

УДК 548.73;539.211

РЕНТГЕНОДИФРАКЦИОННЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ СТРУКТУРНО-ФАЗОВЫХ СОСТОЯНИЙ В ПОВЕРХНОСТНЫХ СЛОЯХ НИКЕЛИДА ТИТАНА, МОДИФИЦИРОВАННЫХ ЭЛЕКТРОННО-ПУЧКОВОЙ ОБРАБОТКОЙ

Остапенко Марина Геннадьевна,

канд. физ.-мат. наук, мл. науч. сотр. Института физики прочности
и материаловедения Сибирского отделения Российской академии наук,
Россия, 634021, г. Томск, пр. Академический, д. 2/4; ассистент кафедры
общей физики Физико-технического института Томского политехнического
университета, Россия, 634050, г. Томск, пр. Ленина, д. 30.
E-mail: artifakt@ispms.tsc.ru

Мейснер Людмила Леонидовна,

д-р физ.-мат. наук, профессор, гл. науч. сотр., Института физики прочности
и материаловедения Сибирского отделения Российской академии наук
Россия, 634021, г. Томск, пр. Академический, д. 2/4; профессор кафедры
физики металлов Физического факультета Томского государственного
университета, Россия, 634050, г. Томск, пр. Ленина, д. 36.
E-mail: llm@ispms.tsc.ru

Лотков Александр Иванович,

д-р физ.-мат. наук, профессор, зам. директора по научной работе
Института физики прочности и материаловедения Сибирского отделения
Российской академии наук, Россия, 634021, г. Томск,
пр. Академический, д. 2/4. E-mail: lotkov@ispms.tsc.ru

Гудимова Екатерина Юрьевна,

аспирантка Института физики прочности и материаловедения
Сибирского отделения Российской академии наук, Россия, 634021,
г. Томск, пр. Академический, д. 2/4. E-mail: egu@ispms.tsc.ru

Захарова Маргарита Анатольевна,

студентка кафедры общей физики Физико-технического института
Томского политехнического университета,
Россия, 634050, г. Томск, пр. Ленина, д. 30. E-mail: tibiboreth@gmail.com

Актуальность работы обусловлена увеличивающимся интересом к использованию электронно-пучковых обработок как к средству прецизионного изменения структурно-фазовых состояний и, следовательно, свойств поверхности и поверхностных слоев металлических материалов.

Цель работы: Изучить закономерности изменения структурно-фазовых состояний в поверхностных слоях никелида титана в зависимости от параметров электронно-пучковых воздействий.

Методы исследования: Рентгеноструктурные исследования проведены на дифрактометре ДРОН-7 и Shimadzu XRD-6000. Для анализа фазового состава в поверхностных и более глубоких слоях использовали симметричные (Брэгга-Брентано) и асимметричные схемы съемок. Микроструктуру приповерхностных слоев образцов TiNi исследовали с использованием методов просвечивающей электронной микроскопии на микроскопе JEM 2100.

Результаты: Обнаружено, что после облучения электронными пучками при плотностях энергии $E_1=15$, $E_2=20$ и $E_3=30$ Дж/см² в образцах TiNi, кроме дифракционных рефлексов от фазы B2, на рентгенограммах наблюдаются рефлексы, соответствующие мартенситной фазе B19' и отсутствуют рефлексы от фазы Ti₂Ni, наблюдавшиеся на рентгенограммах исходных образцов. Показано, что сформированная в модифицированном слое высокотемпературная фаза B2 обогащена титаном, по сравнению с его исходным содержанием в этой фазе до облучения. Установлено, что при использовании электронных пучков плотностями энергии $E_1=15$ и $E_2=20$ Дж/см² мартенситная фаза B19' в модифицированном поверхностном слое образцов TiNi отсутствует, тогда как после обработки при $E_3=30$ Дж/см² толщина слоя, содержащего мартенситную фазу, существенно увеличивается и включает в себя часть переплавленного электронным пучком слоя.

Ключевые слова:

Никелид титана, электронно-пучковые воздействия, поверхностные слои, структурно-фазовые состояния, высокотемпературная фаза B2, мартенситная фаза B19'.

В настоящее время все большее распространение получает использование импульсных воздействий электронными пучками для модификации свойств поверхности и поверхностных слоев металлов, сталей и сплавов [1–5].

Главным отличием импульсных энергетических электронно-пучковых воздействий от непрерывных является высокая плотность энергии импульсного пучка на единицу площади обрабатываемой (облучаемой) поверхности мишени (10^9 – 10^{12} Вт/см²). Короткодействующий электронный импульс с высокой плотностью энергии приводит к появлению динамически изменяющихся температурных полей в поверхностных слоях, обеспечивая сверхбыстрый нагрев, который может привести к плавлению кристаллических фаз в этих слоях, а затем расплавленный слой быстро охлаждается и затвердевает на подложке, которой является сам образец. Кроме того, в области переплава, как известно, формируются поля динамических упругих напряжений, которые, в свою очередь, могут вызывать интенсивную деформацию в подслоях материала, лежащих ниже зоны переплава [6, 7]. В результате не только в областях прямого воздействия электронным пучком и переплава, но и в нижележащих слоях обрабатываемых материалов возможно формирование неравновесных структурно-фазовых состояний. Считается, что именно такие структурно-фазовые состояния отвечают за изменение физико-химических и механических свойств материалов на поверхности и приводят к улучшению этих свойств, которое невозможно достичь традиционными методами обработки поверхности материалов [8–11]. Однако эволюция структурно-фазовых состояний, формирующихся в поверхностном слое обрабатываемого сплава, их изменения в зависимости от параметров обработки импульсными электронными пучками мало изучены и поэтому не представляются достаточно ясными.

Цель данной работы – изучить закономерности изменения структурно-фазовых состояний в поверхностных слоях никелида титана в зависимости от параметров электронно-пучковых воздействий.

Материал и методы исследования

Сплав для исследований состава $Ti_{49,5}Ni_{50,5}$ был выплавлен в электродуговой печи (с шестикратным переплавом слитка) из иодидного титана и никеля марки НО. Слиток гомогенизировали при $T=1273$ К в течение 6 часов и затем охлаждали с печью. Вырезанные из слитка методом электроэрозионной резки образцы размерами $15 \times 15 \times 1$ мм³ после химической очистки поверхности в растворе кислот (3 ч. $HNO_3 + 1$ ч. HF) были отожжены при температуре $T=1073$ К в течение 1 часа с последующим охлаждением в печи. После этого образцы электролитически отполировали в охлажденном до $T=273$ К растворе кислот (3 ч. $CH_3COOH + 1$ ч. $HClO_4$). В результате при комнатной температуре

исходные образцы сплава (далее – образцы TiNi) характеризовались двухфазным состоянием: основная фаза со структурой В2 (ОЦК, упорядоченная по типу CsCl, температура начала прямого мартенситного превращения $B2 \rightarrow B19'$ $M_H=290$ К, параметр решетки $a_{B2}^0=3,0132 \pm 0,0005$ Å) и небольшое количество (<5 об. %) фазы Ti_2Ni .

Электронно-пучковую обработку поверхности образцов никелида титана проводили с использованием импульсного (длительность одного импульса $\tau=150$ мкс) облучения низкоэнергетическим сильноточным ($I=70$ А) электронным пучком (НСЭП) в режиме поверхностного плавления при давлении рабочего газа (аргон) в камере при облучении $P_{Ar}=3,5 \cdot 10^{-2}$ Па. Образцы подвергали 5-кратному импульсному воздействию с постоянным значением E – плотности энергии в пучке электронов. Для исследований были подготовлены образцы, которые отличались значением E : $E_1=15$, $E_2=20$ и $E_3=30$ Дж/см².

Рентгеноструктурные исследования до и после электронно-пучковых воздействий проводили при комнатной температуре на дифрактометре ДРОН-7 (Буревестник, Россия, ЦКП «НАНОТЕХ» ИФПМ СО РАН, г. Томск) в $Co-K_\alpha$ излучении (для отсеечения β -излучения использовали Fe-фильтр) и на дифрактометре Shimadzu XRD-6000 (Shimadzu, Japan, ТМЦКП ТГУ, г. Томск) в $Cu-K_\alpha$ излучении (для отсеечения β -излучения использовали монокроматор). Для анализа фазового состава, структуры в поверхностных и более глубоких слоях использовали симметричные (Брэгга–Брентано) и асимметричные схемы съемок. Условия съемок, в том числе выбор длин волн рентгеновского излучения, β -фильтров, углов скольжения α для образцов из никелида титана, подробно описаны в предыдущих работах авторов [12, 13]. Считалось, что результаты, полученные из дифрактограмм с симметричной схемой съемок, характеризуют структуру материала образца во всем объеме, а результаты, полученные из дифрактограмм с асимметричной схемой съемок, характеризуют структуру слоя, толщина которого соответствовала выбранному углу скольжения α (α – угол между плоскостью поверхности образца и направлением первичного падающего рентгеновского пучка). Съемки рентгенограмм проводили в диапазоне углов скольжения α от $\alpha=3^\circ$ до $\alpha=12^\circ$.

Параметр решетки a_{B2} фазы В2 никелида титана определяли прецизионным методом [14] с построением экстраполяционных зависимостей a_{B2}^{hk}

от функции $f(\theta) = \frac{1}{2} \left(\frac{\cos^2 \theta}{\sin \theta} + \frac{\cos^2 \theta}{\theta} \right)$ и точностью измерения $\Delta a = \pm 0,0005$ Å.

Толщину h анализируемого слоя для сплава Ti-Ni оценивали по формуле [15]:

$$h = -\ln(1 - R)/\mu k,$$

где R – доля излучения, поглощенного слоем толщиной h ; μ – линейный коэффициент поглощения, рас-

считанный для никелида титана; $k=(1/\sin\alpha+1/\sin\delta)$ – коэффициент, учитывающий геометрию съемки; $\delta=(2\theta-\alpha)$ – угол между отраженным от плоскости (hkl) рентгеновским лучом и плоскостью образца; θ – угол брэгговского отражения семейством плоскостей (hkl).

Результаты и обсуждение

Сравнение рентгеновских дифракционных картин (рис. 1), полученных при использовании симметричной схемы съемки, от образцов TiNi до (а) и после (б–г) электронно-пучковых обработок, показало, что после облучения кроме дифракционных рефлексов от фазы B2 наблюдаются дополнительные рефлексы, соответствующие мартенситной фазе B19' никелида титана (моноклинная структура, пространственная группа $P2_1/m$). Приближенная оценка объемной доли мартенситной фазы по суммарной интенсивности рефлексов, принадлежащих фазам B2 и B19', выявила, что при увеличении плотности энергии в пучке от $E_1=15$ до $E_3=30$ Дж/см² содержание последней увеличивается от ~5 до ~80 об. %, соответственно. На дифракционных картинах, полученных при использовании асимметричных схем съемки, от образцов, облученных при плотностях энергии в пучке элек-

тронов $E_1=15$ Дж/см² (рис. 2, а) и $E_2=20$ Дж/см² (рис. 2, б), обнаружено, что с уменьшением угла скольжения α , то есть с уменьшением толщины анализируемого слоя, интенсивность рефлексов фазы B19' понижается и при минимальном угле скольжения $\alpha=3^\circ$ близка к нулю.

Это означает, что в модифицированном слое мартенситной фазы нет. Наличие рентгеновских рефлексов мартенситной фазы B19' на дифракционных картинах, полученных по симметричным схемам съемки, то есть при максимальной глубине проникновения рентгеновских лучей в материал (12...15 мкм), возможно, обусловлено тем, что мартенситная фаза сформировалась в более глубоком слое под модифицированным электронным пучком. На рентгенограммах образцов, обработанных электронным пучком при плотности энергии в пучке электронов $E_3=30$ Дж/см², полученных как по симметричной (рис. 1, г), так и по асимметричным (рис. 2, в) схемам съемки, наблюдаются преимущественно рефлексы фазы B19', а рефлексы фазы B2 практически отсутствуют. Таким образом, в результате использования последнего режима с E_3 поверхностный слой на всю глубину проникновения рентгеновского пучка находится в мартенситном состоянии.

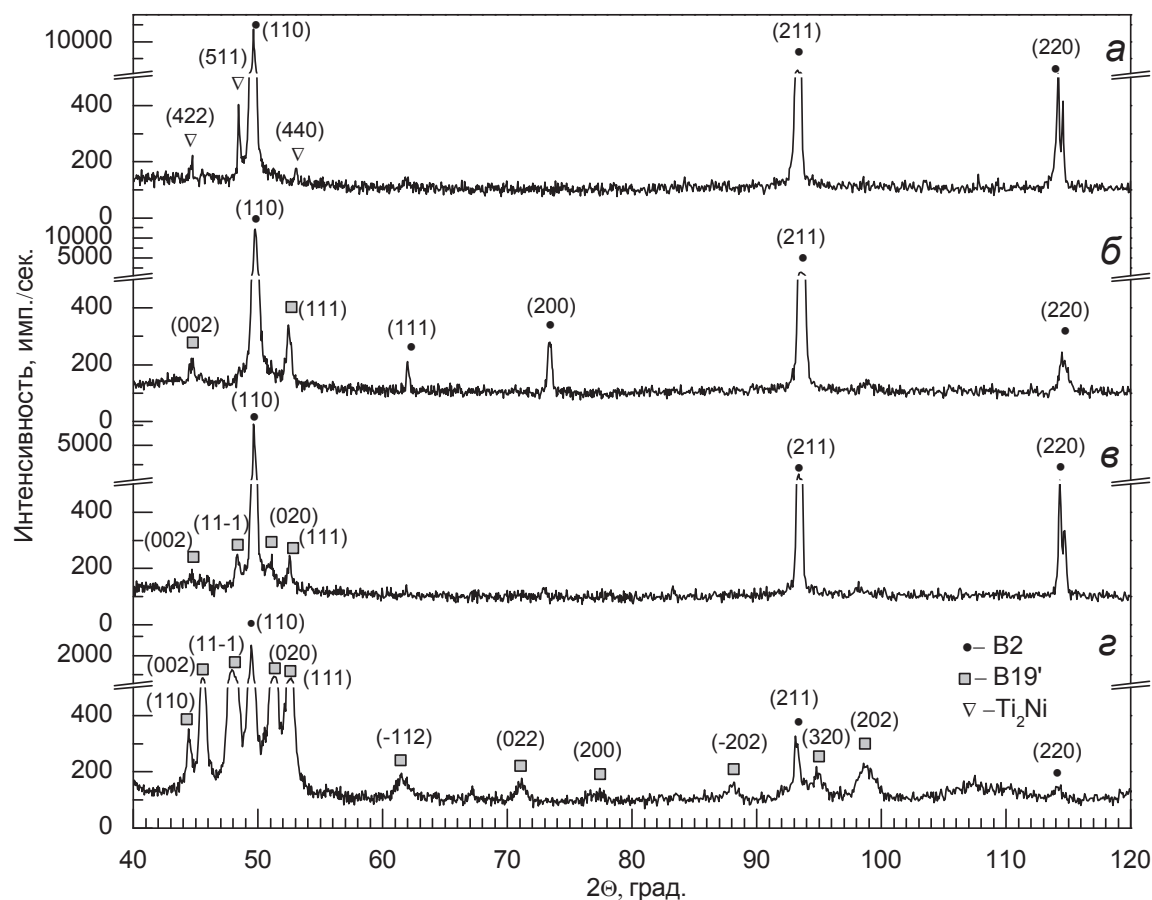


Рис. 1. Фрагменты рентгенограмм, полученных от исходного образца TiNi (а) и образцов после электронно-пучковой обработки с плотностью энергии в пучке: б) $E=15$, в) 20; г) 30 Дж/см². Схема съемки по Брэггу-Брентано (симметричная), $Co-K_\alpha$ -излучение

Анализ рентгеновских дифракционных картин, полученных в асимметричной геометрии съемок от всех облученных образцов, выявил наличие смещений рентгеновских рефлексов фазы В2 в область «меньших» углов относительно их положений на дифрактограммах, полученных в симметричной геометрии съемок. Известно, что смещения дифракционных рефлексов могут быть обусловлены изменением химического состава, наличием деформации кристаллической решетки фазы В2, которые появляются в результате электронно-пучковых обработок, а также инструментальных искажений, возникающих при изменении геометрии рентгеновских съемок. Для того чтобы оценить влияние инструментальных искажений, приводящих к дополнительным смещениям рентгеновских линий ($\Delta\theta_{\text{инст}}$), в работе было проведено сравнение величин этих смещений, измеренных на дифрактограммах образцов, необлученных и подвергавшихся электронно-пучковому воздействию. Обнаружено, что для исходных образцов величина смещений $\Delta\theta_{hkl} = \Delta\theta_{hkl}^{\text{сим}} - \theta_{hkl}^{\text{асим}}$ не превышает значений $\Delta\theta_{hkl} \sim 0,3^\circ$. Здесь $\theta_{hkl}^{\text{сим}}$ – положение рефлекса (hkl) в симметричной схеме съемок, а $\theta_{hkl}^{\text{асим}}$ – положение рефлекса (hkl) в асимметричной схеме съемок. Напротив, в облученных образцах величина смещений составила $\Delta\theta_{hkl} \approx 1^\circ$. Этот анализ позволяет сделать заключение, что смещения рефлексов В2 фазы в область меньших углов 2θ обусловлены, преимущественно, наличием деформации кристаллической решетки фазы В2 в приповерхностной области.

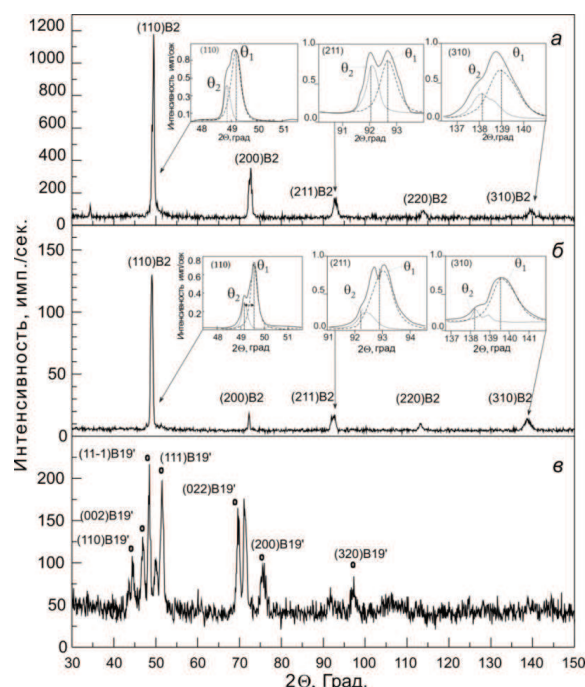


Рис. 2. Фрагменты рентгенограмм образцов TiNi после электронно-пучковой обработки при плотностях энергии в пучке: а) $E_1=15$; б) $E_2=20$; в) $E_3=30$ Дж/см², полученные по асимметричной схеме съемок с углом скольжения $\alpha=3^\circ$, $\text{Co} - K_\alpha$ – излучение

Кроме смещений дифракционных рефлексов на рентгенограммах, полученных по асимметричным схемам съемок для образцов после облучения с $E_1=15$ и $E_2=20$ Дж/см², вблизи всех основных рефлексов фазы В2 со стороны меньших углов наблюдаются дополнительные рефлексы (угловое положение данных рефлексов обозначено $2\theta_2$ на рис. 2, а, б). При уменьшении угла скольжения интенсивность «малоугловых» рефлексов увеличивается. Наличие дополнительных рефлексов только вблизи рефлексов фазы В2 (угловое положение данных рефлексов обозначено θ_1 на рис. 2, а, б) при изменении толщины анализируемого слоя и отсутствии новых рефлексов (кроме тех, которые относятся к фазе В19') позволяет сделать заключение, что наблюдаемая дифракционная картина есть суперпозиция дифракционных картин от поверхностного модифицированного слоя и прилежащего к нему слоя, который не был расплавлен электронным пучком. При этом «малоугловые» рефлексы принадлежат новой фазе В2^{поверх}, сохранившей структурный тип материнской высокотемпературной фазы В2, а «большееугловые» рефлексы характеризуют фазу В2 в более глубоком слое, соответствующем структурному состоянию этой фазы во внутренних объемах образца. Обнаружено, что разность между максимумами разделенных рефлексов $\delta 2\theta^{\text{ас}} = 2\theta_2 - 2\theta_1$ увеличивается при повышении плотности энергии в пучке. Величина $\delta 2\theta^{\text{ас}}$ для образцов, обработанных электронным пучком при $E_1=15$ Дж/см², составила $\delta 2\theta^{\text{ас}} \sim 0,3^\circ$ и $\delta 2\theta^{\text{ас}} \sim 0,4^\circ$ для образцов, обработанных электронным пучком при плотности энергии $E_2=20$ Дж/см². Увеличение δ может свидетельствовать об изменении концентрации Ti и Ni в модифицированном поверхностном слое и, соответственно, изменении параметров решетки фазы В2^{поверх}. Описанный эффект не удалось обнаружить на дифрактограммах образца, облученного при плотности энергии в пучке $E_3=30$ Дж/см², поскольку, как отмечено выше, в поверхностном слое такого образца (рис. 2, в) объемная доля фазы В2 составила менее 10 %.

В работе для образцов TiNi, обработанных при E_1 (рис. 3, а) и E_2 (рис. 3, б) отдельно, по положениям максимумов разделенных рефлексов $2\theta_1$ (прямая 2) и $2\theta_2$ (прямая 3), были построены экстраполяционные графики зависимости параметров решеток фаз В2 и В2^{поверх} от функции $f[1/2(\cos^2\theta/\sin\theta + \cos^2\theta/\theta)]$.

Как видно из рис. 3, общим для этих образцов является то, что экспериментальные значения параметра решетки a_{B2} и $a_{B2}^{\text{поверх}}$ ложатся на экстраполяционные прямые и в поверхностном модифицированном слое, который характеризуется новой В2^{поверх} фазой (прямая 3), параметры решеток достигают максимальных значений. Для образцов, облученных электронным пучком при $E_1=15$ Дж/см², параметр решетки составил $a_{B2}^{\text{поверх}} = 3,0316 \pm 0,0005$ Å, что значительно превышает значения $a_{B2}^{\text{поверх}}$ для образцов, облученных электронным пучком при $E_2=20$ Дж/см² – $a_{B2}^{\text{поверх}} = 3,0252 \pm 0,0005$ Å. При уве-

личении толщины анализируемого слоя параметры решеток (*прямая 2*) стремятся к значению фазы В2, полученному по симметричной схеме съёмки (*прямая 1*), которое не превышает величину параметра решетки для исходного образца $a_{B2}^0 = 3,0140 \pm 0,0005$ Å.

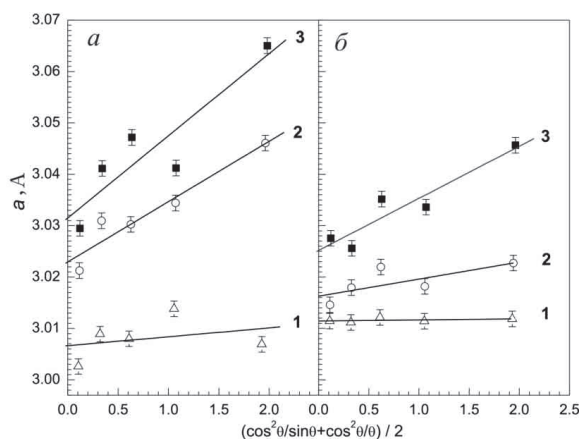


Рис. 3. Зависимости $a_{B2} = f[1/2(\cos^2 \theta / \sin \theta + \cos^2 \theta / \theta)]$ параметра решетки фаз В2 (*прямая 1 и 2*) и В2^{поверх} (*прямая 3*) в образцах TiNi после электронно-пучковой обработки с плотностью энергии в пучке: а) $E=15$; б) $E=20$ Дж/см², полученные по симметричной (*прямые 1 – а, б*) и асимметричной схеме съёмки с углом скольжения $\alpha=3^\circ$ (*прямые 2 и 3 – а, б*)

Известно [12, 16], что на изменение параметра решетки в исследуемых образцах могут оказывать влияние два основных фактора: 1) наличие остаточных напряжений, возникающих в результате электронно-пучковых воздействий; 2) изменение концентрации Ti и Ni в модифицированном поверхностном слое за счет растворения вторичной фазы Ti₂Ni.

Наличие первого фактора детально обсуждалось ранее в работах [12, 13]. Согласно полученным данным, в настоящей работе в результате электронно-пучковой обработки при плотности энергии $E=20$ Дж/см² на поверхности образцов TiNi образовался модифицированный слой, который можно рассматривать как источник внутренних напряжений, градиентно изменяющихся не только внутри этого слоя, но и уходящих в более глубокие слои материала образца. Максимальная величина упругих напряжений $\sigma \approx 500$ МПа наблюдается в поверхностном слое, тогда как в нижележащем слое образцов с исходной структурой В2 величина σ не превышает ~ 100 МПа.

Влияние второго фактора, а именно изменения концентрации титана (и никеля) в фазе В2 вблизи модифицированной поверхности, изучали по изменению параметров решеток фаз В2 и В2^{поверх} по глубине анализируемого слоя h (рис. 4) для образцов, обработанных при плотностях энергии в пучке электронов E_1 (*кривая 1*) и E_2 (*кривая 2*), и сравнению полученных прямых с концентрационной зависимостью параметра решетки фазы В2 в сплавах на основе никелида титана двойных составов [16]. Установлено, что в обоих отмеченных случаях вблизи поверхности ($\square, \blacksquare$ – асимметричная схема

съёмки при $\alpha=3^\circ$) параметр решетки фазы В2^{поверх} соответствует фазе В2, обогащённой титаном, по сравнению с его исходным содержанием в фазе В2 до облучения [16]. При увеличении толщины анализируемого слоя наблюдается уменьшение a_{B2} до $a_{B2} \approx 3,0120$ Å (рис. 4), соответствующих значениям a_{B2} для фазы В2, в которой концентрация атомов титана соответствует исходной $\sim 49,5$ ат. %.

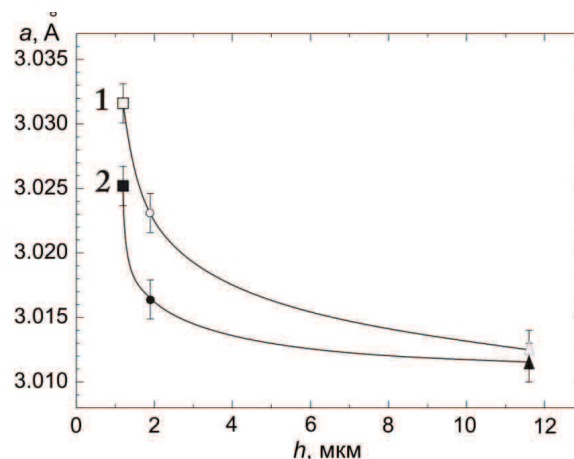


Рис. 4. Экстраполяционные значения параметра решетки фазы В2 в поверхностных модифицированных слоях TiNi по глубине анализируемого слоя в образцах, обработанных при E_1 (*кривая 1*) и E_2 (*кривая 2*): $\Delta, \blacktriangle$ – симметричная схема съёмки; $\square, \blacksquare$ – $\alpha=3^\circ$; $\circ, \bullet$ – $\alpha=12^\circ$ при асимметричных схемах съёмки

Итак, как уже отмечалось, обогащение по титану двойного сплава на основе TiNi относительно эквивалентного состава должно приводить к существенному сдвигу температурных интервалов прямого и обратного мартенситных превращений на $30\text{--}50$ градусов выше, чем в сплаве Ti_{49,5}Ni_{50,5} [16]. Это означает, что как в самом модифицированном слое, так и в прилежащем к нему слое при температуре испытаний, равной $T=293$ К, должно наблюдаться достаточно большое количество мартенситной фазы со структурой В19'. Однако в приповерхностной области образцов, обработанных при меньшей плотности энергии, фазы В19' практически не наблюдается. Это может быть обусловлено наличием значительных упругих напряжений, индуцированных электронно-пучковой обработкой. Увеличение плотности энергии в пучке должно приводить к большему разогреву образца и более медленному его охлаждению. В свою очередь это может оказать влияние на структурно-фазовые состояния в поверхностном слое образца после его облучения и по аналогии с рекристаллизационными отжигами привести к снижению уровня упругих напряжений в поверхностном слое. Уменьшение остаточных упругих напряжений должно приводить к формированию мартенситной фазы В19', что объясняет наличие рефлексов фазы В19 на дифрактограммах образцов на всю глубину проникновения рентгеновского пучка, обработанных при плотности энергии в пучке электронов $E_3=30$ Дж/см² (рис. 1, з).

Закключение

Таким образом, анализ дифракционных картин, изменения фазового состава и параметров решеток фаз В2 и В19' по глубине анализируемого слоя образцов TiNi после облучения импульсными низкоэнергетическими высокоэнергетическими электронными пучками позволил сделать следующие выводы:

- 1) Увеличение плотности энергии в электронном пучке от $E_1=15$ до $E_3=30$ Дж/см² приводит к увеличению объемной доли мартенситной фазы В19' в приповерхностном слое толщиной не менее 10 мкм от ~5 до ~80 об. %, соответственно.
- 2) Растворение фазы Ti₂Ni в поверхностном, расплавляемом на глубину до ~10 мкм, слое приводит к изменению соотношения Ti и Ni в основной фазе В2, образовавшейся в результате затвердевания расплавленного слоя. Сформированная в этом модифицированном слое основная фаза обогащена титаном, по сравнению с его исходным содержанием в фазе В2 до облучения.
- 3) Внутри поверхностных слоев образцов TiNi, обработанных импульсными электронными пуч-

ками со значениями плотности энергии в пучке $E_1=15$ и $E_2=20$ Дж/см², мартенситная фаза со структурой В19' не наблюдается. Напротив, в образцах, обработанных импульсными электронными пучками при плотности энергии в пучке $E_3=30$ Дж/см², поверхностный слой на всю глубину проникновения рентгеновского пучка находится в мартенситном состоянии. Причина выявленных различий может быть связана со спецификой и различием упруго-напряженных состояний в модифицированных поверхностных слоях, полученных при использовании электронных пучков с разной плотностью энергии.

Авторы благодарят заведующего лабораторией плазменной эмиссионной электроники ИСЭ СО РАН профессора Ковалю Н.Н. за организацию работ по электронно-пучковой обработке образцов и ведущего электроника Тересова А.Д. за проведение электронно-пучковых обработок.

Исследования проведены в рамках Г/б проекта СО РАН № III.23.2.1, Государственного контракта № 16.522-11-2019 и при финансовой поддержке стипендиального фонда Президента Российской Федерации (СП-236.2012.4).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бойко В.И., Валиев А.Н., Погребняк А.Д. Модификация металлических материалов импульсными мощными пучками частиц // УФН. – 1999. – Т. 169. – № 11. – С. 1243–1271.
2. Ионно-лучевая и ионно-плазменная модификация материалов: Монография / К.К. Кадыржанов, Ф.Ф. Комаров, А.Д. Погребняк, В.С. Русаков, Т.Э. Туркебаев. – М.: Изд-во МГУ, 2005. – 640 с.
3. Наноинженерия поверхности. Формирование неравновесных состояний в поверхностных слоях материалов методами электронно-ионно-плазменных технологий / А.И. Лотков и др. / отв. ред. И.З. Ляхов, С.Г. Псахье. – Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2008. – 276 с.
4. Rotshtein V.P., Ivanov Yu.F., Markov A.B. Review in book: Materials surface processing by directed energy techniques / ed. Y. Pauleau. – Amsterdam: Elsevier, 2006. – P. 205–240.
5. Лотков А.И., Мейснер Л.Л., Гришков В.Н. Сплавы на основе никелида титана: ионно-лучевая, плазменная и химическая модификация поверхности // Физика металлов и материаловедение. – 2005. – Т. 99. – № 5. – С. 66–78.
6. Deep modification of materials by thermal stress wave generated by irradiation of high-current pulsed electron beams / Y. Qin, C. Dong, Z. Song, S. Hao, X. Me, J. Li, X. Wang, J. Zou, T. Grosdidier // Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films. – 2009. – V. 27. – P. 430–435.
7. Evolution of residual stress states in surface layers of an AISI D2 steel treated by low energy high current pulsed electron beam / K. Zhang, J. Zou, B. Bolle, T. Grosdidier // Vacuum. – 2013. – V. 87. – P. 60–68.
8. Improved in vitro corrosion resistance of a NiTi alloy by high current pulsed electron beam treatment / K.M. Zhang, D.Z. Yang, J.X. Zou, T. Grosdidier, C. Dong // Surface and Coatings Technology. – 2006. – V. 201 (6). – P. 3096–3102.
9. Microstructure evolution occurring in the modified surface of 316L stainless steel under high current pulsed electron beam treatment / S. Hao, P. Wu, J. Zou, T. Grosdidier, C. Dong // Applied surface science. – 2007. – V. 253 (12). – P. 5349–5354.
10. Mechanisms of hardening, wear and corrosion improvement of 316L stainless steel by low energy high current pulsed electron beam surface treatment / J.X. Zou, K.M. Zhang, S.Z. Hao, C. Dong, T. Grosdidier // Thin Solid Films. – 2010. – V. 519 (4). – P. 1404–1415.
11. Microstructure and property modifications of an AISI H13 (4Cr5MoSiV) steel induced by pulsed electron beam treatment / K. Zhang, J. Zou, T. Grosdidier, C. Dong // Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films. – 2010. – V. 28. – P. 1349–1355.
12. Анализ методами рентгеновской дифрактометрии градиента внутренних напряжений в никелиде титана после электронно-пучковой обработки поверхности / Л.Л. Мейснер, А.А. Лотков, М.Г. Остапенко, Е.Ю. Гудимова // Физическая мезомеханика. – 2012. – № 3. – С. 79–89.
13. XRD study of residual elastic stress and microstructure of near-surface layers in nickel-titanium alloy irradiated with low-energy high-current electron beams / L.L. Meisner, A.A. Lotkov, M.G. Ostapenko, E.Yu. Gudimova // Applied Surface Science. – 2013. – V. 280. – P. 398–404.
14. Липсон Г., Стипл Г. Интерпретация порошковых рентгенограмм. – М.: МИР, 1972. – 384 с.
15. Ягодкин Ю.Д. Рентгенографическое исследование структуры поверхностного слоя материалов методом скользящего отраженного пучка // Заводская лаборатория. – 1989. – Т. 55. – № 2. – С. 72–73.
16. Гришков В.Н., Лотков А.И. Мартенситные превращения в области гомогенности интерметаллида TiNi // ФММ. – 1985. – Т. 60. – Вып. 2. – С. 351–355.

Поступила 03.02.2014 г.

UDC 548.73;539.211

X-RAY DIFFRACTION STUDY OF STRUCTURAL PHASE STATES IN TiNi NEAR-SURFACE LAYERS IRRADIATED WITH PULSED ELECTRON BEAMS

Marina G. Ostapenko,

Cand. Sc., Institute of Strength Physics and Materials Science of Siberian Branch
of Russian Academy of Sciences, Russia, 634021, Tomsk,
Akademicheskii avenue, 2/4; Tomsk Polytechnic University,
Russia, 634050, Tomsk, Lenin avenue, 30. E-mail: artifakt@ispms.tsc.ru

Lyudmila L. Meisner,

Dr. Sc., Institute of Strength Physics and Materials Science of Siberian Branch
of Russian Academy of Sciences, Russia, 634021, Tomsk,
Akademicheskii avenue, 2/4; Research Tomsk State University,
Russia, 634050, Tomsk, Lenin avenue, 36. E-mail: llm@ispms.tsc.ru

Aleksandr I. Lotkov,

Dr. Sc., Institute of Strength Physics and Materials Science of Siberian Branch
of Russian Academy of Sciences, Russia, 634021, Tomsk,
Akademicheskii avenue, 2/4. E-mail: lotkov@ispms.tsc.ru

Ekaterina Yu. Gudimova,

Institute of Strength Physics and Materials Science of Siberian Branch
of Russian Academy of Sciences, Russia, 634021, Tomsk,
Akademicheskii avenue, 2/4. E-mail: egu@ispms.tsc.ru

Margarita A. Zakharova,

Tomsk Polytechnic University,
Russia, 634050, Tomsk, Lenin avenue, 30. E-mail: tibiboreth@gmail.com

The relevance of the research is caused by the increasing interest to application of electron-beam treatment as a means of precise changes of structural and phase states, and the properties of the surface and the surface layers of metallic materials.

The aim of the work is to study the changes of structural-phase states in the TiNi surface layers depending on the parameters of electron-beam treatment.

The methods used in the study: XRD analysis was carried out on a DRON-7 and Shimadzu XRD-6000 diffractometers. The phase composition and the structure of surface and deeper layers were analyzed using X-ray diffraction in symmetric Bragg diffraction geometry (θ - 2θ mode) and grazing incidence X-ray diffraction in asymmetric Bragg diffraction geometry with a varying incidence angle α , which is the angle between the specimen surface plane and the direction of a primary incident X-ray beam. The microstructure of the TiNi surface layers were examined by transmission electron microscopy on a microscope JEM 2100.

The results: It was found that in a TiNi specimen irradiated by a low-energy high-current electron beam with energy densities $E_1=15$, $E_2=20$ and $E_3=30$ J/cm², except the reflections from B2 phase on the diffraction patterns, one can observe the reflections corresponding to the martensitic phase B19' and no reflections from the phase Ti₂Ni which were observed on the diffraction patterns of the initial samples. It is shown that the B2 phase formed in the modified layer was enriched by titanium, as compared to its initial concentration in that phase before treatment. It has been established that in a TiNi specimen irradiated by a low-energy high-current electron beam with energy densities $E_1=15$ and $E_2=20$ J/cm² there is no martensitic phase B19' in the modified surface layer. In the TiNi specimen irradiated by a low-energy high-current electron beam with energy densities $E_3=30$ J/cm² the coating thickness containing martensitic phase increases considerably.

Key words:

TiNi, electron beam treatment, surface layers, structural-phase states, high-temperature B2-phase, B19' martensite phase.

REFERENCES

1. Boyko V.I., Valyaev A.N., Pogrebnyak A.D. Modifikatsiya metallicheskih materialov impulsnymi moshchnymi puchkami chas-tits [The modification of metals by high-current pulsed electron beams]. *Phys. Usp.*, 1999, vol. 169, no. 11, pp. 1243–1271.
2. Kadyrzhanov K.K., Komarov F.F., Pogrebnyak A.D., Rusa-kov V.S., Turkebaev T. Ionno-luchevaya i ionno-plazmennaya mo-difikatsiya materialov [Ion-beam and ion-plasma modification of materials]. Moscow, MSU Publ., 2005. 640 p.
3. Lotkov A.I., Psakhie S.G., Sergeev V.P. *Nanoinzheneriya po-verkhnosti. Formirovanie neravnovestnykh sostoyaniy v po-verkhnostnykh sloyakh materialov metodami elektronno-ionno-plazmennyykh tekhnologiy* [Surface Nanoengineering. Formation of nonequilibrium states in surface layers of materials by electron-ion plasma technologies]. Novosibirsk, Publishing house of SB RAS, 2008. 276 p.
4. Rotshtein V.P., Ivanov Yu.F., Markov A.B. *Review in book: Ma-terials surface processing by directed energy techniques*. Ed. Y. Pauleau. Amsterdam, Elsevier, 2006. pp. 205–240.

5. Lotkov A., Meysner L., Grishkov V. Splavy na osnove nikelida titana: ionno-luchevaya, plazmennaya i khimicheskaya modifikatsiya poverkhnosti [Titanium nickelide-based alloys: surface modifications with ion beam, plasma flows and chemical treatment]. *Fizika metallov i metallovedenie*, 2005, vol. 99, no. 5, pp. 66–78.
6. Qin Y., Dong C., Song Z., Hao S., Me X., Li J., Wang X., Zou J., Grosdidier T. Deep modification of materials by thermal stress wave generated by irradiation of high-current pulsed electron beams. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, 2009, vol. 27, pp. 430–435.
7. Zhang K., Zou J., 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, vol. 87, pp. 60–68.
8. Zhang K.M., Yang D.Z., Zou J.X., Grosdidier T., Dong C. Improved in vitro corrosion resistance of a NiTi alloy by high current pulsed electron beam treatment. *Surface and Coatings Technology*, 2006, vol. 201 (6), pp. 3096–3102.
9. Hao S., Wu P., Zou J., 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, vol. 253 (12), pp. 5349–5354.
10. Zou J.X., Zhang K.M., Hao S.Z., Dong C., Grosdidier T. Mechanisms of hardening, wear and corrosion improvement of 316L stainless steel by low energy high current pulsed electron beam surface treatment. *Thin Solid Films*, 2010, vol. 519 (4), pp. 1404–1415.
11. Zhang K., 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, vol. 28, pp. 1349–1355.
12. Meysner L.L., Lotkov A.A., Ostapenko M.G., Gudimova E.Yu. Analis metodami rentgenovskoy diffraktometrii gradienta vnutrennikh napryazheniy v nikelide titana posle elektronno-puchkovoy obrabotki poverkhnosti [X-ray analysis of gradient of residual stress in nickel-titanium alloy irradiated with low-energy high-current electron beams]. *Fizicheskaya mezomekhanika – Physical Mesomechanics*, 2012, no. 3, pp. 79–89.
13. Meysner L.L., Lotkov A.A., Ostapenko M.G., Gudimova E.Yu. XRD study of residual elastic stress and microstructure of near-surface layers in nickel-titanium alloy irradiated with low-energy high-current electron beams. *Applied Surface Science*, 2013, vol. 280, pp. 398–404.
14. Lipson H., Steeple H. *Interpretatsiya poroshkovykh rentgenogramm* [Interpretation of powder X-ray diffraction patterns]. Moscow, Mir, 1972. 384 p.
15. Yagodka Yu.D. Rentgenograficheskoe issledovanie struktury poverkhnostnogo sloya materialov metodom skolzyashchego otrazhennogo puchka [Glancing-angle X-ray diffraction study of surface layer structure of materials]. *Zavodskaya Laboratoriya*, 1989, vol. 55, no. 2, pp. 72–73.
16. Grishkov V.N., Lotkov A.I. Martensitnye prevrashcheniya v oblasti gomogenosti intermetallida TiNi [Martensite transformations in the homogeneity region of TiNi intermetallic compound]. *Fiz. Met. Metalloved.*, 1985, vol. 60, no. 2, pp. 351–355.