

## Влияние высоких доз ионов $N^+$ , $N^+ + Ni^+$ , $Mo^+ + W^+$ на физико-механические свойства TiNi

© А.Д. Погребняк,<sup>1,2</sup> С.Н. Братушка,<sup>1,2</sup> Л.В. Маликов,<sup>1,2</sup> Н. Левинтант,<sup>3</sup> Н.К. Ердыбаева,<sup>4</sup> С.В. Плотников,<sup>4</sup> Б.П. Гриценко<sup>5</sup>

<sup>1</sup> Сумской институт модификации поверхности, 40030, Сумы, Украина

e-mail: apogrebnyak@simp.sumy.ua

<sup>2</sup> Институт металлофизики НАН Украины, Сумы, Украина

<sup>3</sup> Institute of Fundamental Technological Research, Warsaw, Poland

<sup>4</sup> Восточно-Казахстанский государственный технический университет, Усть-Каменогорск, Казахстан

<sup>5</sup> Институт физики прочности и материаловедения РАН, Томск, Россия

(Поступило в Редакцию 15 августа 2008 г.)

Поверхностный слой эквивалентного сплава TiNi, обладающего эффектом памяти формы в мартенситном состоянии, был модифицирован при помощи высокодозной имплантации ионов  $N^+$  с энергией 65 keV (доза имплантации составила от  $10^{17}$  до  $10^{18}$  ion/cm<sup>2</sup>). С помощью методов резерфордовского обратного рассеяния ионов (RBS), растровой электронной микроскопии с микроанализом (SEM и EDS), метода XRD в скользящей геометрии, а также измерения нанотвердости и модуля упругости исследовались образцы TiNi после имплантации ионов  $N^+$ ,  $Ni^+ - N^+$ ,  $Mo^+ - W^+$  дозами от  $10^{17}$  до  $\sim 10^{18}$  cm<sup>-2</sup>.

Между двумя максимумами концентрационного профиля ионов  $N^+$  обнаружен пик концентрации ионов  $Ni^+$ . XRD-анализ в скользящей геометрии образцов TiNi после имплантации ионов  $Ni^+$  и  $N^+$  показал образование фаз TiNi(B<sub>2</sub>); TiN; Ni<sub>3</sub>N. Исследования механических характеристик образцов показали, что в исходном состоянии модуль упругости образцов составлял  $E = 56$  GPa при твердости  $H = 2.13 \pm 0.3$  GPa (на глубине 150 nm). После двойной имплантации ионов  $Ni^+ - N^+$ ,  $W^+ - Mo^+$  твердость образцов TiNi на глубине 150 nm составляла  $\sim 2.78 \pm 0.95$  GPa, а на глубине 50 nm ее значение возросло до  $4.95 \pm 2.25$  GPa при модуле упругости 59 GPa. Отжиг образцов при 550°C привел к увеличению твердости до  $4.44 \pm 1.45$  GPa и резкому увеличению модуля упругости до значения  $236 \pm 39$  GPa. Обнаружена корреляция между элементарным составом, микроструктурой, эффектом памяти формы и механическими свойствами приповерхностного слоя TiNi.

PACS: 52.80.S, 61.80.Jh, 65.75.g, 68.35.Rh

### Введение

Как известно [1,2], прохождение ионов средних энергий через твердое тело сопровождается их рассеянием на атомах матрицы и электронах, которое приводит к торможению и изменению направления движения ионов, смещению атомов кристаллов из узлов решетки, накоплению примеси в мишени, распылению поверхности материала, атомному перемешиванию, формированию профиля распределения имплантированных ионов, образованию новых фаз, что оказывает существенное влияние на их физико-механические и химические свойства [1–4].

Использование высокодозной и интенсивной имплантации приводит к смещению максимума профиля концентрации имплантированных ионов ближе к поверхности за счет усиления процессов распыления [3,4]. Под высокодозной и интенсивной имплантацией понимаем такую имплантацию ионов, при которой скорость набора дозы составляет порядка  $10^{16}$  cm<sup>-2</sup>/min, а концентрация

имплантированных ионов составляет десятки (вплоть до ста) атомных процентов [5–7].

Применение интенсивной и высокодозной имплантации ионов приводит к увеличению глубины проникновения ионов (в первую очередь ионов  $N^+$ ), значительному увеличению процесса распыления поверхностного слоя, к смещению максимума, концентрации и изменению формы профиля концентрации и многим другим процессам, которые неярко выражены при низкоинтенсивной ионной имплантации и малых дозах внедрения (единицы атомных процентов) имплантируемых ионов [1,2,5]. С другой стороны, сплавы на основе TiNi относятся к группе материалов, в которых высокотемпературная фаза с B<sub>2</sub>-структурой испытывает структурно-фазовое превращение сдвигового или мартенситного типа при изменении температуры или воздействия внешнего напряжения.

Наряду с эффектами мартенситной неупругости в процессе атомно-кристаллической перестройки в сплавах на основе TiNi изменяется состояние их поверхности, обусловленное сложным строением мартенситной

фазы [8–11], следствием которого является развитый мартенситный рельеф со значительным количеством границ раздела различного типа (внутри межфазных, двойниковых и т.д.), что должно отражаться не только на электрохимических, коррозионных свойствах, но и на свойствах пластичности и прочности этих материалов.

Метод ионной имплантации поверхности как способ поверхностного легирования может эффективно повлиять на структурные параметры и стабильность  $V_2$ -фазы в приповерхностных слоях и, следовательно, на целый комплекс ее свойств и характеристик — на температуру МП (мартенситного перехода) и параметры мартенситной неупругости, эффект памяти формы (ЭПФ) или сверхпластичности (СП), обеспечивая иной характер изменения деформационного рельефа, условий трещинообразования, электрохимических и коррозионных свойств [12–18].

Следует также отметить публикации [12–20], в которых описана имплантация сплава TiNi ионами газов ( $Ar^+$ ,  $V$  и т.д.), которая приводит к уменьшению износа, усталостной прочности и повышению коррозионной стойкости. Заслуживают внимания работы, в которых предлагается использовать материалы на основе TiNi после имплантации и осаждения тонких пленок CVD, PVD и формирования карбонитридов в ортопедии, для изготовления медицинских имплантантов и т.д. [17–20]. Поэтому двойная имплантация в TiNi ионов  $N^+$  и  $Ni^+$  представляет особый интерес из-за того, что имплантация ионов  $Ni^+$  изменяет эквивалентность сплава, а наряду с этим ионы  $Ni^+$  вместе с ионами  $N^+$  упрочняют поверхностный слой и соответственно модифицируют физико-механические и химические свойства [18–20], а влияние ионов  $N^+$  на изменение механических свойств стали и сплавов хорошо известно из литературы. Легирование такими элементами, как  $W$  и  $Mo$ , сталей и сплавов для улучшения механических свойств широко используется, поэтому имплантация высоких доз ионов  $Mo^+$  и  $W^+$  также представляет несомненный интерес.

В связи с этим задачей данной работы являлось исследование элементного состава по глубине имплантированного слоя, структуры и морфологии поверхности сплава TiNi, а также механических свойств имплантированного высокими дозами ионов  $N^+$  ( $10^{17}$ – $10^{18}$   $cm^{-2}$ ) и подвергнутого двойной имплантации ионов  $N^+$ ,  $Ni^+$  +  $N^+$  и  $W^+$  +  $Mo^+$  дозами имплантации от  $5 \cdot 10^{17}$  до  $10^{18}$   $cm^{-2}$ .

## Методика эксперимента, методы анализа и условия обработки образцов

В экспериментах использовались образцы эквивалентного TiNi (51.5% Ni) сплава размерами  $22 \times 5.4 \times 0.25$  mm. В исходном состоянии образцы были отожжены в вакууме при температуре 803 K в течение 30 min с последующим медленным охлаждением. После охлаждения поверхность образцов была протравлена раствором  $HClO_4$  10 и 90% уксусной кислоты.

Имплантацию ионов  $N^+$  проводили на полупромышленном имплантаторе IMJON (Warsawa). Имплантацию ионов азота для образцов TiNi проводили тремя дозами  $1 \cdot 10^{17}$ ,  $5 \cdot 10^{17}$  и  $10^{18}$   $cm^{-2}$  при плотности тока 0.8–1 mA.

Имплантация ионов  $Ni^+$  и  $Mo^+$  +  $W^+$  проводилась на вакуумно-дуговом источнике „Диана“ с напряжением около 60 kV. Доза имплантации не превышала  $5 \cdot 10^{17}$   $cm^{-2}$  и температура подложки не превышала 250°C. Облучение проводилось в вакууме  $\approx 10^{-3}$  Pa. Длительность импульсов 200 ms, частота следования импульсов 50 Hz, концентрация азота в TiNi определялась по „выеданию“ в энергетическом спектре.

Температуру фазовых превращений определяли с помощью дифференциального сканирующего калориметра DSC Pyris-1, а элементный анализ образцов проводился несколькими методами: оже-электронной спектроскопией (AES) с помощью прибора PHI-660 фирмы Perkin, Elmer, растровой электронной микроскопии (SEM) РЭММА с микроанализатором EDS и WDS (Selmi, Sumy, Ukraine) и SEM Perkin, Elmer, а также при помощи резерфордовского обратного рассеяния (RBS) ионов (на пучках протонов с энергией 2.012 MeV, пучках ионов  $^4He$  с энергией 2.035 MeV), из анализа которых при помощи стандартной программ RUMP и DWBS [21–23] были построены профили элементов (для ионов  $Ni^+$ ,  $Mo^+$ ,  $W^+$ ). Регистрация обратно рассеянных ионов под углом 170° производилась поверхностно-барьерным детектором с энергетическим разрешением 20 keV. Кроме того, был использован оптический микроскоп Neophot-2.

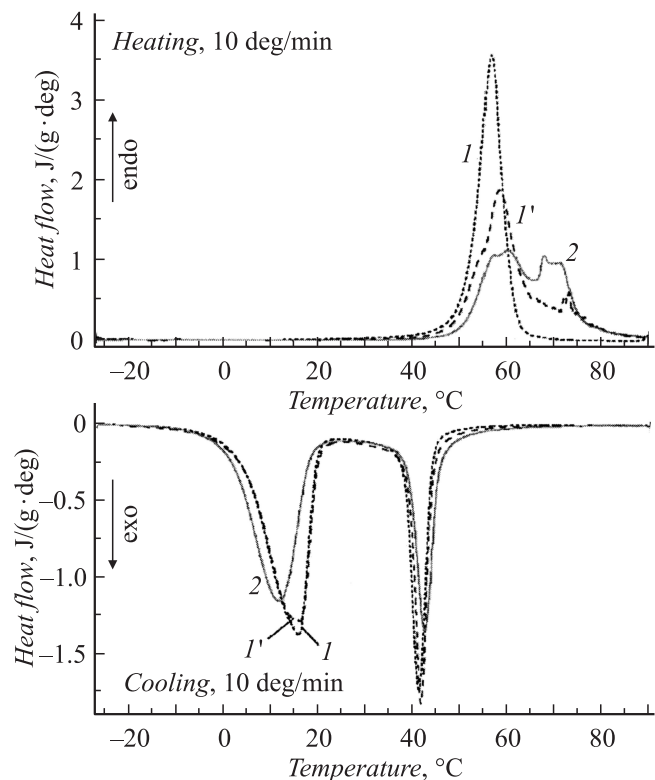
Измерение механических свойств и эффекта памяти формы было проведено с помощью микроиндентора (тип Брюннеля) алмазной пирамидкой со стороной 40 nm при нагрузке 4, 7, 10, 13, 16, 20 N, а также с использованием растрового (сканирующего) профилометра (Talysurf-5-120). Измерения проводились в исходном состоянии и после имплантации ионов.

Измерения микротвердости по поверхности и поперечному шлифу проводили на установке ПМТ-3 с различными нагрузками.

Испытания нанотвердости проводили на установке с трехгранной пирамидкой Берковича, на нанотвердометре Nano Indentor II, MTS System Corporation, Ridge, TN USA. Для нахождения твердости и модуля упругости при максимальной нагрузке на индентор применялась методика Оливера и Фарра [24].

## Результаты и их обсуждения

Для исследования мартенситных превращений образцов TiNi, имплантированных азотом, был использован дифференциальный сканирующий калориметр (DSC—Pyris). Результаты, полученные при помощи этого калориметра, приведены на рис. 1. На рисунке показано изменение температуры превращений, введенных с помощью ионной имплантации (кривая 1 — до имплантации, 2 — после имплантации).



**Рис. 1.** Результаты измерения температуры фазового перехода с помощью дифференциального сканирующего калориметра для сплава TiNi до и после ионной имплантации (энергия 65 keV, доза  $1 \cdot 10^{17}$  ion/cm<sup>2</sup>): 1 — до имплантации, 2 — после имплантации.

Хорошо известно, что исходная аустенитная ( $B_2$ ) фаза испытывает мартенситное превращение  $B_2 \rightarrow B_{19}$ .  $B_2$ -фаза имеет решетку CsCl-типа с упорядоченной структурой,  $B_{19}$ -фаза имеет ромбоэдрическую мартенситную структуру с моноклинным искажением. Как можно увидеть из рисунка, температурный интервал  $B_2 \rightarrow B_{19}$  мартенситного превращения для неимплантированных (исходных) и имплантированных ионами азота образцов соответственно составляет  $M_s = 301$  и  $285$ ;  $M_f = 275, 270$ ;  $A_s = 318-328$ ;  $A_f = 338-353$  K ( $M_s$  и  $M_f$  — начало и окончание температурных превращений,  $A_s$  и  $A_f - B_{19} \rightarrow B_2$ : старт, обратное превращение и окончание температурных превращений).

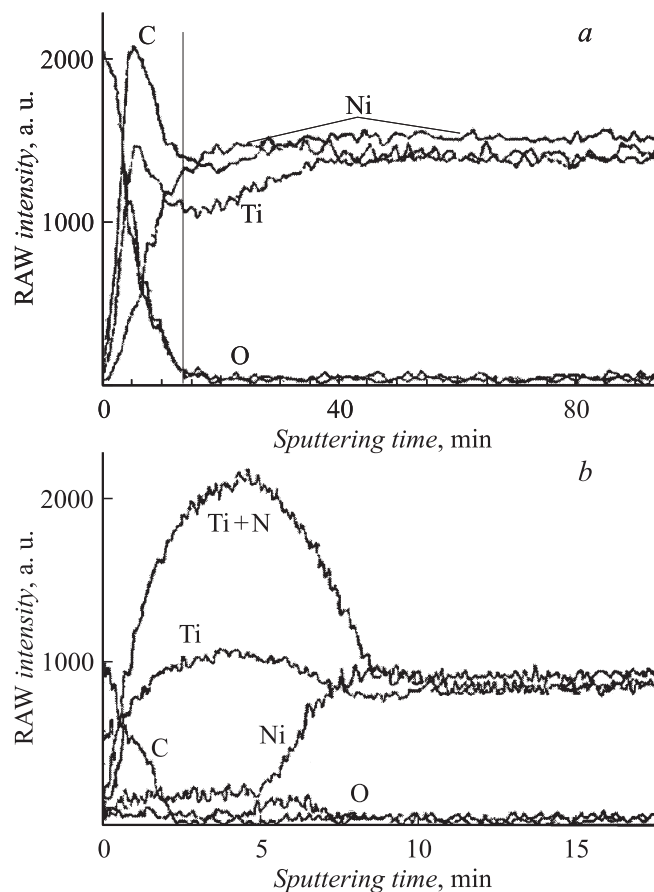
Нами обнаружено, что начало температуры перехода  $B_2 \rightarrow B_{19}$  находится ниже для имплантированных образцов, чем при тех же условиях для неимплантированных образцов. Однако в этих исследованиях NiTi-сплав содержит  $R$ -фазу. Поэтому из-за присутствия  $R$ -фазы температура начала фазового превращения  $M_s$  легче формируется в ионно-имплантированном сплаве, чем в неимплантированном (исходном) сплаве (кривая 1' на рис. 1). При помощи оже-спектроскопии (AES) также были изучены TiNi образцы до и после имплантации ионов азота (рис. 2). Как видно из результатов исследований, вблизи поверхности в исходном состоянии присутствуют углерод (C) и кислород (O), а после

распыления в течение 15–18 min в образце NiTi обнаружены только никель и титан в концентрациях, близких к эквиаtomному составу. После имплантации концентрация никеля в поверхностном слое уменьшается почти до 10 at.% за счет распыления поверхности.

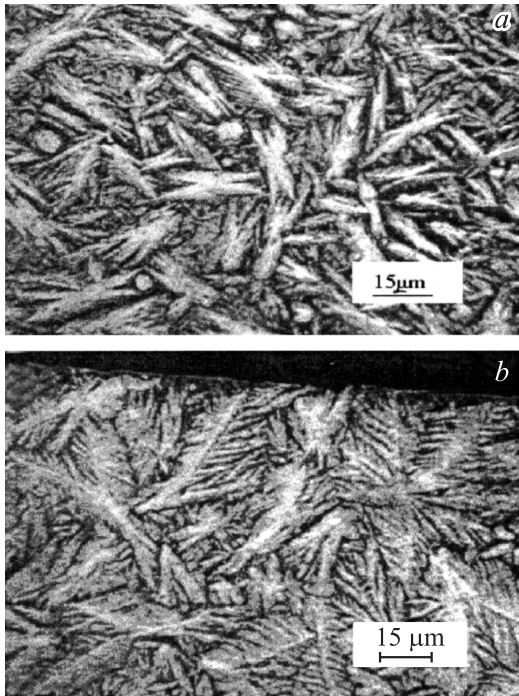
Вследствие того что достаточно трудно разделить пики ионов азота и титана, с помощью оже-электронной спектроскопии был построен профиль TiN, который свидетельствует, что глубина проникновения ионов  $N^+$  составляет порядка 280–300 nm. Видно, что после распыления в течение 10 min концентрация ионов никеля и титана „выходит“ на свой нормальный уровень (эквиаtomное состояние 49.9 и 50.1 at.% атомов Ni и Ti в кристаллической решетке сплава TiNi соответственно).

На рис. 3 представлены результаты, полученные с помощью оптической микроскопии. Эти результаты показывают типичную структуру мартенсита и изменения в мартенситной микроструктуре после имплантации азотом.

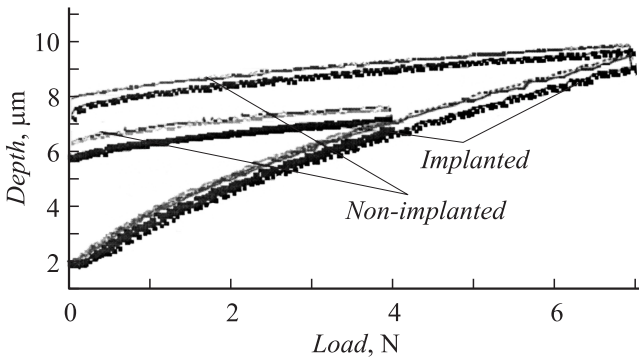
Рис. 4 показывает результаты нагружения и разгрузки несколькими разными силами (4 и 7 N) на образцах до и после имплантации ионами дозами  $5 \cdot 10^{17} - 10^{18}$  cm<sup>-2</sup>. Видно, что имплантированные ионами  $N^+$  образцы TiNi



**Рис. 2.** Анализ оже-спектроскопии (AES) электронным пучком: *a* — неимплантированные образцы TiNi, *b* — ионно-имплантированные образцы TiNi (энергия 65 keV, доза  $5 \cdot 10^{17}$  ion/cm<sup>2</sup>).



**Рис. 3.** Оптические микрофотографии поперечного сечения, показывающие мартенситную микроструктуру сплава TiNi с эффектом памяти формы: *a* — до ионной имплантации, *b* — микроструктура, полученная в результате ионной имплантации.

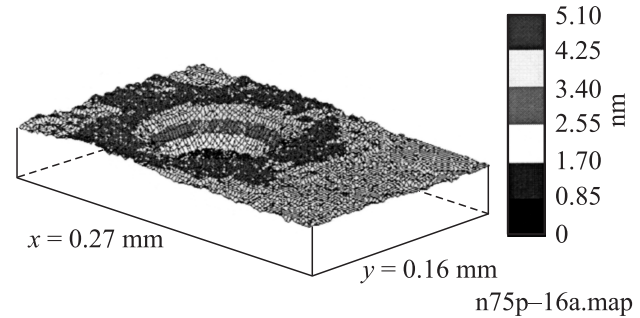


**Рис. 4.** Кривые индентации для разных нагрузок для имплантированного и неимплантированных образцов из TiNi с эффектом памяти формы.

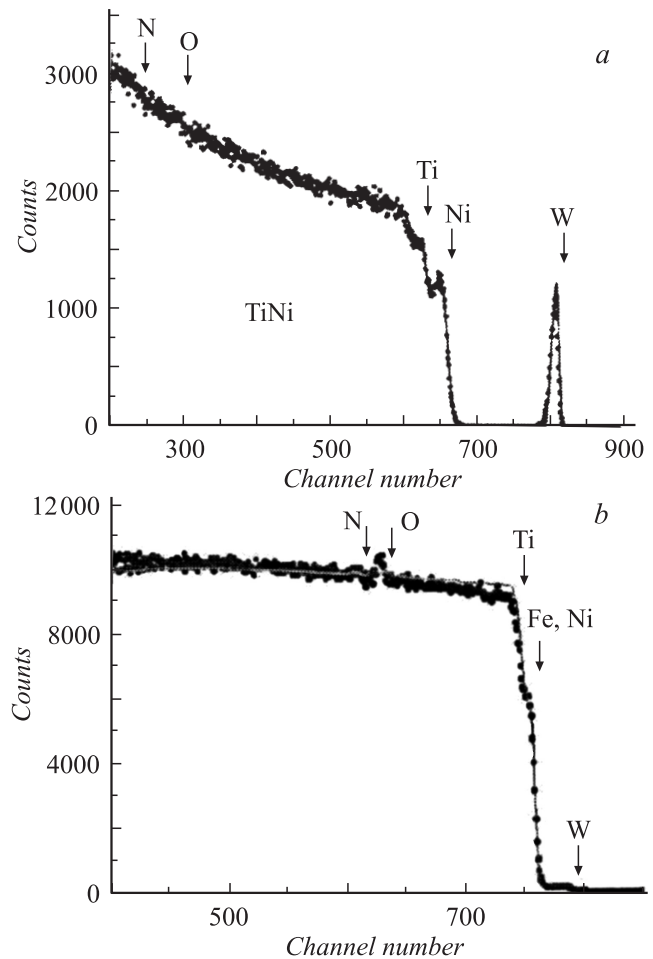
имеют более высокую (на 15–20%) твердость, чем исходные образцы.

Изменения в эффекте памяти формы (рис. 5) показывают, что более твердый отпечаток после возврата в результате нагрева до температуры 75°C наблюдается в имплантированном TiNi-сплаве, т.е. все механические изменения, связанные с эффектом памяти формы, а также механические характеристики (твердость), взаимосвязаны с элементным составом и микроструктурой материала.

На рис. 6, *a* представлен спектр ионов гелия, рассеянных на имплантированном образце. Из легких элементов виден пик от кислорода, но кислород находится вблизи поверхности образца, а „выедание“ обусловлено присут-



**Рис. 5.** Результаты измерения эффекта памяти формы отпечатка для образцов из TiNi после нагрева до 75°C с помощью сканирующего профилометра.



**Рис. 6.** Энергетический спектр резерфордского обратного рассеяния ионов: ионов гелия с энергией 2.035 MeV, полученный для образца TiNi после имплантации ионов N дозой  $10^{18} \text{ cm}^{-2}$  энергией 60 keV и последующей имплантации ионов Ni дозой  $5 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$  с напряжением 60 kV (*a*); протонов с энергией  $E = 2.012 \text{ MeV}$  от того же образца (*b*).

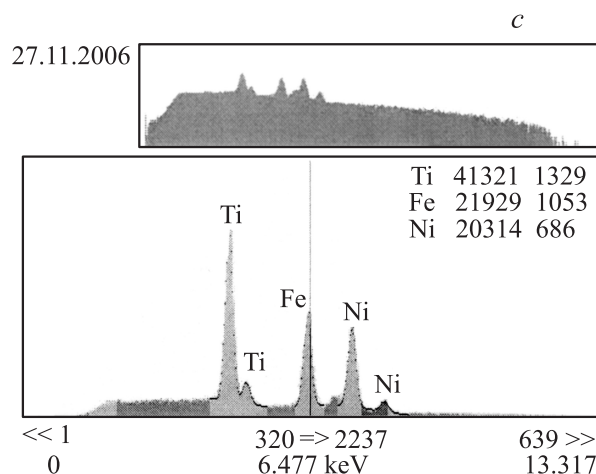
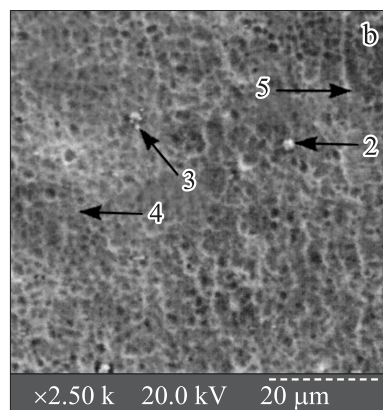
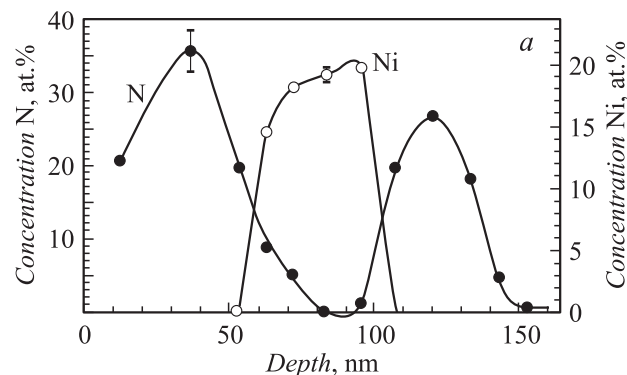
ствием азота. На рис. 6, *b* представлен спектр протонов, рассеянных на исходном имплантированном образце. Видно, что можно отличить титан от никеля и железа, однако присутствие легких примесей не наблюдается.

Как видно из этих рисунков, в поверхностном слое после имплантации наблюдается достаточная концентрация азота и кислорода, а также наблюдается характерное „выедание“ в спектре, полученном на TiNi, имплантированном последовательно азотом и никелем. Из этих спектров с помощью стандартной программы из „выедания“ спектра была определена концентрация азота и построены профили элементов. „Выедание“ появляется в том случае, когда в матрице тяжелого элемента добавлен легкий элемент. Выход в слое, содержащем легкий элемент, понижается пропорционально уменьшению концентрации атомов тяжелого элемента. Если концентрация легкого элемента повышается до 100%, то образуется чистый слой легкого элемента. Поэтому погрешность определения концентрации ионов азота можно определить достаточно просто, откуда следует что в нашем случае эта погрешность определена с точностью до 5 at.%. При построении профиля концентрации погрешность в определении концентрации никеля составила 1.2 at.%. Для никеля профиль строился начиная с 50 at.%, эта точка взята в качестве начальной, поскольку в исходном состоянии концентрация титана и никеля составляет около 50 at.%. При более подробном рассмотрении профиля ионов  $N^+$  в TiNi (рис. 7, *a*) можно обратить внимание на то, что профиль азота имеет двугорбую структуру, т. е. имеют два максимума концентрации один вблизи поверхности (максимальная концентрация около 36 at.%), а второй пик расположен на глубине свыше 130–150 nm ( $133 \text{ \AA}^2$ ), но с меньшей концентрацией — всего 27 at.%.

В провале между двумя максимумами концентрации азота наблюдается максимум концентрации ионов  $Ni^+$  (около 20 at.%). Кроме того, предварительные исследования с помощью SIMS-анализа (вторичная ионная масс-спектрометрия) показали также образование двугорбого профиля также образование двугорбого профиля концентрации азота. Однако его концентрация в максимумах несколько отличается от данных RBS-анализа (из-за более высокого предела обнаружения метода SIMS —  $\sim 10^{-5}$  at.% [25–27]).

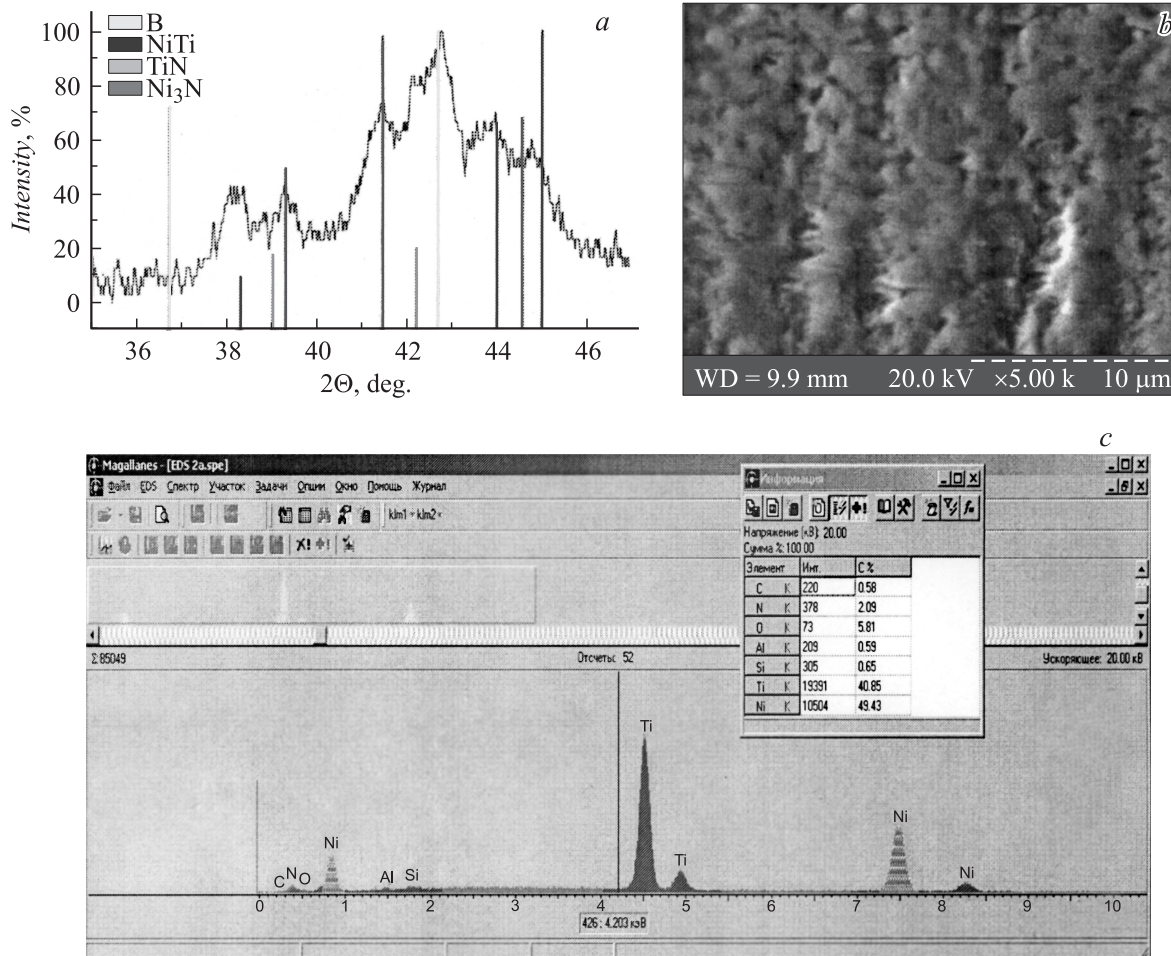
В пользу наших предположений свидетельствует также то, что расчетные значения проективного пробега ионов  $N^+$  в TiNi соответствуют  $R_p = 790 \text{ \AA}$ , проективный пробег многозарядных ионов  $Ni^+$  (средний заряд 2.4 [3]) составляет  $R_p = 486 \text{ \AA}$ , что подтверждает рассуждения о „выталкивании“ ионов  $N^+$  из области максимальных потерь ионов  $Ni^+$  с учетом реальных условий высокодозной и интенсивной имплантации.

Предполагаем, что вследствие того что никель не образует соединения с азотом, атомы Ni (ионы) как бы „выдавливают“ или „расталкивают“ ионы  $N^+$ , возможно, за счет внутренних сжимающих напряжений, а ионы азота стремятся в области с остаточными растягивающими



**Рис. 7.** Профили концентрации элементов, полученные из энергетических спектров на тех же образцах (*a*); изображение поверхности образцов TiNi после двойной имплантации ионов N дозой  $10^{18} \text{ cm}^{-2}$ , а затем Ni  $5 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$  с помощью SEM (*b*); рентгеновский спектр, полученный с помощью WDS с образца TiNi после двойной имплантации ионов N и Ni (*c*).

напряжениями (см., например, работу [25], в которой с помощью компьютерного моделирования было продемонстрировано и экспериментально показано увеличение концентрации водорода в областях с остаточными растягивающими напряжениями).



**Рис. 8.** Фрагмент дифрактограммы (а), изображение участка поверхности для образца TiNi, имплантированного азотом и никелем (b), рентгеновский энергодисперсионный спектр (с), снятый с поверхности TiNi, показанной на рис. 8, b.

Как известно, ионы  $N^+$  очень подвижны, и есть работы, в которых показано, что плазменная ионно-иммерсионная имплантация с низкой энергией ионов азота  $\leq 30$  keV позволяет легировать слои с концентрацией до нескольких атомных процентов на глубины, соответствующие нескольким десяткам микрометров (см., например, в [7,27]).

Анализ структуры и морфология поверхности TiNi после двойной имплантации показывает (рис. 7, c), что поверхность покрыта кратерами различных размеров, которые в первую очередь образуются за счет распыления в процессе имплантации ионами газов. Об этом же свидетельствуют результаты RBS-анализа и профили элементов кислорода и углерода, полученные из этих спектров.

Если снова вернуться к рис. 7, a, то можно увидеть, что концентрация Ti и Ni вблизи поверхности значительно меньше 10 at.%. Рентгеновский микроанализ, проведенный с поверхности образцов TiNi как локальный, так и интегральный, свидетельствует о превышении

эквимолярного состава Ni, а азот не обнаружен из-за низкого предела чувствительности данного метода анализа (рис. 7, c).

На рис. 8, a представлены дифрактограммы TiNi после имплантации азотом (дозой  $10^{18} \text{ cm}^{-2}$ ) и Ni (дозой  $5 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ ). Как видно из рисунка, образуются фазы  $B_1$  (TiNi),  $B_4$  (TiNi), TiN и, возможно  $Ni_3N$ , с высокими интенсивностями. В отличие от дифрактограмм, полученных с исходного (неимплантированного) образца, именно из-за внедрения значительных доз ионов азота ( $\sim 35$  at.%) и никеля ( $\sim 20$  at.%), появились фазы TiN и  $Ni_3N$ , т. е. все 70 at.% Ni.

Соответственно результаты испытаний на твердость (H) и модуль упругости Юнга (E) также изменились. Их значения определялись на различных глубинах. В табл. 1, 2 представлены результаты испытаний E и H. Как видно из представленных результатов, твердость увеличивается от значения  $2.13 \pm 0.13$  до  $2.78 \pm 0.95$  GPa на глубине 150 nm. Модуль упругости при этом меняется от  $E = 56 \pm 2$  до  $59 \pm 11$  GPa.

**Таблица 1.** Значение твердости и упругости образцов TiNi (глубина 150 nm)

Образец	$E$ , GPa	$H$ , GPa
1 Исходный	$56 \pm 2$	$2.13 \pm 0.30$
2 W + Mo	$59 \pm 11$	$2.78 \pm 0.95$
3 W + Mo, после отжига	$289 \pm 81$	$4.11 \pm 0.35$

**Таблица 2.** Значение твердости и упругости образцов TiNi (глубина 50 nm)

Образец	$E$ , GPa	$H$ , GPa
1 Исходный	$56 \pm 4$	$2.74 \pm 0.73$
2 W + Mo	$59 \pm 8$	$4.95 \pm 2.26$
3 W + Mo, после отжига	$236 \pm 39$	$4.44 \pm 1.45$

После отжига при температуре  $550^\circ\text{C}$  в течение 2 h эти значения резко увеличиваются ( $H = 4.11 \pm 0.35$  GPa,  $E = 289 \pm 81$  GPa).

Небольшие отличия твердости и упругости от исходных значений имеются и на глубине 50 nm. В случае имплантации  $H = 4.96 \pm 2.26$ ,  $E = 59 \pm 8$  GPa, а после отжига  $H = 4.44 \pm 1.45$ ,  $E = 236 \pm 39$  GPa (наблюдается увеличение модуля упругости почти в 4.5 раза).

На рис. 8, b представлено изображение поверхности образцов TiNi после двойной имплантации ионов  $N^+$  и  $Ni^+$ . Поверхность является достаточно шероховатой ( $a = 0.8\text{--}1.2\ \mu\text{m}$ ) за счет распыления в первую очередь атомами азота. С данной поверхности был проведен микроанализ. Как видно из рис. 8, b, в приповерхностном слое обнаружены следующие элементы: N ( $\sim 2.1$  at.%), O ( $\sim 5.61$  at.%), C ( $\sim 0.58$  at.%), Ni ( $\sim 49.43$  at.%), Ti ( $\sim 41$  at.%) (в этом случае был использован другой детектор для микроанализа).

Небольшая (по сравнению с результатами RBS-анализа) концентрация титана обусловлена большей глубиной анализа методом SEM с EDS, которая составляет  $2.2\ \mu\text{m}$  и в то же время пробег ионов азота не более 300 nm при данных значениях энергии (60–70 keV).

Модуль упругости в результате имплантации увеличивается совсем незначительно, однако после термического отжига возрастает от  $236 \pm 39$  до  $289 \pm 80$  GPa (т.е. почти в 4–4.5 раза по сравнению с исходным состоянием).

## Заключение

Таким образом, в статье показано, что последовательная двойная имплантация ионов  $N^+$  и  $Ni^+$  в нитинол (TiNi) приводит к образованию профиля азота сложной конфигурации из-за выдавливаемого из зоны максимальных потерь ионов  $Ni^+$  (или максимальной концентрации ионов  $Ni^+$ ) в область остаточных растягивающих напряжений. В результате имплантации

ионов  $N^+$ ,  $Ni^+$ ,  $W^+$  и  $Mo^+$  твердость после имплантации увеличивается на 30% по сравнению с исходным состоянием, а после термического отжига при  $550^\circ\text{C}$  в течение 2 h — в 2.2 раза.

Другим результатом, полученным в настоящей работе, является то, что ионно-модифицированные слои на поверхности TiNi-сплавов выполняют комплексную многофункциональную роль в изменяемом механическом поведении этих материалов, т.е. обнаружено влияние поверхностной ионной имплантационной обработки на механические свойства и эффект памяти формы TiNi, который коррелирует с термомеханическими свойствами. При этом эффект памяти формы изменяется за счет формирования азотных и углеродистых слоев (карбонитридных) в результате имплантации ионов  $N^+$  вблизи поверхности, а также за счет изменения концентрации в соотношениях атомов Ti и Ni (за счет распыления атомов Ni) и последующего изменения температуры перехода (мартенситных превращений).

Результаты, представленные в настоящей работе по имплантации  $N^+$  в  $Ni^+ + N^+$  и  $Mo^+ + W^+$  в TiNi, демонстрируют, что отклик от вдавливания индентора является чувствительным к температуре мартенситных превращений.

Работа частично финансировалась по программе „Наносистемы, нанопленки, наноматериалы, новые физические принципы получения нанопленок, наноматериалов и нанопокровов с помощью пучков ионов потоков плазмы и пучков электронов“, НАН Украины.

Авторы признательны проф. В.В. Углову (БГУ, Минск), С.Н. Дубу (Институт сверхтвердых материалов, Киев), А.П. Кобзеву (ОИЯИ, Дубна) за помощь в проведении отдельных экспериментов.

## Список литературы

- [1] Хирвонен Дж.К. Ионная имплантация в металлы. М.: Металлургия, 1985. 457 с.
- [2] Комаров Ф.Ф. Ионная имплантация в металлы. М.: Энергоатомиздат, 1990. 262 с.
- [3] Pogrebnjak A.D., Tolopa A.M. // Nucl. Instr. and Meth. 1990. Vol. B52. P. 24–43.
- [4] Pogrebnjak A., Kobzev A., Gritsenko B.P. et al. // J. Appl. Phys. 2000. Vol. 87. N 5. P. 2142–2148.
- [5] Pogrebnjak A.D., Kobzev A.P., Gritsenko B.P. et al. // Jpn. Appl. Phys. 1999. Vol. 38. Pt 2. P. 248–251.
- [6] Pogrebnjak A.D., Martynenko V.A., Mikhaliyev A.D. et al. // Tech. Phys. Lett. 2001. Vol. 27. N 3. P. 615–617.
- [7] Анищик В.М., Углов В.В. Ионная имплантация в инструментальные стали. Минск: БГУ, 2000. 182 с.
- [8] Мейснер Л.Л., Сивоха В.П., Шаркеев Ю.П., Куликов С.Н., Гриценко Б.П. // ЖТФ. 2000. Т. 70. Вып. 1. С. 32–36.
- [9] Мейснер Л.Л. Автореф. дисс. д.ф.-м.н. Томск, 2004, 32 с.
- [10] Labrande T., Abromelt C., Gotthard R. // Mater. Sci. and Eng. 2006. Vol. A. 438–440. P. 521–526.
- [11] Shevchenko N., Pham M.-T., Maizt M.F. // Appl. Surf. Sci. 2004. Vol. 235. P. 126–131.

- [12] *Lehnert T., Tixier S., Boni P., Gotthardt R.* // Mater Sci. Eng. 1999. Vol. A 273–275. P. 713–716.
- [13] *Humbeeck J.* // Scripta Mater. 2004. Vol. 50. P. 179–180.
- [14] *Raniecki B., Lexcelent C.* // Eur. J. Mech. A. Solids 1998. Vol. 17–20. P. 185–205.
- [15] *Madangopal K.* // Scripta Mater. 2005. Vol. 53. P. 875–879.
- [16] *Chrobak D., Morawiec H.* // Scripta Mater. 2001. Vol. 44. P. 725–730.
- [17] *Meisner L.L., Sivokha V.P., Lotkov A.I., Derevyagina L.A.* // Physica B. 2001. Vol. 307. P. 251–257.
- [18] *Pelletier H., Muller D., Mille P., Grob J.J.* // Surf. Coat. Technol. 2002. Vol. 158–159. P. 309–317.
- [19] *Carroll M.C., Somsen Ch., Egger G.* // Scripta Mater. 2004. Vol. 50. P. 187–192.
- [20] *Mandl S., Gerlach J.W., Rauschenbach B.* // Surf. Coat. Technol. 2005. Vol. 196. P. 293–297.
- [21] *Кадыржанов К.К., Комаров Ф.Ф., Погребняк А.Д.* и др. Ионно-лучевая и ионно-плазменная модификация материалов. М.: МГУ, 2005. 640 с.
- [22] *Shirokov D.M., Bohac V.* // Nucl. Instrum. Methods. 1993. Vol. B 84. P. 497.
- [23] *Погребняк А.Д., Кравченко Ю.Н., Василюк В.В.* и др. // ФХОМ. 2005. № 11. С. 35–41.
- [24] *Oliver W.C., Pharr G.M.* // J. Mater. Res. 1992. Vol. 7. N 6. P. 1564–1583.
- [25] *Pogrebnyak A.D., Shablya V.T., Sviridenko N.V.* // Surf. and Coat. Tech. 1999. Vol. 111. P. 50–54.
- [26] *Feldman L., Mayer J.W.* Fundamentals of Surface and Thin Film Analysis. N.Y.: Elsevier Science Publishing, 1986. 667 p.
- [27] *Rej D., Henis I., Fouck R.J. and Kim Y.J.* // Rev. Sci. Instrum. 1992. Vol. 63. P. 4934–4941.
- [28] *Levintant N.* // Vacuum. 2007. Vol. 81. P. 1283–1287.