 80 до 150 мН (рис. 4, в) соответствует изменению h_{\max} в диапазоне от ~ 1 до ~ 1.8 мкм. Суммарно, начиная от поверхности и до глубины ~ 1.8 мкм процесс накопления деформации протекает в аморфном $[\text{TiNi-Ta}_{40}]$ ПС (рис. 4, а). Третий диапазон от 170 до 300 мН (рис. 4, д), который соответствует глубине h_{\max} в диапазоне от ~ 1.8 до ~ 2.5 мкм, характеризует накопление деформации в промежуточной зоне (внутри нанокompозитного II и эвтектического III подслоев (рис. 4, а)).

Из рис. 4, б, в видно, что внутри первого и второго участков нагружения, процесс накопления деформации можно описать единой параболической зависимостью. Из этого следует, что физико-механические свойства $[\text{TiNi-Ta}_{40}]$ ПС монотонно изменяются по единому параболическому закону во всей области существования аморфной структуры. При повышении нагрузки P_{\max} более 170 мН, когда в деформацию под индентором вовлекаются подслои, лежащие под $[\text{TiNi-Ta}_{40}]$ ПС, каждый цикл испытаний описывается индивидуальным видом диаграммы $P-h$ (рис. 4, д). Так, внутри третьего участка нагружения, регистрируемые диаграммы $P-h$ имеют наибольшее расхождение между ветвями нагружения и ветвями разгрузки, а процесс накопления деформации нельзя описать единой параболической зависимостью. Полученный результат является следствием того, что на глубине ~ 2.3 мкм в деформацию под индентором вовлекаются подслои, которые характеризуются раз-

личными структурными состояниями: нанокompозитный подслой II и эвтектический подслой III (рис. 4, а).

На рис. 5 приведены зависимости микротвердости H_{OP} , модуля упругости E_{OP} , параметра пластичности δ_h и степени восстановления отпечатка η от максимальной глубины погружения индентора h_{\max} . Как видно из этого рисунка в наружном слое I вблизи поверхности микротвердость $H_{OP} \approx 7$ ГПа и монотонно уменьшается до ~ 2.7 ГПа на глубине ~ 1.8 мкм (рис. 5, кривая 1). В этом слое модуль упругости E_{OP} тоже монотонно уменьшается от ~ 86.5 ГПа на поверхности до ~ 43 ГПа на границе с переходной зоной (рис. 5 кривая 2). Ранее, в исследованиях [5,6] было показано, что в TiNi-образцах после формирования поверхностного Ti-Ni-Ta сплава с использованием легирующей пленки $\text{Ti}_{70}\text{Ta}_{30}$ (at.%) значения прочностных параметров вблизи поверхности оказались выше ($H_{OP} \approx 8$ ГПа и $E_{OP} \approx 105$ ГПа), чем в данном $[\text{TiNi-Ta}_{40}]$ ПС. Было показано, что более высокие значения параметров H_{OP} и E_{OP} обусловлены многослойным строением этого ПС из следующих друг за другом нанокристаллических подслоев.

В отличие от прочностных параметров (H_{OP} и E_{OP}), изменение которых носит монотонный характер на всем протяжении $[\text{TiNi-Ta}_{40}]$ ПС, параметр пластичности δ_h и степень восстановления отпечатка η изменяются монотонно только в поверхностном слое толщиной ≤ 500 нм: δ_h — от ~ 58 до $\sim 65\%$ (рис. 5, кривая 3), η — от ~ 42 до $\sim 35\%$ (рис. 5, кривая 4). На глубине от ~ 500 нм до ~ 1.8 мкм зависимости $\delta_h(h_{\max})$ и $\eta(h_{\max})$ выходят на плато, а параметры δ_h и η имеют свои значения на уровне ~ 64 и $\sim 36\%$, соответственно. Поведение параметра пластичности δ_h на глубине ≥ 500 нм остается на уровне $\sim 64\%$, что может быть связано с процессами пластической деформации аморфной фазы — ее „размягчением“ [26] и уменьшением модуля упругости ($E_{OP} \approx 40$ ГПа).

Высокая степень восстановления отпечатка η равная $\sim 42\%$ в поверхностном слое толщиной ≤ 500 нм является прямым следствием высокого модуля упругости на поверхности ($E_{OP} \approx 86.5$ ГПа). Так, в диапазоне нагрузок P_{\max} от 5 до 60 мН основным механизмом восстановления формы отпечатка на поверхности $[\text{TiNi-Ta}_{40}]$ ПС является упругое восстановление. Об этом свидетельствуют диаграммы $P-h$ в диапазоне от 5 до 60 мН (рис. 4, б), ветви разгрузки которых характеризуются протяженными участками линейного возврата деформации. При индентировании $[\text{TiNi-Ta}_{40}]$ ПС на глубину ≥ 500 нм из-за влияния нижележащих подслоев, значения параметра η уменьшаются и выходят на плато, сохраняя свои значения на уровне $\sim 36\%$.

В нанокompозитном подслое II, на глубине от ~ 1.8 до ~ 2.3 мкм, значения прочностных и упруго-пластических параметров составляют: $H_{OP} \approx 2.7$ ГПа, $E_{OP} \approx 43$ ГПа, $\delta_h \approx 64\%$, $\eta \approx 36\%$. В переходной зоне на границе между нанокompозитным подслоем II и эвтектическим подслоем III (на глубине ~ 2.3 мкм) наблюдается потеря монотонного характера в

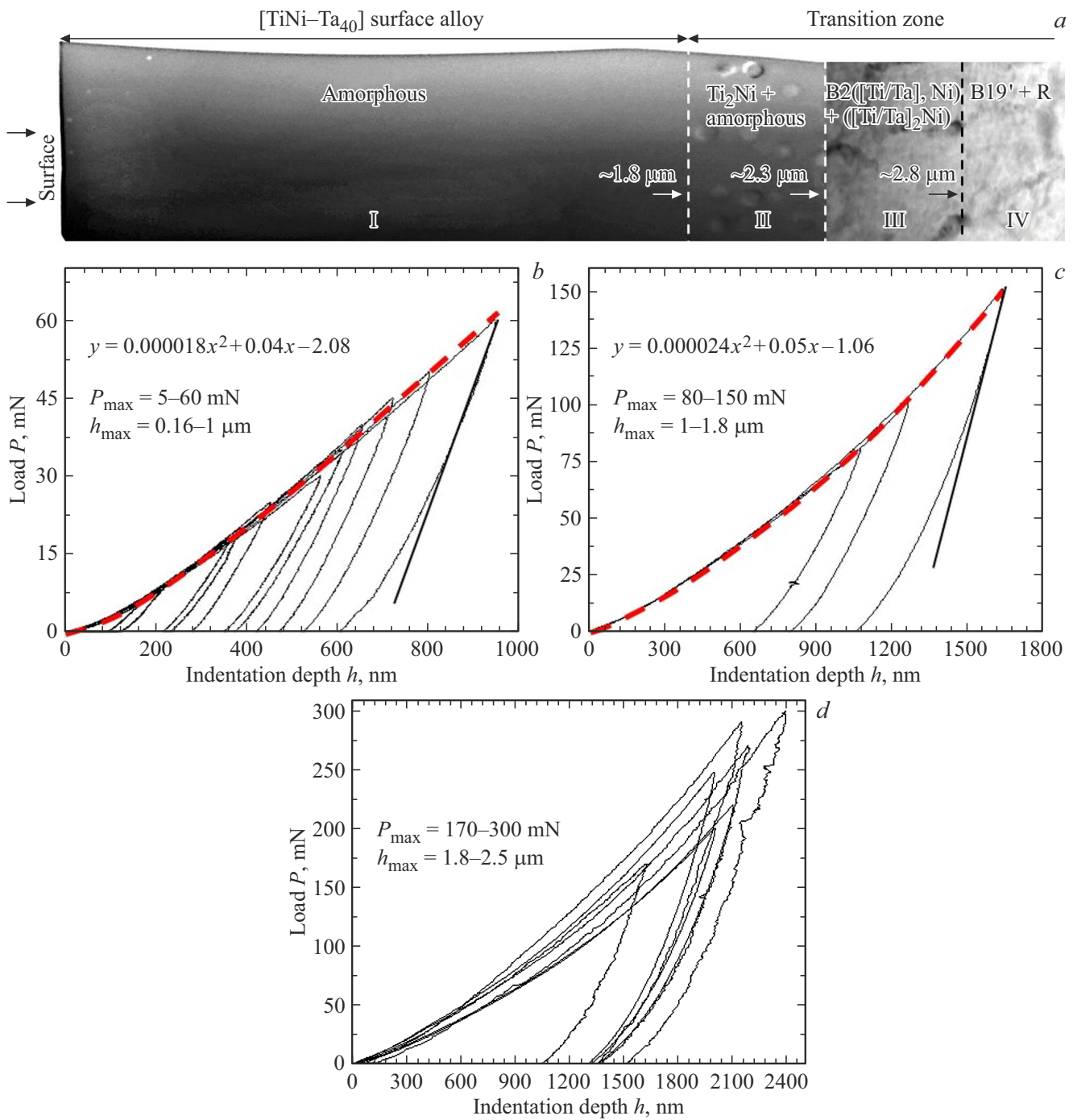


Рис. 4. Диаграммы $P-h$ „нагружения-разгружения“ при индентировании образца с [TiNi-Ta₄₀]ПС (a) в диапазонах нагружения: 5–60 (b), 80–150 (c) и 170–300 mN (d).

изменении этих параметров. Так, микротвердость H_{OF} и модуль упругости E_{OF} увеличиваются от ~ 2.7 GPa и ~ 43 GPa в подслое II до ~ 3.4 GPa и ~ 48 GPa в подслое III. Параметр пластичности δ_h уменьшается от $\sim 64\%$ в подслое II до $\sim 61\%$ в подслое III. Степень восстановления отпечатка η увеличивается от ~ 36 до $\sim 39\%$. Опираясь на данные о структуре (рис. 1, 2), деформационном поведении (диаграммы $P-h$ (рис. 4, d)) и свойствах (рис. 5), потеря монотонного

характера в изменении параметров на границе между нанокompозитным подслоем II и эвтектическим подслоем III обусловлена различием структуры и фазового состава этих подслоев. В эвтектическом подслое III, на глубине от ~ 2.3 μm, значения прочностных и упруго-пластических параметров составляют: $H_{OP} \approx 2.8$ GPa, $E_{OP} \approx 39$ GPa, $\delta_h \approx 66\%$, $\eta \approx 34\%$.

Для оценки механической совместимости ПС с TiNi-подложкой проведено сравнение прочностных и

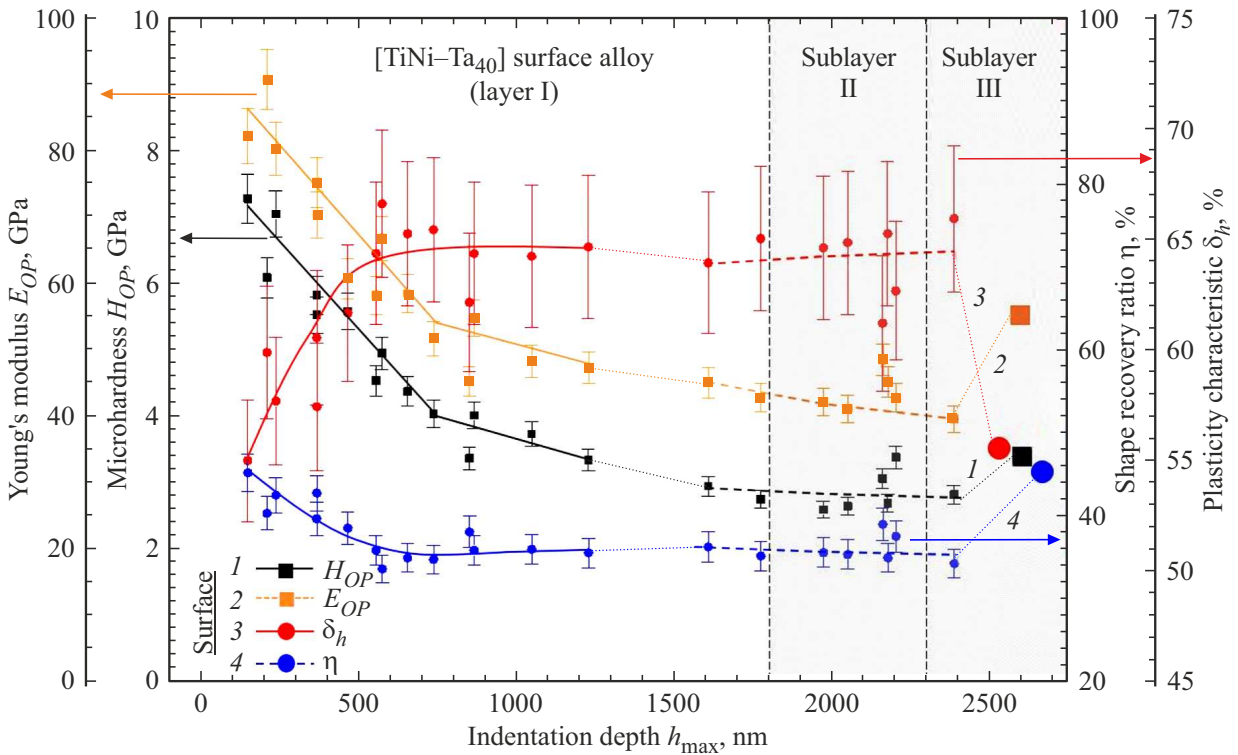


Рис. 5. Зависимости микротвердости H_{OP} (1), модуля упругости E_{OP} (2), параметра пластичности δ_h (3) и степени восстановления отпечатка η (4) от максимальной глубины проникновения индентора h_{max} для образца с [TiNi-Ta₄₀]ПС (символами большего размера обозначены свойства для исходной TiNi-подложки на глубине более $\sim 2 \mu m$).

Механическая совместимость [TiNi-Ta₄₀]ПС с TiNi-подложкой (где Δ — разность значений сравниваемых характеристик в абсолютных единицах и процентах)

Образец	Микротвердость H_{OP} , GPa	Модуль упругости E_{OP} , GPa	Параметр пластичности δ_h , %	Степень восстановления отпечатка η , %
Исходная TiNi-подложка	3.5	55	55	45
Образец с [TiNi-Ta ₄₀]ПС	2.8	39	66	34
Δ , Абс. знач.	-0.7	-16	+11	-11
Δ , %	20%	29%	20%	24%

упруго-пластических параметров для исходной TiNi-подложки со значениями этих параметров для образца с [TiNi-Ta₄₀]ПС, полученных на глубине $\sim 2.5 \mu m$ (таблица).

Как видно из таблицы, различия значений между прочностными и упруго-пластическими характеристиками [TiNi-Ta₄₀]ПС и исходной TiNi-подложки не превышают $\sim 20-30\%$. При этом, более низкие значения параметров H_{OP} и E_{OP} в образце с [TiNi-Ta₄₀]ПС связаны с образованием в подслое IV мартенситных фаз B19' и R(TiNi) (рис. 2, c, d), которые, как известно [18], характеризуются более низкими значениями H_{OP} и E_{OP} , относительно фазы B2(TiNi). Наличие мартенсита в подслое IV привело, по-видимому, к сохранению высокой пластичности на глубине $\sim 2.5 \mu m$ в образце с [TiNi-Ta₄₀]ПС ($\delta_h \approx 66\%$, рис. 5, кривая 3).

4. Заключение

Таким образом, в работе методом аддитивного тонкопленочного электронно-пучкового способа синтеза на поверхности TiNi-подложки, с использованием легирующей пленки Ti₆₀Ta₄₀ (at.%), сформирован аморфный [TiNi-Ta₄₀]ПС. На основе данных, полученных методами просвечивающей электронной микроскопии и инструментального индентирования, сформулированы следующие выводы о взаимосвязи структуры поверхностного сплава и переходной зоны с физико-механическими свойствами.

1. Наружный аморфный слой I, который представляет [TiNi-Ta₄₀]ПС, обладает в ~ 2 и ~ 1.5 раза повышенными значениями микротвердости H_{OP} и модуля упругости E_{OP} , чем у исходной TiNi-подложки, и близкими к ней

значениями упруго-пластических параметров — пластичности δ_t и степень восстановления отпечатка η .

2. Изменения физико-механических свойств в [TiNi-Ta₄₀]ПС и переходной зоне обусловлено количеством и толщиной подслоев, а также влиянием структурных состояний фаз в подслоях (аморфной, нанокомпозитной и нанокристаллической).

3. Механическая совместимость синтезированного [TiNi-Ta₄₀]ПС с TiNi-подложкой, выраженная разностью между прочностными и упруго-пластическими характеристиками, не превышает ~ 20–30%. Как результат проделанной работы важно отметить, что высокая механическая совместимость синтезированных слоев ПС с TiNi-подложкой представляет практическую значимость для миниатюрных изделий медицинского и немедицинского назначения, изготавливаемых из сплавов TiNi.

Финансирование работы

Работа выполнена в рамках государственного задания Института физики прочности и материаловедения СО РАН, проект FWRW-2021-0003.

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] V. Iasnii, P. Yasniy. *Acta Mechanica Automatica* **13**, 95 (2019). DOI: 10.2478/ama-2019-0013
- [3] Y. Say, B. Aksakal. *J. Mater. Res. Technol.* **9**, 1742 (2020). DOI: 10.1016/j.jmrt.2019.12.005
- [4] C.L. Chu, R.M. Wang, T. Hu, L.H. Yin, Y.P. Pu, P.H. Lin, S.L. Wu, C.Y. Chung, K.W.K. Yeung, P.K. Chu. *Mater. Sci. Eng. C* **28**, 1430 (2008). DOI: 10.1016/j.msec.2008.03.009
- [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 Compd.* **730**, 376 (2018). DOI: 10.1016/j.jallcom.2017.09.238
- [6] S.N. Meisner, E.V. Yakovlev, V.O. Semin, L.L. Meisner, V.P. Rotshtein, A.A. Neiman, F. D'yachenko. *Appl. Surf. Sci.* **437**, 217 (2018). DOI: 10.1016/j.apsusc.2017.12.107
- [7] L.L. Meisner, V.P. Rotshtein, V.O. Semin, A.B. Markov, E.V. Yakovlev, S.N. Meisner, D.A. Shepel, A.A. Neiman, E.Yu. Gudimova, F.A. D'yachenko, R.R. Mukhamedova. *Mater. Charact.* **166**, 110455 (2020). DOI: 10.1016/j.matchar.2020.110455
- [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.* **404**, 126455 (2020). DOI: 10.1016/j.surfcoat.2020.126455
- [9] V.O. Semin, M.G. Ostapenko, L.L. Meisner, F.A. D'yachenko, A.A. Neiman. *Appl. Phys. A* **128**, 1, 664 (2022). DOI: 10.1007/s00339-022-05815-3
- [10] A. Bahrami, J.P. Alvarez, O. Depablos-Rivera, R. Mirabal-Rojas, A. Ruiz-Ramirez, S. Muhl, S.E. Rodil. *Adv. Eng. Mater.* **20**, 1, 1700687 (2017). DOI: 10.1002/adem.201700687
- [11] T. Burgess, M. Ferry. *Mater. Today* **12**, 24 (2009). DOI: 10.1016/S1369-7021(09)70039-2
- [12] W. Guo, E. Jagle, J. Yao, V. Maier, S. Korte-Kerzel, J.M. Schneider, D. Raabe. *Acta Mater.* **80**, 94 (2014). DOI: 10.1016/j.actamat.2014.07.027
- [13] J. Pfetzinger, M.F.-X. Wagner, T. Simon, A. Schaefer, Ch. Somsen, G. Eggeler. *ESOMAT*, **2009**, 1, 06027 (2009). DOI: 10.1051/esomat/200906027
- [14] W. Ni, Y.-T. Cheng. *Appl. Phys. Lett.* **82**, 1, 2811, (2003). DOI: 10.1063/1.1569984
- [15] M. Mohri, M. Nili-Ahmadabadi, J. Ivanisenko, R. Schwaiger, H. Hahn, V.S.K. Chakravadhanula. *Thin Solid Films* **583**, 245 (2015). DOI: 10.1016/j.tsf.2015.03.057
- [16] G. Pan, Z. Cao, J. Shi, M. Wei, L. Xu, X. Meng. *Sens. Actuators* **217**, 75 (2014). DOI: 10.1016/j.sna.2014.06.019
- [17] W.C. Oliver, G.M. Pharr. *J. Mater. Res.* **19**, 3 (2004). DOI: 10.1557/jmr.2004.19.1.3
- [18] Q. Kan, W. Yan, G. Kang, Q. Sun. *J. Mech. Phys. Solids* **61**, 2015 (2013). DOI: 10.1016/j.jmps.2013.05.007
- [19] Yu.V. Milman. *J. Phys. D* **41**, 1, 074013 (2008). DOI: 10.1088/0022-3727/41/7/074013
- [20] Y. Ye, Z. Liu, W. Liu, D. Zhang, Y. Wang, H. Zhao, X. Li. *RSC Adv.* **8**, 5596 (2018). DOI: 10.1039/C7RA12409K
- [21] Патент 2017137653/15(065731) Российская Федерация, МПК A61L 27/06, B82B 1/00, C22C 45/10, A61L 31/18, C22C 45/04, C23C 28/00. Способ синтеза рентгеноконтрастного поверхностного Ti-Ta-Ni-сплава с аморфной или аморфно-нанокристаллической структурой на подложке из TiNi-сплава. Л.Л. Мейснер, А.Б. Марков, Г.Е. Озур, В.П. Ротштейн, С.Н. Мейснер, Е.В. Яковлев, Е.Ю. Гудимова, В.О. Семин. Патентообладатель ИФПМ СО РАН, ИСЭ СО РАН. Оpubл. 11.04.18.
- [22] A.R. Dujovne, J.D. Bobyn, J.J. Krygier, J.E. Miller, C.E. Brooks. *J. Arthroplasty* **8**, 7 (1993). DOI: 10.1016/s0883-5403(06)80102-6
- [23] N. Soro, H. Attar, E. Brodie, M. Veidt, A. Molotnikov, M.S. Dargusch. *J. Mech. Behav. Biomed. Mater.* **97**, 149 (2019). DOI: 10.1016/j.jmbbm.2019.05.019
- [24] Г.Е. Озур, Д.И. Проскуровский. *Физика плазмы* **1**, 21 (2018). DOI: 10.7868/S0367292118010146. [G.E. Ozur, D.I. Proskurovsky. *Plasma Phys. Rep.* **44**, 18 (2018). DOI: 10.1134/S1063780X18010130].
- [25] M.G. Ostapenko, V.O. Semin, F.A. D'yachenko, A.A. Neiman, L.L. Meisner. *Acta Mater.* **231**, 117893(1) (2022). DOI: 10.1016/j.actamat.2022.117893
- [26] T.C. Hufnagel, C.A. Schuh, M.L. Falk. *Acta Mater.* **109**, 375 (2016). DOI: 10.1016/j.actamat.2016.01.049

Редактор Т.Н. Василевская