

**ТОНКАЯ СТРУКТУРА И ОСОБЕННОСТИ АТОМНОГО БЛИЖНЕГО ПОРЯДКА В
ПОВЕРХНОСТНОМ Ti-Ni-Nb СПЛАВЕ, СФОРМИРОВАННОМ НА TiNi ПОДЛОЖКЕ
ЭЛЕКТРОННО-ПУЧКОВЫМ МЕТОДОМ**

**Марков А. Б., Яковлев Е. В., Ротштейн В. П.,
Мейснер Л. Л., Нейман А. А., Семин В. О.***

Институт физики прочности и материаловедения СО РАН, Томск, Россия

Институт сильноточной электроники СО РАН, Томск, Россия

Томский государственный педагогический университет, Томск, Россия

Томский государственный университет, Томск, Россия

**E-mail: lpfreedom14@gmail.com*

Сплавы на основе Ti-Ni-Nb обладают высокой коррозионной стойкостью, повышенной пластичностью, и являются, в частности, перспективными материалами для водородопроницаемых мембран [1]. Помимо этого сплавы $Ti_{50}Ni_{50-x}Nb_x$ и $Ti_{50-x}Ni_{50}Nb_x$ ($x=0\div 3$ ат. %) проявляют высокотемпературный эффект памяти формы с большим температурным гистерезисом, что позволяет рассматривать их в качестве материалов для актуаторов в микро-электромеханических системах. Одним из активно развиваемых в настоящее время способов получения многокомпонентных высоколегированных сплавов, в частности – на основе системы Ti-Ni-Nb, в виде поверхностных слоев с диффузионной границей раздела с металлической подложкой, является формирование поверхностных сплавов путем жидкофазного перемешивания систем типа «Ti-Nb пленка/TiNi подложка» импульсным воздействием низкоэнергетическим сильноточным электронным пучком. Скорость закалки тонкого (до 1–2 мкм) поверхностного слоя, расплавленного электронным пучком, может достигать значений $\sim 10^8$ К/с. По этой причине структурные состояния, закаленные в таких **поверхностных сплавах** [2], являются сильнонеравновесными. Особый интерес представляет оценка возможностей получения нанокристаллических, аморфных и квазикристаллических структур в быстрозакалённом поверхностном слое. Понимание принципов формирования аперриодических квазикристаллических и аморфных структур в интерметаллических системах переходных металлов является фундаментальной физической задачей. В настоящий момент остается неясным вопрос о том, каким образом происходит зарождение и рост квазикристаллической фазы из расплава и на свободных поверхностях кристаллов.

Цель данной работы – исследование градиентной структуры поверхностного Ti-Ni-Nb сплава, сформированного аддитивным способом на основе импульсного электронно-пучкового жидкофазного перемешивания систем «пленка $Ti_{70}Nb_{30}$ (100 нм)/подложка TiNi».

Синтез поверхностного сплава осуществлялся на автоматизированной установке «РИТМ-СП» (Микросплав, Россия) [3] на подложке из сплава TiNi (далее – TiNi подложка, производство ООО промышленный центр «МАТЭК-СПФ»). Способ синтеза описан в [4]. Перед формированием поверхностного сплава TiNi подложку обрабатывали импульсным низкоэнергетическим сильноточным электронным пучком (НСЭП) при плотности энергии до $E_S=3$ Дж/см² и длительности импульса $\tau\sim 2.3$ мкс. Поверхностные сплавы были получены чередованием операций магнетронного осаждения $Ti_{70}Nb_{30}$ (ат. %) пленки толщиной 100 нм и её совместного плавления–перемешивания с TiNi подложкой импульсным НСЭП (при $E_S<2$ Дж/см², длительность импульса $\tau\sim 2.3$ мкс). Количество циклов синтеза системы «пленка $Ti_{70}Nb_{30}$ (100 нм)/подложка из TiNi» составляло $N=10$, так что суммарная толщина синтезированного слоя не превышала 1 мкм. Поверхностный Ti-Ni-Nb сплав, сформированный описанной выше способом, далее будет обозначаться как «TiNb-ПС».

Исследования поверхностных Ti-Ni-Nb сплавов проводили на оборудовании центра коллективного пользования «Нанотех» ИФПМ СО РАН (г. Томск, Россия). Электронно-микроскопические исследования в режимах светлого и темного поля, микро- и нанодифракции проводили на просвечивающем электронном микроскопе (ПЭМ) JEM-2100 (JEOL, Япония) при ускоряющем напряжении 200 kV и на растровом электронном микроскопе (РЭМ) EVO 50 (Zeiss, Германия). Элементный состав материала определяли с помощью энергодисперсионного спектрометра INCA Energy (Oxford Instruments, Великобритания), установленного на сканирующем и просвечивающем электронных микроскопах. Погрешности измерений для метода ЭДС/РЭМ составляли: для титана, циркония, тантала и никеля ± 2 ат. %, углерода ± 5 ат. % и кислорода 4 ат. %. Образцы для ПЭМ были приготовлены на установке ионного травления EM 09100IS (JEOL, Япония) в геометрии «cross-section».

Состав материала в участках анализа, отмеченных на рис. 1а заметно отличается. В центре областей, напоминающих «кратеры», средний химический состав поверхностного сплава составляет $\sim \text{Ti}_{45}\text{Ni}_{47}\text{Nb}_8$ (ат. %), тогда как в областях, свободных от «кратеров» $\sim \text{Ti}_{50}\text{Ni}_{30}\text{Nb}_{20}$ (ат. %). Концентрации примесных атомов (кислорода, углерода) в поверхностном слое фиксируются в пределах чувствительности (ПЧ) метода ЭДС/РЭМ.

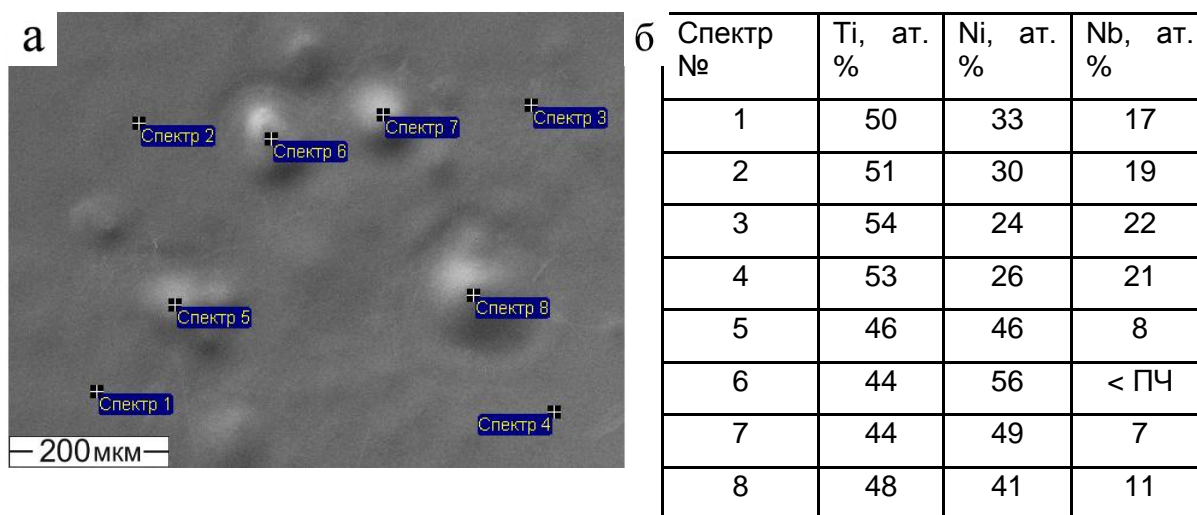


Рисунок 1 - РЭМ-изображение (а) поверхности «TiNb-ПС», на котором отмечены участки элементного анализа. Количественные результаты элементного анализа приведены на (б).

Электронно-микроскопические исследования позволили установить, что в поперечном сечении поверхностного сплава «TiNb-ПС» сформировалась градиентная структура общей толщиной ~ 2 мкм, включающая (i) наружный кристаллический слой толщиной до 500 нм с нанозеренной и дендритной структурами (рис. 2), (ii) нижележащий аморфный подслой толщиной 500–700 нм, (iii) подслой TiNi подложки, в котором присутствует эвтектика и пластинчатый R-мартенсит. Впервые для данной группы сплавов на основе Ti-Ni-Nb методом нанодифракции в наружном поверхностном слое (рис. 2) были обнаружены квазикристаллы, предположительно, декагональной симметрии (рис. 2, ②), окруженными нанокристаллами фазы β -(Ti,Nb) (рис. 2, ①) и аморфной матрицей (рис. 2, ③).

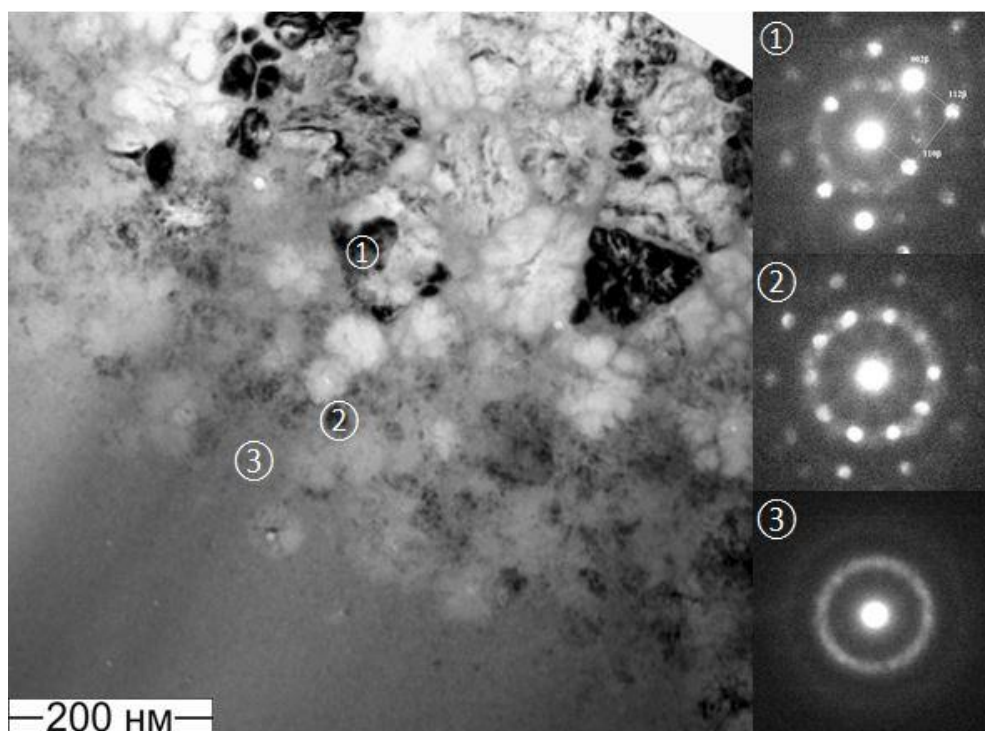


Рисунок 2 - Светлопольное ПЭМ-изображение структуры наружного слоя в поверхностном Ti-Ni-Nb сплаве. На вставке справа – нанодифракции от выделенных (①, ②, ③) участков

На основе экспериментальных картин нанодифракции от аморфной фазы, расположенной под кристаллическим слоем, были построены функции радиального распределения атомов в поверхностном сплаве. Сделано заключение о типе ближнего атомного порядка в аморфной матрице и его взаимосвязи со структурой топологического ближнего порядка в квазикристаллах.

Работа выполнена по проекту РФФ № 18-19-00198 (от 26.04.2018).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. High hydrogen permeability in the Nb-rich Nb–Ti–Ni alloy / W. Luo [et al] // J. Alloys Compd. – 2006. – Vol. 407. – P. 115–117.
2. Поут Дж. М. Модифицирование и легирование поверхности лазерными, ионными и электронными пучками / Дж. М. Поут [и др.] ; под ред. А. А. Углова. – М. Машиностроение, 1987. – 424 с.
3. Установка РИТМ-СП для формирования поверхностных сплавов / А. Б. Марков [и др.] // Приборы и техника эксперимента. – 2011. – № 6. – С. 122–126.
4. Microstructural characterization of Ti-Ta-based surface alloy fabricated on TiNi SMA by additive pulsed electron-beam melting of film/substrate system / L. L. Meisner [et al] // J. Alloys Comp. – 2018. – Vol. 730. – P. 376–385.