

**GRADIENT STRUCTURE OF TERNARY TI-NI-TA SURFACE ALLOY  
SYNTHESIZED ON TINI SUBSTRATE BY ELECTRON-BEAM METHOD**

*Sofya Igorevna Yuzhakova*<sup>1a</sup>, *Marina Gennadijevna Ostapenko*<sup>1</sup>, *Viktor Olegovich Semin*<sup>1,2</sup>,  
*Filipp Anatolyevich Dyachenko*<sup>1</sup>, *Lyudmila Leonidovna Meisner*<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> National Research Tomsk State University, pr. Lenina 36, Tomsk, 634050, Russia

<sup>2</sup> Institute of Strength Physics and Materials Science SB RAS, pr. Akademichesky 2/4, Tomsk, 634055, Russia

<sup>a</sup> sofayjakova@gmail.com

**ABSTRACT**

Ti-Ni-Ta surface alloy was fabricated on a TiNi substrate through a pulsed melting of the “Ti<sub>60</sub>Ta<sub>40</sub> (at. %) film/TiNi substrate” system by a low-energy high-current electron beam. The influence of the electron-beam treatment on the microstructure and stressed state of the B2 phase preserved in the surface modified area was studied. An analysis, performed by both X-ray diffraction and transmission electron microscopy, has shown a formation of the gradient structure in the outer surface layer of the surface alloy of the sample. The surface alloy consists of two layers: a sharply textured outer layer of ~150 nm thickness based on  $\alpha$ -Ta phase and an amorphous sublayer having ~500 nm thickness. A heat-affected zone is formed beneath at a depth above ~750 nm and includes sublayers possessing B2 and B19' structures. After electron beam treatments, the B2 lattice parameter decreases from 3.0137 Å to 2.9950 Å. It has been found that the variation of the B2 lattice parameters in the sublayers of the TiNi substrate are partly due to the residual compressive stresses distributed in the direction perpendicular to the irradiated surface. X-ray diffraction analysis has shown that the maximum residual stresses reach values of ~ -290 MPa after the surface alloy synthesis. The residual stresses are distributed in the heat-affected zone adjacent to the synthesized surface alloy.

**KEYWORDS**

Nickel titanium; surface alloy; electron beam; structure; residual stresses.

**ГРАДИЕНТНАЯ СТРУКТУРА ТРЕХКОМПОНЕНТНОГО ТИ-НИ-ТА  
ПОВЕРХНОСТНОГО СПЛАВА, СИНТЕЗИРОВАННОГО НА ПОДЛОЖКЕ ТИНИ  
ЭЛЕКТРОННО-ПУЧКОВЫМ СПОСОБОМ**

*Софья Игоревна Южакова*<sup>1a</sup>, *Марина Геннадьевна Остапенко*<sup>1</sup>, *Виктор Олегович Семин*<sup>1,2</sup>,  
*Филипп Анатольевич Дьяченко*<sup>1</sup>, *Людмила Леонидовна Мейснер*<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> Национальный исследовательский Томской государственный университет, Россия, 634050, Томск, пр. Ленина, 36

<sup>2</sup> Институт физики прочности и материаловедения СО РАН, Россия, 634055, Томск, пр. Академический, 2/4

<sup>a</sup> sofayjakova@gmail.com

## АННОТАЦИЯ

На подложке из TiNi сплава был сформирован Ti-Ni-Ta поверхностный сплав в результате импульсного плавления системы «Ti<sub>60</sub>Ta<sub>40</sub> (ат. %) пленка/TiNi подложка» низкоэнергетическим сильноточным электронным пучком. Изучено влияние электронно-пучковой обработки на микроструктуру и упруго-напряженное состояние B2 фазы в поверхностной модифицированной области образца. Анализ, проведенный с использованием методов рентгеновской дифрактометрии и просвечивающей электронной микроскопии, показал наличие градиентной структуры в наружном слое образца с поверхностным сплавом. Поверхностный сплав состоит из двух слоев: остро текстурированный наружный слой толщиной ~150 нм на основе фазы  $\alpha$ -Ta и аморфный подслой толщиной ~500 нм. На глубине свыше ~750 нм располагается зона термического влияния, включающая подслои подложки с B2 и B19' структурами. После электронно-пучковых обработок значение параметра решетки B2 фазы уменьшается с 3,0137 Å до 2,9950 Å. Установлено, что данные изменения параметров решетки матричной B2 фазы в подслоях TiNi подложки частично обусловлены остаточными напряжениями сжатия в направлении, перпендикулярном облученной поверхности. Рентгенодифракционный анализ показал, что в образце с Ti-Ni-Ta поверхностным сплавом максимальные остаточные напряжения достигают значений ~-290 МПа и распределены в прилежащем к синтезированному слою TiNi подложки, соответствующем зоне термического влияния.

## КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА

Никелид титана; поверхностный сплав; электронный пучок; структура; остаточные напряжения.

## Введение

Сплавы TiNi с эффектом памяти формы (ЭПФ) используются для медицинских приложений, связанных с изготовлением фиксаторов, внутрисосудистых имплантатов и разработкой систем адресной доставки лекарств [1, 2]. Надежность проявления функциональных свойств (величина сверхэластичности, степень восстановления формы и ширина механического гистерезиса) материалов с ЭПФ зависит от множества факторов, одним из которых выступает качество финишной обработки поверхности [3]. В процессе эксплуатации медицинские имплантаты испытывают циклические деформации. В этой связи упруго-напряженное состояние и дефектная структура высокотемпературной B2-фазы никелида титана будет определять характер проявления мартенситной неупругости при знакопеременных нагрузках. В работе [4] показано, что нанесение аморфных тонких (~200 нм) пленок – тонкопленочных

металлических стекол – на различные подложки (сталь, Al-, Ni-, Zr- и Ti-сплавы) приводит к улучшению их усталостных характеристик. Однако применение покрытий из тонкопленочных металлических стекол для TiNi сплавов имеет большие ограничения, связанные с проблемой адгезионной прочности при циклическом нагружении системы «пленка/подложка». Термомеханическое циклирование с амплитудой выше напряжения мартенситного сдвига может привести к зарождению трещин на границах раздела между покрытием и подложкой и, следовательно, отслоению покрытия.

В настоящее время предложены иные методы обработки поверхности Ti и его сплавов, например, с применением концентрированных потоков энергий (КПЭ): лазерное облучение, ионные и электронные пучки [5–8]. Данные методы способствуют улучшению поверхностно-чувствительных свойств подложек и формированию новых структурно-

фазовых состояний в поверхностных слоях обрабатываемых материалов [9, 10]. Известно, что при ионно-пучковом воздействии поверхностный слой (толщиной до 10 мкм) подложки испытывает сверхскоростной нагрев, плавление и испарение за счет формирования нестационарных температурных полей [11, 12] и распространения волн механических напряжений [13, 14]. Это, в свою очередь, приводит к фазовому наклепу и увеличению плотности дефектов (точечных и линейных) на глубину, превышающую область прямого воздействия КПЭ.

Альтернативным способом повышения механических и коррозионных свойств различных металлических материалов, основанным на формировании тонких (до 1 мкм) поверхностных слоев с когезионно-прочными границами раздела, является электронно-пучковый способ синтеза поверхностных сплавов (ПС) [15]. Реализация и обоснование эффективности использования данного подхода к TiNi сплавам с ЭПФ была показана авторами работ [16, 17]. Вместе с тем в [18] продемонстрировано, что электронно-пучковые обработки, применяющиеся для гомогенизации TiNi подложки, удаления примесных и вторых фаз и перераспределения нанопор в Ti-Ni-Ta-Si ПС, приводят к генерации остаточных (механических) напряжений сжатия/растяжения величиной от  $\sim \pm 300$  МПа до  $\sim \pm 1$  ГПа. На наш взгляд, природа обнаруженных эффектов связана со структурными особенностями самого ПС и подслоев TiNi подложки, расположенных в зоне термического влияния. Остаточные напряжения, уравновешенные в модифицированной зоне толщиной до 20 мкм, могут оказать решающее влияние на неупругие свойства миниатюрных изделий с ЭПФ. Анализ упруго-напряженного состояния матричной B2 фазы в образцах TiNi с ПС представляется важным с точки зрения оптимизации режимов синтеза ПС с применением импульсных электронных пучков. Целью данной работы является определение струк-

туры синтезированного Ti-Ni-Ta поверхностного сплава и рентгеновская оценка уровня остаточных напряжений в TiNi подложке, формируемых в результате электронно-пучковой обработки.

## 1. Методика исследований

В качестве подложки использовали образцы TiNi сплава марки ТН1 (МАТЭК-СПФ, Россия) размерами  $10 \times 10 \times 1$  мм, вырезанные из горячекатаного листового проката (далее TiNi подложка). Химический состав TiNi сплава, согласно сертификату производителя, составлял (вес. %): Ti(баланс) – 55,75Ni – 0,020C – 0,035O – 0,003N, температура начала обратного мартенситного превращения  $A_s = 308$  К. Исходные поверхности всех образцов перед облучением и синтезом ПС прошли обработку, включающую химическое травление, механическую шлифовку и электролитическую полировку в смеси уксусной ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ) и хлорной ( $\text{HClO}_4$ ) кислот в соотношении 3:1 объемных частей.

Перед синтезом ПС исходные TiNi образцы были обработаны низкоэнергетическим сильноточным электронным пучком на установке «РИТМ-СП» (ООО «Микросплав», Россия) в режиме, обеспечивающими выглаживание поверхности и гомогенизацию поверхностного слоя на глубину до  $\sim 2$  мкм [19]: плотность энергии  $E_s = 2,5$  Дж/см<sup>2</sup>, длительность импульса  $\tau = 2,3$  мкс, число импульсов  $n = 10$ . Формирование Ti-Ni-Ta ПС осуществили в едином вакуумном цикле в два этапа. На первом этапе на TiNi подложку с помощью магнетронного модуля осаждали легирующую пленку состава  $\text{Ti}_{60}\text{Ta}_{40}$  (ат. %) толщиной 100 нм путем распыления мишеней из чистых элементов Ti (99,95 вес. %) и Ta (99,95 вес. %) (Гирмет, Россия). Жидкофазное перемешивание системы «Ti-Ta пленка/TiNi подложка» проводили с помощью НСЭП при следующих параметрах: плотность энергии  $E_s = 2$  Дж/см<sup>2</sup>, число импульсов  $n = 10$ , число циклов «осаждение + плавление»  $N = 2$ . Таким образом суммар-

ная толщина наплавленной Ti-Ta пленки составила  $h = 200$  нм (далее обозначим как  $[\text{Ti-Ni-Ta}]^{\text{ПС}}$ ).

Рентгеноструктурный анализ (РСА) проводили на дифрактометре Shimadzu XRD-6000 в Cu-K $\alpha$  излучении ( $\lambda = 1,54$  Å) с использованием симметричных и асимметричных ( $\alpha = 3^\circ, 5^\circ, 12^\circ$ ) схем съемок. Угловой диапазон съемок XRD составлял  $25 \div 100$  град., шаг сканирования –  $0,05$  град., время выдержки на одной точке  $\Delta t = 1$  сек. Анализ профилей рентгеновских линий В2 фазы и их углового положения проводили для компонент  $K\alpha_1$  каждой линии после разделения  $K\alpha_1$ - $K\alpha_2$  дублета. Параметр решетки В2 фазы определяли прецизионным методом с построением экстраполяционных зависимостей от функции  $f(\theta) = (\cos^2\theta/\sin\theta + \cos^2\theta/\theta)/2$  [20]. Точность измерения параметра решетки составляла  $\Delta a = \pm 0,0005$  Å. Деформации, обусловленные напряжениями 1-го рода ( $\sigma^l$ ), рассчитывали по формуле [21], связывающей параметры решетки В2 фаз в исходном образце ( $a_{B2}^{\text{ИСХОДНЫЙ}}$ ) и образце с ПС ( $a_{B2}^{\text{ПС}}$ ):

$$\varepsilon^l = \frac{a_{B2}^{\text{ПС}} - a_{B2}^{\text{ИСХОДНЫЙ}}}{a_{B2}^{\text{ИСХОДНЫЙ}}}. \quad (1)$$

Абсолютные значения  $\sigma^l$  определяли с точностью  $\pm 30$  МПа в рамках теории упругости и кинематического приближения теории рассеяния рентгеновских лучей:  $\sigma^l = E \times \varepsilon^l$ , где  $E$  – модуль упругости TiNi (55 ГПа), определенный методом инструментального индентирования [22]. Отметим, что при использовании симметричной схемы съемки с фокусировкой по Бреггу-Брентано,  $\sigma^l$  характеризует величину механического напряжения в направлении, перпендикулярном к поверхности облучения.

Электронно-микроскопические исследования с помощью методов светлых, темных полей и микродифракционного анализа проводили на просвечивающем электронном микроскопе (ПЭМ) JEM-2100 (JEOL, Япония) при ускоряющем напряжении 200 кВ. Дан-

ный ПЭМ оснащен энергодисперсионным спектрометром (ЭДС) INCA Energy. Фольги были приготовлены на установке ионного травления EM 09100IS (JEOL, Япония) в геометрии поперечного сечения.

Для сопоставления между собой данных, полученных методами РСА и ПЭМ, в работе были выполнены расчеты максимальной глубины проникновения рентгеновских лучей в зависимости от геометрии съемки. Для образца  $[\text{Ti-Ni-Ta}]^{\text{ПС}}$  максимальная толщина эффективно поглощающего слоя ( $h_{\text{СИММ}}$ ) в случае использования симметричной схемы съемки может быть оценена как [18]:

$$h_{\text{СИММ}} = -e^{-\frac{2 \cdot t \cdot \mu_{\text{ПС}}}{\sin(\theta)}} \cdot \frac{\ln(1-R)}{\frac{2\mu_{\text{TiNi}}}{\sin(\theta)}}. \quad (2)$$

Здесь  $t$  – толщина ПС;  $\theta$  – угол брэгговской дифракции;  $\mu_{\text{ПС}}$  и  $\mu_{\text{TiNi}}$  – линейные коэффициенты поглощения ПС и TiNi эквивалентного состава соответственно. В расчетах предполагалось, что на глубине  $h_{\text{СИММ}}$  почти вся интенсивность падающего пучка поглощается, т. е. коэффициент поглощения  $R = 0,95$ . Изменение толщины эффективно поглощающего слоя в асимметричной схеме съемки зависит от угла скольжения ( $\alpha$ ):

$$h_{\text{АСИММ}} = \frac{2h_{\text{СИММ}}}{\sin(\theta)} \cdot \frac{1}{\left( \frac{1}{\sin(\alpha)} + \frac{1}{\sin(2\theta - \alpha)} \right)}. \quad (3)$$

В расчетах линейных коэффициентов поглощения использованы табличные данные о массовых коэффициентах ослабления рентгеновских лучей для чистых элементов – титана, тантала и никеля [23].

## 2. Результаты и их обсуждение

На рис. 1 приведены рентгеновские дифракционные картины от исходного TiNi образца и  $[\text{Ti-Ni-Ta}]^{\text{ПС}}$ . Сравнительный анализ дифрактограмм (рис. 1 а, б), полученных с использованием симметричной схемы съемки (фокусировка по Бреггу-Брентано),

показал несколько основных особенностей. На дифрактограмме от исходной TiNi подложки наблюдаются интенсивные дифракционные линии фазы B2 (рис. 1, *a*), а также рефлексы от второй фазы Ti<sub>2</sub>Ni. Напротив, в образце [Ti-Ni-Ta]<sup>ПС</sup>, наряду с дифракционными линиями матричной фазы TiNi подложки, присутствуют рефлексы высокой интенсивности (рис. 1, *б*), соответствующие фазе α-Ta ( $2\theta \approx 38^\circ$  и  $78^\circ$ ) с кубической ОЦК структурой. Синтез ПС привел к перераспределению интенсивностей дифракционных линий от кристаллических фаз, связанному с заметным ослаблением интегральной интенсивности всех рефлексов B2 фазы TiNi подложки. Этот результат, вероятно, обусловлен легированием поверхностного слоя танталом при синтезе ПС и, следовательно, увеличением массового коэффициента поглощения рентгеновских лучей [23]. Вместе с этим наблюдается сдвиг дифракционных рефлексов B2 фазы в сторону больших

углов (как отмечено пунктирными линиями на рис. 1), что может свидетельствовать как о наличии остаточных напряжений 1-го рода, так и изменении химического состава матричной фазы. В пользу второго говорит появление рефлекса в окрестности  $2\theta \approx 44^\circ$  (рис. 1, *б*), соответствующего фазе B19'(TiNi), как результата B2→B19' мартенситного превращения, вызванного напряжением.

Для анализа эволюции структуры по глубине поверхностного слоя в образце [Ti-Ni-Ta]<sup>ПС</sup> были выполнены асимметричные съемки при углах скольжения  $\alpha = 3^\circ, 5^\circ$  и  $12^\circ$ . Согласно формуле (2), максимальная толщина омываемого рентгеновским пучком слоя в симметричной геометрии съемки не превышает  $h_{\text{симм}} \leq 16$  мкм. С уменьшением угла скольжения (с  $\alpha = 12^\circ$  до  $\alpha = 3^\circ$ ) толщина анализируемого слоя ( $h_{\text{асимм}}$ ), оцененная по формуле (3), уменьшается с 3,8 мкм до 1,3 мкм.

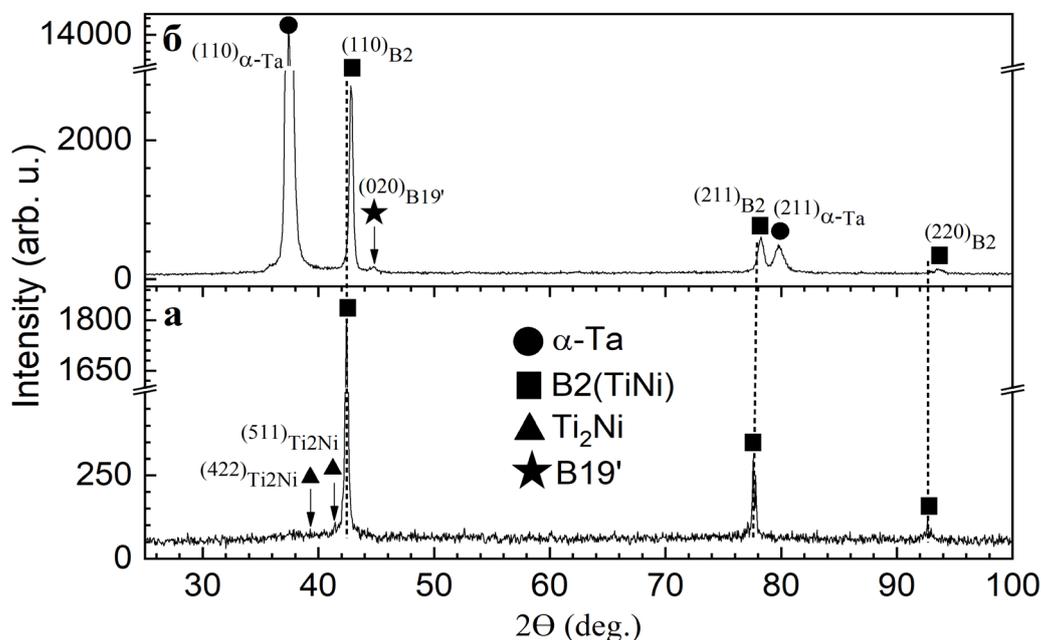
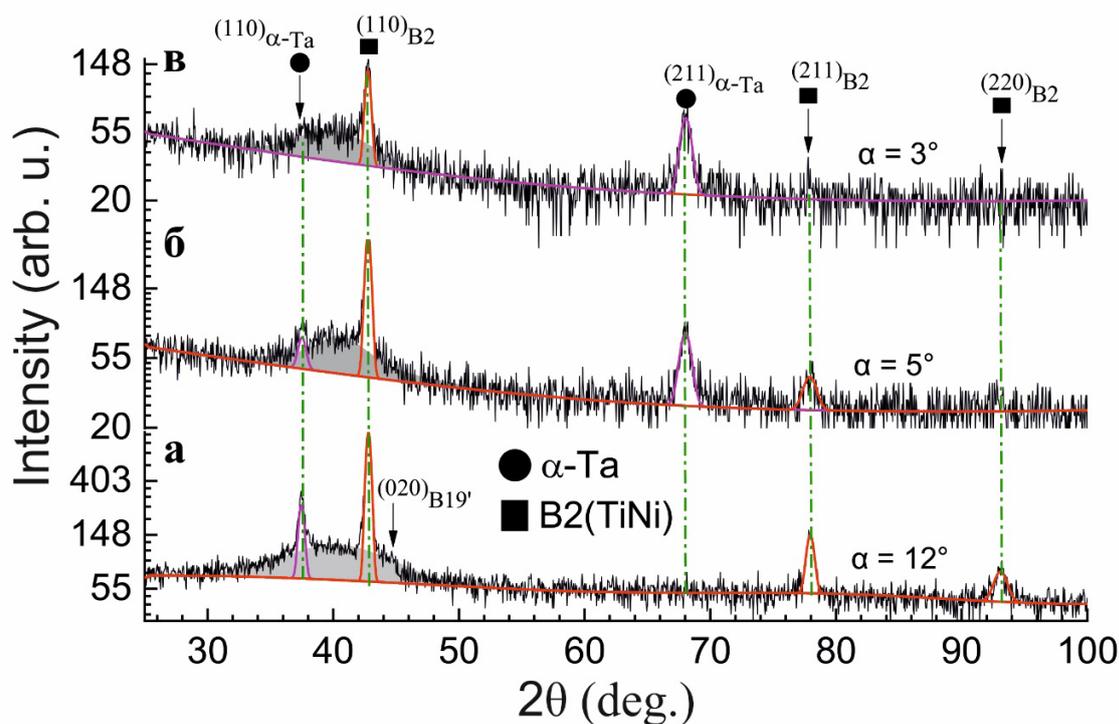


Рис. 1. Фрагменты дифрактограмм образцов исходного TiNi сплава (*a*) и [Ti-Ni-Ta]<sup>ПС</sup> (*б*). Симметричная схема съемки, Cu-K<sub>α</sub> – излучение

Fig. 1. Fragments of X-ray diffraction patterns of the samples corresponding to the initial TiNi alloy (*a*) and [Ti-Ni-Ta]<sup>SA</sup> (*b*). Symmetric scheme, Cu-K<sub>α</sub> – radiation

Дифрактограммы образца  $[\text{Ti-Ni-Ta}]^{\text{ПС}}$ , полученные методом «скользящего пучка», приведены на рис. 2. Обнаружено, что с уменьшением угла скольжения интенсивности рефлексов фазы  $\alpha$ -Ta закономерно изменяются: интенсивность рефлекса  $(110)_{\alpha\text{-Ta}}$  уменьшается, а интенсивность рефлекса  $(211)_{\alpha\text{-Ta}}$  возрастает. Это свидетельствует о том, что фаза  $\alpha$ -Ta характеризуется сильной текстурой и расположена преимущественно в поверхностном слое толщиной  $h \leq 1,3$  мкм. Также на каждой дифрактограмме в угловом диапазоне  $\Delta 2\theta = 30 \div 50^\circ$  присутствует область диффузного рассеяния первого порядка (отмечена на рис. 2

серой заливкой), что является признаком наличия аморфной фазы в поверхностном модифицированном слое ( $\leq 3,8$  мкм). Рентгеновские линии  $(020)_{\text{B}19'}$  мартенситной фазы присутствуют на дифракционных картинах, полученных при симметричной (рис. 1, б) и асимметричной ( $\alpha = 12^\circ$ ) схемах съемок (рис. 2, а). При уменьшении угла скольжения они не обнаруживаются. Отсутствие рефлексов B19' на дифрактограммах, полученных от поверхностных модифицированных слоев, свидетельствуют о том, что мартенситная фаза располагается в более глубоких слоях ( $h \geq 1,3$  мкм) TiNi подложки.

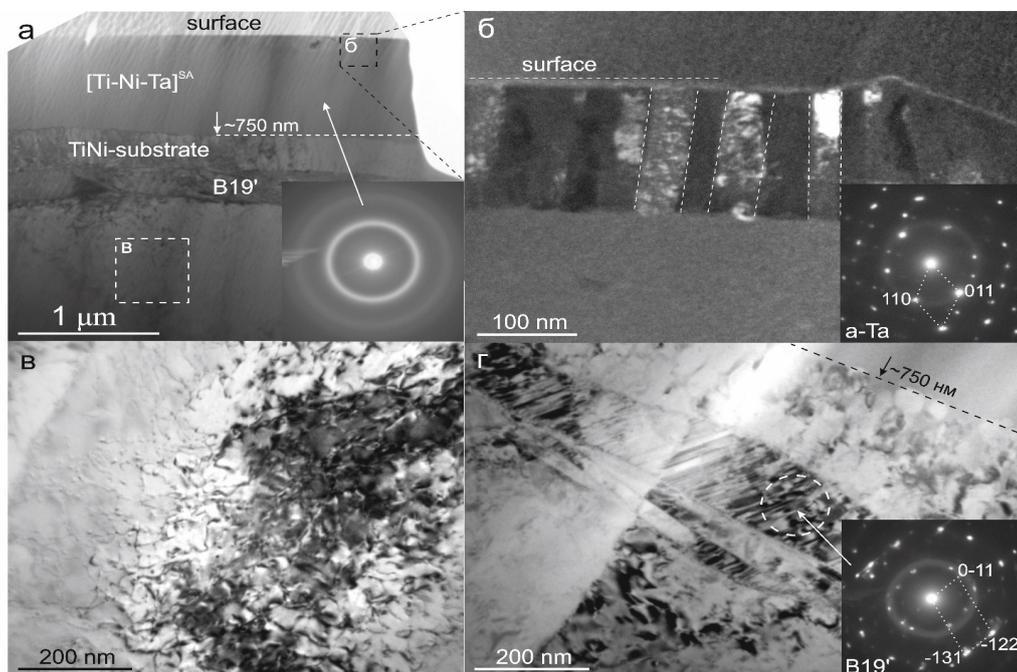


**Рис. 2.** Фрагменты рентгенограмм образца  $[\text{Ti-Ni-Ta}]^{\text{ПС}}$ , полученных с использованием асимметричных схем съемок с углами скольжения  $\alpha = 12^\circ$  (а),  $5^\circ$  (б),  $3^\circ$  (в). Серой заливкой отмечена область диффузного рассеяния. Cu-K $\alpha$  – излучение

**Fig. 2.** Fragments of X-ray diffraction patterns of the  $[\text{Ti-Ni-Ta}]^{\text{SA}}$  obtained using a grazing incidence scheme at the grazing angles  $\alpha = 12^\circ$  (a),  $5^\circ$  (б),  $3^\circ$  (в). Gray filling marks a diffuse scattering region. Cu-K $\alpha$  – radiation

На рис. 3 приведены электронно-микроскопические изображения структуры  $[\text{Ti-Ni-Ta}]^{\text{PC}}$ , полученные в геометрии поперечного сечения. В результате синтеза ПС сформировался слой толщиной  $\sim 750$  нм (рис. 3, а), состоящий из наружного кристаллического слоя (рис. 3, б) и подслоя с аморфной структурой (вставка к рис. 3, а). Темнопольный и микродифракционный анализ (рис. 3, б) показал, что в наружном слое присутствует единственная фаза  $\alpha\text{-Ta}$  с ОЦК решеткой, характеризующаяся столбчатой структурой и острой  $\langle 110 \rangle_{\alpha\text{-Ta}}$  текстурой. Это объясняет происхождение высокоинтенсивного рефлекса  $(110)_{\alpha\text{-Ta}}$  на картине рентгеновской дифракции (рис. 1, б), а также подтверждает предположение о наличии подслоя с аморфной структурой, сделанное на основе анализа диффузных эффектов на рис. 2. В TiNi подложке на глубине  $>750$  нм располагается зона термического влияния, включающая подслои TiNi подложки с B2 (рис. 3, в) и B19' (рис. 3, г) структурами (рис. 3, а, г). Пластинчатый B19' мартенсит ориентирован парал-

лельно поверхности облучения и состоит из нанодвойников (рис. 3, г). Наблюдаются отдельные пластинчатые кристаллы фазы B19' несооаккомодированного типа, что указывает на их деформационную природу. В зернах матричной B2 фазы, расположенных в зоне термического влияния ( $h > 1,5$  мкм), присутствует неоднородный деформационный контраст, обусловленный высокой плотностью дислокаций и формированием зон упругих напряжений. Преимущественно наблюдается ячеисто-сетчатая дислокационная субструктура и дислокации леса (рис. 3, в). Ввиду того, что ячейки дислокаций распределены с неоднородной плотностью, на светопольных снимках (рис. 3, в, г) изгибные экстинкционные контуры имеют переменную толщину. Наблюдаемая картина распределения дефектов в  $[\text{Ti-Ni-Ta}]^{\text{PC}}$  свидетельствует о том, что тонкопленочный электронно-пучковый синтез приводит к генерации остаточных напряжений в подслоях TiNi подложки, приводящих к появлению дефектов дислокационной природы и мартенсита напряжений.



**Рис. 3.** ПЭМ изображения структуры в поперечном сечении  $[\text{Ti-Ni-Ta}]^{\text{PC}}$ : а, в, г – светопольные изображения; б – темнопольное изображение. Во вставках приведены соответствующие микродифракционные картины

**Fig. 3.** Cross-section TEM image of the structure of the  $[\text{Ti-Ni-Ta}]^{\text{SA}}$ : а, в, г – bright-field images; б – dark-field image. The insets show the corresponding selected area diffraction patterns

Таким образом, описанные выше результаты ПЭМ анализа и рентгенодифракционные данные взаимосогласуются и свидетельствуют о формировании градиентной аморфно-кристаллической структуры в [Ti-Ni-Ta]<sup>MC</sup>.

На рис. 4 приведены экстраполяционные зависимости параметра решетки в фазах B2, определенные по дифрактограммам от образцов с исходным TiNi сплавом и с [Ti-Ni-Ta]<sup>MC</sup> на поверхности. Из рис. 4 следует, что в результате электронно-пучковой обработки значение параметра решетки B2 фазы уменьшается с 3,0137 Å до 2,9950 Å. Опираясь на известные концентрационные зависимости [24] параметра

решетки ( $a_{B2}$ ) от содержания никеля, мы заключаем, что уменьшение  $a_{B2}$  может быть обусловлено обогащением B2 фазы никелем (до ~51,0 ат. %) в пределах областей ее гомогенности [25]. Вместе с тем, в двойных TiNi сплавах с высоким содержанием никеля температуры начала прямого мартенситного превращения должны понижаться до ~200 К, а высокотемпературная фаза – стабилизироваться [27]. Обнаруженные микроструктурные особенности, а именно формирование несоакомодированного B19' мартенсита (рис. 1, б, рис. 3, г) под слоем с ПС, являются свидетельством наличия остаточных напряжений, уравновешенных в объеме поверхностного модифицированного слоя.

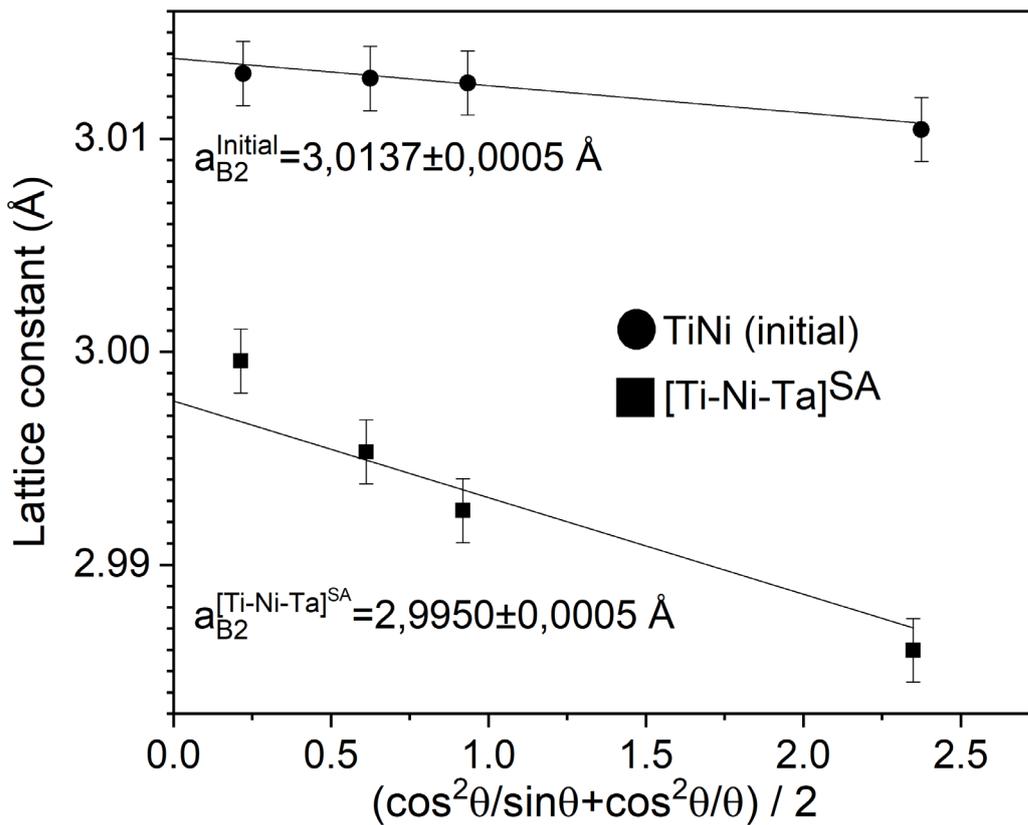


Рис. 4. Экстраполяционные графики параметров решетки в фазах B2, построенные для исходной TiNi подложки и [Ti-Ni-Ta]<sup>MC</sup>

Fig. 4. Extrapolation dependencies of the B2 lattice parameters evaluated in the initial TiNi alloy and [Ti-Ni-Ta]<sup>SA</sup>

Определим, какой вклад сжимающие напряжения 1-го рода, распределенные в поверхностной модифицированной области с В2 фазой на глубину  $h_{\text{симм}} \leq 16$  мкм, оказывают на уменьшение параметра решетки (рис. 4). Макродеформацию  $\varepsilon^l = (\varepsilon^l)^{\text{конц}} + (\varepsilon^l)^{\text{стр}}$  можно представить в виде суммы двух слагаемых: концентрационного  $(\varepsilon^l)^{\text{конц}}$ , обусловленного изменением химического состава, и структурного  $(\varepsilon^l)^{\text{стр}}$ , природа которого связана с модификацией (дефектной) структуры в зернах В2 фазы в результате электронно-пучкового воздействия. Из результатов работ авторов [18, 24] следует, что значение  $(\varepsilon^l)^{\text{конц}}$  не превышает 0,10 %. В этом случае можно считать, что структурный вклад  $(\varepsilon^l)^{\text{стр}}$  в макродеформацию  $\varepsilon^l$ , обусловленную изменением микроструктуры составляет:

$$\begin{aligned} (\varepsilon^l)^{\text{стр}} &= \frac{\Delta a_{\text{В2}}^{\text{стр}}}{a_{\text{В2}}^{\text{исходный}}} \cdot 100\% = \\ &= \frac{3,0107 - 2,9950}{3,0137} \cdot 100\% = 0,52\%. \end{aligned}$$

Рентгенодифракционный анализ показал, что в [Ti-Ni-Ta]<sup>ПС</sup> максимальные остаточные напряжения сжатия достигают  $\sigma^l \sim -290$  МПа и сосредоточены в поверхностном слое TiNi подложки, расположенном в зоне термического влияния. Эти механические напряжения ориентированы в направлении, перпендикулярном поверхности. Источником остаточных напряжений является наружный слой с ПС, имеющей аморфно-кристаллическую структуру, и дефектная подсистема, представленная ячейками и сеткой неоднородно распределенных дислокаций, которая сформировалась в результате импульсной электронно-пучковой обработки. Значение  $\sigma^l$  не превосходит (по абсолютной величине) напряжения сдвига  $\tau = \sim 440$  МПа, соответствующего величине неупругой деформации  $\sim 1,5\%$  образцов никелида титана с Ti-Nb-Si поверхностным сплавом [26]. При

этом рентгеновская оценка  $\sigma^l$  согласуется с тем фактом, что синтез ПС сопровождается (в среднем, в  $\sim 1,5$ –2 раза) повышением твердости в поверхностном слое системы «ПС/TiNi», по сравнению с необлученной TiNi подложкой [17, 19, 20, 26]. В заключении отметим, что высокая скорость охлаждения расплава ( $\sim 5 \cdot 10^8$  К/с) [15, 16] и большие температурные градиенты, достигаемые в процессе электронно-пучковой обработки, формируют поля остаточных напряжений сжатия в подложке TiNi, которые оказывают непосредственное влияние ее на неупругие и упруго-пластические свойства [17, 22]. Неразрушающий контроль рентгеновскими методами уровня остаточных напряжений, генерируемых облучением, представляется важным для прогнозирования механического поведения материалов с ЭПФ, модифицированных электронно-пучковым способом.

## Выводы

С применением аддитивного тонкопленочного электронно-пучкового способа синтеза на поверхности TiNi подложки был сформирован трехкомпонентный Ti-Ni-Ta поверхностный сплав. Экспериментальные данные, полученные методами рентгеновской дифрактометрии и просвечивающей электронной микроскопии, свидетельствуют о том, что синтезированный слой имеет толщину  $\sim 750$  нм и характеризуется двухслойной аморфно-кристаллической структурой. Наружный  $\sim 150$  нм-слой поверхностного сплава представлен столбчатыми кристаллами фазы  $\alpha$ -Ta с текстурой  $\langle 110 \rangle$ , под которым располагается аморфный подслой. В подслоях TiNi подложки, расположенных в зоне термического влияния (на глубине свыше 1 мкм), обнаруживаются вытянутые пластины В19' мартенсита несомоаккомодированного типа и ячеисто-сетчатые дислокационные субструктуры. Установлено, что после электронно-пучкового воздействия имеет место сдвиг дифракционных рефлексов В2 фазы в сторону больших углов. Оценка уров-

ня остаточных напряжений с учетом разделения концентрационного и структурного вкладов показала, что максимальные остаточные напряжения сжатия достигают значений  $\sim -290$  МПа. Эти механические напряжения уравновешены в поверхностном слое ( $h \leq 16$  мкм) TiNi подложки и ориентированы в направлении, перпендикулярном поверхности облучения.

### Благодарности / Acknowledgments

*Исследования структуры проводили на оборудовании центров коллективного пользования (ЦКП) «Нанотех» ИФПМ СО РАН (Россия, г. Томск) и «Наноматериалы и нанотехнологии» НИ ТПУ (Россия, г. Томск). Работа выполнена в рамках государственного задания ИФПМ СО РАН, тема номер FWRW-2021-0003.*

*The used scientific equipment is a part of the Center for the collective use «Nanotech» (ISPMS SB RAS, Tomsk, Russia) and the Scientific and Educational Innovation Center «Nanomaterials and Nanotechnologies» (NR TPU, Tomsk, Russia). The work was performed according to the government research assignment for Institute of Strength Physics and Materials Science (Siberian branch of Russian Academy of Sciences), project FWRW-2021-0003.*

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Brantley W. A. Evolution, clinical applications, and prospects of nickel-titanium alloys for orthodontic purposes // *Journal of the World Federation of Orthodontists*. 2020. V. 9, Iss. 3. P. S19–S26. DOI: 10.1016/j.ejwf.2020.08.005.
2. Tyagi Shivank A., Manjaiah M. Additive manufacturing of titanium-based lattice structures for medical applications // *Bioprinting*. 2023. V. 30. Article number e00267. DOI: 10.1016/j.bprint.2023.e00267.
3. McKelvey A. L., Ritchie R. O. Fatigue-crack growth behavior in the superelastic and shape-memory alloy Nitinol // *Metall Mater Trans A*. 2001. V. 32A. P. 731–743. DOI: 10.1007/s11661-001-1008-7.
4. Jia H., Liu F., An Zh., Li W., Wang G., Chu J. P., Jang J. S. C., Gao Y., Liaw P. K. Thin-film metallic glasses for substrate fatigue-property improvements // *Thin Solid Films*. 2014. V. 561. P. 2–27. DOI: 10.1016/j.tsf.2013.12.024.
5. Motallebzadeh A. Evaluation of mechanical properties and in vitro biocompatibility of TiZrTaNbHf refractory high-entropy alloy film as an alternative coating for TiO<sub>2</sub> layer on NiTi alloy // *Surface and Coatings Technology*. 2022. V. 448. Article number 128918. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2022.128918.
6. Xu J., Zhang J., Shi Y., Tang J., Huang D., Yan M., Dargusch M. S. Surface Modification of Biomedical Ti and Ti Alloys: A Review on Current Advances // *Materials*. 2022. V. 15, Iss. 5. Article number 1749. DOI: 10.3390/ma15051749.
7. Yang X., Yang C., Yang Z., Zhang D. A study on strengthening the corrosion resistance of NiTi SMA by composite femtosecond and nanosecond laser-induced hierarchical micro/nanostructures // *Optics & Laser Technology*. 2023. V. 163. Article number 109339. DOI: 10.2139/ssrn.4268849.
8. Neiman A. A., Semin V. O., Meisner L. L., Ostapenko M. G. Structural decomposition and phase changes in TiNi surface layer modified by low-energy high-current pulsed electron beam // *Journal of Alloys and Compounds*. 2019. V. 803. P. 721–729. DOI: 10.1016/j.jallcom.2019.06.322.
9. Cai J., Li C., Yao Y., Lyu P., Guan Q., Li Y., Lu J. Microstructural modifications and high-temperature oxidation resistance of arc ion plated NiCoCrAlYSiHf coating via high-current pulsed electron beam // *Corrosion Science*. 2021. V. 182. Article number 109281. DOI: 10.1016/j.corsci.2021.109281.
10. Dong S., Zhang C., Zhang L., Cai J., Lv P., Jin P., Guan Q. Microstructure and properties of Cu-Cr powder metallurgical alloy induced by high-current pulsed electron beam // *Journal of Alloys and Compounds*. 2018. V. 755. P. 251–256. DOI: 10.1016/j.jallcom.2018.04.291.
11. Shepel D. A., Markov A. B. Temperature distribution in a sample with a microscopic inclusion of the second phase under irradiation with a low-energy high-current electron beam // *Journal of Technical Physics*. 2017. V. 43. P. 3–11. DOI: 10.1134/S1063785017020110.
12. Markov A. B., Solovyov A. V. Melting Thresholds of the Film-Substrate System Irradiated with a Low-Energy High-Current Electron Beam // *Russian Physics Journal*. 2023. V. 65. P. 1893–1899. DOI: 10.1007/s11182-023-02848-w.
13. Kryukova O. N., Knyazeva A. G., Maslov A. L. Physical Mechanisms of Stress-Field Formation near the Coating-Substrate Interface during Electron-beam Processing // *Russian Physics Journal*. 2020. V. 63. P. 968–975. DOI: 10.1007/s11182-020-02125-0.

14. Blesman A. I., Postnikov D. V., Polonyankin D. A. Thermal stresses computation under high-current pulsed radiation of AISI M2 tool steel // *Journal of Physics*. 2015. V. 1115. Article number 032022. DOI: 10.1088/1742-6596/1115/3/032022.
15. Rotshtein V. P., Proskurovsky D. I., Ozur G. E., Ivanov Yu. F. Modification of surface layers of metallic materials by low-energy high-current electron beams. SB RAS: Science, 2019. P. 348. DOI: 10.7868/978-5-02-038809-3.
16. Meisner L. L., Markov A. B., Rotshtein V. P., Ozur G. E., Meisner S. N., Yakovlev E. V., Semin V. O., Mironov Yu. P., Poletika T. M., Girsova S. L., Shepel D. A. Microstructural characterization of Ti-Ta-based surface alloy fabricated on TiNi SMA by additive pulsed electron-beam melting of film/substrate system // *Journal of Alloys and Compounds*. 2018. V. 730. P. 376–385. DOI: 10.1016/j.jallcom.2017.09.238.
17. Meisner L. L., Rotshtein V. P., Semin V. O., Meisner S. N., Markov A. B., Yakovlev E. V., D'yachenko F. A., Neiman A. A., Gudimova E. Yu. Microstructural characterization and properties of a Ti-Ta-Si-Ni metallic glass surface alloy fabricated on a TiNi SMA substrate by additive thin-film electron-beam method // *Surface and Coatings Technology*. 2020. V. 404. Article number 126455. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2020.126455.
18. Ostapenko M. G., Semin V. O., D'yachenko F. A., Neiman A. A., Meisner L. L. Structure and residual stress distribution in TiNi substrate after fabrication of surface alloy using electron-beam treatments // *Acta Materialia*. 2022. V. 231. Article number 117893. DOI: 10.1016/j.actamat.2022.117893.
19. D'yachenko F. A., Atovullaeva A. A., Meisner L. L. The influence of the energy density of the electron beam on the morphology of surface and mechanical properties of the surface layer of NiTi alloy // *Journal of Physics: Conference Series*. 2020. V. 1611. Article number 012012. P. 1–5. DOI: 10.1088/1742-6596/1611/1/012012.
20. Pearson W. B. *A Handbook of lattice spacing and structures of metals and alloys*. Elsevier, 2013. P. 1054.
21. Taylor A. *X-ray metallography*. Moscow: Metallurgy, 1965. P. 664.
22. Meisner S. N., Yakovlev E. V., Semin V. O., Meisner L. L., Rotshtein V. P., Neiman A. A., D'yachenko F. A. Mechanical behavior of Ti-Ta-based surface alloy fabricated on TiNi SMA by pulsed electron-beam melting of film/substrate system // *Applied Surface Science*. 2018. V. 437. P. 217–226. DOI: 10.1016/j.apsusc.2017.12.107.
23. Mirkin L. I. *Handbook on X-ray diffraction analysis of polycrystals*. State publishing house of physical and mathematical literature, Moscow, 1961. P. 862.
24. Prokoshkin S. D., Korotitskiy A. V., Gundyrev V. M., Zeldovich V. I. Low-temperature X-ray diffraction study of martensite lattice parameters in binary Ti–Ni alloys // *Materials Science and Engineering A*. 2008. P. 481–482. DOI: 10.1016/j.msea.2006.12.209.
25. Otsuka K., Ren X. *Physical metallurgy of Ti–Ni-based shape memory alloys* // *Progress in Materials Science*. 2005. V. 50. P. 511–678. DOI: 10.1016/J.PMATSCI.2004.10.001.
26. Semin V. O., Ostapenko M. G., Meisner L. L., D'yachenko F. A., Neiman A. A. Ti–Nb–Si-based surface alloy fabricated on TiNi SMA substrate through additive electron beam method: structure and perspectives // *Applied Physics A*. 2022. V. 128. Article number 664. DOI: 10.1007/s00339-022-05815-3.
27. Niitsu K., Kimura Y., Xu X., Kainuma R. Composition dependences of entropy change and transformation temperatures in Ni-rich Ti–Ni system // *Shape Memory and Superelasticity*. 2015. V. 1. P. 124–131. DOI: 10.1007/s40830-015-0023-2.