

05;07;10;11;12

Структура поверхностных слоев никелида титана, сформированных импульсным электронно-лучевым плавлением

© Ю.П. Миронов, Л.Л. Мейснер, А.И. Лотков

Институт физики прочности и материаловедения СО РАН,
634021 Томск, Россия
e-mail: myp@mail.ispms.tsc.ru

(Поступило в Редакцию 18 июля 2007 г.)

Развита методика рентгеноструктурного анализа неоднородного по глубине материала. Исследована структура интерметаллида TiNi, подвергнутого поверхностной электронно-лучевой модификации. Выявлено три дифференцированных по микрокристаллической структуре слоя: внешний остротекстурированный слой толщиной 1–3 μm с текстурой в направлении [100] B2 и уменьшенным на 1% параметром периодичности решетки в направлении нормали к поверхности, промежуточный градиентно-напряженный слой толщиной 10–15 μm с текстурой исходного слитка и неизменный материал. Кристаллическая решетка поверхностного слоя, как и промежуточного, находится в растянутом вдоль поверхности и сжатом нормально поверхности состоянии. Это искажение решетки максимально в поверхностном слое и убывает вглубь материала.

PACS: 61.410.Nz, 68.55.Jk, 81.15.Jj

Введение

Известно, что формирование наноструктурных состояний в металлических материалах приводит к радикальному изменению их физико-механических и физико-химических свойств — значительному повышению пределов прочности, изменению пластических и упругих свойств, твердости, вследствие чего возрастает сопротивление коррозии, изменяются электрохимические свойства. Сформировать наноструктуру в объеме материала макроскопических размеров — задача сложная и не всегда оправданная. В тех случаях, когда объект исследования имеет размеры 100–1000 μm физико-механические и физико-химические свойства системы „материал–объект“ во многом определяются поверхностными свойствами материала (топология поверхности, шероховатость, твердость поверхностного слоя, коррозионная стойкость, химическая активность). Контролируемые дизайн поверхности и модификация свойств поверхностных слоев толщиной 100–1000 nm позволяют, кардинально изменяя свойства материала в прилежащих к поверхности слоях, сохранять и защищать его объемные свойства. Чаще всего такие задачи возникают при использовании металлических материалов в медицине. В настоящее время широко востребованным материалом для медицины является никелид титана, который применяется как материал для изготовления имплантов: стентов — в сосудистой хирургии; скоб, крепок, соединительных пластин — в ортопедии, в качестве стоматологических штифтов. В этом случае, с одной стороны, необходимо, чтобы материал сохранял необходимые функциональные свойства в объеме изделия — способность к проявлению эффектов сверхэластичности (СЭ) и/или памяти формы (ЭПФ). С другой стороны, требуется повышенная коррозионная стойкость в биохимических растворах, а также повышенная электрохимическая инертность и совместимость компонен-

тов материала с живым организмом. Несмотря на сравнительно высокую коррозионную стойкость требования к свойствам поверхности изделий из этих материалов остаются очень высокими именно потому, что во многих случаях размеры имплантируемых изделий соизмеримы с размерами поверхностных слоев.

Установлено, что одновременно сохранить основные объемные свойства (СЭ или ЭПФ) и повысить коррозионную стойкость никелида титана можно, если изменить или модифицировать некоторые свойства его поверхности и тонких приповерхностных слоев с использованием электронно-лучевых методов с низкими энергиями электронных пучков [1,2]. Специфика поверхностного электронно-лучевого воздействия на материал обуславливает формирование быстрозакаленного поверхностного слоя и градиентного переходного слоя, общая толщина и состояние которых может зависеть как от параметров воздействия, так и от состояния исходного материала [1]. Задачи детального исследования структурных и физико-механических свойств материала в модифицированном облучением слое никелида титана, механизмов формирования внутри таких слоев особых наноструктурных состояний, влияния этих состояний на интегральные физические свойства материала далеки от своего завершения.

Целью данной работы является отработка методик и рентгеноструктурное исследование особенностей атомно- и микрокристаллической структуры поверхностного слоя никелида титана, модифицированного импульсными воздействиями электронных пучков низких энергий.

Материалы и методика эксперимента

Сплав для исследований был изготовлен в электродуговой печи из химически чистых компонентов —

иодидного Ti и Ni марки НО, взятых в экваторном соотношении, с шестикратным переплавом слитка. Образцы для исследований размером $1 \times 15 \times 15$ mm были вырезаны методом электроэрозионной резки. Перед испытаниями образцы отжигали в вакууме не ниже 10^{-3} Pa в течение 1 h при 1073 K, а затем охлаждали вместе с печью. После термообработки фазовый состав образцов при комнатной температуре соответствовал композиции: ~ 95 vol.% B2($Yi_{49.5}Ni_{50.5}$) + ~ 5 vol.% Ti_2Ni . Поверхностный слой убирался механической шлифовкой, затем электролитически.

Электронно-лучевая обработка поверхности проводилась в Институте сильноточной электроники СО РАН и заключалась в ее многократном (до 50 импульсов) облучении низкоэнергетическим (до 3 keV) сильноточным (до 30 kA) электронным пучком (НСЭП) в режимах поверхностного плавления ($2-3 \mu s$, $3-10 J/cm^2$) в условиях высокого вакуума ($\sim 10^{-4}$ Pa).

Исследование параметров структуры в модифицированных слоях проводилось методом рентгеноструктурного анализа (РСА) на дифрактометре ДРОН-7 (ЦКП ИФПМ СО РАН) с различными геометриями съемок: по Брэггу–Брентано, методами косых (асимметричных) съемок и скользящего пучка [3,4]. Геометрические схемы взаимного расположения образца, падающего и отраженного рентгеновских лучей для этих съемок приведены на рис. 1. Здесь: α — угол между направлением первичного луча и поверхностью образца, Θ_{hkl} — угол брэгговского отражения семейством плоскостей (hkl), $\psi = \Theta_{hkl} - \alpha$ — угол между нормалью к отражающей плоскости (hkl) и к поверхности образца.

Параметр решетки фазы B2 определялся прецизионным методом с построением экстраполяционных графиков его зависимости от угловой функции Нельсона–Райли [5]. Измерения микроискажений и напряжений 1-го рода проводились по стандартной методике, известной в литературе как „метод $\sin^2 \psi$ “ [3]. Для выявления и оценки упруго-напряженного состояния снимались дифрактограммы по схеме косых съемок при различной ориентации образцов к направлению первичного пучка (угол α) от 3° до $\sim 80^\circ$ и строили графики зависимостей $d_{hkl}(\sin^2 \Psi)$ [3,4]. Величина деформации кристаллической решетки вдоль выбранного направления рассчитывалась по формуле

$$\varepsilon_\psi = \frac{a_\psi - a_0}{a_0},$$

где a_0 — параметр решетки фазы B2 в исходном образце. Особое внимание уделялось тому, чтобы все съемки были произведены при „идеальной“ юстировке поверхности образца.

Известно, что метод РСА обычно дает усредненную информацию о структурно-фазовом и упруго-напряженном состоянии поверхностного слоя толщиной до $10-100 \mu m$. Следовательно, при изучении материала с модифицированным неоднородным поверхностным слоем, вопрос о толщине слоя, участвующего в рентгеновской дифракции, становится одним из важнейших.

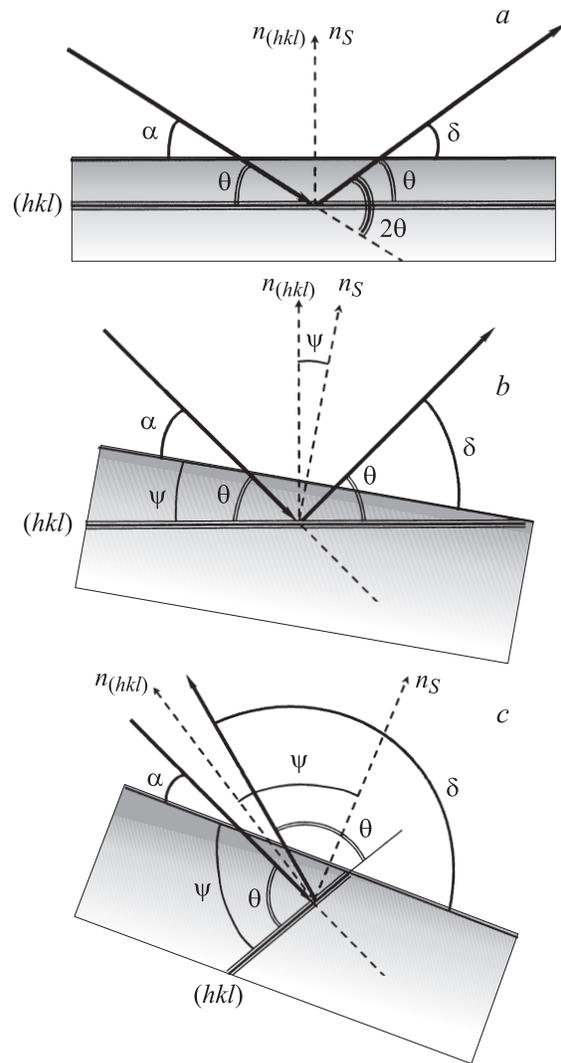


Рис. 1. Схемы съемок дифрактограмм при различной ориентации системы отражающих плоскостей (hkl) относительно поверхности образца: a — по Брэггу–Брентано (отражающие плоскости параллельны поверхности образца), b и c — косые съемки ($\Psi \neq 0$).

Для получения корректных результатов исследований необходимо уметь оценивать толщину этого слоя и управлять ею. Анализ литературных данных показал, что для этого целесообразно воспользоваться понятием толщины эффективно отражающего слоя материала h , величина которой задается формулой [6,7]

$$h = -\frac{\ln 0.05}{\mu \left(\frac{1}{\sin \alpha} + \frac{1}{\sin \delta} \right)}, \quad (1)$$

где μ — линейный коэффициент поглощения рентгеновских лучей в материале, $\delta = (2\Theta_{hkl} - \alpha)$ — угол между плоскостью образца и направлением дифрагированного луча. В случае съемки с фокусировкой по Брэггу–Брентано $\alpha = \delta = \Theta_{hkl}$ и

$$h = -\frac{\ln 0.05 \sin \Theta_{hkl}}{2\mu}. \quad (2)$$

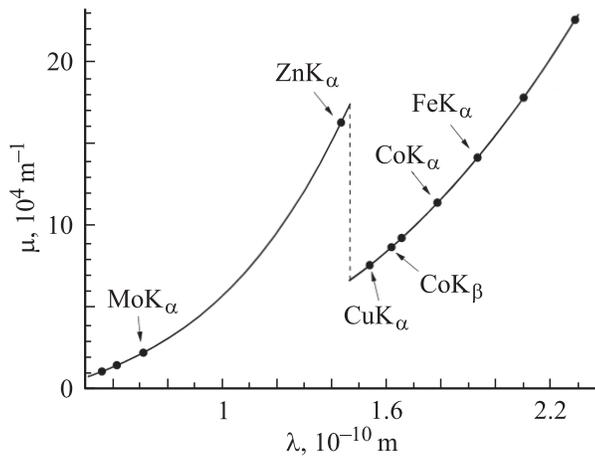


Рис. 2. Зависимость линейного коэффициента ослабления рентгеновских лучей μ для TiNi от длины волны. Скачок кривой обусловлен наличием K -края поглощения. Точками на кривой отмечены значения μ для длин волн наиболее часто используемых анодов рентгеновских трубок.

Для определения величины h для эквиатомной композиции титана и никеля в работе были использованы значения коэффициента μ , рассчитанного по величинам массовых коэффициентов ослабления (μ/ρ) для чистых титана и никеля [4]. Полученный график зависимости коэффициента μ от длины волны рентгеновского излучения для экспериментальных образцов TiNi представлен на рис. 2. Исходя из него были приняты значения линейных коэффициентов ослабления интенсивности $\mu_{\text{Cu}K_\alpha} = 7.67 \cdot 10^4 \text{ m}^{-1}$, $\mu_{\text{Co}K_\beta} = 8.76 \cdot 10^4 \text{ m}^{-1}$, $\mu_{\text{Co}K_\alpha} = 11.47 \cdot 10^4 \text{ m}^{-1}$, рассчитанные для излучений Cu– K_α , Co– K_β , Co– K_α соответственно.

Таким образом, из формул (1) и (2) и рис. 2 следует, что толщину эффективно отражающего слоя материала можно варьировать, изменяя либо ориентацию образца, либо длину волны характеристического излучения (изменение μ). Последнее требует замены анода рентгеновской трубки, поэтому не всегда оправдано. В некоторых простых случаях (однофазные материалы со структурами типа B2, L1₀, L1₂) эффективней работать на нефильтрованном излучении. Тогда на дифрактометре присутствуют две системы рефлексов — для K_α - и K_β -излучений, полученных от слоев материала различной толщины. Этот эффект можно использовать для выявления различий в структурных состояниях слоев, расположенных на различной глубине от поверхности.

На рис. 3 и 4 представлены номограммы изменения толщины эффективно отражающего слоя, рассчитанные по формулам (1) и (2) для никелида титана в зависимости от взаимной ориентации „падающий луч–образец–отраженный луч“. Как видно из рис. 3, при съемке с фокусировкой по Брэггу–Брентано разность толщин эффективно отражающих слоев материала, соответствующих одному рефлексу (hkl), полученному

с использованием двух длин волн, значительно меньше, чем эта разность для двух соседних рефлексов, полученных с использованием излучений одной длины волны. Иными словами, для обеспечения отражения от слоя определенной толщины использование излучения с близкими длинами волн при геометрии съемок по Брэггу–Брентано оказывается малоэффективным. В гео-

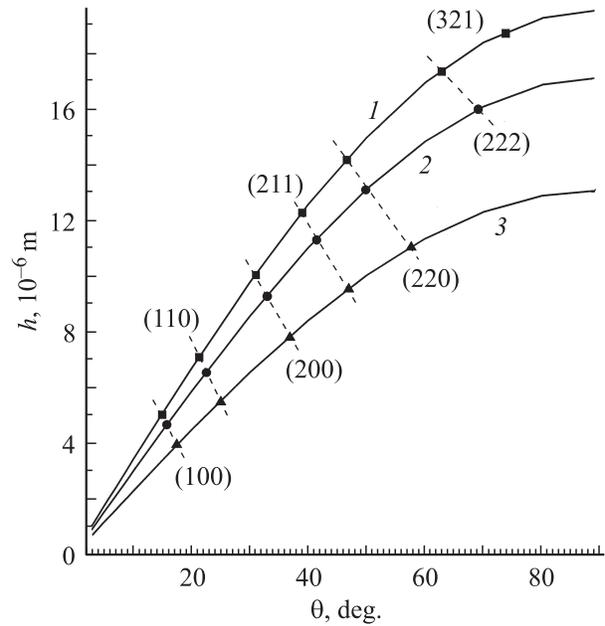


Рис. 3. Номограммы расчета толщины эффективно отражающего слоя никелида титана при съемке с фокусировкой по Брэггу–Брентано ($\alpha = \delta = \Theta$) для излучений: Cu– K_α (кривая 1), Co– K_β (2), Co– K_α (3). Точками показаны положения рефлексов (hkl)_{B2}.

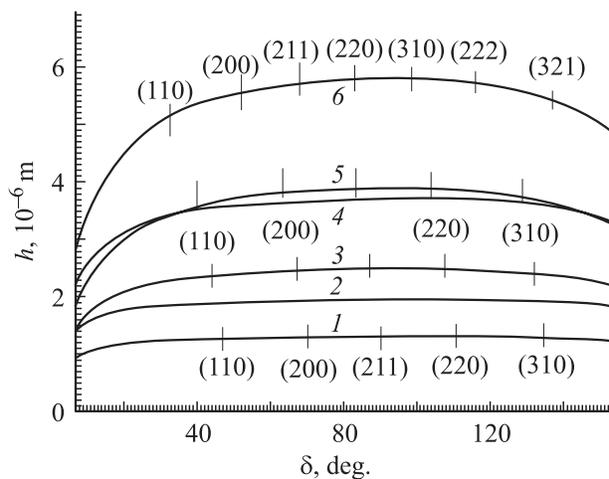


Рис. 4. Номограммы расчета толщины эффективно отражающего слоя никелида титана при косых съемках для излучений Co– K_α (кривые 1, 3, 5) и Cu– K_α (2, 4, 6) и углов скольжения α : 3° (1 и 2), 6° (3 и 4), 10° (5 и 6). На кривых 1, 3, 5 и 6 показаны положения рефлексов (hkl)_{B2}.

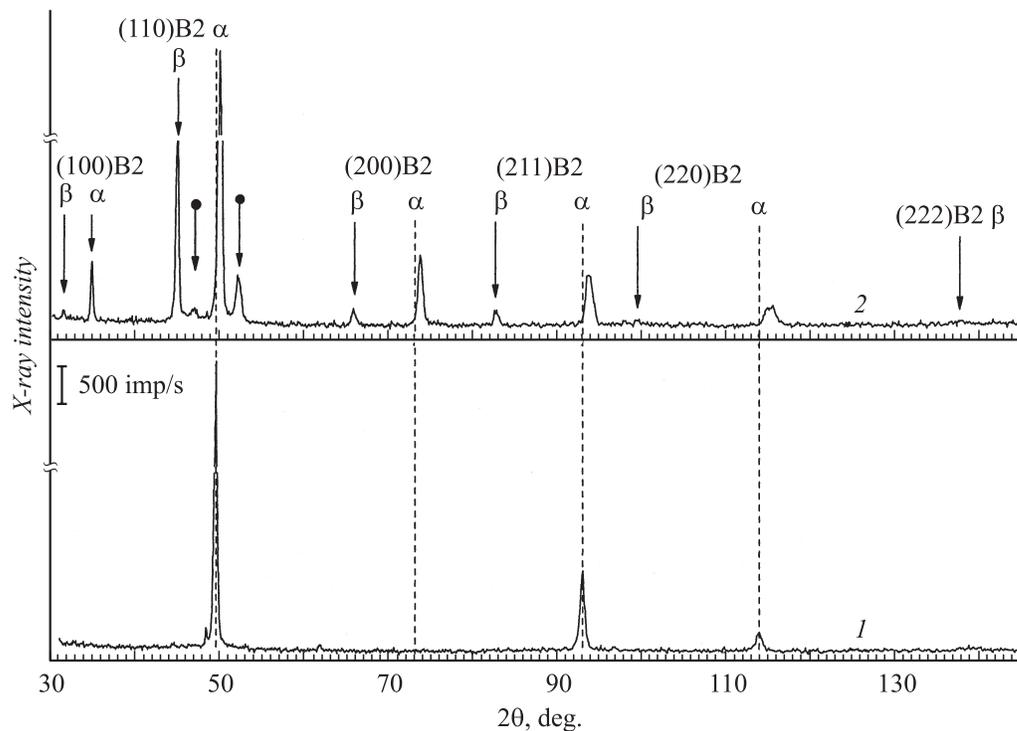


Рис. 5. Фрагменты дифрактограмм никелида титана, съемка по Брэггу–Брентано: 1 — исходный образец (излучение $\text{Co-K}\alpha$), 2 — обработанный НСЭП (излучение $\text{Co-K}\alpha\text{K}\beta$). Кружками помечены рефлексы деформационного мартенсита B19'.

метрии косых съемок при существенной разнице между углами α и δ (рис. 1, с, рис. 4) h практически полностью зависит от величины меньшего из них, от значения μ , и слабо зависит от Θ_{hkl} . Это позволяет при фиксированном угле скольжения α получать сравнительно большой спектр рефлексов, соответствующих слою определенной толщины. Заметим, что, например, для съемок с фиксированным углом скольжения α на углы накладываются ограничения: 1) $\delta < 180 - \alpha$; 2) $2\Theta > \alpha$.

Таким образом, при данном сочетании материала и метода путем выбора излучения и уменьшения угла скольжения α до 3° в работе удалось контролируемо изменять толщину эффективно отражающего слоя материала от ~ 20 до $\sim 1 \mu\text{m}$, что особенно важно при изучении поверхностно-модифицированных материалов.

Экспериментальная часть

Сравнительный анализ картин рентгеновской дифракции (схема Брэгга–Брентано) образцов, необлученных (исходных) и после облучения электронными пучками, позволил выявить два главных различия, которые иллюстрируются рис. 5. На дифрактограммах облученного образца наблюдается: 1 — появление четких структурного $(200)_{\text{B2}}$ и сверхструктурного $(100)_{\text{B2}}$ рефлексов, 2 — смещение всех рефлексов фазы B2 в сторону больших углов. Наличие этих эффектов означает, что под облученной поверхностью сформирован модифицированный

слой материала, в котором сохранилась сингония B2 исходной фазы, но изменилась ее текстура, а также, что величины межплоскостных расстояний d_{hkl} решетки B2-структуры в рентгено-отражающем слое под облученной поверхностью, измеренные в направлении ее нормали, уменьшились по сравнению со своими исходными значениями.

Пример дифрактограмм исходного и облученного образцов, полученных по схеме „косых съемок“, приведен на рис. 6. Обнаружено, что при данной геометрии съемок наблюдаются закономерные сдвиги B2-рефлексов (по отношению к их положению в исходном состоянии B2-фазы): на малых углах дифракции (рефлексы (110) и (200)) — в сторону больших углов, на средних углах (рефлекс (211)) эти сдвиги минимальны, а на больших углах (рефлексы (220) и (310)) сдвиги происходят в сторону меньших углов. Эти сдвиги возрастают при уменьшении угла α и являются типичным признаком наличия в образце с модифицированным слоем напряжений 1-го рода.

Кроме того, оказалось, что относительная интенсивность сверхструктурного рефлекса $(100)_{\text{B2}}$ возрастает при увеличении длины волны излучения и плотности энергии электронного пучка при облучении, но при косых съемках этот рефлекс всегда отсутствует и исчезает уже при отклонении углового положения образца от схемы Брэгга–Брентано на $\pm 0.7^\circ$ (рис. 7). Подобным образом изменяется интенсивность рефлекса $(200)_{\text{B2}}$,

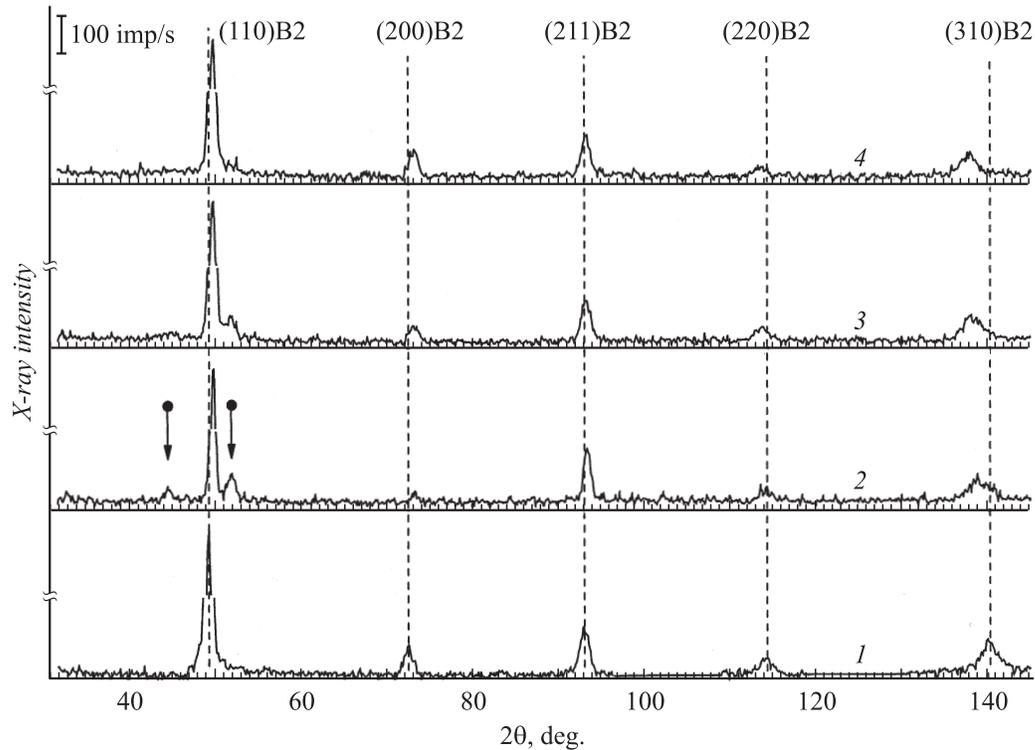


Рис. 6. Фрагменты дифрактограмм никелида титана, косая съемка, излучение $\text{Co-K}\alpha$: 1 — исходный образец, угол скольжения $\alpha = 3^\circ$, 2–4 — образец, обработанный НСЭП: 2 — $\alpha = 10^\circ$, 3 — 6° , 4 — 3° . Кружками помечены рефлексы деформационного мартенсита B19'.

с отличием лишь в том, что она не всегда обращается в нуль (рис. 7).

Поскольку при съемках было использовано нефильрованное $\text{Co-(K}\alpha + \text{K}\beta)$ -излучение, то при построении экстраполяционных графиков для прецизионного определения параметра решетки a_{B2} использовались α - и β -рефлексы B2-фазы (рис. 8). Оказалось, что для экстраполяции зависимости параметра a_{B2} от $\Phi(\Theta)$ в облученном образце требуются три линейные функции, первая из которых построена по значениям параметра a_{B2} для появившихся α - и β -рефлексов $(100)_{\text{B2}}$ и $(200)_{\text{B2}}$, а вторая и третья — по имеющимся на дифрактограмме остальным B2-рефлексам α - и β -излучения соответственно. Видно, что первая функция — горизонтальна, а полученное по ней значение $a_{\text{B2}} = 2.982 \cdot 10^{-10}$ м, не зависит от угла Θ , длины волны излучения и имеет меньшее значение, чем a_{B2} , рассчитанное по другим $(hkl)_{\text{B2}}$. Вторая и третья экстраполяционные зависимости имеют отрицательный наклон, который возрастает с уменьшением длины волны излучения.

Во избежание инструментальных вкладов в зависимости параметра a_{B2} от $\Phi(\Theta)$ особое внимание обращалось на юстировку образца, так, чтобы в наклоне графиков на рис. 8 можно было полностью исключить инструментальную (юстировочную) компоненту. Поэтому наличие отрицательного наклона на зависимостях a_{B2} от $\Phi(\Theta)$

означает, что параметр a_{B2} возрастает при увеличении толщины эффективно отражающего слоя, приближаясь к своему значению в необлученных образцах, где $a_{0\text{B2}} = 3.013 \cdot 10^{-10}$ м.

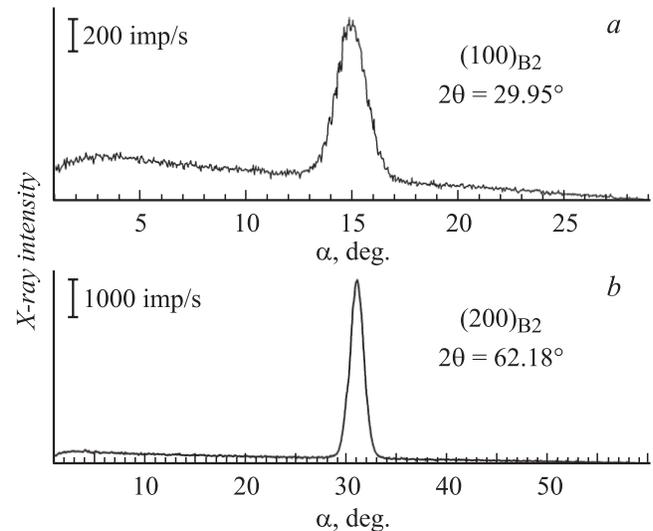


Рис. 7. Зависимость интегральной интенсивности рефлексов (100) (a) и (200) (b) фазы B2 для обработанной НСЭП поверхности образца TiNi от угла скольжения α (излучение $\text{Cu-K}\alpha$, ширина входной щели детектора — 2 мм).

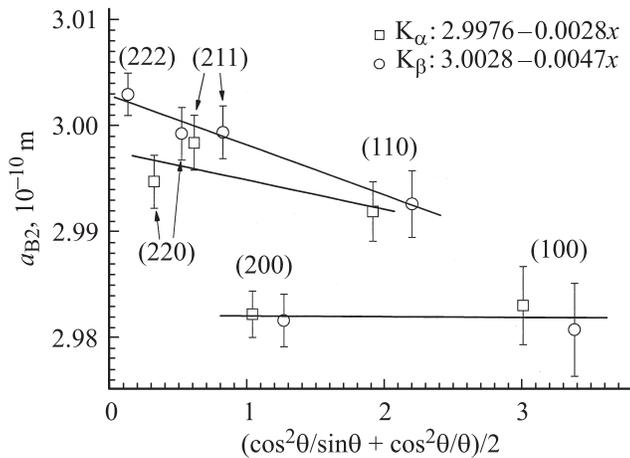


Рис. 8. Экстраполяционные графики зависимости параметра решетки a_{B2} от функции $\Phi(\Theta)$ в обработанном НСЭП слое TiNi при съемке по схеме Брэгга–Брентано (излучение Co– K_{α} – K_{β}).

Так как интерполяционная линия на рис. 8 для Co– K_{α} лежит ниже, чем для Co– K_{β} , более тонкому поверхностному слою соответствует меньшее значение интегрального параметра решетки a_{B2} , которое растет с увеличением толщины слоя. Иными словами, параметр a_{B2} , измеренный в направлении нормали к поверхности, характеризуется меньшими (по сравнению с исходным) значениями вблизи поверхности и возрастает при углублении в материал. Толщина слоя с градиентом параметра a_{B2} примерно совпадает с максимальной толщиной эффективно отражающего слоя для использованных излучений и составляет 10–20 μm . Полученная по появившимся после облучения В2-рефлексам (100) и (200) независимость параметра a_{B2} от $\Phi(\Theta)$ указывает на то, что толщина возникшего модифицированного слоя меньше толщины рентгено-отражающего слоя для любых из применяющихся излучений.

На рис. 9 представлены графики зависимостей межплоскостных расстояний d_{hkl} от угла Ψ между нормалью к отражающим плоскостям и к поверхности образца ($d_{hkl}(\sin^2 \Psi)$), построенные по рефлексам (220), (310) В2-фазы в образцах TiNi с модифицированным слоем. Вид этих зависимостей (наличие наклона) указывает на присутствие в слое высоких внутренних напряжений 1-го рода, которые приводят к уменьшению межплоскостных расстояний вблизи поверхности (по сравнению с исходными значениями) в направлениях, перпендикулярных плоскости облученного образца, и их увеличению в направлениях, параллельных плоскости образца. Следует отметить, что чем больше изменение абсциссы данных графиков, тем отчетливее видна их нелинейность. Наиболее явно эта особенность проявляется для зависимости $d_{(310)}(\sin^2 \Psi)$ (рис. 9). Причиной такой нелинейности в случаях градиента структурных параметров основной фазы (d_{hkl} , a_{B2}) сплава по глубине

от модифицированной поверхности является наложение дифракционных эффектов от слоев различной толщины, имеющих неодинаковые значения этих параметров. Для устранения этой нелинейности при исследовании структуры с кубической решеткой можно перейти от зависимости $d_{hkl}(\sin^2 \Psi)$ к аналогичной зависимости параметра решетки $a_{B2}(\sin^2 \Psi_{hkl})$. Это позволяет использовать для анализа внутренних напряжений и расчета микроискажений решетки одну полную дифрактограмму, сохраняя постоянным один из углов α или δ , а, следовательно, постоянной и заранее заданной толщину эффективно отражающего слоя. Два построенных таким образом графика приведены на рис. 10. Видно, что зависимости $a_{B2}(\sin^2 \Psi_{hkl})$ сохраняют линейный вид для различных фиксированных углов α . Это обеспечивает использование для их анализа стандартных методик измерения микроискажений (и напряжений 1-го рода).

Ряд важных замечаний следует из рассмотрения графиков на рис. 10.

1) чем меньше угол α (и меньше толщина эффективно отражающего слоя), тем выше линейность данных графиков, круче их наклон, следовательно, выше уровень искажений решетки и напряжений 1-го рода;

2) экстраполяционные точки $\sin^2 \Psi = 0$ для всех графиков лежат вблизи значений a_{B2} , полученных при съемке с фокусировкой по Брэггу–Брентано (за исключением точек $a_{(100)}$ и $a_{(200)}$, полученных от внешнего модифицированного тонкого слоя);

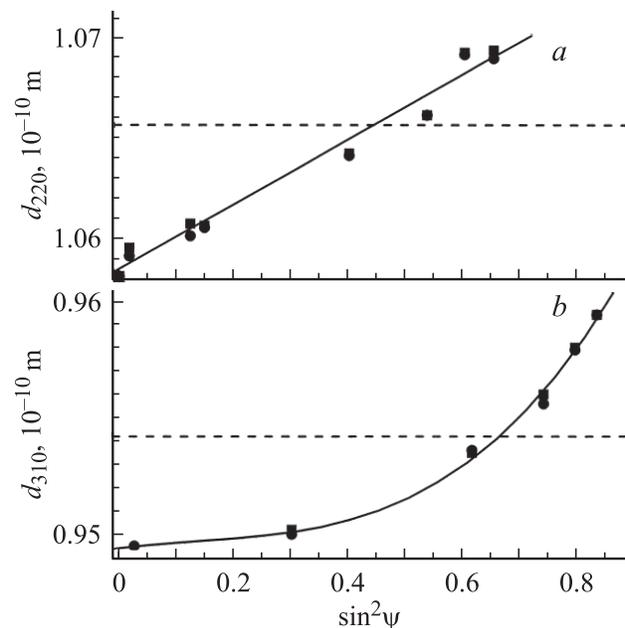


Рис. 9. Зависимости межплоскостных расстояний d_{220} (a) и d_{310} (b) кристаллической решетки В2 от направления их измерения, определяемого углом Ψ между нормалью. Излучение Co– K_{α} , горизонтальные пунктиры — d_{hkl} исходного образца, ■ и ● соответствуют значениям d_{hkl} , полученным из двух идентичных съемок.

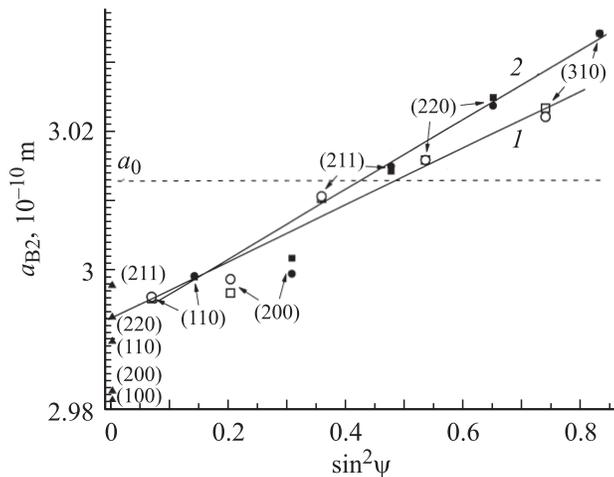


Рис. 10. Зависимости параметра периодичности кристаллической решетки a_{B2} от направления его измерения, определяемого углом Ψ , для углов скольжения: $\alpha = 10^\circ$ (\circ , \square , прямая 1: $y = 2.993 + 0.041x$, 10^{-10} м) и $\alpha = 3^\circ$ (\bullet , \blacksquare , прямая 2: $y = 2.992 + 0.050x$, 10^{-10} м). Квадраты и кружки соответствуют значениям a_{B2} , полученным из двух идентичных съемок, точки для $\Psi = 0^\circ$ получены из съемки по Брэггу–Брентано, a_0 — параметр решетки B2 в исходном образце.

3) точка пересечения линейных графиков $a_{B2}(\sin^2 \Psi_{hkl})$ с пунктирной линией a_{0B2} (параметра решетки фазы B2 в исходном образце) находится в $\sin^2 \Psi_{hkl} \approx 0.5$ и лишь на самых поверхностных съемках незначительно снижается.

Результаты и их обсуждение

При изменении геометрии рентгеновских съемок появление рефлексов $(100)_{B2}$ и $(200)_{B2}$ на дифракционных картинах образцов с поверхностными слоями, модифицированными электроннолучевой обработкой, означает, что картина дифракции является результатом отражения, по крайней мере, от двух слоев — остротекстурированного слоя с направлением текстуры $\langle 100 \rangle$, перпендикулярным к поверхности образца и слоя, сохранившего исходную текстуру (рис. 5) с осью текстуры $\langle 100 \rangle$, ориентированной, согласно ранее установленным данным, параллельно плоскости образца. Наличие взаимосвязи интенсивности появившихся рефлексов с энергетическими параметрами электронно-лучевого воздействия, а также отсутствие этих рефлексов в геометрии „косых съемок“ (рис. 6, 7) позволяет сделать заключение, что толщина сформировавшегося остротекстурированного слоя составляет $1-3 \mu\text{m}$. Вопрос о влиянии параметров электронно-лучевого воздействия и легирования на толщину и структурные характеристики появившегося модифицированного слоя требует более детального исследования. Опробованные в данной работе методики РСА могут быть весьма продуктивными в решении этого вопроса.

Характер изменения параметра a_{B2} от угла Θ , выявившийся при построении экстраполяционных графиков, согласуется с предположением о двухслойном строении приповерхностной области, модифицированной электронно-лучевой обработкой. При этом тонкий остротекстурированный слой, в котором семейство плоскостей $(h00)$ параллельно фронту кристаллизации и соответственно поверхности образца, является внешним. Размер областей когерентного рассеяния (ОКР), определенный по рефлексам $(100)_{B2}$ и $(200)_{B2}$, т.е. в направлении нормали к поверхности, оказался выше предельных для метода РСА значений (> 200 nm). Совокупность фактов — интенсивного и узкого сверхструктурного рефлекса $(100)_{B2}$, предельно большие размеры ОКР — указывают на то, что в направлении нормали к поверхности слой имеет структурные признаки монокристалла со сверхструктурой B2. По-видимому, этот слой является результатом кристаллизации тонкого жидкого слоя материала образца, расплавленного при электронно-лучевом воздействии, которая протекала по типу эпитаксиального роста множества кристаллитов.

Следует отметить, что при изменении ориентации образца (или угла скольжения рентгеновских лучей) другие рефлексы от этого слоя отдельно увидеть не удастся. Это связано, во-первых, с его малой толщиной ($1-3 \mu\text{m}$), так что дифракционные эффекты от него оказались значительно слабее дифракционных эффектов от нижележащих областей материала и не выявляются на фоне более сильной дифракционной картины. Во-вторых, это может означать, что в этом слое размеры кристаллитов в неперпендикулярных к поверхности направлениях много меньше или имеют нанометровые величины, которым соответствуют малоинтенсивные размытые диффузные рефлексы, приводящие лишь к повышению линии фона.

Таким образом, с достаточным основанием можно предполагать, что средняя высота вышеупомянутых кристаллитов соответствует толщине остротекстурированного слоя и значительно превосходит линейные размеры основания отдельного кристаллита, а кристаллографическое направление кристаллизации определяется термодинамическими свойствами структуры B2 в никелиде титана.

Наличие наклонов на линейных зависимостях параметра a_{B2} от $\Phi(\Theta)$ на рис. 8 указывает на то, что между перекристаллизованным слоем на поверхности и исходным материалом образца имеется градиентный сопрягающий слой с закономерно изменяющимся параметром решетки B2 от его усредненного значения во внешнем слое к аналогичному значению во внутреннем неизменном слое. Протяженность, или толщина промежуточного градиентного слоя, согласно рентгеновским данным, составляет $10-15 \mu\text{m}$.

Из результатов экспериментальной оценки величины микродеформации ϵ_Ψ B2-решетки (см. разд. „Материалы и методика эксперимента“) следует, что для семейств

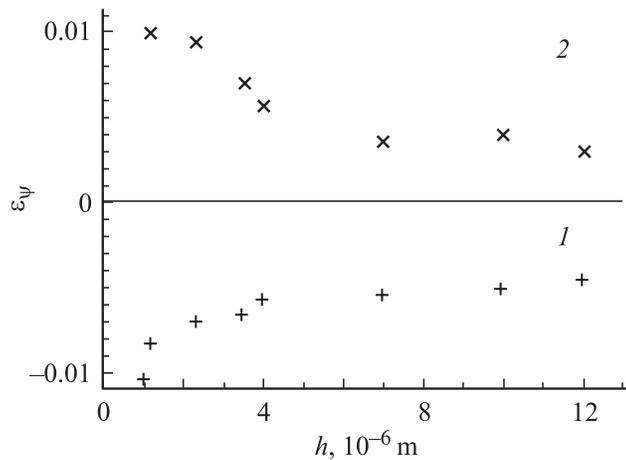


Рис. 11. Зависимость усредненной величины микродеформации $\varepsilon_{\psi} = \frac{a_{\psi} - a_0}{a_0}$ кристаллической решетки В2 в рентгеноотражающем слое модифицированного НСЭП TiNi от толщины слоя h , в направлениях: 1 — перпендикулярно, 2 — параллельно поверхности.

отражающих плоскостей типа $(100)_{\text{В2}}$, $(110)_{\text{В2}}$ и $(200)_{\text{В2}}$, нормали которых близки к направлению поверхностной нормали, параметр $\varepsilon_{\psi} < 0$. В то же время для отражающих плоскостей $(220)_{\text{В2}}$ и $(310)_{\text{В2}}$, угол Ψ которых для $\text{CoK}\alpha$ -излучения обычно больше 45° (рис. 1, с, рис. 10), $\varepsilon_{\psi} > 0$.

На рис. 11 построены зависимости ε_{ψ} от толщины сканированного рентгеновским пучком слоя, усредненные в направлениях: 1 — перпендикулярно и 2 — параллельно модифицированной поверхности образца. Знак „-“ у значений ε_{ψ} означает уменьшение расстояний между плоскостями кристаллической решетки („решетка сжата“), а „+“ означает увеличение расстояний между плоскостями („решетка растянута“). Левая нижняя точка на рисунке поставлена по сверхструктурному пику $(100)_{\text{В2}}$ (условно принято, что толщина поверхностного остротекстурированного слоя равна $1 \mu\text{m}$). Как видно из рис. 11, наибольшее абсолютное значение параметр ε_{ψ} имеет во внешнем модифицированном слое. Также имеет место градиент микродеформации по толщине модифицированного слоя, который сохраняется до глубины $12 \mu\text{m}$.

Абсолютные значения микродеформации ε_{ψ} , рассчитанные для взаимно перпендикулярных направлений, близки, т. е. сжатие и растяжение решетки в поверхностных слоях эквивалентны, а измеренный в направлении 45° к нормали параметр решетки В2 равен его значению в исходном образце. Это означает, что в модифицированных слоях материала среднее значение параметра решетки фазы В2 не изменилось, а следовательно, не изменилось и концентрационное соотношение Ti и Ni, от которого в значительной степени зависит величина $a_{\text{В2}}$.

Заключение

Таким образом, из РСА следует, что область материала под облученной поверхностью имеет многослойное строение и может быть разделена, по крайней мере, на три дифференцированных по атомно-кристаллической структуре слоя (рис. 12): 1 — внешний остротекстурированный слой с осью текстуры в направлении $[100]_{\text{В2}}$ и малым параметром решетки $a_{\text{В2}} = 2.982 \cdot 10^{-10} \text{ m}$, измеренном в направлении поверхностной нормали, 2 — промежуточный сопрягающий градиентно-напряженный слой с текстурой исходного слитка, 3 — примыкающий нижележащий слой материала с параметрами В2-структуры, близкими к исходным значениям В2-фазы ($a_{0\text{В2}} \approx 3.013 \cdot 10^{-10} \text{ m}$). Толщина первого слоя, по данным РСА, лежит в пределах $1\text{--}3 \mu\text{m}$, а промежуточного — в пределах $10\text{--}15 \mu\text{m}$. Поверхностный слой, как и промежуточный, находится в растянутом вдоль поверхности и сжатом нормально к поверхности состоянии. Поверхностный остротекстурированный слой характеризуется наибольшим значением микродеформации, которая убывает в глубь материала.

Можно сформулировать следующие выводы использования метода РСА для решения задач исследования материалов с модифицированными поверхностными слоями:

1. При исследовании методом РСА материалов с поверхностным слоем, характеризующимся градиентом свойств, необходимо контролировать толщину эффективно отражающего слоя материала и принимать все возможные меры, чтобы она оставалась в эксперименте постоянной.
2. При фокусировке по Брэггу–Брентано d_{hkl} измеряется в направлении нормали к поверхности образца. При этом толщина эффективно отражающего слоя TiNi

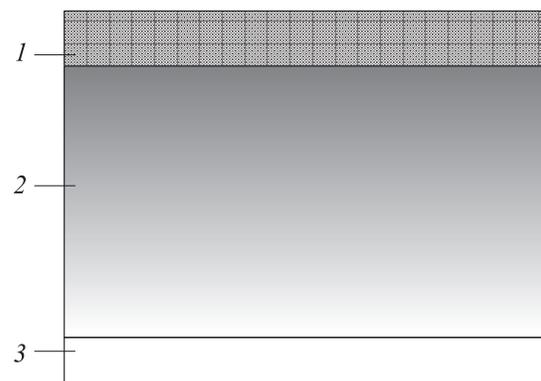


Рис. 12. Схема поверхностных слоев обработанного НСЭП никелида титана по данным РСА: 1 — быстрозакаленный остротекстурированный поверхностный напряженный слой толщиной $1\text{--}3 \mu\text{m}$ в зависимости от энергии или мощности воздействия НСЭП, 2 — градиентный напряженный подповерхностный слой толщиной $10\text{--}15 \mu\text{m}$, 3 — неизменный материал.

изменяется от 4–5 до 12 μm для $\text{Co}-K_{\alpha}$ -излучения и от 5–7 до 20 μm для $\text{Cu}-K_{\alpha}$ -излучения.

3. В геометрии съемок, близкой к скользящей (один из углов α или δ — мал), толщина эффективно отражающего слоя материала практически полностью зависит от величины меньшего из этих углов, оставаясь постоянной в процессе съемки дифрактограммы.

4. В любом сочетании материала и метода имеется возможность контролируемо регулировать толщину эффективно отражающего слоя материала (в данном случае в диапазоне 1–20 μm).

Работа выполнена по программе СО РАН 3.6.2, проекты 3.6.2.1 (регистрационный номер 01.2.007 04646) и 3.6.2.2 (регистрационный номер 01.2.007 04647) проектов СО РАН № 12.7, 91 и РФФИ № 06-02-08003-офи.

Список литературы

- [1] *Кадыржанов К.К., Комаров Ф.Ф., Погребняк А.Д.* и др. Ионно-лучевая и ионно-плазменная модификация материалов. М.: МГУ, 2005. 640 с.
- [2] *Лотков А.И., Мейснер Л.Л., Гришков В.Н.* // ФММ. 2005. Т. 99. Вып. 2. С. 1–13.
- [3] *Горелик С.С., Скаков Ю.А., Расторгуев Л.Н.* Рентгенографический и электронно-оптический анализ. М.: МИСИС, 1994. 328 с.
- [4] *Миркин Л.И.* Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов. М: Гос. изд-во физ.-мат. лит., 1961. 863 с.
- [5] *Липсон Г., Стил Г.* Интерпретация порошковых рентгенограмм. М.: Мир, 1972. 384 с.; *Lipson H., Steeple H.* Interpretation of X-ray Powder Diffraction Patterns. London; N. Y., 1970.
- [6] *Колеров О.К., Юшин В.Д., Скрябин В.Г.* // Заводская лаборатория. 1987. Т. 53. № 12. С. 44–49.
- [7] *Иванов А.Н., Ягодкин Ю.Д.* // Заводская лаборатория. 2000. Т. 66. № 5. С. 24–34.