ISSN: 0368-0797. Известия высших учебных заведений. Черная металлургия. 2015. Том 58. № 4. С. 267-271. © 2015. Мейснер С.Н., Мейснер Л.Л., Лотков А.И., Твердохлебова А.В.

УДК 548.73:539.211

ИЗМЕЛЬЧЕНИЕ СТРУКТУРЫ ПРИПОВЕРХНОСТНОГО СЛОЯ НИКЕЛИДА ТИТАНА ПОСЛЕ ИОННОЙ МОДИФИКАЦИИ ИОНАМИ КРЕМНИЯ*

Мейснер С.Н.^{1, 2}, к.т.н., младший научный сотрудник Мейснер Л.Л.^{1, 2}, д.ф.-м.н., профессор, главный научный сотрудник (llm@ispms.tsc.ru) Лотков А.И.¹, д.ф.-м.н., профессор, заместитель директора по научной работе Твердохлебова А.В.¹, аспирант

> ¹ Институт физики прочности и материаловедения СО РАН (634021, Россия, г. Томск, пр. Академический, 2/4)
> ² Национальный исследовательский Томский государственный университет (634050, Россия, г. Томск, ул. Ленина, 36)

Аннотация. Методами дифракции обратнорассеянных электронов проведено изучение закономерностей изменения микроструктуры приповерхностных слоев никелида титана после воздействий на них среднеэнергетическими потоками ионов кремния. После обработки поверхности образцов никелида титана TiNi среднеэнергетическими пучками ионов кремния наблюдается изменение и фрагментация зеренной структуры приповерхностного слоя исследуемого материала. Установлено, что характерными особенностями слоя с фрагментированной структурой являются: присутствие в нем мартенситной фазы B19'; высокая концентрация межфазных и внутрифазовых границ раздела; линейные размеры фрагментов превышают 1 мкм; измельчение структуры слоя под облученной поверхностью неоднородно и зависит от кристаллографической ориентации исходного зерна (в одном зерне внутренняя структура фрагментируется почти на 1/3 от его объема, а в соседнем зерне не наблюдается каких-либо заметных структурных изменений). Фрагментацию наиболее интенсивно испытывали те зерна, кристаллографическая ориентация которых относительно направления воздействия оказалась близка к направлению <111>. Проведен анализ угловых разориентаций фрагментов относительно исходной кристаллографической ориентации B2 структуры.

Ключевые слова: никелид титана TiNi, дифракция обратнорассеянных электронов, ионная имплантация, кремний, модификация поверхности, фрагментация.

Сплавы на основе никелида титана характеризуются ярко выраженной анизотропией упруго-пластических свойств [1]. Это проявляется как в характере мартенситных превращений этих сплавов в условиях действия внешних полей упругих напряжений, так и в особенностях и механизмах пластической деформации.

Одним из эффективных способов улучшения физико-химических и механических свойств металлических материалов (в том числе повышения усталостной долговечности и коррозионной устойчивости) является модификация их приповерхностных слоев потоками ионов различных энергий [2, 3]. Ионно-пучковая обработка обеспечивает изменение химического состава в приповерхностном слое материала путем его легирования химическими элементами, источником которых является ионный пучок. Наряду с этим, ионно-пучковые воздействия приводят к измельчению или фрагментации его микроструктуры под облучаемой поверхностью. Если ионные пучки являются высокоэнергетическими (энергия ионов $E \ge 1 \div 3$ МэВ), то глубина фрагментированного слоя может достигать десятков микрометров. Считается, что при использовании среднеэнергетических ионных пучков (E < 1 МэВ) глубина слоя с фрагментированной структурой не превышает 1 - 2 мкм, тогда как толщина модифицированного слоя, в котором происходят изменения дефектной подсистемы, может составлять более сотни микрометров. Учитывая сказанное, можно ожидать, что при воздействии пучками ионов кремния со средними энергиями ($E \sim 60$ кэВ) на поверхности никелида титана будут происходить изменения микроструктуры на глубину, значительно превышающую не только длину проективного пробега иона в металлическом материале, но даже превышающую средний размер зерна.

Известно, что при пластической деформации поликристаллов первопричиной фрагментации являются мощные упругие напряжения на межзеренных границах и стыках [4-6]. Существует мнение [7], что высокоэнергетические воздействия потоками заряженных частиц (ионов, электронов) на поверхность металлов и сплавов можно рассматривать как интенсивные упругопластические воздействия, локализованные в приповерхностном слое под облучаемой поверхностью. Проведенные исследования показали, что в приповерхностных слоях сплавов на основе никелида титана формируются новые композитные слои с высоконеравновесной комбинированной субмикро- и нано-

^{*} Работа выполнена по проекту СО РАН № III.23.2.1.

Авторы выражают искреннюю благодарность заведующему лабораторией материаловедения покрытий и нанотехнологий, д.т.н. В.П. Сергееву за содействие в проведении ионно-пучковой обработки образцов для исследования.

кристаллической структурой. Механизмы деформации структуры в объеме сплава с мартенситными превращениями обсуждаются в ряде работ [1, 8], однако почти нет исследований эффектов фрагментации зеренной структуры в приповерхностных слоях, а также экспериментальных фактов, подтверждающих феномен фрагментации структуры приповерхностных слоев никелида титана под воздействием потоков заряженных частиц. Ситуация осложняется тем, что в таких сплавах возможна реализация сразу нескольких конкурирующих каналов релаксации и отклика на внешнее воздействие – фазовое превращение или структурная (мартенситная) перестройка исходной атомно-кристаллической структуры в полях упругих напряжений, индуцированных облучением, и пластическая деформация продуктов фазового превращения. Вместе с тем перспективность таких видов воздействия подтверждается значительным увеличением прочности, коррозионной стойкости, биосовместимости сплавов на основе никелида титана с ионно-модифицированными поверхностными слоями, которые установлены авторами настоящей работы ранее.

Целью работы является изучение закономерностей изменения микроструктуры приповерхностных слоев никелида титана после воздействий на них среднеэнергетическими потоками ионов кремния.

Образцы для исследований вырезали из прутка сплава на основе никелида титана в виде плоских пластин размерами $1,6 \times 10 \times 15$ мм. Исходные поверхности всех образцов перед облучением подготавливали единообразно: 1 - химическое травление в растворе кислот (3 части HNO₃ + 1 часть HF); 2 - механическая шлифовка до «зеркального блеска» на шлифовальном станке Saphir 550 (ATM GMBH, Германия); 3 - электролитическая полировка в растворе кислот (3 части CH₂COOH + 1 часть HClO₄).

Ионную модификацию поверхностей образцов проводили на ионном имплантере «ДИАНА-3» с применением импульсных однокомпонентных пучков ионов кремния в условиях безмасляной откачки и высокого (примерно 10^{-4} Па) вакуума в режиме высокодозной ионной имплантации [2, 3]. Для выявления эффектов, связанных с изменением микроструктуры под облучаемой поверхностью (в том числе с фрагментацией исходной зеренной структуры), использовали обработку пучками ионов кремния с флюенсом $D = 5 \times 10^{17}$ см⁻² при среднем ускоряющем напряжении 60 кВ с частотой следования импульсов 50 Гц. Температура образцов в процессе ионной имплантации не превышала 373 - 424 К.

Исследования изменения микроструктуры приповерхностного слоя сплава никелида титана TiNi после ионной имплантации кремнием проводили на растровом электронном микроскопе Carl Zeiss «LEO EVO 50» с использованием метода анализа дифракции отраженных электронов HKL EBSD (Oxford Instruments, Великобритания). Детальное изучение особенностей микроструктуры на поверхности проводили с шагом сканирования 1 мкм на плоскостях π_{\perp} (поперечный шлиф) и π_{\parallel} (продольный шлиф), относительно направления воздействия пучками ионов кремния.

Исходная микроструктура сплава никелида титана TiNi представляет собой смесь из крупных и мелких зерен основной фазы В2 со средними размерами зерен 70-100 и 20-50 мкм соответственно и мелкодисперсных включений фазы Ti₂Ni (ГЦК-структура типа E9₂) со средним размером частиц 0,5 - 3,0 мкм. Анализ микроструктуры образца никелида титана TiNi под облученной поверхностью (на плоскости л₁₁) был проведен методом дифракции обратнорассеянных электронов. Для этого с шагом $\Delta h = 1$ мкм были получены несколько типов карт реконструкции микроструктуры в этой области: угловой разориентации зерен, разориентации внутризеренной и субзеренной структуры в углах Эйлера и в представлении Родригеса-Франка (рис. 1). Из анализа данных об угловой разориентации фрагментов зерен В2 в эйлеровом пространстве и после перехода из этой системы координат (связанной с ориентацией образца в пространстве) в кристаллографическую систему координат (связанную с ориентацией структуры фазы В2 в пространстве) было обнаружено, что в пространстве кристалла фрагментация осуществляется преимущественно в тех зернах, в которых исходная ориентация плотноупакованных плоскостей типа (110) близка к направлению воздействия пучком (рис. 1, 3, таблица; позиции а, б, в таблицы соответствуют схемам разворотов отдельных фрагментов (a, δ, e) на рис. 3). Обнаружено, что глубина зоны фрагментации не превышает 30 % от линейного размера зерна, а размер отдельных фрагментов изменяется в пределах 5 – 15 мкм.



Рис. 1. Карта качества картин Кикучи (*a*) и участок под облученной поверхностью карты угловой разориентации зеренно-субзеренной структуры (*б*)

Fig. 1. Quality performance chart of Kikuchi patterns (*a*) and the area under the irradiated surface of the chart of angular misorientation of grain-subgrain structure (δ)



Углы разориентации, град



Fig. 2. Microstructure fragmentation under ion-modified (silicon ions) titanium nickelide sample surface:

a – the distribution chart of internal interfaces (low-angle, large-angle, intergrain, interphase); δ – fragment of this sphere

Анализ карт соответствия картин Кикучи показал, что если для индицирования дифракционных картин использовать единственный эталон структуры – структуру B2, то в некоторых зернах под облученной поверхностью в зоне фрагментации структура не идентифицируется. Полной идентификации структуры удалось достичь при использовании данных о моноклинной структуре типа B19' с параметрами работы [9]. Оказалось, что в этом случае после облучения ионными пучками фаза B19' наблюдается только в двух приповерхностных зернах. Следует отметить, что незначительное количество фазы B19' наблюдается и в отдельных локальных объемах материала, преимущественно около границ зерен фазы B2.



Рис. 3. Кристаллографические ориентации фрагментов структуры внутри одного исходного зерна фазы В2 (базис {100, 010, 001}) относительно внешней системы координат {*x*, *y*, *z*}, связанной с положением образца в объеме, удаленном от ионно-модифицированной поверхности (*a*) и в двух различных областях в приповерхностной области под облученной поверхностью (*б*, *в*) (образец никелида титана с ионно-модифицированной поверхностью (ионы кремния))

Fig. 3. The crystallographic orientations of the fragments within one original grain of B2 phase (basis {100, 010, 001}) relative to the outer coordinate system {x, y, z}, associated with the sample position in the volume, remote from the ion-modified surface (a) and in two different regions in the surface part under the irradiated surface (δ , δ) (a titanium nickelide sample with the ion-modified surface (silicon ions))

Одним из признаков фрагментации зеренной структуры является наличие в приповерхностном слое высокой концентрации границ (как большеугловых, так и малоугловых) по сравнению с их количеством в более удаленных от облученной поверхности областях (рис. 2). Предварительные результаты показали, что в приповерхностной области, где образовалась фаза B19'

		-	
	a	б	в
φ1; φ; φ2	142,9; 53,5; 43,2	83,1; 26,9; 268,5	110,1; 146,3; 267,4
\vec{z}	[1,00 1,06 1,08]	[-0,82 -0,02 1,62]	[-1,00 -0,04 -1,51]
ή	[-29,05 -34,44 -89,27]	[4,50 95,51 -29,28]	[-19,65 97,94 4,60]
$\theta_{\vec{\eta}}$	174,55	28,15	146,70
$[111]\Lambda \vec{z}$	1,91	75,70	144,57
$\vec{\eta}\Lambda\vec{z}$	26,78	72,97	87,36

Угловая разориентация фрагментов зерен В2

П р и м е ч а н и е: ϕ 1; ϕ ; ϕ 2 – углы Эйлера; \vec{z} – координаты оси *z* в системе координат, привязанной к фрагменту; $\vec{\eta}$ – ось вращения (направление, неизменяющееся при переходе от внешней системы координат к системе координат, привязанной к фрагменту); $\theta_{\vec{\eta}}$ – угол поворота вокруг оси вращения $\vec{\eta}$; [111] $\Lambda \vec{z}$ – угол между направлением воздействия (\vec{z}) и направлением [111] фрагмента; $\vec{\eta}\Lambda \vec{z}$ – угол между направлением воздействия и осью вращения фрагмента. (на рис. 2 показана желтым цветом), наряду с малоугловыми границами, характерными для пластинчатой структуры мартенсита B19' (показаны красными тонкими линиями), присутствуют и границы с углами разориентации более 15° (показаны черными линиями), более характерные для фазы B2. Другими словами, зеренная структура приповерхностного слоя после облучения ионными пучками фрагментировалась путем образования смеси из межфазных и межзеренных, малоугловых и большеугловых границ, что является признаком формирования рекристаллизованного структурного состояния в этой области.

Образование фрагментированных областей в отдельных зернах под облученной поверхностью никелида титана обусловлено рядом возможных причин. Во-первых, известно и экспериментально показано [2, 10, 11], что высокоэнергетические воздействия с использованием потоков заряженных частиц на материалы аналогичны ударно-волновым механическим воздействиям. Структура материала в зоне воздействия формируется вследствие наличия в этой зоне высокой концентрации радиационных дефектов структуры (вакансии, атомы внедрения, комплексы точечных и дислокационных дефектов и др.) и их движения в полях упругих напряжений, индуцированных облучением. В конечном итоге, все это должно приводить к измельчению или фрагментации исходной зеренной структуры с образованием высокоугловых межзеренных границ.

Во-вторых, в сплавах на основе никелида титана релаксация упругих напряжений, вызванных внешними воздействиями, может осуществляться путем фазового превращения мартенситного типа (термоупругого). Этот механизм релаксации упругих напряжений конкурирует с механизмами пластической деформации и, при определенных условиях, может оказаться приоритетным. Это, в свою очередь, будет приводить к перестройке атомной структуры из исходной В2 в мартенситную В19' фазу и обратно неоднородно во всем объеме материала, а только в областях с высокой концентрацией упругих напряжений. Поскольку, как правило, в этих областях имеет место и высокая концентрация дефектов кристаллического строения, то после образования фазы с мартенситной структурой может оказаться затрудненным обратное превращение в высокотемпературную фазу. Возможно, именно это является причиной обнаруженной в зоне фрагментации зеренной структуры фазы с мартенситной структурой, которая не наблюдалась в образцах никелида титана TiNi до их обработки ионными пучками.

И, наконец, в-третьих, благодаря крупнозернистой структуре исходного материала образцов никелида титана TiNi удалось выявить очень важный эффект зависимости интенсивности фрагментации от ориентации зерна, когда в одном зерне внутренняя структура фрагментируется почти на 1/3 от его объема, а в соседнем зерне не наблюдается каких-либо заметных структурных изменений. Как отмечалось выше, исходная (в фазе В2) кристаллографическая ориентация семейств плотноупакованных плоскостей {111}, {112} в зерне с фрагментированной субструктурой совпадала с направлением воздействия пучком, что могло, в свою очередь, привести к приоритетной активации соответствующих систем скольжения и к началу процесса пластической деформации в данном зерне раньше или одновременно с мартенситным превращением.

Выводы. Изучение механизмов фрагментации В2 структуры после ионно-пучковой обработки ионами кремния поверхности поликристаллов никелида титана методами дифракции обратнорассеянных электронов показали, что после облучения поверхности образцов никелида титана TiNi с поверхностным слоем, модифицированным среднеэнергетическими пучками ионов кремния, наблюдается изменение и фрагментация зеренной структуры приповерхностного слоя исследуемого сплава. Характерными особенностями приповерхностного слоя с новообразованной субструктурой является присутствие в нем мартенситной фазы В19', высокая концентрация межфазных и внутрифазовых границ раздела, а также то, что линейные размеры фрагментов превышают 1 мкм. Измельчение зеренной структуры слоя под облученной поверхностью неоднородно и зависит от кристаллографической ориентации исходного зерна.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

- Пушин В.Г., Лотков А.И., Колобов Ю.Р. и др. О природе аномально высокой пластичности высокопрочных сплавов никелида титана с эффектами памяти формы. Исходная структура и механические свойства // ФММ. 2008. Т. 106. № 5. С. 537 – 547.
- 2. Комаров Ф.Ф. Ионная имплантация в металлы. М.: Металлургия, 1990. 216 с.
- Ионно-лучевая и ионно-плазменная модификация материалов / К.К. Кадыржанов, Ф.Ф. Комаров, А.Д. Погребняк и др. – М.: изд. МГУ, 2005. – 640 с.
- Gleiter H. Nanocrystalline Materials // Progress Mater. Sci. 1989. Vol. 33. P. 223 – 315.
- 5. Конева Н.А., Козлов Э.В. Закономерности субструктурного упрочнения // Изв. вуз. Физика. 1991. № 3. С. 56 – 70.
- Siegel R.W. Mechanical proper ties of ultrafine-grained materials. – In book: Proc. of the NATO ASI "Mechanical Properties and Deformation Behaviour of Materials Having Ultra-Fine Micro- structures" Eds. M. Nastasi, D.M. Parkin, H. Gleiter. – Dordrecht-Boston-London: Kluwer Head. Publ, 1993. Vol. E233. P. 509 – 530.
- Коротаев А.Д., Тюменцев А.Н., Третьяк М.В. и др. Особенности морфологии и дефектной субструктуры поверхностного слоя сплава Ni₃Al после обработки мощным ионным пучком // ФММ. 2000. Т. 89. № 1. С. 54 – 61.
- Наноинженерия поверхности. Формирование неравновесных состояний методами электронно-ионно-плазменных технологий / А.И. Лотков, С.Г. Псахье, А.Г. Князева и др.; отв. ред. Н.З. Ляхов, С.Г. Псахье. – Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2008. – 276 с.
- Biihrer W., Gotthardt R., Kulik A. etc. Powder neutron diffraction study of nickel-titanium martensite // J. Phys. F. Met. Phys. 1983. Vol. 13. L77 – L81.
- Фазовые превращения при облучении / Под ред. В.Ф. Нолфи; пер. с англ. М.Е. Резницкого, В.М. Устинщикова, А.Б. Цепелева;

под ред. Л.Н. Быстрова. – Челябинск: Металлургия, Челябинское отделение, 1989. – 312 с.

 Тетельбаум Д.И., Сорвина В.П., Курильчик Е.В. и др. О механизме эффекта дальнодействия при облучении твердых тел // Известия Академии наук. Серия физическая. 1996. Т. 60. № 4. С. 210 – 212.

Поступила 20 января 2014 г.

IZVESTIYA VUZOV. CHERNAYA METALLURGIYA = IZVESTIYA - FERROUS METALLURGY. 2015. VOL. 58. No. 4, pp. 267-271.

REFINEMENT OF THE STRUCTURE OF THE TITANIUM NICKELIDE NEAR-SURFACE LAYERS AFTER SILICON ION MODIFICATION

Meisner S.N.^{1,2}, Cand. Sci. (Eng.), Junior Researcher Meisner L.L.^{1,2}, Dr. Sci. (Phys.-math.), Professor, Chief Researcher (llm@ispms.tsc.ru) Lotkov A.I.¹, Dr. Sci. (Phys.-math.), Professor, Deputy Director for scientific work Tverdokhlebova A.V.¹, Postgraduate

¹Institute of Strength Physics and Materials Science SB RAS (2/4, Akademicheskii ave., Tomsk, 634021, Russia)

²National Research Tomsk State University (36, Lenina str., Tomsk, 634050, Russia)

- *Abstract*. Changes in the microstructure of the surface layer of NiTi after pulse impacts on the alloy surface by medium energy silicon ion beams were investigated by the electron backscattered diffraction method. It was found that the surface layer was characterized by the presence of the martensitic phase B19' within the fragmentation grain structure with the high concentration of phase and interphase boundaries, the linear fragment sizes exceeding 1 micron; grain fragmentation was inhomogeneous and depends on the crystallographic orientation of the initial grain. Internal structure of the one grain was fragmented by almost 1/3 of its volume, and in the other grain any significant structure was observed in grains, which crystallographic orientation was close to the direction <111>, relative to the impact direction. The angles misorientation of the fragments was analyzed relative to the original crystallographic orientation B2 structure.
- *Keywords*: nickel titanium, electron backscatter diffraction, ion implantation, silicon, surface modification, microstructure fragmentation.

REFERENCES

- Pushin V.G., Lotkov A.I., Kolobov Yu.R., Valiev R.Z., Dudarev E.F., Kuranova N.N., Dyupin A.P., Gunderov D.V., Bakach G.P. On the nature of anomalously high plasticity of high-strength titanium nickelide alloys with shape-memory effects: I. Initial structure and mechanical properties. *Physics of Metals and Metallography*. 2008, Vol. 106, no. 5, pp. 520–530.
- 2. Komarov F.F. *Ionnaya implantatsiya v metally* [Ion implantation into metals]. Moscow: Metallurgiya, 1990. 216 p. (In Russ.).
- 3. Kadyrzhanov K.K., Komarov F.F., Pogrebnyak A.D., Rusakov V.S., Turkebaev T.E. *Ionno-luchevaya i ionno-plazmennaya modifikatsi*-

ya materialov [Ion-beam and ion-plasma modification of materials]. Moscow: izd. MGU, 2005. 640 p. (In Russ.).

- 4. Gleiter H. Nanocrystalline Materials. *Progress Mater. Sci.* 1989, Vol. 33, pp. 223–315.
- 5. Koneva N.A., Kozlov E.V. Laws of substructural hardening. *Izv. vuz. Fizika.* 1991, no. 3, pp. 56–70. (In Russ.).
- Siegel R.W. Mechanical proper ties of ultrafine-grained materials. In: Proc. of the NATO ASI "Mechanical Properties and Deformation Behaviour of Materials Having Ultra-Fine Microstructures". Nastasi M., Parkin D.M., Gleiter H. Eds. Dordrecht-Boston-London: Kluwer Head. Publ, 1993, Vol. E233, pp. 509–530.
- Korotaev A.D., Tyumentsev A.N., Tret'yak M.V., Pinzhin Yu.P., Remnev G.E., Shchipakin D.A. Surface morphology and defect substructure of the surface layer of Ni₃Al treated by a high-power ion beam. *Fizika metallov i metallovedenie*. 2000, Vol. 89, no. 1, pp. 54–61. (In Russ.).
- Nanoinzheneriya poverkhnosti. Formirovanie neravnovesnykh sostoyanii v poverkhnostnykh sloyakh materialov metodami elektronno-ionno-plazmennykh tekhnologii [Nanoengineering of surface. Formation of non-equilibrium states in the surface layers of materials by means of electron-ion-plasma technologies]. Lyakhov N.Z., Psakh'e S.G. eds.; RAN SO, In-t fiziki prochnosti i materialovedeniya. Novosibirsk: izd. SO RAN. 2008. 276 p. (In Russ.).
- Biihrer W., Gotthardt R., Kulik A., Mercier O., Staub F. Powder neutron diffraction study of nickel-titanium martensite. *J. Phys. F. Met. Phys.* 1983, Vol. 13, L77–L81.
- Phase transsformations during irradiation. Nolfi Frank V. ed. Elsevier Science Ltd, 1983, 374 p. (Russ.ed.: *Fazovye prevrashcheniya pri obluchenii*. Nolfi V.F. ed. Chelyabinsk: Metallurgiya, Chelyabinskoe otdelenie, 1989. 312 p.).
- Tetel'baum D.I., Sorvina V. P., Kuril'chik E.V., Shcherbakova I.A., Semin Yu.A., Sidorova A.I. About a mechanism of a long-range effect on irradiation of solids. *Izvestiya Akademii nauk. Seriya fizicheskaya*. 1996, Vol. 60, no. 4, pp. 210–212. (In Russ.).
- Acknowledgements. The work was performed under the project of SB RAS no. III.23.2.1.

The authors express their sincere gratitude to the head of the Material Coatings and Nanotechnology laboratory, Dr. Sci. (Eng.) Sergeev V.P. for the assistance in carrying out the ion-beam processing of samples for research.

Received January 20, 2014