

Влияние электронно-пучковых обработок на уровень остаточных напряжений в системе “поверхностный Ti – Ni – Ta – Si сплав/ TiNi-подложка”

**М. Г. Остапенко, В. О. Семин, А. А. Нейман,
Ф. А. Дьяченко, Л. Л. Мейснер**

Получены образцы из TiNi, на поверхности которых методом аддитивного тонкопленочного электронно-пучкового (АТП-ЭП) синтеза были сформированы поверхностные сплавы (ПС) на основе Ti – Ni – Ta – Si. Исследовано влияние электронно-пучковых обработок системы “[Ti – Ni – Ta – Si]/ПС/подложка TiNi” при плотности энергии в пучке ($E_s = 1,7$ Дж/см²) и числе импульсов $n = 10$ на упруго-напряженное состояние В2 фазы в TiNi подложке. Детальный анализ, проведенный методами рентгеноструктурного анализа (РСА) и просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), показал образование двух изоструктурных фаз В2 с различными параметрами решетки, химическим составом и микроструктурой. Установлено, что изменения параметров решетки В2 тесно связаны с изменением химического состава и остаточными упругими напряжениями первого рода. Исследование остаточных напряжений в образцах с ПС показало, что напряжения сжатия в направлении, перпендикулярном облученной поверхности, достигают значения –350 МПа. После дополнительной электронно-лучевой обработки значение напряжения сжатия снижается до –270 МПа.

Ключевые слова: поверхностные сплавы; электронно-пучковая обработка; сплавы с памятью формы; никелид титана; РСА; ПЭМ; остаточные напряжения.

DOI: 10.30791/1028-978X-2022-12-43-56

Введение

Методы модификации поверхности с использованием импульсных низкоэнергетических сильноточных электронных пучков (НСЭП) широко применяют для обработки металлических материалов [1, 2]. Из-за микросекундной длительности импульса облучения НСЭП энергия пучка оказывается сконцентрированной в тонком приповерхностном слое (от долей до единиц мкм), что приводит к модификации его структуры, но не изменяет структурное состояние внутренних объемов материала. Высокоскоростные процессы затвердевания расплава и кратковременные термические отжиги формируют модифицированный поверхностный слой (МПС) с однородным составом и градиентной структурой благодаря эффективному удалению неметаллических включений

вследствие их жидкофазного растворения. НСЭП-обработка позволяет осуществлять на поверхности обрабатываемого материала синтез поверхностных сплавов (ПС) с градиентным составом и аморфной или нанокompозитной структурой. Различия структуры и состава МПС/ПС и материала подложки вызывает остаточные напряжения в области прямого воздействия электронного пучка и нижележащих подслоев материала подложки [3]. В применении к микроустройствам из TiNi с эффектом памяти формы (ЭПФ) остаточные напряжения могут приводить к понижению трещиностойкости поверхностного слоя и преждевременному выходу из строя микроэлемента во время эксплуатации [4]. Поэтому задачи определения уровня и характера распределения остаточных напряжений, а также поиск способов их снижения являются актуальными для оценки целесообразности использования

НСЭП обработок к сплавам с ЭПФ. Для снижения уровня остаточных напряжений после импульсных высокоинтенсивных воздействий пучками заряженных частиц или потоков плазмы применяют дополнительные термообработки [5]. В случае электронно-пучковых обработок TiNi сплавов желательнее, чтобы дополнительные обработки проводили с помощью тех же НСЭП в едином вакуумном цикле, сразу после формирования МПС/ПС.

Остаются неясным вопрос, каким образом изменяются характеристики МПС/ПС в результате применения дополнительных НСЭП обработок. Данные о тонкой структуре сопряженных слоев подложек, включая TiNi-подложки, после НСЭП обработок немногочисленны и преимущественно получены из анализа поперечных шлифов методом сканирующей электронной микроскопии (cross-section SEM analysis) [6 – 11]. Отсутствуют в доступной литературе сведения о результатах применения к TiNi с ЭПФ дополнительных НСЭП обработок, направленных на снижение уровня остаточных напряжений в материале.

Недавно авторами данной работы был разработан новый способ поверхностной модификации TiNi сплавов путем аддитивного тонкопленочного электронно-пучкового (АТП-ЭП) синтеза на их поверхностях тонких (~ 0,2 – 1 мкм) многокомпонентных ПС [12 – 14]. Поверхностные слои, не имеющие резкой границы раздела с подложкой, являются перспективной альтернативой функциональным тонкопленочным покрытиям, получаемым методом вакуумного напыления (physical vapor deposition, PVD) — PVD методами. Наиболее интересными и перспективными, с точки зрения практических приложений, являются поверхностные слои с аморфной структурой (ПС-АС), например, [Ti – Ni – Ta – Si] ПС [14]. Структура и механические свойства [Ti – Ni – Ta – Si] ПС описаны в [14 – 16], тогда как анализу уровня и характера распределения полей остаточных напряжений в данных материалах не уделено достаточного внимания. Вместе с тем, наличие остаточных напряжений может критически сказаться как на свойствах самого [Ti – Ni – Ta – Si] ПС, так и системы {ПС/TiNi}.

Цель данной работы — анализ остаточных напряжений (оценка уровня, знака, характера распределения) в подслое TiNi-подложки, сопряженном с [Ti – Ni – Ta – Si] ПС, в зависимости от его структуры, сформированной в результате как АТП-ЭП синтеза ПС, так и после дополнительной НСЭП обработки системы {ПС/TiNi}, примененной для снижения уровня этих напряжений.

Материалы и методы эксперимента

В качестве подложки для синтеза поверхностного сплава использовали образцы TiNi сплава марки ТН1 (МАТЕК-СПФ, Россия) размерами 10 × 10 × 1 мм, вырезанные из горячекатаного листового проката (далее TiNi подложка). Химический состав TiNi сплава, согласно сертификату производителя, в масс. %: Ti — 51,08 Ni — 0,051 С — 0,03 О — 0,002 N, температура начала обратного мартенситного превращения $A_S = 303$ К. Согласно рентгеновским данным, фазовый состав исходного сплава: {~ 85 об.% $B2^{init}$ + ~ 10 об.% Ti_2Ni + ~ 5 об.% Ti_3Ni_4 }. Здесь $B2^{init}$ — исходная фаза в исходном TiNi сплаве с упорядоченной по типу CsCl структурой и параметром решетки $a_{B2}^{init} = 0,30129 \pm 0,00005$ нм.

Исходные поверхности всех образцов перед облучением прошли трехступенчатую обработку, включающую химическое травление, механическую шлифовку и финишную электролитическую полировку, детально описанную в [17].

Формирование ПС на TiNi подложках осуществляли в едином вакуумном цикле на модифицированной автоматизированной установке “РИТМ-СП” (ООО “Микросплав”, Россия) [2]. Перед синтезом ПС TiNi подложку обрабатывали с помощью НСЭП (предварительная НСЭП обработка) с параметрами: плотность энергии $E_S = 2,5 \pm 0,7$ Дж/см², длительность импульса $\tau = 2,0 – 2,7$ мкс, число импульсов $n = 10$. После этого на поверхность TiNi подложки с помощью магнетронного модуля, мишенями для которых служили чистые компоненты Ti (99,95 масс. %), Ta (99,95 масс. %) и Si (99,95 масс. %), осаждали покрытие $Ti_{60}Ta_{30}Si_{10}$ (ат. %) Толщина легирующей Ti – Ta – Si пленки составляла 100 нм. Каждый цикл синтеза ПС завершался жидкофазным перемешиванием пленки и поверхностного слоя TiNi подложки с помощью НСЭП при плотности энергии $E_S = 1,7$ Дж/см² и числе импульсов $n = 10$. Для обеспечения расчетной толщины ПС, равной ~ 1 мкм, число циклов “осаждение – жидкофазное перемешивание” составляло $N = 10$. Образцы после формирования ПС далее обозначены как [Ti – Ni – Ta – Si]ПС. Далее, часть образцов с ПС подвергали дополнительной 10-кратной НСЭП обработке при $E_S = 1,7$ Дж/см², приводящей к кратковременным отжигам материала подложки. Для образцов с дополнительной НСЭП обработкой принято следующее обозначение [Ti – Ni – Ta – Si]ПС^{НСЭП}.

Исследования проводили на оборудовании центров коллективного пользования (ЦКП) “Нанотех”

ИФПМ СО РАН (Россия, г. Томск), “Наноматериалы и нанотехнологии” НИ ТПУ (Россия, г. Томск). Рентгенодифракционные (XRD) исследования проводили на дифрактометре Shimadzu XRD-6000 (Япония) в $\text{Cu } K_{\alpha}$ излучении ($\lambda = 1,54 \text{ \AA}$) при напряжении на трубке 40 кВ и токе 30 мА в симметричной геометрии Брегга – Брентано θ - 2θ . Угловой диапазон съемок XRD составлял 25 – 130 град., шаг сканирования — 0,05 град., режим съемки — fixed time, время выдержки на точке $\Delta t = 1 \text{ с}$. Анализ профилей рентгеновских линий В2 фазы и их углового положения проводили для компонент $K_{\alpha 1}$ каждой линии после разделения дублета $K_{\alpha 1-2}$. Параметр решетки В2-фазы $a_{\text{В2}}$ определяли по этим компонентам прецизионным методом с построением экстраполяционных зависимостей $a_{\text{В2}}$ от функции $1/2(\cos^2\theta/\sin\theta + \cos^2\theta/\theta)$ [18]. Точность измерения параметра решетки составляла $\Delta a = \pm 0,00005 \text{ нм}$. Деформации, обусловленные напряжениями 1-го рода σ^I , рассчитывали по формуле [19]:

$$\epsilon^I = \frac{a_{\text{В2}}^i - a_{\text{В2}}^{\text{init}}}{a_{\text{В2}}^{\text{init}}}. \quad (1)$$

где i — вид образца или подслоя. Абсолютные значения σ^I определяли в рамках упругого приближения кинематической теории рассеяния рентгеновских лучей: деформация является упругой и подчиняется закону Гука: $\sigma^I = E \cdot \epsilon^I$, где E — модуль упругости [19]. Точность измерения составляла $\Delta \sigma^I = \pm 30 \text{ МПа}$. Отметим, что в соответствии с использованной схемой съемок получения XRD patterns σ^I характеризует величину механических напряжений в направлении перпендикулярном к поверхности облучения. Значения модуля упругости, определенные методом наноиндентирования, заимствованы из предыдущей работы авторов [14].

Электронно-микроскопические исследования с помощью методов светлых и темных полей, микро- и нанодифракционного анализа проводили методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) на микроскопах JEM-2100 (JEOL, Япония) при ускоряющем напряжении 200 кВ. Фольги для ПЭМ были приготовлены на установке ионного травления EM 09100IS (JEOL, Япония) в геометрии поперечного сечения.

Энергодисперсионный анализ элементного состава образцов в геометрии поперечного сечения проводили на 200 кВ просвечивающем электронном микроскопе JEM 2100 с системой INCA, с использованием методик, описанных в [17]. Структуру поперечных срезов образцов изучали методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) на сканирующем электронном микроскопе

Tescan MIRA 3LM (Чехия) при ускоряющем напряжении 5 кВ и токе пучка 1–2 нА с использованием детектора вторичных электронов (Томский региональный ЦКП НИ ТГУ, Россия, г. Томск).

Результаты

Дифракционный анализ структурно-фазовых состояний TiNi-подложки в образцах после синтеза ПС и дополнительной НСЭП обработки

На рис. 1 приведены дифракционные картины от образцов исходной TiNi-подложки, [Ti – Ni – Ta – Si]ПС и [Ti – Ni – Ta – Si]ПС^{НСЭП}. Согласно рис. 1а, на рентгенограммах от исходной TiNi-подложки наблюдаются интенсивные дифракционные линии матричной В2 фазы и малоинтенсивные линии от интерметаллидов Ti_2Ni и Ti_3Ni_4 . На рентгенограммах от образцов после синтеза ПС и дополнительной НСЭП обработки наряду с рентгеновскими линиями от фаз исходного сплава (рис. 1b и 1c), в угловых диапазонах $\Delta 2\theta = 25 - 50$ и $53 - 80$ град. наблюдаются области диффузного рассеяния первого и второго порядков. Это означает не только то, что в составе поверхностных сплавов присутствует аморфная фаза, выявленная ранее [16], но и то, что после НСЭП обработки ПС, эта фаза сохранилась почти в такой же объемной доле.

Отметим, что на дифрактограммах образцов [Ti – Ni – Ta – Si]ПС^{НСЭП} (рис. 1c), кроме линий перечисленных выше фаз, наблюдаются слабые по интенсивности линии, соответствующие фазе В19'(TiNi) мартенсита с малой объемной долей, что позволяет предположить, что эта мартенситная фаза сформировалась лишь в поверхностном слое образца. Кроме того, на данных рентгенограммах интенсивность линий В2 фазы сильно снижается. Это обусловлено присутствием в ПС тантала, который значительно поглощает рентгеновское излучение. Вследствие этого глубина проникновения рентгеновского пучка в TiNi подложку значительно снижается.

Установлено, что после синтеза и дополнительной НСЭП обработки все В2-линии на дифрактограммах смещены относительно исходных положений в сторону больших углов (рис. 1). На наш взгляд, эти сдвиги обусловлены двумя основными причинами. Первая причина связана с изменением химического состава (химический фактор) в смежных с ПС подслоях подложки бинарного состава Ti – Ni, обусловленных предварительной электронно-пучковой очисткой поверхности, со-

проводимой многократным плавлением и закалкой тонкого (~ 1 мкм) поверхностного слоя. Вторая причина — наличие градиента остаточных напряжений, возникающих в поверхностной области подложки после всех обработок с применением НСЭП.

Анализ профилей линий фазы B2 на дифракционных картинах от образцов после синтеза ПС и дополнительной НСЭП обработки показал, что каждая из этих линий представляет собой суперпозицию двух синглетов с сохраняющимся соотношением интенсивностей для всех $(hkl)_{B2}$ (рис. 1d–1f). Подобные эффекты мы наблюдали ранее [20], они связаны с формированием модифицированных слоевых структур в приповерхностных объемах TiNi после НСЭП обработок. Поэтому можно предположить, что малоугловые B2-синглеты принадлежат сформировавшейся фазе с B2(TiNi) структурой и параметром решетки, близким к параметру исходной B2 фазы, которая, соответственно, должна располагаться на большей глубине от поверхности (эту фазу обозначили B2^{HAZ}). Высокая интенсивность и значительная ширина малоугловых B2-

синглетов обусловлена тем, что в формировании данных линий участвуют и более глубокие слои с исходной фазой B2^{init}, вклад которых в данном случае сложно разделить.

В свою очередь, большеугловые B2-синглеты принадлежат еще одной изоструктурной модификации фазы B2(TiNi) — с меньшим, чем в исходном случае, параметром решетки. Меньшую интенсивность этого синглета можно объяснить меньшей объемной долей этой фазы, если предположить, что она сосредоточена не во всем поверхностном объеме, облученном НСЭП, а лишь в некотором подслое вблизи поверхности. Приведенные рассуждения согласуются с данными [14] о наличии такого приповерхностного подслоя в образце после синтеза ПС, содержащего преимущественно фазу B2(TiNi) с характеристиками структуры, отличающимися от исходной. Поэтому далее эта фаза условно обозначена, как B2^{surf}.

На рис. 2 приведены экстраполяционные графики $a_{B2} = f(\theta)$, построенные для определения параметра решетки в фазах B2^{init}, B2^{surf} и B2^{HAZ} по дифракционным картинам от исходной подложки

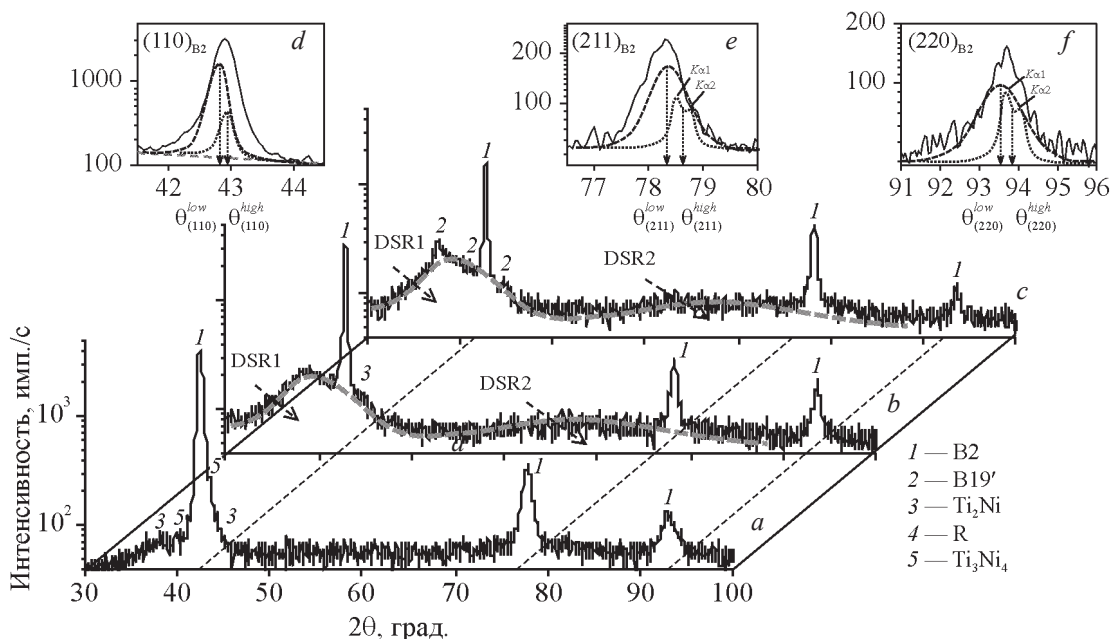


Рис. 1. Фрагменты рентгенограмм, полученные для образцов: *a* — исходный TiNi, *b* — [Ti – Ni – Ta – Si]ПС, *c–f* — [Ti – Ni – Ta – Si]ПС^{НСЭП}. На вставках *d–f* расщепление рефлексов (110), (211) и (220) фазы B2 связано с малоугловыми (θ_{hkl}^{low}) и большеугловыми (θ_{hkl}^{high}) B2-синглетами. Симметричная схема съемки, CuK_{α} -излучение, интенсивности рефлексов указаны в логарифмической шкале.

Fig. 1. Fragments of XRD patterns obtained from the following samples: *a* — initial TiNi alloy, *b* — [Ti – Ni – Ta – Si]SA, *c–f* — [Ti – Ni – Ta – Si]SA^{EB}. In the insets (*d–f*) the splitting of reflections (110), (211), and (220) of the B2 phase is related with low-angle (θ_{hkl}^{low}) and high-angle (θ_{hkl}^{high}) B2 singlets. Bragg-Brentano scheme, CuK_{α} radiation. Intensities are given in a logarithmic scale.

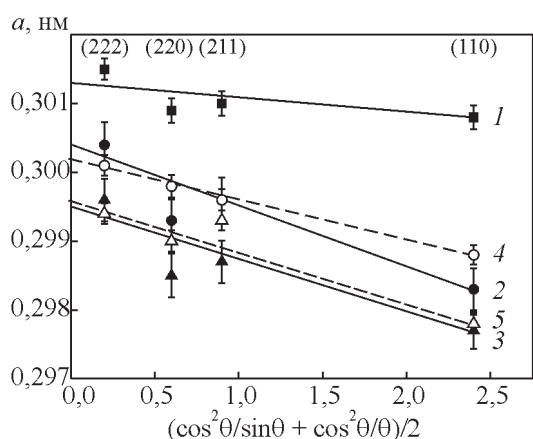


Рис. 2. Экстраполяционные графики $a_{B2} = f(\theta)$ параметров решетки в фазах $B2^{init}$ (прямая 1), $B2^{surf}$ (прямые 3 и 5) и $B2^{HAZ}$ (прямые 2 и 4), построенные для исходной TiNi подложки (прямая 1); образцов [Ti – Ni – Ta – Si]ПС (—) и [Ti – Ni – Ta – Si]ПС^{НСЭП} (---).

Fig. 2. Extrapolation curves $a_{B2} = f(\theta)$ of the B2 lattice parameters (curve 1), $B2^{initial}$ (curves 3 and 5), and $B2^{HAZ}$ (curves 2 and 4) for the initial TiNi substrate (curve 1) and samples with [Ti – Ni – Ta – Si]SA (—) and [Ti – Ni – Ta – Si]SA^{EB} (---).

(прямая 1) и от образцов после синтеза ПС (прямая 2, 3) и дополнительной НСЭП обработки (прямая 4, 5). Прямые 2 – 5 построены по разделенным синглетам на рентгенограммах (рис. 2). Как видно, каждую группу синглетов можно экстраполировать индивидуальной линейной зависимостью, что подтверждает правомерность предположения о возникновении фаз $B2^{surf}$ и $B2^{HAZ}$ с модифицированными $B2$ -структурами в образцах после синтеза ПС и дополнительной НСЭП обработки. Значения параметров решеток этих фаз приведены в табл. 1.

По экстраполяционным значениям параметров решеток a_{B2}^{surf} и a_{B2}^{HAZ} , с использованием известных концентрационных зависимостей $a_{B2}(C_{Ni})$ для фазы $B2(TiNi)$, например в [21], выполнена оценка соотношений Ti:Ni в фазах $B2^{surf}$ и $B2^{HAZ}$ в предположении, что эти фазы в образцах после синтеза ПС и дополнительной НСЭП обработки имеют бинарные составы. Согласно экспериментальным значениям a_{B2}^{surf} и a_{B2}^{HAZ} (табл. 1), обе фазы $B2^{surf}$ и $B2^{HAZ}$ должны иметь около-экваторные, обогащенные никелем (от ~ 52 до ~ 54 ат. %) составы, соответствующие границе области гомогенности фазы $B2$ диаграммы состояния Ti – Ni при $T = 1073$ К (800 °С) [22]. Вместе с тем, учитывая, что сопряженные с ПС области TiNi подложек должны быть скорее обеднены Ni [14], можно предположить, что экстраполяционные значения a_{B2}^{surf} и a_{B2}^{HAZ} , полученные из рентгеновских данных, занижены из-за наличия сжимающих остаточных напряжений в прилежащих к ПС подслоях TiNi подложки.

Электронно-микроскопические исследования

TiNi подложка

ПЭМ изображения структуры исходной TiNi подложки приведены на рис. 3. Как видно из рис. 3а, исходная структура TiNi подложки — это типичная, высокодефектная крупнокристаллическая структура проката с вытянутыми $B2$ -зернами, содержащими полосовые дислокационные субструктуры. Характер матричного контраста указывает на наличие в зернах малоугловых границ дислокационной природы, а также небольшого количества деформационных двойников. Рефлексы на микродифракции (рис. 3а, вставка) вытянуты в азимутальном направлении, что говорит о разо-

Таблица 1

Экспериментальные данные модуля упругости, параметров решеток и остаточных напряжений в $B2$ фазе TiNi-подложки в исследуемых образцах

Table 1

Experimental data of the elastic modulus, lattice parameters, and residual stresses in the $B2$ phase of the TiNi substrates

Образцы	Модуль упругости, E , ГПа [14]	B2-синглет	Параметр решетки, a , нм	Остаточные напряжения в B2 фазе вызванные изменением	
				химического состава, σ_{conc}^I , МПа	структуры, σ_{str}^I , МПа
[Ti – Ni – Ta – Si]ПС	57	$B2^{surf}$	0,29940	-83	-269
		$B2^{HAZ}$	0,30030	-83	-102
[Ti – Ni – Ta – Si]ПС ^{НСЭП}	53	$B2^{surf}$	0,29955	-77	-222
		$B2^{HAZ}$	0,30020	-77	-113

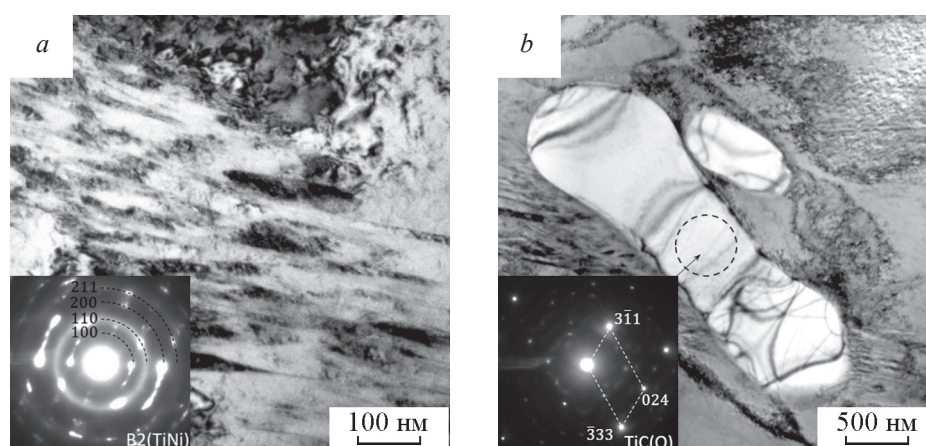


Рис. 3. Светлопольные ПЭМ-изображения (*a*, *b*) TiNi сплава в исходном состоянии. Во вставках показаны микродифракции от матричной B2 фазы (*a*) и частицы TiC(O) (*b*).

Fig. 3. Bright-field TEM images (*a*, *b*) of the TiNi alloy in the initial state. Insets show microdiffraction patterns corresponding to the B2 matrix phase (*a*) and TiC(O) particles (*b*).

риентации фрагментов субструктуры. Исходный сплав TiNi содержит небольшое количество вторых фаз (Ti_2Ni , Ti_3Ni_4), анализ которых дан в работе [17].

В приповерхностной области встречаются редкие частицы карбоксидов титана TiC(O) со средними размерами ~ 300 нм (рис. 3*b*), образовавшихся в результате промышленного передела слитка, которые не удалось убрать с помощью предварительных (химической и механической) обработок. Средний состав B2 фазы, определенный методом ПЭМ/ЭДС, описывается формулой $Ti_{49}Ni_{51}$.

[Ti – Ni – Ta – Si]ПС

Согласно данным, полученным в этой работе (рис. 4) и в работе [14], приповерхностная область представлена ПС толщиной $\sim 1,4$ мкм с градиентной аморфно-нанокompозитной структурой, и несколькими подслоями на основе TiNi с модифицированной микроструктурой, принадлежащими подложке и составляющими переходную зону. В этой переходной зоне, показанной на рис. 4*a* в поперечном сечении, выделяются: подслои с эвтектической структурой толщиной $\sim 250 - 300$ нм, мартенситный подслои толщиной ~ 200 нм и зона термического влияния (ЗТВ) толщиной $\sim 1,8$ мкм. В ЗТВ TiNi подложки (рис. 4*b*) обнаруживаются столбчатые зерна B2 фазы (рис. 4*d*), ориентированные по нормали к поверхности.

Согласно микродифракционному анализу (рис. 4*e*), эвтектический подслои состоит из сме-

си фаз $B2+Ti_3Ni_4$, что согласуется с данными [14]. Мартенситный подслои имеет пакетированную структуру R(TiNi) (рис. 4*c*). В ЗТВ структура единственной B2 фазы характеризуется наличием сеток дислокаций с повышенной плотностью дислокаций на границах ячеек (рис. 4*a*, 4*b*). На РЭМ изображении (рис. 4*f*) хорошо заметно, что мартенситная фаза формируется под слоем с ПС, при этом ламель мартенсита располагается строго параллельно поверхности облучения. Согласно данным ПЭМ/ЭДС анализа, двухфазный $\{B2+Ti_3Ni_4\}$ эвтектический подслои имеет средний химический состав, соответствующий формуле $Ti_{\sim 48}Ni_{\sim 52}$. Химический состав в подслои в R-мартенситом — $Ti_{\sim 51}Ni_{\sim 49}$, а в ЗТВ соотношение титана и никеля ($Ti_{\sim 49}Ni_{\sim 51}$) близко к исходному.

[Ti – Ni – Ta – Si]ПС^{НСЭП}

В образцах [Ti – Ni – Ta – Si]ПС^{НСЭП} структура ПС и подслоев из TiNi в переходной зоне подложки изменились. Так, толщины слоев с ПС и эвтектикой увеличились на ~ 300 и ~ 200 нм, по сравнению с их толщинами в [Ti – Ni – Ta – Si]ПС (рис. 5*a*). Напротив, толщины мартенситного подслои и ЗТВ уменьшились на ~ 50 нм и в ~ 2 раза, соответственно.

Структура ПС осталась аморфной (рис. 5*a*), как и в случае [Ti – Ni – Ta – Si]ПС, описанного в работе [16]. Эвтектический подслои состоит из смеси фаз $\{B2+Ti_3Ni_4\}$ (рис. 5*a*, 5*c*). Под этим слоем наблюдается подслои с мартенситной структурой из B19'(TiNi) мартенсита (рис. 5*b*) с вну-

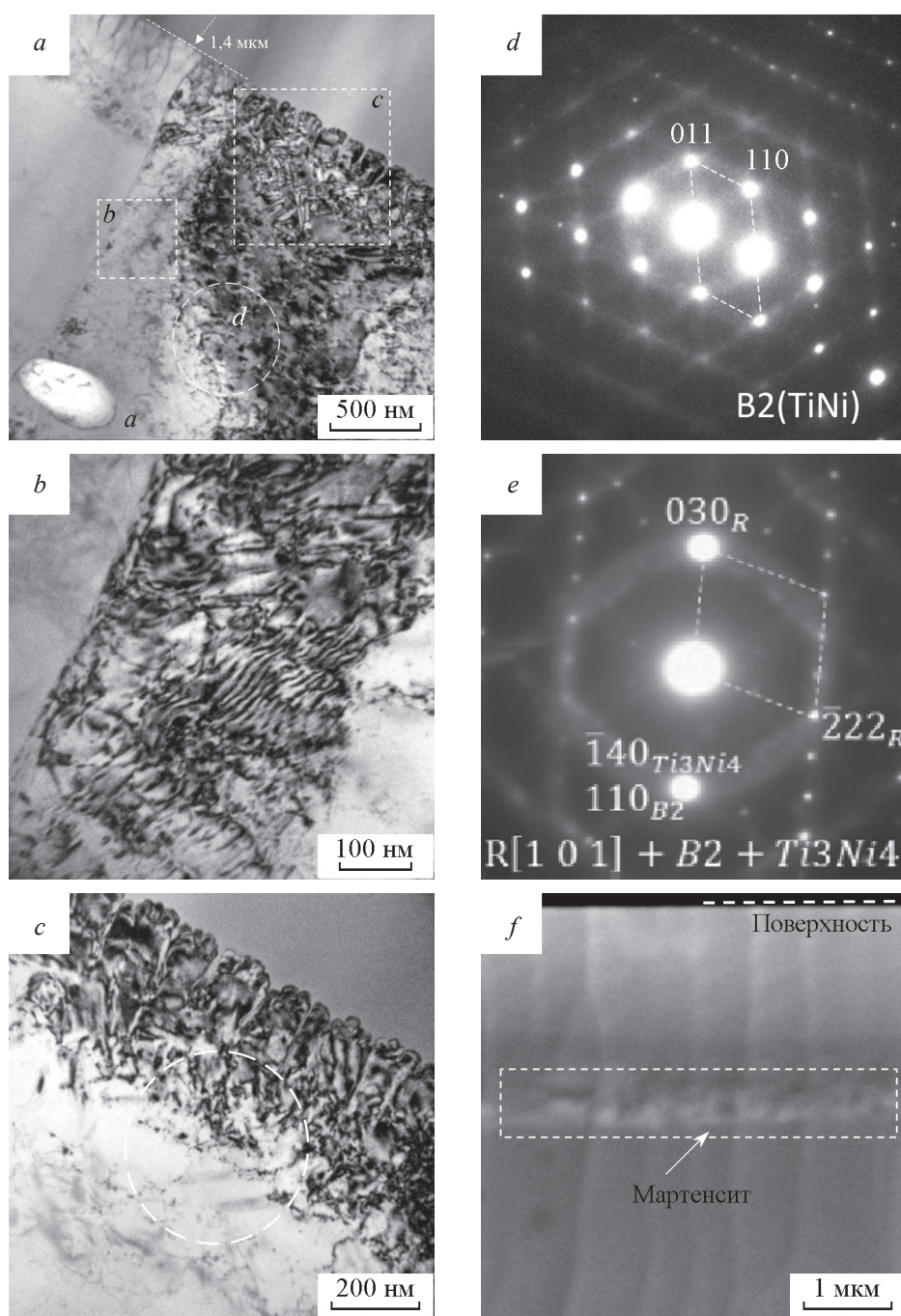


Рис. 4. Светлопольные ПЭМ-изображения (a – c) поперечного сечения [Ti – Ni – Ta – Si]ПС. Микродифракционные картины получены от выделенных на (a, c) участков: зона термического влияния (d), эвтектический подслои (e). РЭМ-изображение (f) во вторичных электронах поперечного среза сечения [Ti – Ni – Ta – Si]ПС, на котором отмечена область с мартенситной ламелью.

Fig. 4. Bright-field cross-section TEM images (a – c) of the [Ti – Ni – Ta – Si]SA. The microdiffraction patterns were obtained from the areas as marked in (a, c): the heat-affected zone (d), the eutectic sublayer (e). Cross-section SEM image (f) in secondary electrons of the [Ti – Ni – Ta – Si]SA with a martensitic crystal.

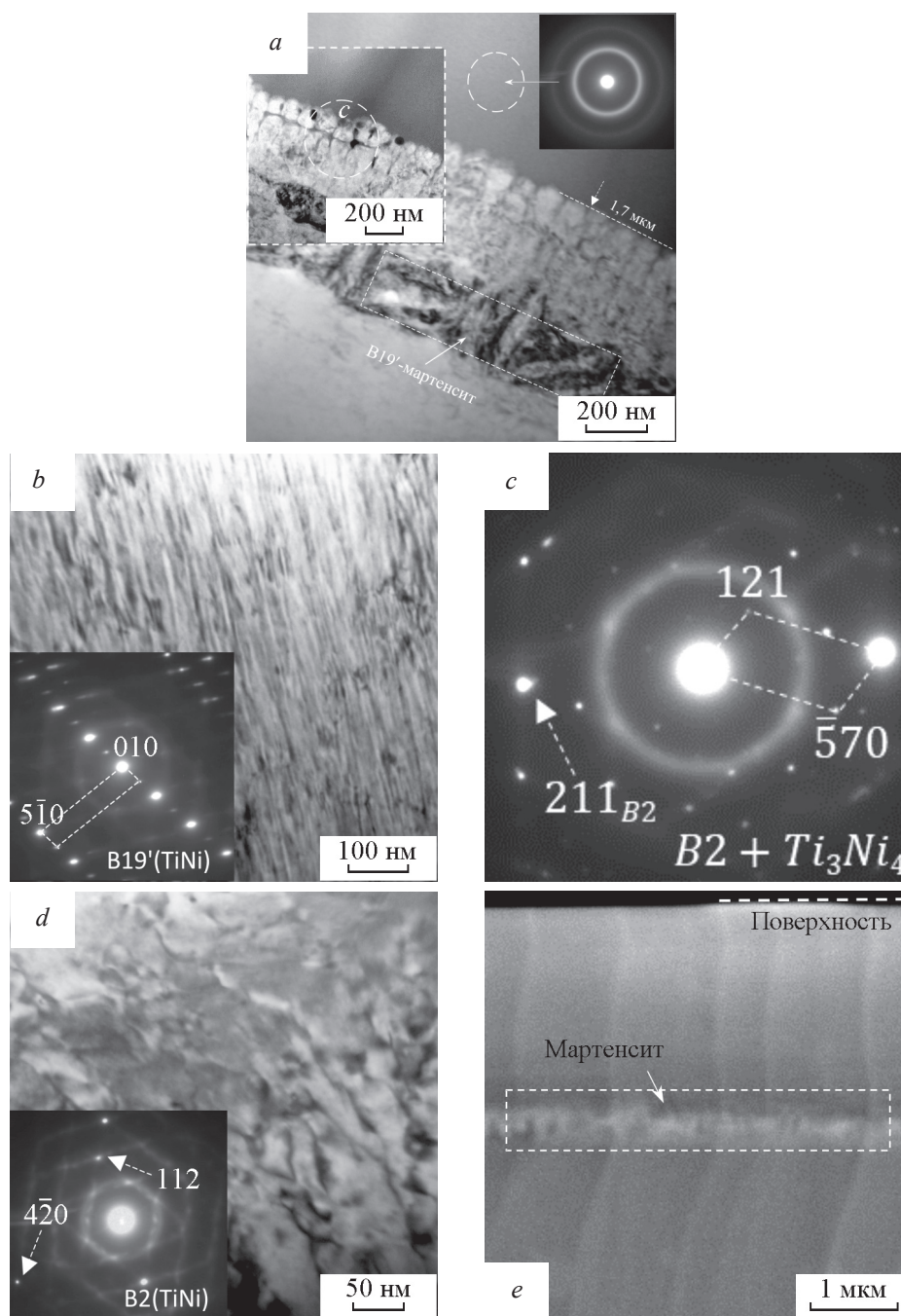


Рис. 5. Светлопольные ПЭМ-изображения (*a*, *b*, *d*) поперечного сечения $[\text{Ti} - \text{Ni} - \text{Ta} - \text{Si}]\text{PC}^{\text{HCЭП}}$. На вставках к (*a*) показан увеличенный фрагмент эвтектического подслоя и микродифракция от наружного аморфного слоя. Микродифракционная картина (*c*) соответствует эвтектическому подслою, как отмечено на (*a*). На (*d*) приведена дислокационная структура в зоне термического влияния и соответствующая этой зоне дифракционная картина. РЭМ-изображение (*e*) во вторичных электронах поперечного среза $[\text{Ti} - \text{Ni} - \text{Ta} - \text{Si}]\text{PC}^{\text{HCЭП}}$, на котором отмечена область с мартенситной ламелью.

Fig. 5. Bright-field cross-section TEM images (*a*, *b*, *d*) of the $[\text{Ti} - \text{Ni} - \text{Ta} - \text{Si}]\text{SA}^{\text{EB}}$. Insets in (*a*) show a part of the eutectic sublayer and microdiffraction pattern from the outer amorphous layer. The microdiffraction pattern (*c*) corresponds to the eutectic sublayer as noted in (*a*). Figure (*d*) demonstrates a dislocation structure in the heat-affected zone and corresponding microdiffraction. Cross-section SEM image (*e*) in secondary electrons of the $[\text{Ti} - \text{Ni} - \text{Ta} - \text{Si}]\text{SA}^{\text{EB}}$ with a martensitic structure formed beneath the outer surface layer.

тренне сдвойникованной структурой. Границы мартенситного кристалла, которые являются одновременно границами подслоя, параллельны поверхности облучения образца (рис. 5a). Наконец, в ЗТВ, расположенной под мартенситным подслоем, матричной является фаза B2(TiNi) (рис. 5d). На светлопольном изображении (рис. 5d) этой фазы виден деформационный контраст от дислокаций хаоса, а также наблюдается характерное усиление диффузного рассеяния вблизи основных рефлексов вследствие наличия остаточных упругих напряжений. Мартенситный слой (рис. 5e) расположен под зоной с ПС и вытянут параллельно поверхности образца. На глубине > 3,4 мкм структура сплава близка к исходной. Согласно данным ПЭМ/ЭДС в [Ti – Ni – Ta – Si]ПС^{НСЭП} средний химический состав в двухфазном {B2 + Ti₃Ni₄} эвтектическом подслое не изменился (в пределах ошибки измерений), по сравнению с [Ti – Ni – Ta – Si]ПС, и соответствует формуле Ti₅₁Ni₄₉. Химический состав в подслое с B19'-мартенситом и в ЗТВ, на глубине 2,5 мкм от поверхности составляет Ti₅₀Ni₅₀.

Из сопоставления данных РСА и ПЭМ, приведенных на рис. 1, 4, 5 следует, что действительно, в образцах [Ti – Ni – Ta – Si]ПС и [Ti – Ni – Ta – Si]ПС^{НСЭП} сформировались 3 подслоя из материала подложки, в двух из которых основными фазами являются фазы с B2 структурой и химическим составом (Ti_{50±49}Ni_{50±51}), близким к составу в исходной подложке (Ti_{49,5}Ni_{50,5}): в эвтектическом подслое, ближе расположенном к поверхности, фаза B2^{surf}, и в ЗТВ, соответственно фаза B2^{HAZ}. Заниженные значения a_{B2}^{surf} и a_{B2}^{HAZ} , полученные методом РСА, как показал ПЭМ/ЭДС анализ, обусловлены не химическим составом этих фаз, а остаточными напряжениями сжимающего типа.

Оценка остаточных напряжений в подслоях TiNi подложки

В основу XRD оценки уровня остаточных напряжений 1 рода и их изменения по глубине в образцах [Ti – Ni – Ta – Si]ПС и [Ti – Ni – Ta – Si]ПС^{НСЭП} легли следующие рассуждения. Сдвиги основных B2-линий на XRD картинах от фаз B2^{surf} и B2^{HAZ} обусловлены: 1) изменением в них химического состава и 2) отличием их модифицированной микроструктуры от микроструктуры исходного сплава и, как следствие, могут быть представлены суммой двух слагаемых. Перепишем выражение для деформации ϵ^I (макродеформации, по определению [19]), обусловленной напряжениями 1 рода, в следующем виде:

$$\begin{aligned} (\epsilon^i)^I &= \frac{a^i - a^{init}}{a^{init}} = \frac{a^i - a^{diagr} + a^{diagr} - a^{init}}{a^{init}} = \\ &= \frac{(a^i - a^{diagr}) + (a^{diagr} - a^{init})}{a^{init}} = \\ &= \frac{\Delta a_{str}^i + \Delta a_{conc}^i}{a^{init}} = (\epsilon_{str}^i)^I + (\epsilon_{conc}^i)^I, \end{aligned} \quad (4)$$

где $(\epsilon^i)^I$, $(\epsilon_{str}^i)^I$, $(\epsilon_{conc}^i)^I$ — соответственно, суммарная макродеформация и ее компоненты, обусловленные изменением химического состава и микроструктуры в *i*-подслое (*i*: поверхности, ЗТВ); $a^{diagr} = a(\text{Ti}_{48}\text{Ni}_{52}) = 0,30085$ нм — на Ni-rich границе области гомогенности фазы B2(TiNi), согласно [21]. Значения ϵ^I , ϵ_{conc}^I , ϵ_{str}^I и соответствующих им σ_{Σ}^I , σ_{conc}^I , σ_{str}^I в подслоях с фазами B2^{surf}, B2^{HAZ} приведены в табл. 1.

Как следует из приведенных в табл. 1 данных, в образце [Ti – Ni – Ta – Si]ПС подслои TiNi подложки, прилежащие к ПС, испытывают остаточные напряжения сжатия в направлении перпендикулярном поверхности образца, достигая суммарно $\sigma_{\Sigma}^I \approx -50$ МПа. Наиболее напряжен эвтектический подслои, в котором концентрационный вклад (за счет различия химического состава фаз B2^{surf} и B2^{init}) составляет $\sigma_{conc} \approx -80$ МПа, а структурный вклад (за счет различия микроструктуры фаз B2^{surf} и B2^{init}) составляет $\sigma_{str} \approx -270$ МПа. В подслое на основе фазы B2^{HAZ}, расположенном под прослойкой из R-мартенсита ~ 200 нм, суммарный уровень остаточных напряжений сжатия σ_{Σ}^I упал в ~ 2 раза за счет уменьшения в ~ 2,7 раза, структурного вклада ($\sigma_{str} \approx -100$ МПа) (табл. 1).

В образце [Ti – Ni – Ta – Si]ПС^{НСЭП}, также как и в [Ti – Ni – Ta – Si]ПС, максимальные остаточные напряжения сжатия $\sigma_{\Sigma}^I \approx -300$ МПа испытывает эвтектический подслои TiNi подложки, сопряженный с ПС. В этом подслое концентрационный и структурный вклады составляют $\sigma_{conc} \leq 80$ МПа и $\sigma_{str} \approx -220$ МПа, соответственно (табл. 1). В подслое на основе фазы B2^{HAZ}, расположенном под прослойкой из B19'-мартенсита ~ 150 нм, уровень остаточных напряжений сжатия упал в ~ 1,5 раза за счет уменьшения в ~ 2 раза структурного вклада ($\sigma_{str} \approx -113$ МПа), как и в случае [Ti – Ni – Ta – Si]ПС (табл. 1).

Обсуждение результатов

На основании проведенных РСА и ПЭМ исследований можно представить следующий поэтапный сценарий формирования и эволюции полей

остаточных напряжений (их уровня, знака и характера распределения) после синтеза ПС и дополнительной НСЭП обработки TiNi подложек.

Первое, на завершающей стадии синтеза поверхностных сплавов слой с ПС на своей нижней границе имел обогащенный по Ti состав с предельно низким содержанием легирующих элементов (Ta, Si), который можно описать формулой для бинарной композиции, ат. %: $Ti_{\sim 54}Ni_{\sim 46}$ [14]. По этой причине в структуре поверхностного сплава образовались частицы фазы Ti_2Ni , как прогнозирует диаграмма состояния Ti – Ni [22]. Выделение в процессе затвердевания Ti – Ni расплава частиц Ti_2Ni привело к постепенному увеличению концентрации Ni в твердом растворе и смещению химического состава в твердой фазе B2(TiNi) (с градиентом, перпендикулярным к поверхности образца) по направлению к обогащенной по Ni границе ее области гомогенности (при $T = 1273$ К [22]). Эвтектический подслой с фазовым составом $\{B2^{surf} + Ti_3Ni_4\}$ начал формироваться на глубине $\sim 1,4$ мкм от поверхности, когда соотношение Ti:Ni в расплаве Ti – Ni приблизилось к эквиполному и концентрация Ni превысила $C_{Ni} = 49$ ат. % (обогащенная по Ti граница области гомогенности фазы B2(TiNi) при $T = 1273$ К [22]). Этот подслой средней толщиной ~ 300 нм характеризуется средним химическим составом согласно данным ЭДС (ПЭМ), $Ti_{\sim 49-48}Ni_{\sim 51-52}$. В этом подслое сконцентрированы максимальные по величине остаточные напряжения сжатия $\sigma^I \approx -350$ МПа, частично обусловленные различием химических составов (химический фактор) и, соответственно, параметров решеток фаз, сопрягающихся соседних подслоев. Уровень напряжений за счет химического фактора соответствует $\sigma_{conc}^I \approx -83$ МПа. Другая причина, обеспечивающая повышение остаточных напряжений в этом подслое на величину $\sigma_{str}^I \approx -270$ МПа, обусловлена субмикроструктурой эвтектического слоя, состоящего из B2-зерен, сегрегированных выделениями из наночастиц Ti_3Ni_4 (рис. 4). Эти наночастицы являются препятствиями для снижения уровня остаточных напряжений механизмами пластической деформации и/или роста кристаллов (движения дислокаций, рекристаллизации и др.). Снижение остаточных напряжений путем реализации мартенситных превращений в матричной фазе B2, обогащенной никелем, также невозможно по причине стабилизации этой фазы по отношению к МП до температур, близких к температуре жидкого азота (~ 100 К), характерных для составов $Ti_{50-x}Ni_{50+x}$ вблизи обогащенной по Ni границы области гомогенности фазы B2 [22 – 25] (рис. 6).

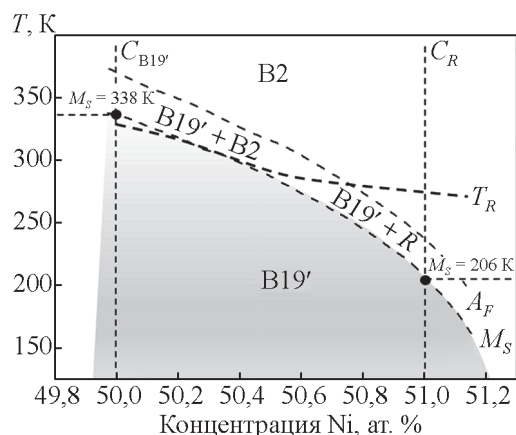


Рис. 6. Диаграмма мартенситных превращений в двойных TiNi сплавах, построенная по данным [23 – 27]. Пунктирные линии соответствуют температурам начала $B2 \rightarrow B19'$ (M_S), $B2 \rightarrow R$ (T_R) и конца $B19' \rightarrow B2$ (A_F) мартенситных превращений. Вертикальными линиями (C_R , $C_{B19'}$) отмечены химические составы мартенситных подслоев, обнаруженных в образцах [Ti – Ni – Ta – Si]ПС и [Ti – Ni – Ta – Si]ПС^{НСЭП}, по данным ПЭМ/ЭДС

Fig. 6. Diagram of martensitic transformations in the binary TiNi alloys according to the published data [23 – 27]. The dotted lines correspond to the martensite start $B2 \rightarrow B19'$ (M_S), $B2 \rightarrow R$ (T_R) and martensite finish $B19' \rightarrow B2$ (A_F) transformation temperatures. Vertical lines (C_R , $C_{B19'}$) denote to the chemical compositions of the martensitic sublayers found in the [Ti – Ni – Ta – Si]SA and [Ti – Ni – Ta – Si]SA^{EB} samples, according to TEM/EDS data.

Из сравнения морфологических характеристик эвтектических подслоев до и после НСЭП обработок (рис. 4 и 5) следует, что эвтектический подслой в образце [Ti – Ni – Ta – Si]ПС^{НСЭП} не был повторно расплавлен электронным пучком, а испытал 10-кратные микросекундные термические отжиги. Результатом этих отжигов стало увеличение толщины этого подслоя, объемной доли и размеров зерен эвтектических фаз, изменение дислокационной субструктуры, по сравнению с подобными характеристиками в образце [Ti – Ni – Ta – Si]ПС. Химический состав фазы $B2^{surf}$ ($Ti_{\sim 48}Ni_{\sim 52}$) в этом слое почти не изменился, фаза $B2^{surf}$ стабилизирована по отношению к мартенситному превращению до температур близких к температуре жидкого азота [23, 24]. Как следствие, результирующие остаточные напряжения сжатия уменьшились (по абсолютной величине) лишь на ~ 50 МПа ($\sigma^I \approx -300$ МПа) не за счет химического фактора (его уровень практически не изменился: $\sigma_{conc}^I \approx -77$ МПа), а за счет изменения в субмикроструктуре ($\sigma_{str}^I \approx -220$ МПа) (табл. 1).

Второе, в обоих типах исследуемых образцов ниже эвтектических подслоев сформировались подслои с мартенситными структурами — R(TiNi) (в образце [Ti – Ni – Ta – Si]ПС) и B19'(TiNi) (в [Ti – Ni – Ta – Si]ПС^{НСЭП}). Разные типы мартенситных структур в этих подслоях обусловлены разным химическим составом в высокотемпературной Ti – Ni матрице. Согласно данным ПЭМ/ЭДС в [Ti – Ni – Ta – Si]ПС этот подслой характеризуется обогащенным по Ni составом (ат. %): Ti_{~50,5±49,4}Ni_{~49,5±51,6}, тогда как в [Ti – Ni – Ta – Si]ПС^{НСЭП} соотношение Ti:Ni близко к эквиаtomному: Ti_{~50}Ni_{~50}, что может быть связано с гомогенизацией химического состава в TiNi подложке в процессе импульсных электронно-пучковых отжига.

В свою очередь, из диаграммы мартенситных превращений Ti – Ni, построенной на основании известных данных [23 – 27] и схематически изображенной на рис. 6, следует, что в обогащенных по Ni соотношениях Ti:Ni мартенситные превращения в высокотемпературной фазе B2, как правило, протекают в последовательности B2 → R → B19', тогда как вблизи эквиаtomного состава Ti₅₀Ni₅₀ мартенситное превращение в фазе B2 протекает с образованием B19'-мартенсита, минуя фазовое превращение B2 → R. Сказанное выше позволяет понять, почему мартенситные прослойки в TiNi подложках образцов [Ti – Ni – Ta – Si]ПС до и после НСЭП обработок имеют разные типы мартенситных структур. Это обусловлено тем, что в случае [Ti – Ni – Ta – Si]ПС фаза B2 в этом подслое, вероятно, имеет обогащенный по Ni состав (Ti_{<50}Ni_{>50}), а после НСЭП эта B2 фаза имеет состав, близкий к эквиаtomному (Ti_{~50}Ni_{~50}).

Наличие мартенситных фаз привело к снижению остаточных напряжений в нижележащих ЗТВ-подслоях TiNi подложек образцов [Ti – Ni – Ta – Si]ПС до и после НСЭП обработок, соответственно в ~ 2 и ~ 1,5 раза. В этих подложках фаза B2^{HAZ} стабилизирована по отношению к мартенситному превращению не из-за химического состава. Согласно данным ПЭМ/ЭДС, в обоих случаях химические составы в зоне термического воздействия близки к исходному (Ti_{~49,50}Ni_{~50,5}), что обеспечивает возможность мартенситного превращения B2 → B19' уже при комнатной температуре, согласно диаграмме на рис. 6. Наиболее вероятной причиной стабилизации B2^{HAZ} в рассматриваемых подслоях является дислокационное субструктурное упрочнение [28], связанное с формированием и эволюцией (в полях остаточных напряжений и импульсных отжига) дислокационных субструктур, наблюдаемых в данной работе (рис. 4 и 5) — от дислокаций

хаоса (в случае [Ti – Ni – Ta – Si]ПС) к сетчатой структуре. Более детальный анализ дислокационных субструктур в TiNi подложках в данной работе не приведен и вынесен за рамки рассмотрения данной статьи. Субструктурное упрочнение материала в подслоях на основе фазы B2^{HAZ} привело к тому, что в этих подслоях мартенситные механизмы снятия остаточных напряжений оказались заблокированными, а уровень остаточных напряжений в них остался ненулевым, хотя и сравнительно невысоким. Из сравнения полученных результатов следует, что увеличение числа импульсов при дополнительной НСЭП обработке может привести к уменьшению плотности дислокаций, эволюции дислокационной субструктуры и снижению до нуля уровня остаточных напряжений.

Выводы

1. Проведены исследования структурно-фазовых состояний и остаточных напряжений, сформировавшихся в приповерхностном слое TiNi-подложки как после синтеза ПС Ti – Ni – Ta – Si, так и после дополнительных НСЭП обработок.

2. Из результатов РСА и ПЭМ исследований следует, что микроструктура в областях TiNi подложек, сопряженных с ПС до и после НСЭП, претерпевает существенные изменения, заключающиеся в формировании подслоев из матричных фаз B2, R, B19' на основе Ti_{50-x}Ni_{50+x} (x = 0 – 4). Остаточные напряжения 1 рода, возникшие в результате синтеза ПС, локализованы в этих подслоях и обусловлены различиями их химических составов и субмикроструктур.

3. Дополнительная НСЭП обработка образцов [Ti – Ni – Ta – Si]ПС/TiNi с параметрами пучка, близкими к параметрам дополнительной НСЭП обработки, привела к структурным изменениям в подслоях TiNi подложек и, соответственно, к снижению в них уровней остаточных напряжений.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИФПМ СО РАН, тема номер FWRW-2021-0003.

Литература/References

1. Rotshtein V., Ivanov Y., Markov A. Surface treatment of materials with low-energy, high-current electron beams. In: Materials surface processing by directed energy techniques, Ed. by Y. Pauleau, Elsevier, Oxford, 2006, pp. 205 – 240.

2. Ozur G.E., Proskurovsky D.I. Generation of low-energy high-current electron beams in plasma-anode electron guns. *Plasma Phys. Rep.*, 2018, no. 44, pp. 18 – 39.
3. Hao S., Wu P., Zou J.X., Grosdidier T., Dong C. Microstructure evolution occurring in the modified surface of 316L stainless steel under high current pulsed electron beam treatment, *Applied Surface Science*, 2007, no. 253, v. 12, pp. 5349 – 5354.
4. Soni H., Narendranath S., Mashninini P. M., Roy Abhinaba, Sebin Binoy T., Jyothi K., Rojina J., Krishnan Abhilash. Development and surface engineering of TiNi shape memory alloy. In: *Surface Engineering of Modern Materials*. Ed. by K.Gupta Cham: Springer International Publishing, 2020.
5. Tao Y.-F., Li J., Lv Y.-H., Hu L.-F. Effect of heat treatment on residual stress and wear behaviors of the TiNi/Ti₂Ni based laser cladding composite coatings. *Optics & Laser Technology*, 2017, v. 97, pp. 379 – 389.
6. Zou J.X., Zhang K.M., Dong Ch., Qin Y., Hao S. Selective surface purification via crater eruption under pulsed electron beam irradiation. *Applied Physics Letters*, 2006, v. 89, iss. 4, art. 041913.
7. Zhang K.M., Zou J.X., Grosdidier T., Dong C., Weber S. Ti surface alloying of an AISI 316L stainless steel by low energy high current pulsed electron beam treatment. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, 2008, v. 26, iss. 6, pp. 1407 – 1414.
8. Grosdidier T., Zou J.X., Hao S., Dong C. Modifications in the melted surface layer under low energy high current pulsed electron beam (LEHCPEB) treatment. *Transactions of the Indian Institute of Metals*, 2009, v. 62, iss. 4 – 5, pp. 479 – 483.
9. Zou J.X., Grosdidier T., Zhang, K.M., Dong C. Cross-sectional analysis of the graded microstructure in an AISI D2-steel treated with low energy high-current pulsed electron beam, *Applied Surface Science*, 2009, v. 255, iss. 9, pp. 4758 – 4764.
10. Zhang K.M., Zou J., Grosdidier T., Dong C. Microstructure and property modifications of an AISI H13 (4Cr5MoSiV) steel induced by pulsed electron beam treatment. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, 2010, v. 28, iss. 6, pp. 1349 – 1355.
11. Zhang, K.M., Zou J.X., Bolle B., Grosdidier T. Evolution of residual stress states in surface layers of an AISI D2 steel treated by low energy high current pulsed electron beam. *Vacuum*, 2013, v. 87, pp. 60 – 68.
12. 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 (Supplement C), pp. 376 – 385.
13. Meisner L.L., Rotshtein V.P., Semin V.O., Markov A.B., Yakovlev E.V., Meisner S.N., Shepel D.A., Neiman A.A., Gudimova E.Yu., D'yachenko F.A., Mukhamedova R.R. Microstructural characterization and mechanical behavior of nanocomposite Ti – Ni – Nb surface alloys synthesized on TiNi SMA substrate by additive thin-film electron-beam mixing, *Materials Characterization*, 2020, v. 166, art. 110455.
14. 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, art. 126455.
15. D'yachenko F.A., Meisner L.L., Shugurov A.R., Neiman A.A., Semin V.O., Atovullaeva A.A. Mechanical properties of Ti–Ni–Ta and Ti–Ni–Ta–Si surface alloys synthesized on titanium nickelide substrates. *Technical Physics*, 2021, v. 66, pp. 46 – 52.
16. Rotshtein V. P., Semin V.O., Meisner S.N., Meisner L.L., D'yachenko F.A., Neiman A.A., Markov A.B., Yakovlev E.V. TEM study of bubble formation in Ti – Ta – Si – Ni metallic glass surface alloy on TiNi SMA substrate during additive thin-film electron-beam synthesis. *Vacuum*, 2021, v. 194, art. 110597.
17. Meisner L.L., Markov A.B., Proskurovsky D.I., Rotshtein V.P., Ozur S.N., Meisner G.E., Yakovlev E.V., Poletika T.M., Girsova S.L., Semin V.O. Effect of inclusions on cratering behavior in TiNi shape memory alloys irradiated with a low-energy, high-current electron beam. *Surf. Coat. Technol.*, 2016, v. 302, pp. 495 – 506.
18. Pearson W.B. *A Handbook of lattice spacing and structures of metals and alloys*, Elsevier, 2013, p. 1054.
19. Тейлор А. Рентгеновская металлография, Москва: Металлургия, 1965, 664 с.
 - Taylor A. X-ray metallography. New York, John Wiley and Sons Inc., 1961, 993 p.
20. Meisner L.L., Ostapenko M.G., Lotkov A.A., Neiman A.A. Surface microstructure and B2 phase structural state induced in NiTi alloy by a high-current pulsed electron beam. *Applied Surface Science*, 2015, v. 324, pp. 44 – 52.
21. 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, v. 481 – 482, pp. 489 – 493.
22. Otsuka K., Ren X. Physical metallurgy of Ti–Ni-based shape memory alloys. *Prog. Mater. Sci.*, 2005, v. 50, pp. 511 – 678.
23. Tang W. Thermodynamic study of the low-temperature phase B19' and the martensitic transformation in near-equiatomic Ti – Ni shape memory alloys. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 1997, v. 28, iss. 3, pp. 537 – 544.
24. Nishida M., Wayman C.M., Honma T. Precipitation processes in near-equiatomic TiNi shape memory alloys. *Metallurgical Transactions A*, 1986, v. 17, pp. 1505 – 1515.
25. Zhang Z., Wang Y, Wang D., Zhou Y., Otsuka K., Ren X. Phase diagram of Ti_{50-x}Ni_{50+x}: Crossover from

- martensite to strain glass. *Physical Review*, 2010, v. 81, art. 224102.
26. Хачин В.Н., Пушин В.Г., Кондратьев В.В. Никелид титана. Структура и свойства, М: Наука, 1992, 161 с.
- Khachin V.N., Pushin V.G., Kondrat'ev, V.V. Nikelid titana. *Struktura i svoistva [Titanium Nickelide. Structure and Properties]*, Moscow, Nauka [Science], 1992, 161 p. (In Russ.).
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, pp. 124 – 131.
28. Glezer A. M., Kozlov E.V., Koneva N.A., Popova N.A., Kurzina I.A. *Plastic Deformation of Nanostructured Materials*, CRC Press, 2020, 334 p.

*Статья поступила в редакцию — 10.03.2022 г.
после доработки — 28.03.2022 г.
принята к публикации — 29.03.2022 г.*

Остапенко Марина Геннадьевна — Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физики прочности и материаловедения Сибирского отделения Российской академии наук (ИФПМ СО РАН) (634055, Томск, Академический 2/4), кандидат физико-математических наук, младший научный сотрудник, специалист в области рентгеноструктурного анализа. E-mail: artifakt@ispms.ru.

Семин Виктор Олегович — Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физики прочности и материаловедения Сибирского отделения Российской академии наук (ИФПМ СО РАН) (634055, Томск, Академический 2/4), кандидат физико-математических наук, научный сотрудник, специалист в области просвечивающей электронной микроскопии. E-mail: viktor.semin.tsk@gmail.com.

Нейман Алексей Александрович — Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физики прочности и материаловедения Сибирского отделения Российской академии наук (ИФПМ СО РАН) (634055, Томск, Академический 2/4), кандидат технических наук, научный сотрудник, специалист в области растровой и просвечивающей электронной микроскопии. E-mail: nasa@ispms.ru.

Дьяченко Филипп Анатольевич — Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физики прочности и материаловедения Сибирского отделения Российской академии наук (ИФПМ СО РАН) (634055, Томск, Академический 2/4), аспирант, младший научный сотрудник, специалист в области исследований физико-механических свойств материалов. E-mail: dfa@ispms.ru.

Мейснер Людмила Леонидовна — Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физики прочности и материаловедения Сибирского отделения Российской академии наук (ИФПМ СО РАН) (634055, Томск, Академический 2/4), доктор физико-математических наук, ведущий научный сотрудник, специалист в области материаловедения сплавов с памятью формы, модификации поверхности. E-mail: llm@ispms.ru.

Effect of electron-beam treatments on the level and evolution of residual stresses in the “surface Ti – Ni – Ta – Si alloy/TiNi-substrate” system

M. G. Ostapenko, V. O. Semin, A. A. Neiman, F. A. D'yachenko, L. L. Meisner

TiNi shape memory alloys exhibiting martensitic transformations are attractive materials in the industry of micromechanical systems. The key issue responsible for degradation of functional properties of TiNi during operation is residual stresses arising from the sample processing and surface treatments. In this work, we investigated TiNi substrates modified after synthesis of Ti – Ni – Ta – Si surface alloys (SA) by additive thin film electron-beam (ATF-EB) method. The effect of electron-beam treatments of the system “[Ti – Ni – Ta – Si]SA/TiNi substrate” at the energy density ($E_s = 1.7 \text{ J/cm}^2$) and pulse number $n = 10$ on the elastic-stress state of the B2 phase in TiNi substrate has been studied. Detailed analysis by X-ray diffraction (XRD) and transmission electron microscopy (TEM) has shown the formation of two isostructured B2 phases with different lattice parameters, chemical composition, and microstructure. It has been found that changes in the B2 lattice parameters are closely related to the variation of the chemical composition and residual elastic stresses of the first kind. The study of residual stresses in the samples reveals that compression stresses in the direction perpendicular to the irradiated surface reach a value of -350 MPa . After additional electron-beam treatment, the compression stress value decreases to -270 MPa .

Keywords: surface alloys; electron-beam treatment; shape memory alloys; NiTi; XRD; TEM; residual stresses.

Ostapenko Marina — Institute of Strength Physics & Materials Science, Siberian Branch of the RAS (2/4, pr. Akademicheskii, Tomsk, 634055), PhD, junior researcher, specialist in the field of XRD analysis. E-mail: artifakt@ispms.ru.

Semin Viktor — Institute of Strength Physics & Materials Science, Siberian Branch of the RAS (2/4, pr. Akademicheskii, Tomsk, 634055), PhD, researcher, specialist in the field of transmission electron microscopy. E-mail: viktor.semin.tsk@gmail.com.

Neiman Aleksei — Institute of Strength Physics & Materials Science, Siberian Branch of the RAS (2/4, pr. Akademicheskii, Tomsk, 634055), PhD, researcher, specialist in the field of scanning and transmission electron microscopy. E-mail: nasa@ispms.ru.

D'yachenko Filipp — Institute of Strength Physics & Materials Science, Siberian Branch of the RAS (2/4, pr. Akademicheskii, Tomsk, 634055), postgraduate student, junior researcher, specialist in the field of research of physical and mechanical properties of materials. E-mail: dfa@ispms.ru.

Meisner Ludmila — Institute of Strength Physics & Materials Science, Siberian Branch of the RAS (2/4, pr. Akademicheskii, Tomsk, 634055), Doctor of science, principal scientist, specialist in the field of materials science of shape memory alloys, surface modification. E-mail: llm@ispms.ru.