

МАРТЕНСИТНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ, РАЗВИТИЕ ДЕФОРМАЦИИ И ТРЕЩИНООБРАЗОВАНИЕ В ДИФФУЗИОННОЙ ЗОНЕ АЗОТИРОВАННОГО НИКЕЛИДА ТИТАНА

Тимкин В.Н., Лотков А.И., Гришков В.Н.

Институт физики прочности и материаловедения СО РАН, Томск, Россия

timk@ispms.tsc.ru

В последние два десятилетия в различных областях техники и медицины широко применяются сплавы на основе никелида титана, обладающие уникальными характеристиками эффектов памяти формы (ЭПФ) и сверхэластичности. Условия эксплуатации изделий из никелида титана зачастую связаны с длительным воздействием агрессивной окружающей среды. Кроме того, тенденция к миниатюризации изделий из никелида титана, применяемых как в технике, так и в медицине, предъявляет повышенные требования к прочностным характеристикам этих материалов. Эффективным способом повышения физико-химических и механических свойств сплавов является модификация структурно-фазового состояния поверхностных слоев современными методами ионно-плазменных воздействий [1]. Для этих целей, в частности, применяют метод ионного азотирования в плазме тлеющего разряда. В результате азотирования не только синтезируются высокопрочные покрытия на основе нитридных фаз, но и протекают изменения химического и фазового состава в примыкающих к поверхности подзонах сплава, приводящие к формированию градиентно-слоевых материалов [2].

В работе представлены результаты исследований структуры, мартенситных превращений (МП) и особенностей трещинообразования в диффузионной зоне азотированного никелида титана.

Исходные образцы – никелид титана (50.2 ат. % Ni), имеющий при 300 К структуру моноклинной мартенситной фазы B19'. В этом сплаве независимо от предшествующей термообработки реализуется единственное МП B2 → B19' при охлаждении ниже $M_H = 335$ К. Азотирование в тлеющем разряде выполнено при 1073 К при пониженном давлении аммиачной атмосферы (~200 Па).

Получаемый в результате азотирования модифицированный слой состоит из трех подзон. Поверхность образцов после азотирования приобретает характерный для моонитрида титана (δ -TiN) желтый цвет. Толщина поверхностного слоя δ -TiN (подзона I) не превосходит 4 мкм и 10 мкм после 0,25 и 4 ч азотирования, соответственно. К подзоне I примыкает темная полоса с неразрешенными деталями микроструктуры (подзона II), ниже которой видна широкая область со следами

избирательного травления в верхней ее части (подзона III), которая плавно переходит в мелкодоменную микроструктуру мартенсита B19' исходного сплава.

Послойный рентгеноструктурный фазовый анализ показал, что внешний слой состоит из монофазного δ -TiN, количество которого уменьшается при переходе в подзону II (до нуля вблизи ее нижней границы). Включений нитрида никеля не обнаружено. Подзона II характеризуется многофазной структурой, включающей, кроме δ -TiN, фазы Ti_4Ni_2N и $TiNi_3$ (Ti_2Ni_3). Наиболее важным результатом азотирования является присутствие при 300 К сдвигонеустойчивой кубической B2 фазы TiNi. Объемная доля B2 фазы нарастает при удалении от слоя δ -TiN вглубь образцов. Вблизи нижней границы подзоны III зафиксирована двухфазная область B2 + B19', переходящая в мартенсит B19' исходного сплава. В целом полученная диффузионная зона характеризуется плавным градиентом фазового состава без четко выраженных границ между различными подзонами. Качественно подобное распределение фазового состава по сечению диффузионных зон характерно для всех образцов при t_a от 0,25 до 4 ч. Наблюдаются только количественные изменения соотношения толщин разных подзон в зависимости от t_a .

Показано, что смещение температур МП и существование при 300 К B2 фазы и двухфазной области B2 + B19' после азотирования обусловлено изменением химического состава B2 фазы, а именно, плавным изменением концентрации атомов Ni в составе сплава от исходного вблизи нижней границы диффузионной зоны до 51,8-52,0 ат % (что близко к предельной растворимости никеля при 1073 К) в подзоне II.

Слоевое строение диффузионной зоны и присутствие сдвигонеустойчивой фазы, определяет особенности эволюции фазового состава и механизмов нейтрализации мезоконцентраторов напряжений в виде микротрещин, возникающих в процессе деформирования азотированных образцов никелида титана. Зарождение подобных мезоконцентраторов напряжений происходит уже на ранних стадиях деформирования в поверхностном слое моонитрида титана, характеризующемся низкой пластичностью, и при последующем увеличении деформации микротрещины проникают в примыкающие к поверхности подзоны.

Исследования микроструктуры азотированных образцов, растянутых при 300 К показали, что отслаивания нитридного слоя или разрушения его фрагментов не происходит, несмотря на то, что в слое δ -TiN возникают системы квазипериодических микротрещин различного типа. Системы микротрещин первого типа объединены во фрагменты размером 100-200 мкм (в зависимости от t_a) и представлены узкими (≤ 1 -3 мкм) микротрещинами, распределенными с периодом 5-8 мкм. Глубина проникновения микротрещин этого типа не превосходит толщины нитридного слоя. Микротрещины первого типа генерируют в объем образцов короткие и прямые полосы

сброса деформации, длина которых ограничена толщиной подзоны II, и которые ориентированы под углами $\pm 45^\circ$ к поверхности нитридного слоя.

Более грубые дефекты в разрушенных образцах наблюдали вблизи их ребер, являющихся мощными естественными концентраторами напряжений (микротрещины второго типа). Ширина раскрытия этих микротрещин непосредственно вблизи ребер достигает 10-20 мкм; их глубина проникновения не превосходит толщины подзоны II. Изменения мезоструктуры диффузионной зоны вблизи микротрещин второго типа значительно масштабнее и охватывают подзону III на всю ее глубину. В образцах, азотированных в течение 1-2 часов, вокруг этих дефектов формируются характерные кратероподобные мезоструктуры, имеющие в сечении боковой грани образца круговую форму и отражающие локальное распределение полей напряжений. Мезоструктуры кратероподобной формы включают как короткие и узкие полосы сброса деформации, так и пакеты мартенсита B19'. Рентгеноструктурный анализ фазового состава разрушенный образцов показал, что в подзоне II, в которой B2 фаза TiNi максимально обогащена никелем, фиксируется ромбоэдрическая R и моноклинная B19' мартенситные фазы, сформировавшиеся в процессе изотермического деформирования. Снижение уровня локальных напряжений вследствие развития МП приводит к увеличению кривизны профиля в вершинах микротрещин, последующему их ветвлению и блокированию дальнейшего распространения в глубину диффузионной зоны.

Таким образом показано, что в результате ионного азотирования TiNi на поверхности формируется защитно-упрочняющий нитридный слой с примыкающей к нему диффузионной зоной, имеющей слоевое строение, и содержащей в своем составе сдвигонеустойчивую фазу B2. Установлено, что сдвигонеустойчивая B2 фаза способна испытывать превращения при термомеханических воздействиях, обуславливая тем самым эффективную блокировку развития микротрещин в объем образцов за пределы слоя с модифицированной структурой.

1. Барвинок В.А. Управление напряженным состоянием и свойствами плазменных покрытий // М.: Машиностроение. 1990. 384с.
2. Шашков О.Д. Влияние азотирования на поверхностную твердость и износостойкость моноклида титана. // Изв. АН СССР. Металлы. 1986, №5, с.147-152.