05

Эволюция микроструктуры и системы частиц Ti₃Ni₄ 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, 634055 Томск, Россия e-mail: poletm@ispms.tsc.ru

(Поступило в Редакцию 2 июля 2018 г. В окончательной редакции 11 ноября 2018 г.)

Методом просвечивающей электронной микроскопии исследована структура нанокристаллического сплава Ti-(50.9 at.% Ni) после отжигов при 300-500°C. Обнаружено, что распад В2-твердого раствора TiNi по гетерогенному механизму с образованием частиц Ti₃Ni₄ развивается в субзеренной структуре и подавляется в нанозернах. Установлены закономерности возврата, полигонизации и рекристаллизации в зеренной / субзеренной структуре нанокристаллического сплава TiNi и выявлена их взаимосвязь с процессами растворения и коагуляции частиц Ti₃Ni₄.

DOI: 10.21883/JTF.2019.04.47308.259-18

Введение

Сплавы на основе TiNi, обладающие уникальными механическими свойствами (эффект памяти формы и сверхэластичность) и высокой биосовместимостью, широко используются в качестве функциональных материалов в медицине [1–4]. Нанокристаллические (NC) и ультрамелкозернистые (UFG) сплавы TiNi благодаря высокой прочности, хорошей пластичности и повышенной функциональной стабильности являются основными материалами для различных систем медицинского назначения [5-8]. В биомедицине используют застехиометрические сплавы на основе TiNi с повышенным содержанием атомов Ni (50.6-50.9 at.%), характеризующиеся эффектом сверхэластичности [1-4]. Такие сплавы в интервале температур ниже границы области гомогенности В2-фазы TiNi подвержены старению с выпадением дисперсных когерентных частиц метастабильной фазы Ti₃Ni₄ [1,2]. Выделение когерентных частиц приводит к мультистадийным мартенситным превращениям $B2 \rightarrow R \rightarrow B19'$, что связывают с появлением химической неоднородности состава сплава, а также внутренних напряжений около частиц Ti₃Ni₄ [1,2,8-11]. Следует отметить, что основное количество работ по исследованию старения двойных сплавов TiNi и его влияния на температуры мартенситных превращений выполнено для монокристаллических и крупнозернистых поликристаллических материалов. Однако, эти результаты не применимы полностью для NC- и UFG-сплавов TiNi. В частности, дискуссионным остается вопрос о возможности реализации старения в зернах размером менее 150 nm [12].

С точки зрения формирования NC- и UFG-структуры, обеспечивающей требуемые функциональные свойства сплавов TiNi, наибольший интерес представляет структурно-фазовое состояние материала, образующееся в результате последеформационных отжигов [13–17]. Однако основной проблемой является сложность обнаружения и аттестации когерентных частиц Тіз Ni4, выделяющихся в нанокристаллическом материале. Так, в литературе отсутствуют электронно-микроскопические изображения частиц Ті₃Ni₄ в NC-структуре сплавов TiNi, в то время как об их выделении могут свидетельствовать данные микродифракции [17], либо рентгеноструктурного анализа [12,13]. В этой связи недостаточно изученным остается характер взаимодействия процессов диффузионно-контролируемого образования и роста частиц Ti₃Ni₄ с одновременно реализуемыми при отжигах дислокационными перестройками при возврате, полигонизации и рекристаллизации. Целью настоящей работы является исследование процессов, происходящих в НК-структуре застехиометрического сплава TiNi при отжигах в интервале температур ниже границы области гомогенности В2-фазы.

Материалы и методы исследований

В качестве объектов исследования выбран сплав Ti-(50.9 at.% Ni), в дальнейшем TiNi. Использовали образцы, вырезанные из трубок с внешним диаметром 3 mm и толщиной стенки 0.3 mm, полученных путем прокатки. Образцы отжигали в интервале температур 300-500°C с одинаковой выдержкой 80 min. Критиче-

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 $B2 \rightarrow B19'$

Т отжига	T_R , °C	M_s , °C	$M_F, ^{\circ}\mathrm{C}$	$A_{S}, ^{\circ}\mathrm{C}$	$A_F, ^{\circ}\mathrm{C}$
Исходный	-6	-74	-140	-45	-26
300°C	22	-50	-134	-37	-14
400°C	33	-30	-115	$^{-2}$	15
500°C	14	-25	-67	3	9

ские 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 В2 — В19', определяли методом терморезистометрии (см. таблицу). Для структурных исследований использовали метод просвечивающей электронной микроскопии (TEM) на микроскопе JEM 2100 (JEOL) при напряжении 200 kV. Тонкие фольги готовили ионным утонением на установке EM 09100IS (JEOL) из образцов, вырезанных вдоль направления оси трубки. Средние размеры зерен и субзерен определяли измерением средних диаметров не менее 100 зерен на светлои темнопольных изображениях. Сравнительный анализ размеров выделяющихся частиц Ti₃Ni₄ в зависимости от условий термообработок проводили преимущественно по темнопольным изображениям.

Результаты и их обсуждение

В исходном состоянии при комнатной температуре сплав находился в В2-фазе (см. таблицу). Исследование методом ТЕМ показало, что структура представляет собой смесь бездислокационных нанозерен с большеугловыми границами и субзерен, образующих структуру, подобную ячеистой. Средний размер зерен/субзерен составляет 70 nm. Группы субзерен размером 40-100 nm образуют области до микронных размеров. Внутри таких областей субзерна содержат дислокации, имеют близкую ориентацию и несовершенные малоугловые границы, которые являются дислокационными сплетениями, имеющими азимутальные разориентировки 0.5-3°. Согласно результатам работ [15,16], подобные субзерна образуются в результате полигонизации дислокационной субструктуры, формирующейся при умеренной пластической деформации прокаткой, тогда как нанозерна образуются в ходе интенсивной деформации, либо являются результатом кристаллизации аморфизованного материала. Картины микродифракции, соответствующие зеренно-субзеренной структуре, имеют преимущественно кольцевой характер точечных рефлексов. Кроме отражений В2-аустенита встречаются отдельные отражения, которые можно отнести как к R-фазе, так и к частицам Ti₃Ni₄.

Отжиг при 300°С не приводит к заметному изменению в зеренно-субзеренной структуре: в субструктуре сохраняется дислокационный фон, малоугловые границы остаются несовершенными. В то же время при 300°С можно локально наблюдать раннюю стадию старения с зарождением высокодисперсных частиц метастабильной фазы Ti_3Ni_4 . Из-за слабого дифракционного контраста и малой объемной доли выделений не всегда удается выявить когерентные частицы Ti_3Ni_4 на светлопольных изображениях. Тем не менее имеющиеся данные показывают, что старение развивается в субзеренной структуре (рис. 1, *a*), при этом реализуется гетерогенный характер зарождения выделений преимущественно на дислокациях. О присутствии высокодисперсных фаз Ti_3Ni_4 в B2-матрице свидетельствует появление на дифракционных картинах диффузных тяжей и слабых отражений в положениях 1/7 вдоль направлений B2 решетки типа (321), принадлежащих сетке рефлексов, относящейся к когерентным выделениям фазы Ti_3Ni_4 (рис. 1, *b*). Одновременно на электронограммах можно видеть отражения *R*-фазы типа $1/3\langle 110 \rangle_{B2}$. Присутствие *R*-мартенсита в небольшом количестве после отжига при 300°С согласуется с данными температур мартенситных превращений, представленными в таблице.

В процессе отжига при 400°C происходит незначительное увеличение разброса полигонизованных нанозерен по размерам, особых изменений в субзеренной структуре не наблюдается. Одновременно интенсивно реализуется процесс старения, что обусловлено наиболее высокой скоростью выделения частиц Тіз Ni4 в интервале температур 400-450°С [4]. На картинах микродифракции появляется множество точечных кольцевых рефлексов, которые относятся как к *R*-фазе, так и выделениям частиц Ti₃Ni₄. На рис. 2, а представлена электронограмма со схемой расшифровки, на которой указаны положения и индексы отражений *R*-фазы и Ті₃Nі₄, которые очень близки, либо совпадают. Разделение рефлексов различных фаз проводили с использованием анализа темнопольных изображений. На рис. 2, с показаны частицы Ti₃Ni₄ в темном поле в рефлексах $\{012\}$ (рис. 2, *a*), которые соответствуют светлопольному изображению субзеренной структуры на рис. 2, b. Можно наблюдать округлые вытянутые частицы Ti₃Ni₄, декорирующие субграницы. Из темнопольных изображений (рис. 3) следует, что плотность выделений фазы Ti₃Ni₄ достаточно высока. Рис. 4 демонстрирует светлопольные изображения частиц со слабым дифракционным контрастом, имеющих поперечные размеры до 5 nm и длиной до 20 nm. Внутри субзерен размером менее 100 nm можно наблюдать ряды частиц, примыкающих к субграницам (рис. 4, а). Следует отметить, что в процессе отжига при 400°C возможно формирование частиц в плоскости субграниц (рис. 2, с, 4). В этом случае строчки выделений вытянутой формы повторяют контур границ субзерен (рис. 2, c). Встраивание когерентной частицы в плоскость дислокационной границы сопряжено с появлением на межфазной поверхности дислокаций, что является энергетически выгодной компенсацией структурного несоответствия на границе раздела частица/матрица и неизбежно приводит к потере ее когерентности [18]. Можно полагать, что благодаря гетерогенному зарождению выделений вблизи субграниц, либо в плоскости субграниц, происходит частичная потеря когерентности частиц Ті₃Ni₄ и В2-решетки.

После отжига при 400°С сплав находится в двуфазном B2 + R-состоянии, что согласуется с данными таблицы. Таким образом, при старении в исследуемом сплаве реализуется мультистадийный характер мартенситных превращений B2 \rightarrow R \rightarrow B19', что согласуется с данными, полученными для NC и UFG стареющих



Рис. 1. Микроструктура после отжига при 300°С: a — светлопольное изображение, на вставке — микродифракционная картина, полученная с области диаметром $D = 1.3 \,\mu$ m; b — микродифракционная картина с области, отмеченной окружностью на (a), падающий пучок параллелен $B = \langle 133 \rangle_{B2}$, белыми стрелками указаны положения рефлексов фазы Ti₃Ni₄, черными окружностями — рефлексы *R*-фазы.



100 nm

Рис. 2. Микроструктура после отжига при 400°С: a — микродифракционная картина с области диаметром $D = 1.3 \,\mu$ m, дуги соответствуют положениям рефлексов B2-фазы, во вставке на схеме расшифровки указаны положения рефлексов и соответствующие индексы отражений Ti₃Ni₄ и *R*-фазы; b — светлопольное изображение, c — соответствующее темнопольное изображение в рефлексе {012} фазы Ti₃Ni₄ (в гексагональных индексах), отмеченном на вставке на рисунке (a).

сплавов TiNi [13–16]. Преобладает механизм зарождения *R*-фазы от межфазных границ частица/матрица и субграниц, при этом *R*-мартенситные кристаллы могут полностью охватывать объем субзерен. *R*-мартенсит диспергирован, имеет преимущественно несовершенную морфологию, что обусловлено влиянием полей упругих напряжений, создаваемых наследуемыми когерентными частицами Ti₃Ni₄.

Необходимо отметить, что при отжиге исследуемого сплава процессы распада B2-твердого раствора TiNi по гетерогенному механизму происходят в субзеренной структуре, причем выделение частиц Ti_3Ni_4 в субзернах возможно при их размерах менее 100 nm. Наблюдается образование строчек частиц, что, согласно [9], яв-

ляется результатом автокаталитического гетерогенного зарождения, необходимого для компенсации энергии зародышеобразования и роста, когда каждая последующая частица образуется в поле напряжений соседней частицы. В то же время внутри нанозерен частицы Ti_3Ni_4 не наблюдаются. Это согласуется с выводами, сделанными в [12] о том, что в сплавах TiNi в зернах размерами менее 150 nm возможно подавление распада твердого B2-раствора с выделением фазы Ti_3Ni_4 . При этом основной причиной считается сложность формирования самоаккомодированных массивов частиц внутри HK-зерен из-за геометрического фактора. Результаты настоящей работы показывают, что структура нанокристаллитов (зерен/субзерен), обусловливающая дально-



100 nm

Рис. 3. Микроструктура после отжига при 400° C: темнопольные изображения (b, c) в рефлексах Ti₃Ni₄, отмеченных на рисунке (a).



Рис. 4. Субзеренная структура с частицами Ti₃Ni₄ после отжига при 400°С: *a*, *b* — светлопольные изображения, стрелками на рисунке (*b*) указаны строчки частиц около малоугловых субграниц.

действующие поля напряжений, создаваемые их границами [19], является главным фактором, влияющим на процесс гетерогенного зарождения когерентных частиц Ti₃Ni₄ в нанокристаллическом сплаве TiNi.

Повышение температуры отжига до 500°С приводит к интенсификации процессов возврата, полигонизации и началу рекристаллизацации внутри зеренносубзеренной структуры исследуемого сплава. Наблюдается заметное снижение плотности дефектов, более четкими и ровными становятся границы, происходит рост разброса зерен/субзерен по размерам за счет увеличения числа зерен, имеющих размеры более 200 nm.

Показано, что в областях зеренной и субзеренной структур наблюдается различный характер структурных превращений. Так, в NC- и UFG-структурах выявляются группы и отдельные зерна с характерным экстинкционным контрастом границ, в которых видны захваченные

решеточные дислокации (рис. 5, a), что типично для мигрирующих большеугловых границ [20] и свидетельствует о локальном протекании рекристаллизации. В то же время в субзеренной структуре происходит торможение рекристаллизации из-за присутствия на субграницах когерентных частиц Тіз Ni4. Можно полагать, что в этом случае эволюция субзеренной структуры контролируется преимущественно растворением частиц, закрепляющих субграницы [18]. Действительно, на светло- и темнопольных изображениях отмечается значительное уменьшение количества выделений Ti₃Ni₄ в результате растворения либо коагуляции. Это согласуется с данными микродифракции, демонстрирующими резкое уменьшение количества рефлексов частиц Ті₃Ni₄, а также *R*-фазы. Об увеличении концентрации атомов Ni в сплаве может также свидетельствовать сдвиг интервала мартенситных превращений в область более высоких температур (см. таблицу) [1,2].



Рис. 5. Микроструктура после отжига при 500°С: *a* — зеренно-субзеренная структура, видны мигрирующие малоугловые и большеугловые границы; *b* — группа коалесцирующих субзерен, стрелками указаны некогерентные частицы Ti₃Ni₄, видны субграницы наклона и кручения; *c* — рост зерен при коалесценции.



Рис. 6. Коагуляция частиц после отжига при 500°С: *а* — светлопольное изображение, *b* — соответствующее темнопольное изображение в двух рефлексах от плоскостей Ti₃Ni₄ типа {012} и {131}, *с* — светлопольное изображение частицы на стыке малоугловых границ.

Выявлены два основных механизма, определяющие кинетику рекристаллизации субзеренной структуры: (i) инициирование более медленного процесса коалесценции субзерен и (ii) возврат дислокационной структуры малоугловых границ и их последующая миграция при растворении когерентных частиц Тіз Ni4. Коалесценция считается стадией первичной рекристаллизации [20]. При этом увеличение размера формирующейся структуры происходит преимущественно за счет исчезновения ряда неустойчивых субграниц и слияния соседних субзерен, приобретающих одинаковую ориентировку. В результате формируются свободные от дислокаций зерна размером более 200 nm (рис. 5, c). Миграция малоугловых границ субзерен становится возможной после реализации в границах процесса возврата с формированием упорядоченных дислокационных сеток. На рис. 5, b видны субзерена с равновесными малоугловыми границами, в которых прошел возврат с образованием структуры, характерной для границ наклона и границ кручения. Такие границы либо не содержат частиц Ti₃Ni₄, либо имеют локальные нарушения правильного расположения узлов сетки около сохранившихся выделений. На рис. 5, а можно наблюдать мигрирующие малоугловые границы, содержащие захваченные решеточные дислокации.

Таким образом, присутствие когерентных частиц Ti_3Ni_4 на субграницах обусловливает торможение рекристаллизационных процессов в субзеренной структуре TiNi и инициирование процесса коалесценции субзерен. При этом в качестве основных факторов, способствующих данному сценарию эволюции субструктуры и системы частиц, следует рассматривать следующие.

(i) Наличие в субзеренной структуре большого количества неустойчивых малоуговых границ. Основной вклад в их формирование вносят дислокации с вектором Бюргерса $[100]_{B2}$ семейства наиболее энергетически выгодных систем скольжения $\{110\}\langle100\rangle$ [21], которые в силу чисто геометрических условий не могут организовать достаточно широкий набор разориентаций границ при полигонизации. Наименьшее значение энергии дефекта упаковки для систем $\{110\}\langle100\rangle$ среди остальных систем скольжения TiNi [21] затрудняет поперечное скольжение и переползание дислокаций, а значит процесс возврата дислокационной структуры малоугловых границ.

(ii) Присутствие на субграницах частиц Ti₃Ni₄, имеющих полностью или частично когерентные границы раздела с матрицей. Наличие когерентных частиц исключает поперечное скольжение, что поддерживает планарность дислокационного скольжения [21]. С ростом температуры активизация процессов поперечного скольжения и переползания способствует выходу структурных дислокаций на поверхность раздела частица/матрица и нарушению когерентности частиц, что способствует их растворению [20].

(iii) Формирование на субграницах регулярных дислокационных сеток обеспечивает возникновение "каналов", соединяющих между собой соседние частицы, что активизирует диффузионный массоперенос за счет диффузии по малоугловым границам [22]. В результате ускоряется процесс растворения высокодисперсных метастабильных частиц и коагуляции более крупных выделений с произвольными высокоугловыми межфазными границами, что создает благоприятные условия для развития механизма коалесценции субзерен.

На рис. 5, *с* видны некогерентные частицы Ti_3Ni_4 на сохранившихся границах, а также на месте исчезнувших субграниц внутри формирующихся при коалесценции зерен. Коагуляция дисперсных частиц Ti_3Ni_4 и появление более крупных частиц размером до 100 nm происходит преимущественно в стыках субзерен и по большеугловым границам (рис. 6). На рис. 6, с показана некогерентная частица Ti_3Ni_4 , выросшая в стыке малоугловых субграниц.

Таким образом, в области температур рекристаллизации TiNi в субзеренной структуре проявляется взаимное влияние выделений Ti₃Ni₄ и процессов эволюции дислокационной субструктуры, которое определяется растворением дисперсных частиц, закрепляющих субграницы и исчезновением, либо миграцией малоугловых границ.

Заключение

В работе проведено элекронно-микроскопическое исследование эволюции микроструктуры нанокристаллического сплава Ti-(50.9 at.% Ni) после термообработок при 300-500°С. Установлены закономерности возврата и рекристаллизации в зеренно-субзеренной структуре в сплаве в условиях старения, и выявлена их взаимосвязь с эволюцией системы частиц Ti₃Ni₄.

Установлено, что при 300°С реализуется ранняя стадия старения с гетерогенным зарождением высокодисперсных частиц фазы Ti_3Ni_4 . В процессе отжига при 400°С в субзеренной структуре интенсивно происходит процесс распада В2-твердого раствора с образованием частиц Ti_3Ni_4 в области малоугловых границ, при этом выпадение частиц в субзернах возможно при размерах последних менее 100 nm. В нанозернах выделения частиц Ti_3Ni_4 не обнаружены.

Показано, что в процессе отжига при 500°С в нанозеренной структуре развивается процесс рекристаллизации, в то время как в субзеренной структуре торможение данного процесса из-за влияния частиц, затрудняющих образование большеугловых границ и их миграцию. Выявлены два основных механизма, которые контролируются растворением и коагуляцией частиц Ti_3Ni_4 , закрепляющих субграницы: инициирование более медленного процесса коалесценции субзерен и миграция малоугловых границ после возврата их дислокационной структуры. Коагуляция более крупных выделений Ti_3Ni_4 происходит в стыках субзерен и на формирующихся большеугловых границах.

Работа выполнена в рамках Программы фундаментальных научных исследований государственных академий наук на 2018–2020 годы, проект 23.2.2. Структурные исследования проведены в ЦКП "НАНОТЕХ" ИФПМ СО РАН.

Список литературы

- Otsuka K., Ren X. // Progr. Mater. Sci. 2005. Vol. 50. P. 511– 678.
- [2] *Yoneyama T., Miyazaki S. (ed.)* Shape Memory Alloys for Biomedical Applications. Elsevier, 2008. 352 p.
- [3] Elahinia M., Hashemi M., Tabesh M., Bhaduri S. // Prog. Mater. Sci. 2012. Vol. 57. P. 911–946.
- [4] Pelton A.R., Russell S.M., DiCello J. // JOM. 2003. Vol. 55.
 P. 33–37.
- [5] Pushin V., Stolyarov V., Valiev R., Lowe T., Zhu Y. // Mater. Sci. Eng. A. 2005. Vol. 410–411. P. 386–389.
- [6] Valiev R., Gunderov D., Prokofiev E., Pushin V., Zhu Y. // Mater. Trans. 2008. Vol. 49. P. 97–101.
- [7] Kim J.I., Miyazaki S. // Acta Mater. 2005. Vol. 53. P. 4545– 4554.
- [8] Shi X.B., Guo F.M., Zhang J.S., Ding H., Cui L. // J. Alloy Compd. 2016. Vol. 688. B. P. 62–68.
- [9] Khalil-Allafi J., Dlouhý A., Eggeler G. // Acta Mater. 2002.
 Vol. 50. P. 4255–4274.
- [10] Fan G., Chen W., Yan S., Zhu J., Ren X., Otsuka K. // Acta Mater. 2004. Vol. 52. P. 4351–4362.
- [11] Tong Y., Hu K., Chen F., Tian B., Li L., Zheng Y. // Intermetallics. 2017. Vol. 85. P. 163–169.
- [12] Prokofiev E.A., Burow A., Payton E., Zarnetta R., Frenzel J., Gunderov D., Valiev R., Eggeler G. // Memory Alloys. Adv. Eng. Mater. 2010. Vol. 12. P. 747–753.

- [13] Sun B., Fu M., Lin J., Ning Y.Q. // Mater. Design. 2017. Vol. 131. P. 49–59.
- [14] Jiang S., Zhang Y., Zhao L., Zheng Y. // Intermetallics. 2013. Vol. 32. P. 344–351.
- [15] Prokoshkin S., Brailovski V., Korotitskiy A. // Phys. Met. Metallogr. 2010. Vol. 110. P. 289–303.
- [16] Prokoshkin S., Brailovski V., Dubinskiy S., Inaekyan K., Kreitcberg A. // Shape Memory Alloys. Shape Memory and Superelasticity. 2016. Vol. 2. P. 12–17.
- [17] Kuranova N.N., Gunderov D.V., Uksusnikov A.N., Luk'yanov A.V., Yurchenko L.I., Prokofiev E.A., Pushin V.G., Valiev R.Z. // Phys. Met. Metallogr. 2009. Vol. 108. P. 556–568.
- [18] *Porter D.A., Easterling K.E.* Phase Transformations in Metals and Alloys. London: Chapman and Hall, 1997. 514 p.
- [19] Kozlov E.V., Koneva N.A., Popova N.A. // Phys. Mesomech. 2009. Vol. 12. P. 280–292.
- [20] *Humphreys F.G., Hatherly M.* Recrystallization and Related Phenomena. Oxford: Elsevier Ltd, 2004. 574 p.
- [21] Chowdhury P., Sehitoglu H. // Progr. Mater. Sci. 2017. Vol. 85.
 P. 1–42.
- [22] Martin J.W., Doherty R.D., Cantor B. Stability of Microstructure in Metallic Systems. Cambridge: University Press, 1997. 426 p.