

УДК 669.295.539.121.537.534

## СТРУКТУРНО-ФАЗОВЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ В ПРИПОВЕРХНОСТНЫХ СЛОЯХ ТИТАНОВОГО СПЛАВА TiNi, ПОСЛЕ ИОННОЙ ИМПЛАНТАЦИИ

А.Д. Погребняк\*, В.М. Береснев\*\*, N. Levintant\*\*, Л.В. Маликов\*\*\*,  
С. Н. Братушка\*\*\*\*, Н.К. Ердьбаева\*\*\*\*\*

\*Сумский государственный институт  
Украина

\*\*Division Surface Layer, Institute of Fundamental Technological Research (Warszawa)  
Poland

\*\*\*Научный физико-технологический центр МОН и НАН Украины (г. Харьков)  
Украина

\*\*\*\*Сумской институт модификации поверхности  
Украина

\*\*\*\*\*Восточно-Казахстанский государственный технический университет  
(Усть-Каменогорск) Казахстан

Поступила в редакцию 21.09.2009

В работе представлены результаты исследования структуры и химического состава TiNi после имплантации ионами  $N^+$ ,  $N^+$  и  $Ni^+$  с помощью TEM, DSC, AES- спектроскопии. Показано что в приповерхностном слое формируется двойной слой, состоящий из аморфоподобной структурой, обогащенной Ti и Ni, под которым находится слой микрокристаллической структуры, обогащенный Ti.

**Ключевые слова:** титановые сплавы, ионная имплантация, фазовые превращения, аморфоподобные слои.

В роботі наведені результати дослідження структури та хімічного складу TiNi після імплантації іонами  $N^+$ ,  $N^+$  та  $Ni^+$  за допомогою ПЕМ, DSC, оже-спектроскопії. Та наноіндентування. Показано що у приповерхневому шарі формується підвійний шар із аморфоподібної структури, збагаченої Ti та Ni, під яким знаходиться шар мікрокристалічної структури, збагаченої Ti.

**Ключові слова:** титанові сплави, іона імплантація, фазові перетворення, аморфоподібні шари.

In this paper the results of investigation of structure and chemical composition of TiNi after an implantation by ions  $N^+$ ,  $N^+$  and  $Ni^+$  with the help of TEM, DSC, AES- spectroscopy are presented. It is shown that in a near-surface layer the double layer consisting from similar amorphous structure enriched Ti and Ni is formed, under which one there is a layer of microcrystalline structure enriched Ti.

**Keywords:** titanium alloys, ion implantation, phase transformations, similar amorphous layers.

### ВВЕДЕНИЕ

Анализ свойств металлических материалов и сплавов показал, что наилучшим комплексом функциональных свойств (обратимая деформация, характеристические температуры мартенситных превращений и др.) с высокими значениями механических свойств обладают сплавы с эффектом памяти форм к которым относится никелид титана (TiNi). Для сплавов TiNi с составом, близким к эвтектическому, характерен переход от кубической  $B_2$  (аустенитной фазы) к моноклинной  $B_{19}$  (мартенситной) фазе при комнатной температуре. Они испытывают структурно-фазовое превращение сдвигового или мартенситного

типа при изменении температуры или воздействии внешнего напряжения. Эти сплавы проявляют высокие эластичные свойства, способны изменять свою форму при изменении температуры и не разрушаться в условиях знакопеременной нагрузки [1 – 3].

За счет своих уникальных свойств, сплавы TiNi с эффектом памяти формы, широко применяются в медицине для изготовления имплантантов, медицинских инструментов, космической отрасли.

Одним из путей улучшения механических характеристик (твердости, износостойкости, снижения коэффициента трения т.д.) поверхностных слоев сплава TiNi, коррозионных

свойств, при одновременном сохранении функциональных свойств материалов, обладающих эффектом памяти формы, является ионной имплантации. Поэтому целью данной работы, является исследование структуры приповерхностных слоев TiNi после имплантации высоких доз ионов N<sup>+</sup> и последовательной имплантации N<sup>+</sup> и Ni<sup>+</sup>.

### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Образцами служил титановый сплав TiNi, размером 25×5×0,5 мм, следующего состава: 48,5% Ti и 51,5% Ni. В исходном состоянии образцы были отожжены в вакууме при температуре 823 К в течение 30 мин с последующим медленным охлаждением. После охлаждения поверхность образцов были протравлена 10% раствором HClO<sub>4</sub> и 90% уксусной кислоты. Перед имплантацией образцы полировались. Имплантация ионов N<sup>+</sup> проводилась на полупромышленном ускорителе газовых ионов JMION, энергией около 60 кэВ и доза имплантации составляла ~10<sup>18</sup> см<sup>-2</sup>.

Имплантация ионов Ni<sup>+</sup>, осуществлялась с помощью вакуумно-дугового источника "Диана" с энергией 60 кэВ. Доза имплантации не превышала 5·10<sup>17</sup> см<sup>-2</sup>, температура подложки при этом составляла не более 487К (проводилось охлаждение ложкой проточной водой или продувкой газообразного азота). Облучение проводилось в вакууме ≈10<sup>-3</sup> Па. Длительность импульсов 200 мкс, частота следования импульсов 50 Гц.

Характеристические температуры, кинетику и последовательность мартенситных превращений в TiNi изучали методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК). Образцы помещали в дифференциальный сканирующий калориметр DSC Peris-1, определяли температуры и кинетику прямого и обратного мартенситных переходов по зависимостям теплового потока от температуры. При охлаждении и нагревании скорость изменения температуры составляла 10° С/мин. Измерения твердости поверхностных слоев осуществлялась пирамидкой Берковича на приборе Nano Indentor-II

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЯ

На рис. 1, 2 представлены кривые нагревания и охлаждения для исходного и имплантированного

образца TiNi, полученные при помощи (ДСК).

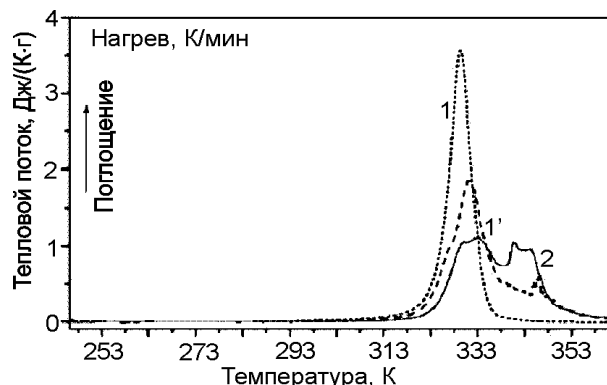


Рис. 1. Изменение теплового потока в сплаве TiNi при нагревание через интервалы полных мартенситных превращений: 1 – до имплантации; 1' – соответствующие R-фазе; 2 – после имплантации азотом (энергия 60 кэВ, доза 1·10<sup>18</sup> см<sup>-2</sup>).

При нагревании наблюдается один асимметричный температурный пик, т.е. при нагревания пик напрямую соответствует аустенитной фазе ( $\beta_2$ -фазе) с  $T_{нач.} = 324,6$  К и  $T_{кон.} = 335,3$  К для исходного образца и с  $T_{нач.} = 326,2$  К и  $T_{кон.} = 338,6$  К для ионно-имплантированного образца.

При охлаждении в сплаве TiNi фазовые превращения происходят в две стадии (см. рис. 2). Видно, что при прямом мартенситном превращении наблюдаются два температурных пика, энтальпии, которых близки к  $B_2 \rightarrow R$  и  $R \rightarrow B_{19}$  переходам.

В процессе охлаждения сначала осуществляется мартенситное превращение из кубической структуры  $B_2$  в ромбоэдрическую  $R$ , а затем при дальнейшем охлаждении образуется моноклинная  $B_{19}$  мартенситная структура. Два пика в направлении охлаждения, соот-

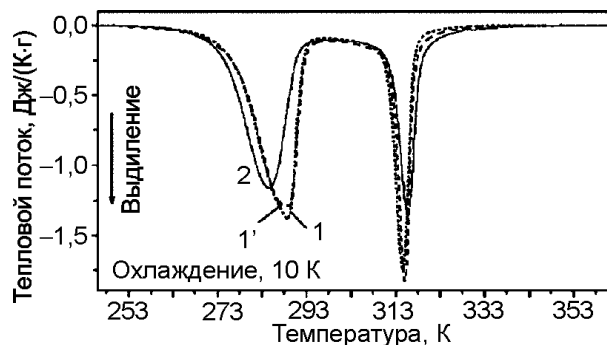


Рис. 2. Изменение теплового потока в сплаве TiNi при охлаждение нагревание через интервалы полных мартенситных превращений: 1 – до имплантации; 1' – соответствующие R-фазе; 2 – после имплантации азотом (энергия 60 кэВ, доза 1·10<sup>18</sup> см<sup>-2</sup>).

ветствующие  $R$ -фазе и мартенситной фазе  $\beta_{19}$ , были определены при температурах фазовых превращений соответственно:  $T_{\text{нач.}} = 318,1 \text{ К}$  и  $T_{\text{кон.}} = 310,8 \text{ К}$ ;  $T_{\text{нач.}} = 292 \text{ К}$  и  $T_{\text{кон.}} = 274 \text{ К}$  для исходного сплава, и  $T_{\text{нач.}} = 316,3 \text{ К}$  и  $T_{\text{кон.}} = 310,2 \text{ К}$ ;  $T_{\text{нач.}} = 297,7 \text{ К}$  и  $T_{\text{кон.}} = 284,6 \text{ К}$  для ионно-имплантированного образца TiNi.

Известно, что изменение соотношения атомов титана и никеля изменяет относительную величину деформаций ребер полиэдров и локальное распределение напряжений [4]. Так, при содержании никеля концентрацией менее 50 ат.% согласно диаграмме состояния наряду с фазой  $B_2$  (TiNi) в структуре сплава присутствует некоторое количество фазы  $Ti_2Ni$ , кристаллическая структура которой образована икосаэдрическими кластерами [5]. Увеличение содержания титана сверх стехиометрии 1:1 подавляет образование  $R$ -фазы: икосаэдрические кластеры в решетке исходной фазы уже есть, и октаэдрические кластеры  $R$ -фазы дестабилизированы их присутствием, и состояние с  $R$ -фазой не наблюдается.

Увеличение содержания никеля стабилизирует фазу  $B_2$ , а значит и увеличивает время жизни кластеров  $R$ -фазы соответственно, в связи с чем и наблюдается постепенный переход от последовательности ( $B_2 \rightarrow R$ ) к последовательности ( $R \rightarrow B_{19}$ ).

Результаты элементного анализа (ожеспектроскопия), проведенного на образцах TiNi, имплантированных последовательно ионами азота дозой  $10^{18} \text{ см}^{-2}$ , а затем ионами  $Ni^+$  дозой  $5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$  приведены на рис. 3, 4.

Из результатов приведенных на рис. 3 вблизи поверхности в исходном состоянии присутствуют углерод (C) и кислород (O), а после распыления в течение 15 – 18 мин. в образце обнаружено только никель и титан в концентрациях близких в эквивалентном составу. После имплантации концентрация никеля в поверхностном слое уменьшается почти до 10 ат.% за счет распыления поверхности.

Вследствие того, что достаточно трудно разделить пики азота и титана, то с помощью метода оже-электронной спектроскопии был построен профиль TiN (рис. 4), который сви-

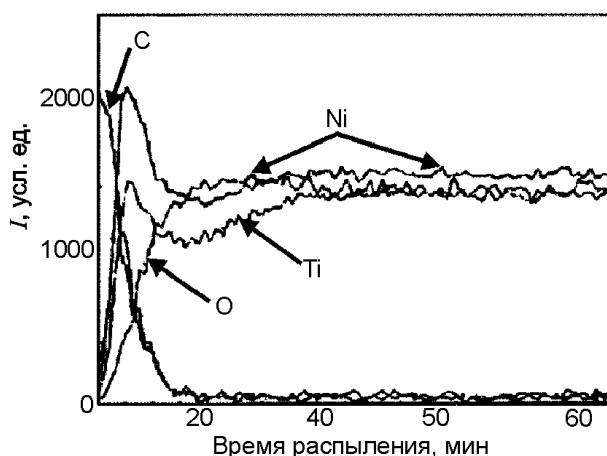


Рис. 3. Элементный состав (оже-профили), полученный с образцов сплава – TiNi.

детельствует, что глубина проникновения ионов  $N^+$  составляет порядка  $280 \div 300 \text{ нм}$ .

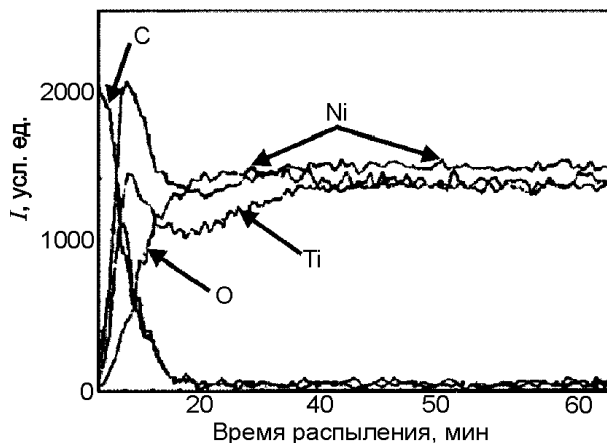


Рис. 4. Элементный состав (оже-профили), полученный с образцов сплава – TiNi, после имплантации азотом (энергия 60 кэВ, доза  $10^{18} \text{ см}^{-2}$ ).

Известно, что процессы, происходящие при взаимодействии ускоренных ионов с кристаллической решеткой оказывают влияние на распределении элементов и дефектов по глубине модифицированного слоя [6 – 8]. При ионной имплантации дозой  $10^{18} \text{ см}^{-2}$ , в TiNi вводятся ионы очень высокой концентрации (до 90 – 100%). Это приводит к образованию обособленного двойного слоя, как с различной микроструктурой, так и фазовым и химическим составом. Столкновения налетающего иона с атомами матрицы TiNi при такой дозе приводит к формированию аморфной прослойки (поверхностного слоя). Анализ результатов исследования этой области методом просвечивающей микроскопии свидетельствует, что аморфоподобный слой содержит некоторое количество включений в этом объеме (участки P1 и P2 на рис. 5а) вбли-

зи главной границы дна просвечивающей зоны на микроскопе (P2-область). Это является подтверждением того, что процессы аморфизации проходят очень быстро там, где наблюдается большое количество столкновений ионов с атомами решетки. Именно поэтому максимум области нарушений (дефектов) смещен ближе к поверхности образца, а не вглубь материала.

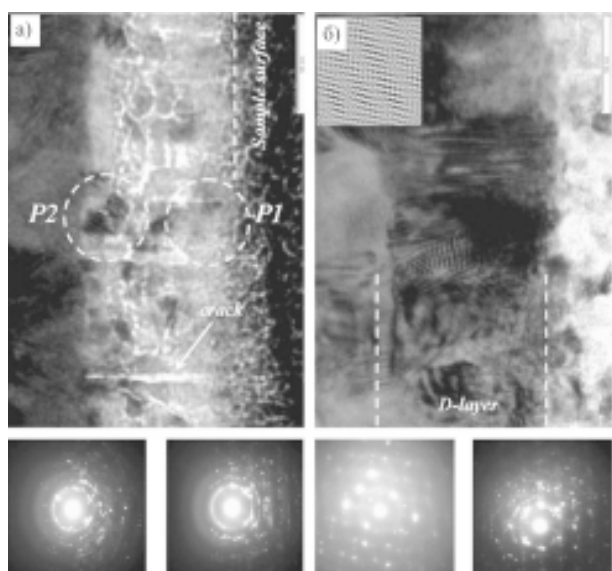


Рис. 5. Темнопольное изображение имплантированного ионами TiNi сплава, указывающее на структурные изменения вблизи приповерхностного слоя: а) – область приповерхностного слоя глубиной до 80 нм; б) – область приповерхностного слоя глубиной от 80 нм.

В результате различных напряжений между бездефектной областью и дефектным слоем в модифицированном слое формируется много трещин при травлении фольги. Область с глубиной от 80 до 160 нм имеет кристаллическую микроструктуру (рис. 5б). Ниже этой области находятся более мелкие зерна исходного материала. Изменение соотношения титана и никеля изменяет относительную величину деформаций ребер полиэдров и локальное распределение напряжений. При содержании никеля менее 50 ат.% согласно диаграмме состояния наряду с фазой  $B_2$  (TiNi) в структуре сплава присутствует некоторое количество фазы  $Ti_2Ni$ , кристаллическая структура которой образована икосаэдрическими кластерами [5].

Исследование нанотвердости сплава TiNi свидетельствует, что твердость  $H = 4,8$  ГПа;

модуль упругости  $E = 66$  ГПа;  $W_e \sim 61\%$ . Низкое значение модуля упругости  $E \sim 66$  ГПа является характерным для сплавов с ЭПФ (эффектом памяти формы) вследствие формирования особого фазово-структурного состояния вблизи интервала мартенситного превращения.

После имплантации ионов N дозой  $10^{18} \text{ см}^{-2}$  происходит увеличение твердости до 7,7 ГПа, а имплантация Ni дозой  $5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$  приводит к увеличению твердости до 8,4 ГПа.

## ВЫВОДЫ

1. Исходные и имплантированные в данной серии образцов при охлаждении претерпевают две стадии фазовых превращений  $\beta_2 \rightarrow R \rightarrow \beta_{19}$ , и одну фазу в процессе нагревания.
2. В приповерхностной области TiNi формируется двойной слой с различной микроструктурой. До глубины порядка 80 нм от поверхности в образцах наблюдается аморфная структура, в которой формируется два подслоя – сначала Ti и Ni, а также аморфоподобные структуры. Во втором подслое, расположенном на глубине 80 – 160 нм от облучаемой поверхности, обнаружена область, обогащенная Ti-кристаллитами. За этой областью находится структура TiNi (исходное состояние), с зернами, имеющими заметно меньшие размеры.
3. Обнаружена корреляция между элементарным составом, микроструктурой, эффектом памяти формы и механическими свойствами приповерхностного слоя сплава TiNi, имплантированного ионами. Установлено, что имплантация ионов  $N^+$  дозой  $10^{18} \text{ см}^{-2}$  повышает твердость от 4,4 ГПа до 7,7 ГПа, при дальнейшей имплантации  $Ni^+$  дозой  $5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$  до 8,4 ГПа.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Shevchenko N., Pham M-T., Maitz M.F. Studies of surface modified NiTi alloy//Appl. Surf. Sci. – 2004. – Vol. 235. – P. 126-131.
2. Humbeeck J. Preface to the viewpoint set on: shape memory alloys//Scripta Mater. – 2004. – Vol. 50. – P. 179-180.

3. Chrobak D, Morawiec H. Thermodynamic analysis of the martensitic transformation of plastically deformed NiTi alloy//Scr Mater. – 2001. – Vol. 44. – P. 725-730.
4. Крапошин В.С., Талис А.Л., Панкова М.Н. Политопный топологический подход к описанию мартенситного превращения//МиТом. – 1999. – № 8. – С. 23-28.
5. Шуберт К. Кристаллические структуры двухкомпонентных фаз/Пер. с нем. – М.: Металлургия, 1964. 468 с.
6. Pogrebnjak A.D. Tolopa A.M. A revive of high-dose implantation and production of ion mixed structures //Nucl. Instr. and Meth. – 1990. – Vol. B52. – P. 24-43.
7. Бахарев О.Г., Погребняк А.Д., Базыль Е.А., Соколов С.В. Исследование эффекта дальнего действия при высодозовой ионной имплантации в металлы//Металлофизика и новейшие технологии. – 1999. – Т. 21, № 8. – С. 61-70.
8. Комаров Ф.Ф. Ионная имплантация в металлы. – М.: Энергоатомиздат, 1990. – 262 с.

*Береснев Вячеслав Мартынович – ведущий научный сотрудник НФТЦ, профессор кафедры материалов реакторостроения ХНУ имени В.Н. Каразина (по совместительству).*

*Маликов Леонид Васильевич – научный сотрудник НФТЦ, соискатель кафедры физических технологий.*

© А.Д. Погребняк, В.М. Береснев, N. Levintan,  
Л.В. Маликов, С.Н. Братушка, Н.К. Ердыбаева, 2009.