

УДК 538.97.546.831

СУБМИКРОСТРУКТУРА И ХАРАКТЕРИСТИКА БЛИЖНЕГО АТОМНОГО ПОРЯДКА АМОРФНОГО ПОВЕРХНОСТНОГО СПЛАВА НА ОСНОВЕ Ti–Ni–Ta–Zr, СФОРМИРОВАННОГО НА ПОВЕРХНОСТИ TiNi ЭЛЕКТРОННО-ПУЧКОВЫМ СПОСОБОМ

© 2020 г. В. О. Семин^{a, *}, Л. Л. Мейснер^{a, c}, А. А. Нейман^a, Е. В. Яковлев^b

^aИнститут физики прочности и материаловедения СО РАН, Томск, 634055 Россия

^bИнститут сильноточной электроники СО РАН, Томск, 634055 Россия

^cНациональный исследовательский Томский государственный университет, Томск, 634050 Россия

*e-mail: lpfreedom14@gmail.com

Поступила в редакцию 08.04.2019 г.

После доработки 22.04.2019 г.

Принята к публикации 22.04.2019 г.

Представлены результаты исследований субмикроструктуры и топологического ближнего атомного порядка аморфного поверхностного сплава на основе Ti–Ni–Ta–Zr, сформированного аддитивным способом на основе импульсного электронно-пучкового жидкофазного перемешивания систем “пленка Ti₇₀Ta₃₀(50 нм)/пленка Zr(100 нм)/подложка из TiNi”. Показано, что в поперечном сечении поверхностного сплава сформировалась аморфная структура толщиной 2 мкм с градиентным изменением химического состава. Обнаружено, что переходный подслои к TiNi-подложке характеризуется нанокompозитной кристаллической структурой с преимущественным содержанием интерметаллида Ti₂Ni. С применением метода построения функций радиального распределения атомов по данным электронных нанодифракций выполнено исследование топологического ближнего атомного порядка в аморфном слое. Показано, что атомная структура в аморфном поверхностном Ti–Ni–Ta–Zr-сплаве имеет кластерную природу, структурный мотив которой может быть описан в виде суперпозиции соединенных между собой общими гранями координационных многогранников, соответствующих различным кристаллическим фазам девитрификации.

Ключевые слова: электронно-пучковая обработка поверхности, TiNi подложка, поверхностный Ti–Ni–Ta–Zr-сплав, аморфная структура, функция радиального распределения, ближний атомный порядок.

DOI: 10.31857/S1028096020020144

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время пристальный интерес исследователей привлекает сравнительно новый класс материалов, известных под названием объемные металлические стекла (ОМС), в связи с уникальным сочетанием у них физических, механических, химических и других практически полезных свойств [1–3]. Данные материалы получают на основе многокомпонентных металлических систем, сплавы которых способны легко аморфизоваться в результате закалки из жидкого состояния при сравнительно низких скоростях охлаждения. Поэтому поиск металлических систем, сплавы на основе которых обладали бы высокой склонностью к аморфизации, является одной из главных задач в области разработки ОМС.

Другой важной задачей, связанной с разработкой ОМС, является задача исследования атомной

структуры аморфной фазы – структуры ближнего атомного порядка, реализующегося в аморфной матрице. Анализ многочисленной литературы (например, [4–8]) показывает, что структура ближнего атомного порядка определяется условиями получения и химическим составом аморфных сплавов. Для анализа структуры ближнего атомного порядка используют методы дифракции рентгеновских лучей и электронов, позволяющие с помощью функций радиального распределения атомов (ФРРА) извлекать информацию о ближайшем окружении атомов. Несмотря на то что ФРРА дает лишь статистические результаты о взаимном расположении атомов в пределах нескольких координационных сфер, анализ ближнего атомного порядка с применением ФРРА является неординарным и может быть полезен для предсказания составов сплавов, склон-

ных к аморфизации. Сложность заключается также и в том, что при анализе наноразмерных структур с нарушениями трансляционной симметрии требуется проводить локальный структурный анализ в диапазоне 1.5–2.0 нм. В настоящее время это удается сделать методами просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (ПЭМ), в частности – методом электронной нанодифракции [9]. Насчитываются единичные работы в мировой литературе, связанные с использованием данного метода для анализа атомной структуры аморфных сплавов.

В настоящее время сплавы на основе никелида титана широко используются как медицинские материалы с памятью формы для изготовления миниатюрных имплантатов и эндоскопических инструментов [1], эксплуатируемых в условиях циклических нагрузжений в высоко коррозионных средах, каковыми являются биологические жидкости. Поэтому задача модификации поверхности миниатюрных конструкций из TiNi сплавов, связанная с формированием барьерных слоев со специальными свойствами, а именно препятствующих выходу никеля из материала имплантата в биологические ткани и наряду с этим повышающих параметры циклической усталостной стойкости этих материалов, является актуальной для данного типа сплавов. Перспективным способом формирования барьерных слоев со специальными свойствами, например для снижения концентрации никеля в поверхностных слоях TiNi-сплавов, повышения коррозионной стойкости, биосовместимости, упруго-пластических и механических свойств, представляется электронно-пучковый способ синтеза поверхностных сплавов на поверхности TiNi. Данный способ апробирован и описан в работах [10, 11] на примере получения на поверхности подложек из TiNi-сплава тонких (толщиной 3–5 мкм) поверхностных слоев на основе системы Ti-Ta-Ni с аморфно-нанокompозитной структурой и высокой концентрацией легирующего элемента – тантала. Прочное адгезионное сцепление покрытий с подложкой является необходимым требованием в задачах, связанных с разработкой покрытий и тонких пленок на поверхностях массивных материалов. Отсутствие границ раздела между пленкой и подложкой при таком способе синтеза снимает проблему адгезии пленки к подложке. Было показано [12], что использование электронно-пучкового способа приводит к эффективному повышению рентгеноконтрастности проволоки диаметром 150 мкм из TiNi-сплава, высокой биосовместимости и коррозионной стойкости поверхностных Ti-Ta-Ni-слоев, что во многом связано с их аморфно-нанокompозитной структурой.

Целесообразность синтеза аморфных пленок и покрытий на поверхности функциональных материалов неоднократно отмечалась в литературе (например, [13–15]). Результаты исследований

[16, 17] свидетельствуют о том, что использование тонких аморфно-нанокompозитных пленок является эффективным для повышения усталостных характеристик материалов. Оценка механической и термической стабильности таких пленок, в первую очередь, связана с исследованиями их фазового состава и внутренней атомной структуры, включая структуру ближнего атомного порядка аморфной фазы.

Цель настоящей работы – характеристика субмикроструктуры и топологического ближнего атомного порядка аморфного поверхностного сплава на основе Ti-Ni-Ta-Zr, сформированного аддитивным способом на основе импульсного электронно-пучкового жидкофазного перемешивания систем “пленка $Ti_{70}Ta_{30}$ (50 нм)/пленка Zr (100 нм)/подложка из TiNi”.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Синтез поверхностного Ti-Ni-Ta-Zr-сплава на подложке TiNi осуществляли с помощью автоматизированной установки “РИТМ-СП” (Микросплав, Россия) [18]. Примененный в работе способ синтеза детально описан в [10] и схематически проиллюстрирован на рис. 1а. В данной работе для поверхностного легирования были использованы пленки Zr и Ti-Ta состава $Ti_{70}Ta_{30}$ (ат. %), осажденные магнетронным способом (мишени Zr, Ti и Ta 99.95% чистоты, Гирмет, Россия) на TiNi-подложку. Контроль состава исходных пленок и их толщины выполняли на образцах-свидетелях с подложками из TiNi. Пленки заданной толщины (Zr, 100 нм) и ($Ti_{70}Ta_{30}$, 1 мкм) были получены при тех же условиях осаждения (описаны ниже), но без участия электронно-пучковой обработки. На рис. 1б приведено светлоскопическое ПЭМ-изображение ($Ti_{70}Ta_{30}$, 1 мкм)/(Zr, 100 нм)/TiNi слоевого композита и соответствующая ему микродифракция (рис. 1в).

Синтез поверхностного сплава осуществляли в три стадии. Стадия 1 включала предварительную обработку TiNi-подложки низкоэнергетическим сильноточным электронным пучком (НСЭП) в режиме: плотность энергии $E_S = 3.4 \pm 0.7$ Дж/см², длительность импульса $\tau = 2.0-2.5$ мкс, число импульсов $n = 32$. На стадии 2 TiNi-подложку с помощью манипулятора устанавливали вдоль оси магнетронного модуля для осаждения Zr пленки толщиной 100 нм. Для импульсного плавления системы “Zr(100 нм)/TiNi” образцы устанавливали вдоль оси электронного пучка и обрабатывали НСЭП в следующем режиме: плотность энергии $E_S = 2.0 \pm 0.2$ Дж/см², число импульсов $n = 5$. Стадия 3 включала попеременное осаждение $Ti_{70}Ta_{30}$ -пленки толщиной 50 нм и ее совместное плавление с поверхностно легированной цирконием TiNi-подложкой при режимах НСЭП таких же, как для стадии 2. Количество циклов синтеза си-

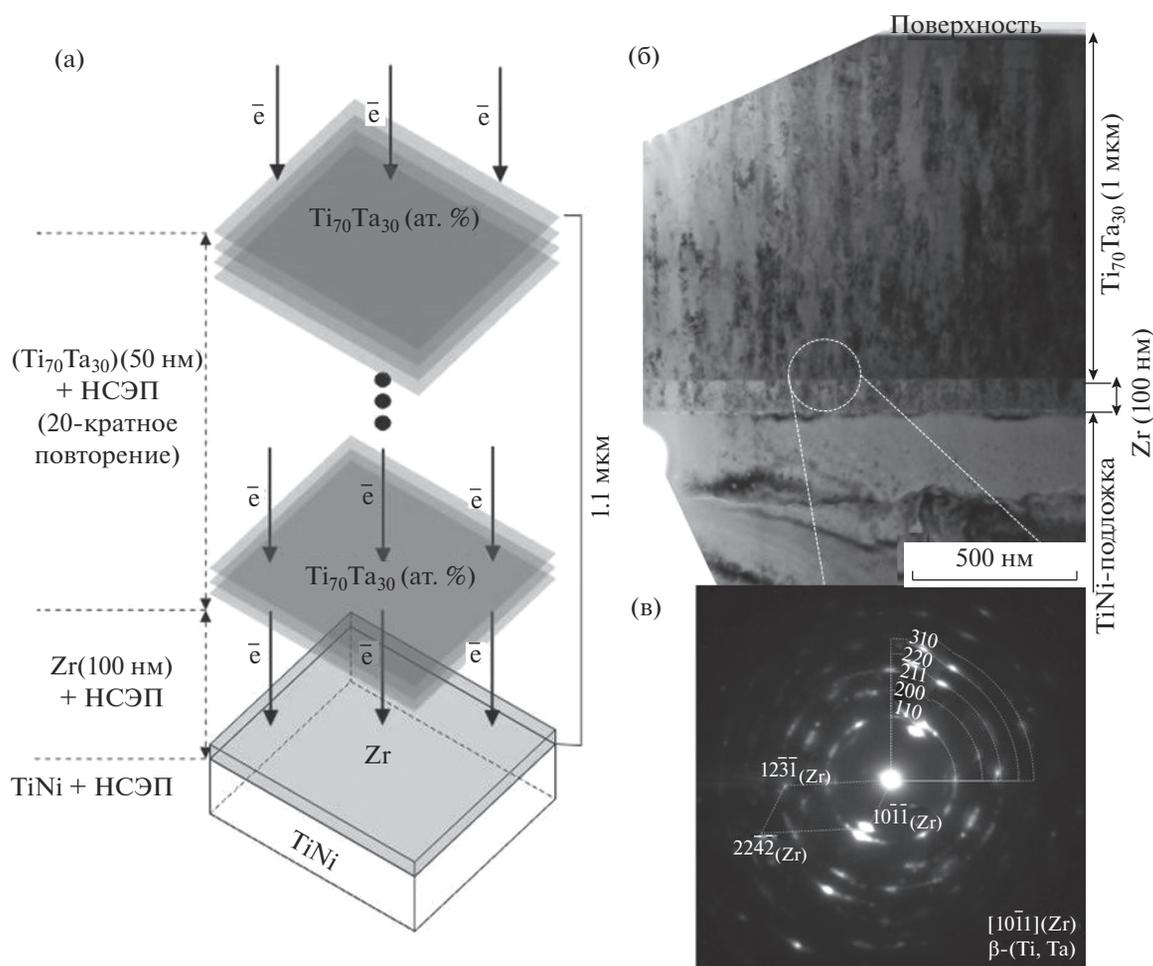


Рис. 1. а – Схема, иллюстрирующая аддитивный способ синтеза поверхностного сплава путем жидкофазного перемешивания пленок Zr и $Ti_{70}Ta_{30}$ с подложкой TiNi; б – светопольное изображение структуры в поперечном сечении для системы {покрытие ($Ti_{70}Ta_{30}$, 1 мкм)/пленка (Zr, 100 нм)/подложка из TiNi}; в – микродифракционная картина из области внутри окружности, показанной на рис. 1б.

стемы “ $Ti_{70}Ta_{30}$ (50 нм)/Zr/TiNi” составляло $N = 20$, так что суммарная толщина наплавленных Zr и (Ti, Ta)-пленок составляла 1.1 мкм. Для равномерного жидкофазного перемешивания компонентов пленки и подложки необходимо, чтобы в каждом отдельном цикле общий диффузионный пробег атомов пленки ℓ_D в расплаве подложки заметно превышал толщину исходной пленки. При выборе режимов обработки НСЭП и толщины пленок мы опирались на данные работы [10]. Согласно данным [10], мы можем заключить, что за один цикл $\ell_D \sim 5 \times 100 = 500 \text{ нм} \gg d_{Zr} = 100 \text{ нм}$ и $\gg d_{TiTa} = 50 \text{ нм}$, т.е. диффузия компонентов пленки в расплав и их перемешивание в расплаве имели место. Сформированный на TiNi-подложке поверхностный сплав на основе Ti–Ni–Ta–Zr далее будем обозначать как сплав TNTZ.

Исследования микроструктуры поверхностного сплава TNTZ проводили на оборудовании центра коллективного пользования “Нанотех”

ИФПМ СО РАН (г. Томск). Для исследования морфологии поверхности использовали оптический микроскоп Axiovert 200MAT (Zeiss, Германия). Электронно-микроскопические исследования методами светлых и темных полей, микро- и нанодифракционного анализа проводили на просвечивающем электронном микроскопе (ПЭМ) JEM-2100 (JEOL, Япония) при ускоряющем напряжении 200 кВ и на растровом электронном микроскопе (РЭМ) EVO 50 (Zeiss, Германия). Энергодисперсионный анализ элементного состава матрицы проводили с использованием методик, подробно описанных в [19, 20], а также в работах авторов [10, 21, 22] на энергодисперсионных спектрометрах (ЭДС) INCA Energy (Oxford Instruments, Великобритания), установленных на растровом и просвечивающем электронных микроскопах. Для получения данных РЭМ/ЭДС, усредненных по областям анализа, были выбраны участки поверхности при увеличении $\times 1000$ в основном для проверки отношения Ni/Ti в образце

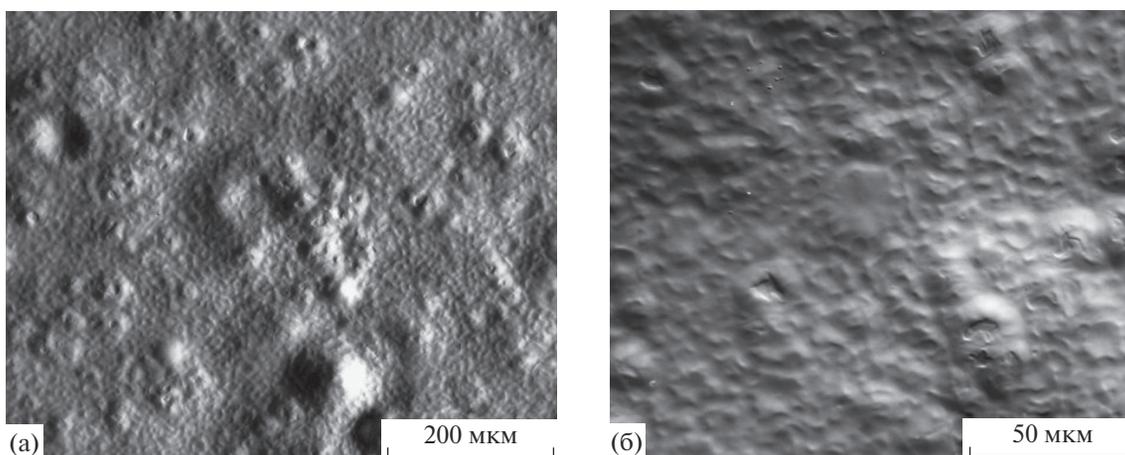


Рис. 2. Оптические изображения поверхности сплава TNTZ.

(исследовалось не менее десяти участков анализа для каждого образца) и оценки пределов детектирования легких элементов (С, О). Параметры для РЭМ/ЭДС-анализа были следующие: ускоряющее напряжение – 10 кВ, стандартизация – стандартизация Ni/Ti при 10 кВ с использованием результатов 20 кВ, рабочее расстояние – 8.5 мм. Диаметр области взаимодействия для легких элементов (С, О) и средних элементов (Ti, Ni, Ta, Zr) составлял ~4 мкм и ~1 мкм, соответственно. Анализ элементного состава осуществлялся вдоль поперечного к поверхности облучения шлифа. Параметры для ПЭМ/ЭДС-анализа: ускоряющее напряжение составляло 200 кВ, диаметр электронного зонда ~12 нм, области анализа – прямоугольные площадки размерами ~400 × 100 нм. При оценке концентрации легких элементов (углерод, кислород) учитывали возможность повышения их концентрации не только в результате электронно-пучковой обработки, но и за счет газоотделения с внутренних стенок рабочей камеры электронного микроскопа и поверхностей аппаратуры внутри нее. Для этого использовали эталонные образцы из того же сплава без поверхностной электронно-пучковой обработки. Поверхности этих образцов перед проведением измерений тщательно очищали в системе плазменной очистки НРТ-100 (Henniker Plasma, USA). При указанных условиях погрешности измерений составляли: ±2 ат. % (Ti, Ni, Zr), ±1 ат. % (Ta), ±4 ат. % (O), ±5 ат. % (C).

Фольги для ПЭМ были приготовлены на установке ионного травления EM 091001S (JEOL, Япония) в геометрии “cross-section”.

Используя метод, предложенный Соскауне [23, 24], по данным нанодифракций, полученных из различных локальных областей анализируемого аморфного сплава, определяли аналитический вид ФРРА $G(\mathbf{r})$:

$$G(\mathbf{r}) = 4 \int_0^{\infty} \varphi(q) \sin(qr) dq = 4\pi r [g(r) - \rho_0], \quad (1)$$

где \mathbf{r} – радиус вектор, λ – длина волны электронов, $q = 4\pi \sin(\theta)/\lambda$ – вектор рассеяния, $\varphi(q)$ – структурный фактор и ρ_0 – средняя плотность вещества.

Построение ФРРА осуществляли по стандартной методике, учитывающей поправки, связанные с высокочастотной осцилляцией структурного фактора $\varphi(q)$ при значениях $q > 8 \text{ nm}^{-1}$ с помощью введения демпфирующего множителя $\sim \exp(-bq^2)$ [23]:

$$\varphi(q) = \left[\frac{I(q)_{\text{exp}} - \sum_i N_i \langle f_i^2(q) \rangle}{\sum_i N_i \langle f_i(q) \rangle^2} \right] q \exp(-bq^2), \quad (2)$$

где $f_i(q)$, N_i – фактор атомного рассеяния i -го атома и количество рассеивающих атомов i -го сорта, соответственно, b – фактор “затухания”.

Элементный состав аморфной фазы, соответствующий глубине слоя, с которого были получены нанодифракции, определяли по экспериментальным данным ПЭМ/ЭДС. Факторы атомного рассеяния $f_i(q)$ были взяты из работы [25]. Параметры аппроксимации N и C , ответственные за количество рассеивающих центров и интенсивность теневого тока, соответственно, выбирали из условий, при которых структурный фактор представлял собой осциллирующую возле нулевого положения функцию [26]:

$$\begin{cases} \sum_i w_i \left(I(q_i)_{\text{exp}} - N \sum_j p_j \langle f_j^2(q_i) \rangle - C \right)^2 = \text{минимум}, \\ I(q_k)_{\text{exp}} - N \sum_j p_j \langle f_j^2(q_k) \rangle - C = 0, \end{cases} \quad (3)$$

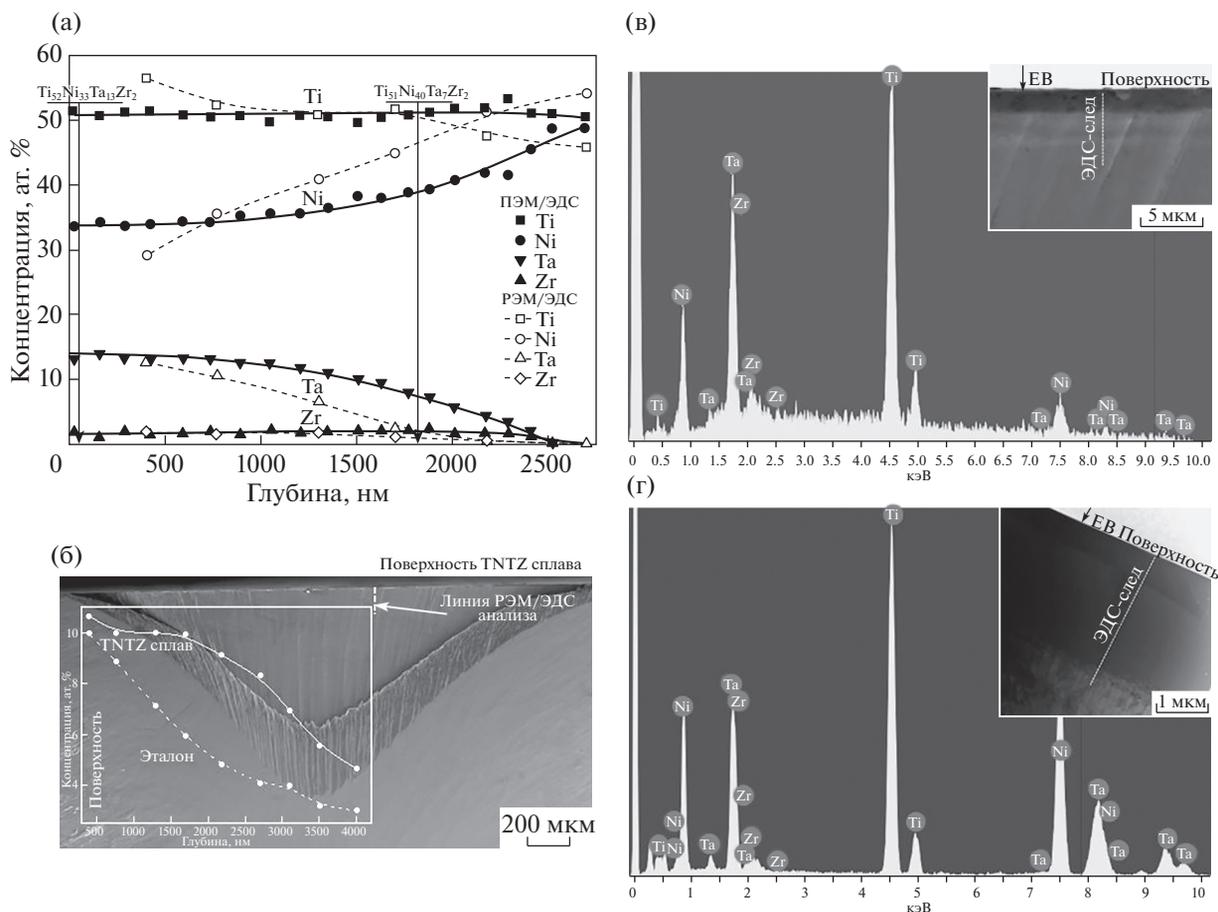


Рис. 3. РЭМ/ЭДС (пунктирные линии) и ПЭМ/ЭДС (сплошные линии) концентрационные профили распределения компонентов поверхностного TNTZ-сплава по глубине от поверхности (а); РЭМ-изображение поперечного шлифа и области РЭМ/ЭДС элементного анализа (б), на вставке: РЭМ/ЭДС концентрационные профили изменения кислорода в поверхностном слое эталонного (TiNi) и исследуемого (TNTZ) сплавов; РЭМ/ЭДС (в), ПЭМ/ЭДС (г) спектры, полученные на одинаковой глубине ~1 мкм от облученной поверхности, на вставках: изображения поперечных шлифов с линиями, вдоль которых проводили ЭДС-анализ.

где w_j – статистический вес, p_j – доля атомов j -го сорта в рассматриваемой области (в ат. %), т.е. концентрация этих атомов.

В данном эксперименте толщины фольг для исследований составляли более 50 нм, диапазон векторов рассеяния электронов в обратном пространстве ограничивался 10 нм^{-1} . Из-за вкладов в интенсивность $I(q)_{\text{exp}}$ неупругого и многократного рассеяния электронов координационные числа не определяли. Радиусы первой, второй и третьей координационных сфер определяли из анализа трех нанодифракций при размере зондового пучка 10 нм. Нанодифракции для получения азимутально усредненной интенсивности проходили программную обработку на базе GatanMicroscopy-SuiteSoftware (DigitalMicrograph, PASAD) [27]. Точность в определении радиусов первой и второй координационных сфер была не хуже, чем $\pm 0.002 \text{ нм}$.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИЗМЕРЕНИЙ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Структура и элементный состав поверхностного сплава на основе Ti–Ni–Ta–Zr

Оптические изображения поверхности сплавов TNTZ представлены на рис. 2. Видны характерные особенности микрорельефа поверхности, связанные с многократным импульсным воздействием НСЭП: поверхность имеет волнистый сглаженный микрорельеф с небольшим количеством микрократеров (рис. 2а, 2б). Данные эффекты во многом связаны, как было показано в работе [21], с радиальным растеканием расплава под действием сил поверхностного натяжения – термо- и концентрационно-капиллярной конвекции Марангони [28]. Другой возможной причиной формирования развитого микрорельефа на поверхности TNTZ-сплавов является испарение материала со свободной поверхности. Эффект селективного испарения никеля с поверхности на-

блюдался в работах [29–31] по облучению с помощью НСЭП сплавов TiNi при плотностях энергий ($E_S = 3.0\text{--}3.4$ Дж/см²), близких к используемым в настоящей работе. В процессе существования расплава под действием потока электронов низких энергий (до 30 кэВ) коэффициент эрозии поверхности может достигать 10^3 атом/электрон [32], что приводит (согласно оценкам [31]) к испарению тонкого слоя никелида титана толщиной 17 нм за время действия импульса ($E_S = 3$ Дж/см², $\tau = 1.5$ мкс). Важно отметить, что оплавленная поверхность не содержит микропор или трещин, а также отсутствует характерный мартенситный рельеф, который, как показано в работах [21, 29], является индикатором наличия ориентированных полей упругих напряжений в поверхностном слое.

Результаты РЭМ/ЭДС и ПЭМ/ЭДС-анализа распределения химических элементов вдоль нормали к поверхности сплава TNTZ показаны на рис. 3. Согласно данным РЭМ/ЭДС, в поверхностном TNTZ-сплаве концентрация углерода ниже предела детектирования (ПД), а по данным ПЭМ/ЭДС концентрация углерода составляет ~10 ат. %, которая не изменяется вдоль линии сканирования (т.е., по глубине от поверхности обработки). Аналогичные концентрации углерода фиксировали в контрольном образце. Из этого следует, что причиной появления углерода в анализируемых областях является остаточная атмосфера рабочей камеры микроскопа. Концентрация кислорода в поверхностном слое облученного образца составляла ~10 ат. %, как по данным РЭМ/ЭДС, так и ПЭМ/ЭДС-анализа. В слое толщиной ~4 мкм (РЭМ/ЭДС) содержание кислорода падало до уровня (~4 ат. %), близкого к его значениям в объеме эталонного образца (~3 ат. %) (вставка на рис. 3б). На основании полученных результатов был сделан вывод о том, что наличие легких элементов в поверхностном TNTZ-сплаве минимально и не связано со способом получения сплава, поэтому далее не принималось к рассмотрению.

Профили распределения концентрации основных компонентов вдоль нормали к поверхности сплава TNTZ, полученные методами РЭМ/ЭДС и ПЭМ/ЭДС (рис. 3а), качественно согласуются друг с другом. Согласно данным ПЭМ/ЭДС, в поверхностном слое на глубину до ~1 мкм элементный состав сплава TNTZ практически постоянен, а на глубине от ~1 мкм до ~2.5 мкм имеет место градиентное изменение концентрации Ni, Ta, Zr, за исключением концентрации Ti. Важным является результат, подтвержденный обоими методами анализа: циркулярный надежно фиксируется в поверхностном слое на глубину до ~2.5 мкм (рис. 3а, 3в, 3г) на уровне ПД (≤ 2 ат. %) и распределен внутри этого слоя квазиоднородно. На глубине ≥ 2.5 мкм легирую-

щих элементов в матрице TiNi нет, а соотношение Ti : Ni близко к эквиатому. Отсюда следует, что при использовании аддитивного способа синтеза удалось сформировать 4-компонентный поверхностный сплав на основе Ti–Ni–Ta–Zr с плавным градиентным переходом и почти равномерным распределением компонентов по его глубине. Элементный состав на верхней (глубина 0.1 мкм) и нижней (глубина 1.8 мкм) границах поверхностного сплава (рис. 3а) отвечает формулам $Ti_{52}Ni_{33}Ta_{13}Zr_2$ и $Ti_{51}Ni_{40}Ta_7Zr_2$ (ат. %) соответственно.

Исследование структуры сплава TNTZ в геометрии “cross-section” показало, что поверхностный слой толщиной до 3.5 мкм имеет градиентное строение и состоит из нескольких подслоев: наружного аморфного слоя (рис. 4а–4г) толщиной 2 мкм; нанокристаллического подслоя, состоящего из нанозерен размером 20–50 нм фазы Ti_2Ni (рис. 4а, 4в, 4д); подслоя с эвтектической структурой, состоящей из матричной фазы эквиатомного состава TiNi (с атомно-упорядоченной объемно-центрированной кубической структурой типа B2) и фазы Ti_3Ni_4 с ромбоэдрической структурой (структурный тип R3) (рис. 5). Нерасплавленный слой TiNi-подложки находится на глубине более 3.5 мкм и характеризуется однофазным (на основе B2-фазы) структурным состоянием, аналогичным исходному состоянию.

Наличие аморфной структуры в поверхностном сплаве TNTZ подтверждается как картинами микродифракций (рис. 4б, вставка), содержащими аморфное гало, так и светлопольными изображениями (рис. 4а, 4б, 4г), на которых присутствует характерный контраст типа “соль–перец”. В поперечном сечении внутри аморфных полей обнаруживаются округлые “выделения” – нанопоры (рис. 4а, 4г) диаметром от 20 нм до 100 нм, которые встречаются практически по всей толщине слоя с аморфной структурой. Идентификация и доказательство того, что округлые “выделения” являются нанопорами, было проведено с использованием ряда методов просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения. Во-первых, дифракционный анализ областей внутри нанопоры, выполненный с помощью метода нанодифракции (диаметр электронного зонда ~5 нм), не выявил наличия дифракционных точечных рефлексов от кристаллических включений. Во-вторых, согласно данным ПЭМ/ЭДС анализа, вдоль линии сечения нанопоры наблюдался “провал” интенсивностей характеристического излучения от химических элементов анализируемого материала. В-третьих, в работе был использован режим HAADF-STEM ПЭМ-анализа областей с нанопорами. В этом случае контраст изображения зависит от толщины фольги и атомных номеров компонентов и усиливается при уменьшении толщины фольги.

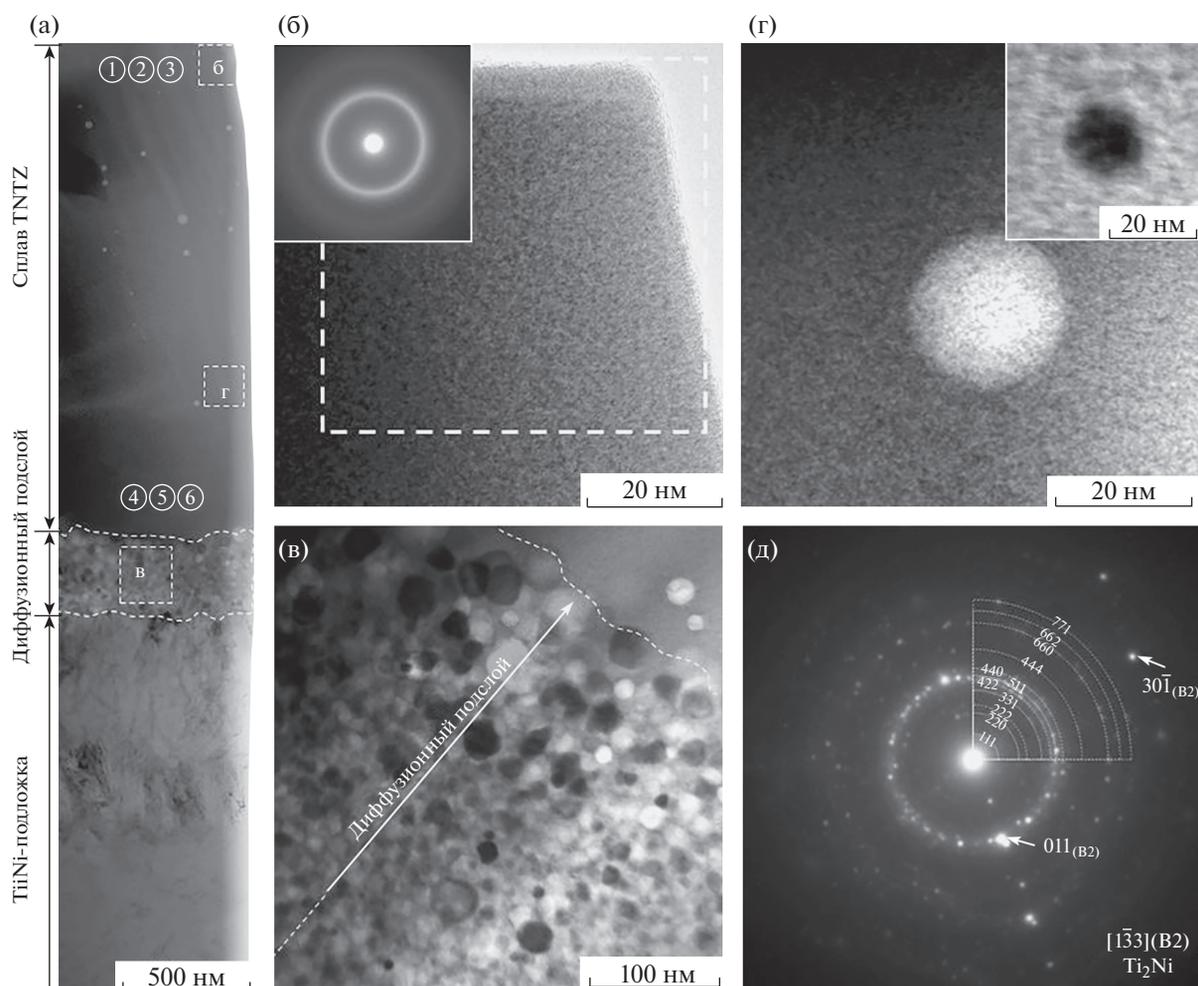


Рис. 4. ПЭМ-изображения: а – структура в поперечном сечении поверхностного слоя TiNi-образца с TNTZ-сплавом на его поверхности, б – аморфная структура и картина микродифракции (вставка) вблизи поверхности обработки, в – диффузионный нанокристаллический подслой; г – нанопора и HAADF-STEM-изображение этой же нанопоры (вставка); д – микродифракция от диффузионного подслоя.

Из анализа HAADF-STEM-изображения (рис. 4г, вставка) области аморфной матрицы с предполагаемой нанопорой следует, что области, проецируемые внутрь круга, имеют значительно меньшую толщину, чем в его окрестности. Такое возможно только если в этой области сформировалась сферическая нанопора. Наконец, ранее, в работах [10, 33] по изучению структуры поверхностных сплавов на основе Ti–Ni–Ta, полученных в режимах синтеза, близких к режимам, используемым в данной работе и содержащих аморфную фазу, экспериментально было доказано присутствие в аморфной матрице нанопор. Были определены экспериментальные признаки, которые позволяют надежно отличить нанопоры от включений твердых фаз. Полученные в данной работе результаты полностью согласуются с данными [10, 33].

Важно отметить следующее. Во-первых, согласно данным ПЭМ, поверхностный слой сплава TNTZ полностью аморфизован на глубину

~2 мкм. Этот слой не содержит нанофазных кристаллических выделений. Данный результат, на наш взгляд, является следствием не только высоких скоростей закалки, достигающих (по расчетам температурных полей [10]) значений порядка 4×10^8 К/с. Он может быть обусловлен одновременным легированием поверхностного слоя TiNi-сплава двумя элементами – танталом и цирконием. В пользу этого предположения говорят результаты, полученные нами в [10, 11]. В этих работах были изучены поверхностные сплавы тройного состава на основе Ti–Ni–Ta, полученные тем же электронно-пучковым способом и с теми же параметрами облучения. Однако, в отличие от полностью аморфного сплава TNTZ, поверхностные сплавы Ti–Ni–Ta имели смешанную аморфно-нанокompозитную структуру. Возникает вопрос, требующий дальнейших исследований, о роли циркония в процессах аморфизации

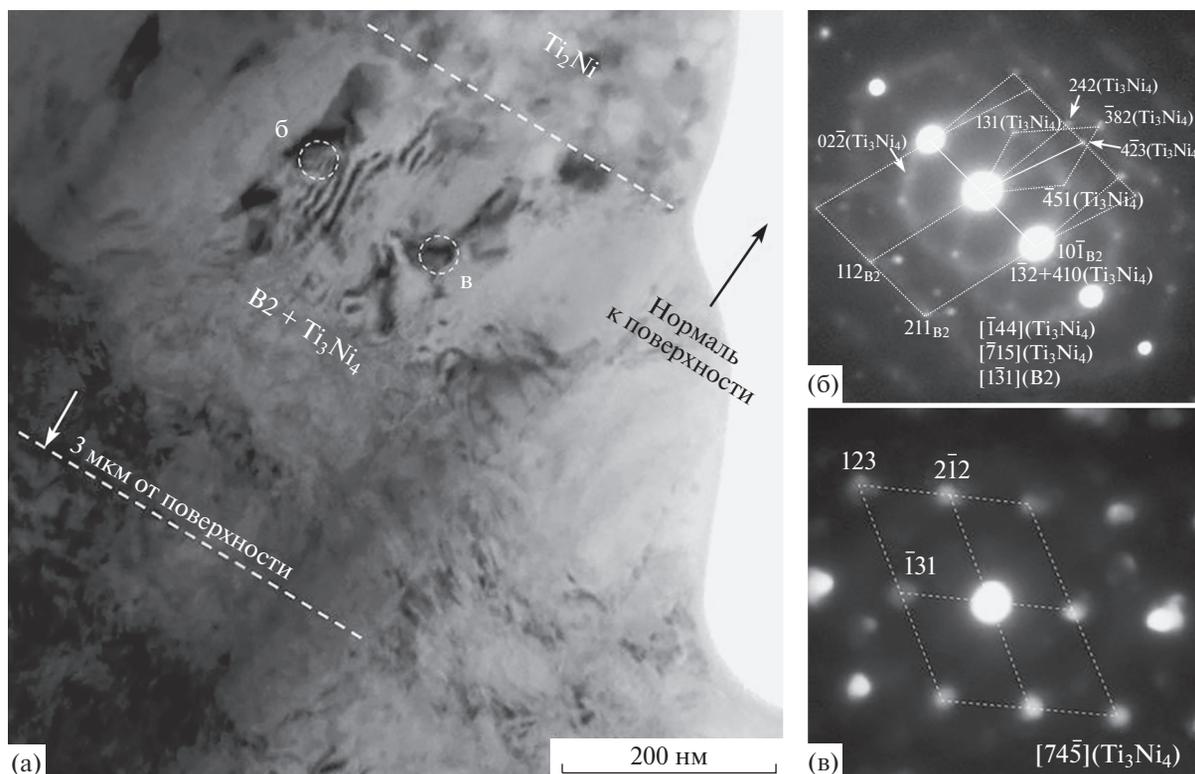


Рис. 5. Светлопольное ПЭМ-изображение субмикроструктуры подслоя, расположенного в зоне термического влияния (ЗТВ) на глубине 3 мкм от поверхности TNTZ-сплава (а); картины нанодифракций от частиц фазы Ti_3Ni_4 (б, в).

поверхностных слоев TiNi-сплавов электронно-пучковым способом.

Во-вторых, при использованных режимах синтеза (с плотностью энергии $E_s = 2$ Дж/см²) толщина расплава поверхностного слоя не превышала 1 мкм [10], что в два раза меньше толщины наружного аморфного слоя в поверхностном сплаве TNTZ. Поэтому на последних циклах формирования поверхностного сплава его нижняя граница (на глубине 1–2 мкм) находилась в зоне термического влияния (ЗТВ) и, соответственно, испытывала кратковременные термические отжиги. Согласно расчетам [10], температуры в ЗТВ достигают 800–900°C. Несмотря на это, кристаллизации аморфной структуры не произошло. На наш взгляд, высокая концентрации никеля в поверхностном слое, существенно повышающего стеклообразующую способность сплавов системы Ti–Ni–Ta–Zr, а также наличие в нем небольшого количества циркония (до 2 ат. %) являются основными факторами, способствующими формированию относительно стабильной аморфной структуры. Эффект повышения склонности к аморфизации металлических сплавов путем микрореоднования часто наблюдается в системах переходных металлов [4, 5, 34] и обусловлен, предположительно, наличием топологического и химического упорядочения атомов в масштабе

атомного среднего порядка, т.е. на расстояниях до 1.5 нм. Подробно влияние состава сплава на параметры топологического ближнего порядка в поверхностном Ti–Ni–Ta–Zr-сплаве будет обсуждено ниже.

Анализ положений областей диффузного рассеяния на картинах электронных микродифракций показал, что центр тяжести в распределении интенсивности рассеяния на первом кольце диффузного гало, соответствующий максимуму интенсивности вдоль сечения этого кольца, смещается с $d_{\text{гало}} = 2.32$ Å до $d_{\text{гало}} = 2.27$ Å при удалении области анализа от поверхности вглубь аморфного слоя. Положения максимумов интенсивности диффузного рассеяния определяют радиус первой координационной сферы (R_1), который можно оценить по уравнению Эренфеста:

$$R_1 = \frac{1.23\lambda}{2 \sin(\vartheta)} = \frac{1.23 \times 2\pi}{q_1}, \quad (4)$$

где $q_1 = 4\pi \sin(\vartheta)/\lambda$ – вектор рассеяния, соответствующий первому диффузному максимуму. Таким образом, рассчитанные значения радиуса первой координационной сферы также уменьшаются с $R_1 = 2.85$ Å до $R_1 = 2.79$ Å при удалении от поверхности вглубь аморфного слоя. Полученные результаты в сумме свидетельствуют о том, что внутри аморфного слоя вблизи поверхности и

на его глубине (вблизи кристаллической подложки) расположение атомов на первой координационной сфере различно. Это может быть обусловлено изменением химического состава на уровне ближнего атомного окружения в структуре поверхностного сплава. “Центр тяжести” первого кольца совпадает с координатами дифракционных максимумов от плоскостей $\{110\}_{\beta-(\text{Ti,Ta})}$ и $\{111\}_{\alpha'(\text{Ti,Ta})}$ фаз на основе твердого раствора Ti–Ta. На равновесных диаграммах состояния Ti–Ni–(Ta, Zr) средние составы аморфной фазы, отмеченные на рис. 3а, попадают в область трехфазного равновесия $\text{TiNi} + (\text{Ti, Zr})_2\text{Ni} + \text{Ti}(\text{Ta, Zr})$ [35, 36]. Поэтому можно ожидать, что ближний атомный порядок в аморфной фазе будет “наследоваться” этими кристаллическими фазами в процессе кристаллизации, например, при нагреве.

На глубине 2 мкм располагается хорошо различимый диффузионный переходный подслоем между наружным аморфным слоем из сплава TNTZ и TiNi-подложкой (рис. 4а, 4в). Этот переходный слой имеет толщину ~300 нм и является нанокристаллическим. Расположение колец на микродифракционной картине (рис. 4д) соответствует структурным отражениям от интерметаллической фазы Ti_2Ni . Нанокристаллические зерна (по данным ЭДС/ПЭМ) обогащены по титану и имеют средний состав $\text{Ti}_{51}\text{Ni}_{43}\text{Ta}_5\text{Zr}_1$, при котором возможно образование интерметаллидов $(\text{Ti, Ta})_2\text{Ni}$ или $(\text{Ti, Zr})_2\text{Ni}$. Подобный результат наблюдали авторы работы [37] при исследовании структуры пленок Ti–Ni–Hf, полученных методом магнетронного осаждения, в виде образования в их структуре интерметаллической фазы $(\text{Ti, Hf})_2\text{Ni}$ (структурный тип $\text{Fe}_4\text{W}_2\text{C}$, $Fd\bar{3}m$ [38]). Можно предположить, что образование наноструктуры под наружным аморфным слоем в процессе синтеза поверхностного сплава обусловлено нанокристаллизацией аморфной фазы по гетерогенному механизму в узкой концентрационной области, в которой величина переохлаждения для данного сплава достигает самых низких значений. Действительно, как известно, размер кристаллического зародыша определяется уровнем переохлаждения матрицы [39], а критическая скорость охлаждения зависит от склонности сплава к стеклованию [40]. В этом случае множественное зарождение малых по размеру кристаллов будет, вероятнее всего, происходить на структурно подготовленных местах, в которых средние межатомные расстояния в аморфной матрице, определяемые из ФРПА, близки к таковым в их кристаллических аналогах.

Структура подслоя, соответствующего ЗТВ и расположенного на глубине 3 мкм, представлена на рис. 5а. Данный тип структуры относится к эвтектическому, содержащему выделения второй фазы. Согласно анализу картин нанодифракции, полученных от областей с муаровым узором, в

данном подслое, помимо основной B2-фазы, присутствуют частицы фазы Ti_3Ni_4 (рис. 5б, 5в), удовлетворяющие известным ориентационным соотношениям $(\bar{1}10)_{\text{B2}} \parallel (321)_{\text{Ti}_3\text{Ni}_4}$ (рис. 5б) [41]. Усиление контраста в светлом поле в тех областях фольги, в которых присутствует вторая фаза, связано с сильной абсорбцией из-за наличия в матричной B2-фазе атомов с более высоким атомным номером, чем титан (Ni, Zr, Ta). Это согласуется с данными РЭМ/ЭДС, фиксирующими наличие легирующих элементов (Zr, Ta) вдоль поперечного сечения образца на глубине более 3 мкм от поверхности обработки (рис. 3а), а также указывает на неоднородность химического состава в этом подслое. На глубине более 3.5 мкм микроструктура материала соответствует исходной высокотемпературной B2 фазе.

Структура топологического ближнего атомного порядка в аморфном поверхностном сплаве на основе Ti–Ni–Ta–Zr, исследованная методом электронной нанодифракции

Анализ структуры ближнего атомного порядка в аморфном слое проводили по картинам нанодифракций, полученным в областях ①, ②, ③ на глубине 100 нм и ④, ⑤, ⑥ на глубине 1800 нм от поверхности (рис. 4а). На основании данных ПЭМ/ЭДС о распределении элементов вдоль поперечного сечения поверхностного сплава TNTZ (рис. 3а) считали, что средний элементный состав на глубинах 100 нм и 1800 нм от поверхности соответствует химическим формулам: $\text{Ti}_{52}\text{Ni}_{33}\text{Ta}_{13}\text{Zr}_2$ и $\text{Ti}_{51}\text{Ni}_{40}\text{Ta}_7\text{Zr}_2$. Расчет ФРПА $G(\mathbf{r})$ проводили с использованием указанных составов в диапазоне векторов рассеяния $\mathbf{q} = 0.7\text{--}10 \text{ нм}^{-1}$, при которых относительная величина “шума” на дифракционных картинах не превышала 40%. Форму профилей $G(\mathbf{r})$, включая оценку ее асимметрии, и положения максимумов анализировали с помощью функций Гаусса.

На рис. 6а изображены ФРПА $G(\mathbf{r})$, рассчитанные из эксперимента. Как видно из рисунка, все кривые $G(\mathbf{r})$ являются осциллирующими функциями с количеством максимумов больше двух и затуханием в диапазоне от 0 до $>1 \text{ нм}$ (10 Å). Это означает, что аморфная фаза, во-первых, имеет кластерную структуру и, во-вторых, может быть описана кластерами ближнего атомного окружения с размерами индивидуальных кластеров 5–10 Å (ближний атомный порядок), так и конгломератами кластеров размерами более 10 Å (средний атомный порядок). Отметим, что наличие конгломератов кластеров в аморфной структуре экспериментально показано авторами работ [8, 9, 42]. Таким образом, из анализа кривых $G(\mathbf{r})$ следует, что аморфный поверхностный сплав TNTZ может быть представлен в виде кластерной структуры в масштабе среднего атомного порядка, состо-

Таблица 1. Параметры топологического ближнего порядка аморфного поверхностного сплава TNTZ, полученные из анализа экспериментальных ФПРА

Номер нанодифракции	Радиусы 1-й, 2-й, 3-й координационных сфер				Коэффициент детерминации, R^2			
	$R_1, \text{Å}$	$R_{2-1}, \text{Å}$	$R_{2-2}, \text{Å}$	$R_3, \text{Å}$				
$\text{Ti}_{52}\text{Ni}_{33}\text{Ta}_{13}\text{Zr}_2$								
①	2.90	5.09	5.88	7.47	0.92			
②	2.87	5.00	5.37	7.48	0.93			
③	2.87	4.77	5.36	7.62	0.95			
$\text{Ti}_{51}\text{Ni}_{40}\text{Ta}_7\text{Zr}_2$								
④	2.78	4.92	5.34	7.28	0.95			
⑤	2.80	5.04	—	7.30	0.99			
⑥	2.78	4.94	5.39	7.19	0.99			
Атомные (по Гольдшмидту) и ковалентные радиусы элементов								
$R^{\text{ат}}, \text{Å}$			Ti	Ni	Ta	Zr	Источник	
$R^{\text{ков}}, \text{Å}$			1.47	1.25	1.47	1.60	[43]	
			1.36	1.10	1.46	1.54	[44]	
Парные межатомные расстояния								
A–B			Ti–Ni	Ti–Zr	Ti–Ta	Ni–Zr	Ni–Ta	Ta–Zr
$(R_A^{\text{ат}} + R_B^{\text{ат}}), \text{Å}$			2.72	3.07	2.94	2.85	2.72	3.07
$(R_A^{\text{ков}} + R_B^{\text{ков}}), \text{Å}$			2.46	2.90	2.82	2.64	2.54	3.00
Энтальпии смешения ($\Delta H_{\text{см}}$), рассчитанные по модели Miedema [45]								
A–B			Ti–Ni	Ti–Zr	Ti–Ta	Ni–Zr	Ni–Ta	Ta–Zr
$\Delta H_{\text{см}}, \text{кДж/моль}$			–39	+0	+2	–49	–29	+6

ящей из структурных мотивов: из 2–3 кластеров различных конфигураций (с разными координационными числами и формами кластеров), сочлененных по общим граням, вершинам и ребрам.

Главный максимум ФПРА $G(\mathbf{r})$, расположенный около $r = 2.5 \text{ Å}$ (рис. 6а) и характеризующий распределение атомов на первой координационной сфере, хорошо описывается с помощью одиночной функции Гаусса (кривые 1, 4 на рис. 6б) с высоким коэффициентом детерминации ($R^2 > 0.98$). Как видно из рис. 6а, эта особенность является общей для всех кривых $G(\mathbf{r})$ и отражает тот факт, что в обогащенной по титану аморфной матрице присутствуют корреляции между всеми парами атомов, входящими в состав аморфного поверхностного сплава.

В табл. 1 приведены полученные из кривой $G(\mathbf{r})$ значения радиусов первой (R_1), второй (R_{2-1} и R_{2-2} – радиусы, соответствующие максимумам функций Гаусса, аппроксимирующих второй максимум на экспериментальной кривой $G(\mathbf{r})$) и третьей (R_3) координационных сфер, описывающих структуру аморфной матрицы на глубине 100 и 1800 нм. Как видно из табл. 1, с увеличением концентрации никеля (и уменьшения концен-

трации тантала) наблюдается закономерное уменьшение средних межатомных расстояний на первой координационной сфере с $R_1 = 2.87\text{--}2.90 \text{ Å}$ до $R_1 = 2.78\text{--}2.80 \text{ Å}$. Аналогичный результат был ранее отмечен в работах по изучению структуры ближнего порядка в аморфных сплавах Zr–Cu и Zr–Cu–(Al, Ag) [4, 6, 7], в которых обогащение аморфной фазы элементом с меньшим атомным радиусом (в нашем случае никелем) приводило к уменьшению расстояния между атомами на первой координационной сфере.

Другой общей чертой ФПРА $G(\mathbf{r})$ для поверхностного сплава TNTZ является слабая асимметрия второго максимума $G(\mathbf{r})$ (рис. 6а), профиль которого хорошо аппроксимируется суперпозицией двух функций Гаусса (кривые 2, 3 и 5, 6 на рис. 6б). Согласно [46], данный результат является еще одним признаком сформировавшегося в аморфной структуре атомного среднего порядка, характеризующего эту структуру в виде конгломератов из кластеров на основе ближайших соседей. Такой тип структуры, согласно [4, 6, 7, 47], обеспечивает наиболее плотную упаковку атомов внутри аморфной фазы.

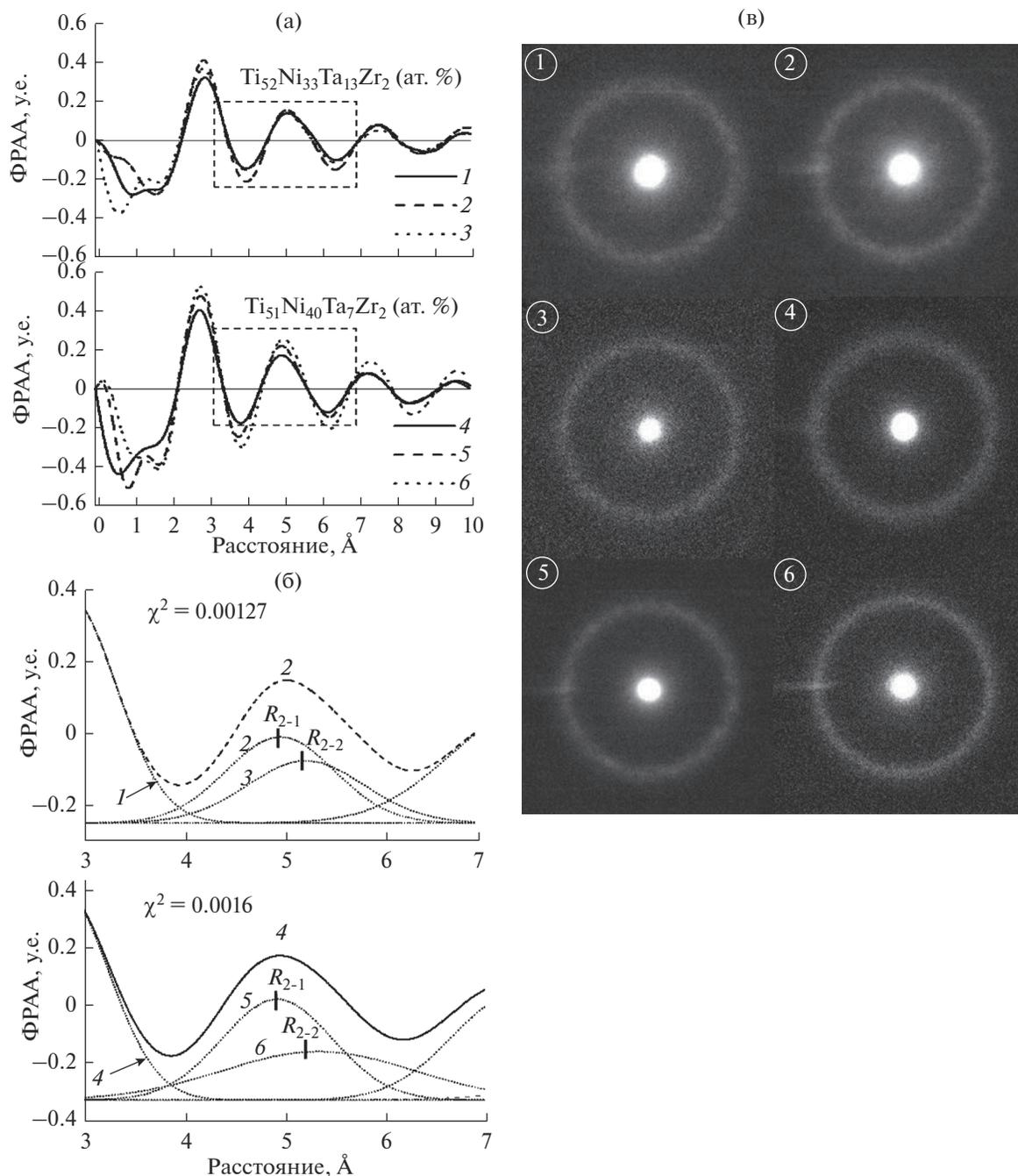


Рис. 6. а – ФРРА $G(r)$, построенные на основе нанодифракций (в), полученных от поверхностного сплава TNTZ на глубине 100 нм (①, ②, ③) и 1800 нм (④, ⑤, ⑥) от поверхности (рис. 4а); б – увеличенные участки ФРРА $G(r)$ ② и ④ вблизи второго асимметричного максимума и соответствующие им аппроксимирующие функции Гаусса (1–3) и (4–6).

Как видно из табл. 1, значения радиусов координационных сфер вблизи поверхности (состав $\text{Ti}_{52}\text{Ni}_{33}\text{Ta}_{13}\text{Zr}_2$) превышают аналогичные значения для аморфной матрицы на большей глубине (состав $\text{Ti}_{51}\text{Ni}_{40}\text{Ta}_7\text{Zr}_2$). Учитывая градиентный характер изменения концентрации компонентов сплава TNTZ по глубине аморфного слоя, этот результат может быть обусловлен наличием ком-

позиционного (химического) ближнего упорядочения между атомами, и, соответственно, существенной концентрационной зависимостью межатомных расстояний в масштабе ближнего атомного окружения в аморфной фазе.

Сравнение значений R_1 с суммами атомных ($R_A^{\text{ат}} + R_B^{\text{ат}}$) и ковалентных ($R_A^{\text{ков}} + R_B^{\text{ков}}$) радиусов,

характеризующих длину межатомных связей для пар атомов различного типа (табл. 1) вблизи поверхности ($\text{Ti}_{52}\text{Ni}_{33}\text{Ta}_{13}\text{Zr}_2$) и на границе с кристаллическим подслоем ($\text{Ti}_{51}\text{Ni}_{40}\text{Ta}_7\text{Zr}_2$) показывает следующее. Вблизи поверхности (на глубине 100 нм) экспериментальные значения $R_1 = 2.87\text{--}2.90 \text{ \AA}$ близки межатомным расстояниям, рассчитанным по атомным радиусам лишь для пар атомов типа [Ti-Ta] и [Ni-Zr], а рассчитанным по ковалентным радиусам – для пар типа [Ti-Zr] и [Ti-Ta]. Отсюда следует, что в аморфной структуре вблизи поверхности ближайшее атомное окружение может быть описано преимущественно атомными парами типа [Ti-Zr], [Ni-Zr], [Ti-Ta].

Для аморфной матрицы на глубине 1800 нм (состав $\text{Ti}_{51}\text{Ni}_{40}\text{Ta}_7\text{Zr}_2$) экспериментальные значения $R_1 = 2.78\text{--}2.80 \text{ \AA}$ близки межатомным расстояниям (по атомным радиусам) лишь для пар [Ti-Ni], [Ta-Ni] и [Ni-Zr], а рассчитанным по ковалентным радиусам – для пар типа [Ti-Ta]. Следовательно, в аморфной структуре на глубине 1800 нм ближайшее атомное окружение может быть описано преимущественно атомными парами типа [Ti-Ni], [Ta-Ni], [Ni-Zr], [Ti-Ta].

В табл. 1 приведены значения энтальпий смешения $\Delta H_{\text{см}}$, рассчитанные с использованием модели Miedema [45], для бинарных систем из набора {Ti, Ni, Ta, Zr}. Отметим, что глубоко отрицательные значения энтальпии смешения $\Delta H_{\text{см}}$ косвенно указывают на ковалентную природу сил связи между атомами пары, а близкие к нулю и положительные значения $\Delta H_{\text{см}}$ – на преимущественно металлический тип межатомной связи. Добавим, что образование ковалентных связей между атомами на первой координационной сфере, как экспериментально установлено в [48], приводит к значительному укорачиванию (“bond-shortening”) длин связей между атомами. Этот эффект мы также наблюдали в отношении атомных пар [Ti-Ta], [Ti-Zr], [Ni-Zr] и [Ta-Zr], для которых суммы атомных радиусов по Гольдшмиду превышали экспериментальные значения, определенные по ФРРА. Отсюда следует, что в аморфной структуре сплава TNTZ по всей глубине реализуется смешанный (ковалентный и металлический) тип химической связи. Однако, согласно анализу, вблизи поверхности преимущественно реализуется металлический, а на большей глубине – ковалентный тип межатомной связи.

Данные, характеризующие состояние атомной структуры аморфного сплава TNTZ на уровне ближнего атомного порядка, такие как предпочтительные типы парных связей и межатомные расстояния, полученные нами из экспериментальных ФРРА, позволяют изобразить предположительный вариант аморфной структуры, например, с использованием подхода [5, 49, 50].

Действительно, как выше отмечалось, мультипиковый профиль экспериментальных ФРРА указывает на то, что структура аморфной матрицы имеет кластерную природу. Тогда в качестве первичных кластеров, описывающих ближнее атомное окружение в аморфной матрице можно рассматривать координационные многогранники (КМ) кристаллических фаз с наибольшей склонностью к аморфизации, т.е. фаз девитрификации. Как известно [47, 51], такими фазами могут быть фазы с большим количеством атомов в элементарной ячейке (например, Ti_2Ni), сложные равновесные фазы (например, фаза Лавеса TiNiZr) и др. В табл. 2 приведены кристаллографические параметры фаз девитрификации для аморфного сплава на основе Ti-Ni-Ta-Zr, выбранных на основе анализа диаграмм состояний двойных и тройных систем и феноменологических критериев получения легко аморфизируемых сплавов.

Как было показано ранее, в двух проанализированных методах нанодифракции областях аморфного слоя TNTZ ближнее атомное окружение не может быть описано только одним типом пар атомов. Отсюда можно предположить, что и топологический атомный порядок, сформировавшийся в закаленной из расплава аморфной фазе, представляет собой суперпозицию соединенных между собой общими гранями КМ, соответствующими различным кристаллическим фазам девитрификации. В этом случае структурный мотив, состоящий из нескольких (как правило, двух–трех) кластеров, можно определить сравнительно просто, с учетом лишь атомного упорядочения внутри кластеров на первой координационной сфере. В табл. 3 приведены типы КМ кристаллических фаз девитрификации в системе Ti-Ni-Ta-Zr и описывающие их кристаллографические параметры – радиусы координационных сфер (R_i), отношения радиуса центрального атома (r_0) к радиусу средневзвешенного атома (r_1) на первой координационной сфере в модели жестких шаров. Кроме того, интересно сопоставить параметры топологического ближнего атомного порядка, реализующегося в аморфных однокомпонентных материалах (табл. 3), которые в кристаллическом состоянии характеризуются простыми кристаллическими решетками (ЦКК-Ni и ОЦК-Fe) [5], с экспериментальными результатами данной работы. На рис. 7а приведены штрих-диаграммы положений радиусов первой и более координационных сфер для различных типов координационных многогранников, выбранных для анализа.

Из сопоставления данных (табл. 2, 3 и рис. 7а) следует, что ближний атомный порядок в аморфной структуре сплава TNTZ ($\text{Ti}_{52}\text{Ni}_{33}\text{Ta}_{13}\text{Zr}_2$) на глубине 100 нм может быть представлен в виде суперпозиции нескольких КМ на основе Ti-[Ti₄Ta₈] (КМ для структуры $\alpha''(\text{Ti, Ta})$ -мартенсита),

Таблица 2. Кристаллографические данные атомной структуры наиболее вероятных фаз девитрификации для системы Ti–Ni–Ta–Zr

Фаза	Группа симметрии	Позиции Вайкоффа	x	y	z	a, Å	b, Å	c, Å	Источник
Ni(Ta)	<i>Fm-3m</i>	4a (Ta) 4b (Ni)	0 1/2	0 1/2	0 1/2	3.623	3.623	3.623	[52]
α' -(Ti,Ta)	<i>Cmcm</i>	4c (Ti) 4c (Ti) (Ta) (Ta)	0 0 1/2 1/2	0.182 -0.182 0.682 0.318	1/4 3/4 1/4 3/4	3.229	4.747	4.636	[53, 54]
β -(Ti,Ta)	<i>Im-3m</i>	2a (Ti) 2b (Ta)	0 1/2	0 1/2	0 1/2	3.273	3.273	3.273	[53]
Ti ₂ Zr	<i>P6₃/mmc</i>	2c (Zr) 2c (Zr) 2a (Ti)	1/3 2/3 0	2/3 1/3 0	1/4 1/4 1/2	4.709	4.709	5.857	[55]
TiNiZr	<i>P6₃/mmc</i>	4f (Zr) 2a (Ti) 6h (Ni)	1/3 0 0.837	2/3 0 0.674	0.068 0 1/4	5.170	5.170	8.454	[56]
(Ti,Zr) ₂ Ni	<i>Fd-3m</i>	16c (Zr) 32e (Ni) 48f (Ti)	0 0.215 0.810	0 0.215 0.125	0 0.215 0.125	11.278	11.278	11.278	[38]
TiNi	<i>Pm3m</i>	1a (Ti) 1b (Ni)	0 1/2	0 1/2	0 1/2	3.013	3.013	3.013	[57]

Ti–[Ti₆Ta₈] (КМ для структуры β (Ti, Ta)-аустенита), Zr–[Ni₆Ti₆] (КМ для структуры Ti₂Ni), Zr–[Zr₄Ni₉Ti₃] (КМ для структуры TiNiZr) и, что интересно, аналогичен ближнему атомному порядку в ОЦК-решетке (для структуры TiNi). В локальных областях на глубине 1800 нм в аморфной фазе состава Ti₅₁Ni₄₀Ta₇Zr₂ наиболее вероятны структурные мотивы из КМ, упорядоченные по типу Zr–[Zr₁₄Ti₆] (КМ для структуры Ti₂Zr), а также, как и вблизи поверхности, Ti–[Ti₆Ta₈] и ОЦК-решетки. Типы всех перечисленных кластеров, построенных с помощью программы VESTA [58] с использованием табличных значений межатомных расстояний для пар атомов (табл. 1), изображены на рис. 7б–7з.

Можно привести ряд аргументов в пользу выбранных типов кластеров (или координационных многогранников) для описания атомной структуры аморфного поверхностного сплава TNTZ. Во-первых, все выбранные кластеры обеспечивают наиболее плотную упаковку атомов в аморфной фазе, что видно из сопоставления экспериментальных значений r_0/r_1 с теоретически рассчитанными в модели эффективной кластерной упаковки Miracle [59] (табл. 3). Во-вторых, присутствие кластеров Zr–[Ni₆Ti₆], упорядоченных по типу Ti₂Ni, подразумевает, что Ti₂Ni, как фаза девит-

рификации, должна обнаруживаться в кристаллических подслоях, смежных с аморфным слоем. Действительно, как отмечалось (рис. 4в, 4д), фаза Ti₂Ni была экспериментально обнаружена в образцах аморфного сплава TNTZ в нанокристаллическом подслое, расположенном непосредственно под аморфным слоем. В-третьих, наличие кластеров со структурой ближнему атомному порядку для ОЦК кристаллической решетки (TiNi, β -Ti, β -Ta) подтверждается тем, что положение главного диффузного максимума на микродифракциях совпадает с положением основного структурного максимума в ОЦК-структурах Ti или Ta.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, в работе методом импульсного жидкофазного электронно-пучкового многократного перемешивания системы “Ti₇₀Ta₃₀ (50 нм)/Zr/TiNi” сформирован аморфный поверхностный Ti–Ni–Ta–Zr-сплав с плавным диффузионным переходом к TiNi-подложке. По результатам проведенных исследований можно сделать ряд выводов.

1. Установлено, что поверхностный Ti–Ni–Ta–Zr-сплав, сформировавшийся в результате сверхскоростной закалки из расплавлен-

Таблица 3. Типы координационных многогранников кристаллических фаз девитрификации в системе Ti–Ni–Ta–Zr и кристаллографические параметры, их описывающие: радиусы координационных сфер (R_i), отношение радиуса центрального атома (r_0) к радиусу средневзвешенного атома (r_1) на первой координационной сфере

Координационный многогранник	$R_1, \text{Å}$	$R_2, \text{Å}$	$R_3, \text{Å}$	$R_4, \text{Å}$	$R_5, \text{Å}$	r_0/r_1	r_0/r_1 по модели Miracle [59]
Ni–[Ta ₄ Ni ₈]	2.56	3.62	4.44	5.73	6.78	0.945	0.902
Ti–[Ti ₄ Ta ₈]	2.87	3.81	4.75	5.41	6.64	1.000	0.902
	2.90		4.98	5.40	7.11		
	3.23		4.99	5.45	7.30		
				6.09	7.61		
Ti–[Ti ₆ Ta ₈]	2.83	4.63	5.43	7.13	8.50	1.000	1.047
	3.27		5.67	7.32			
Zr–[Zr ₁₄ Ti ₆]	3.09	4.00	5.16	7.52	9.20	1.025	1.433
		4.71	5.63	7.81			
			5.85				
Zr–[Zr ₄ Ni ₉ Ti ₃]	3.01	4.76	5.17	7.07	8.22	1.160	1.183
	3.04	4.70	5.96	7.31	8.72		
	3.08	4.72	6.08	7.38	9.24		
	3.09			7.46			
	3.20			7.98			
Zr–[Ni ₆ Ti ₆]	2.45	3.98	5.20	6.35	8.34	1.177	0.902
	2.93	4.51	5.34	6.91	8.93		
			5.67	7.71	8.97		
			6.15	7.97			
Ti–[Ti ₆ Ni ₈]	2.61	4.26	6.57	7.83	8.91	1.097	1.047
	3.01	5.00	6.74				
		5.22					
Аморфный сплав на основе ГЦК	2.45	4.26	4.85	6.44	8.48	Данные [5]	
Аморфный сплав на основе ОЦК	2.48	4.01	7.96	6.40	8.61		

ного пучком поверхностного слоя образца толщиной ~ 2 мкм, имеет аморфную структуру с градиентом химического состава.

2. Под наружным аморфным слоем сформировался диффузионный переходный нанокристаллический подслой из Ti₂Ni и следующий за ним подслоем с эвтектической структурой на основе фаз B2(TiNi) + Ti₃Ni₄.

3. Из анализа экспериментальных функций радиального распределения атомов, полученных с использованием метода электронной нанодифракции, получены количественные данные о радиусах координационных сфер и их изменении в зависимости от состава поверхностного сплава.

4. Предложены варианты координационных многогранников, соответствующих кристаллическим фазам девитрификации для аморфной структуры на основе системы Ti–Ni–Ta–Zr, построенные с использованием экспериментально полученных в работе радиусов первой, второй и третьей координационных сфер, как эквивалентов межатомных расстояний для соответствующих пар атомов.

5. Показано, что атомная структура в аморфном поверхностном Ti–Ni–Ta–Zr-сплаве имеет кластерную природу, структурный мотив которой может быть описан в виде суперпозиции соединенных между собой общими гранями координа-

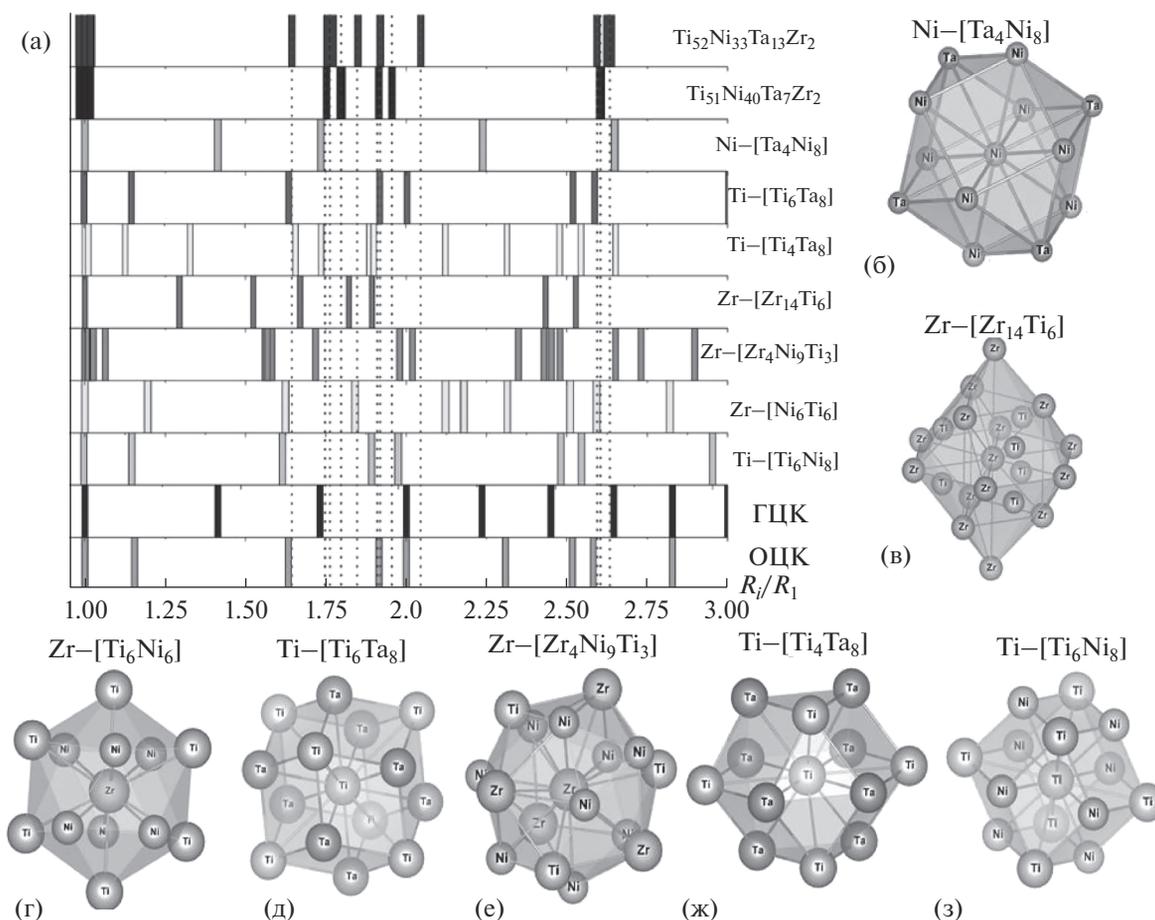


Рис. 7. Карта “топологического” ближнего порядка (а), иллюстрирующая средство топологического ближнего порядка в аморфной структуре и структуре кристаллических фаз девитрификации. Кластеры, которыми можно описать структуру атомного среднего порядка в аморфном поверхностном Ti–Ni–Ta–Zr-сплаве (б–з).

ционных многогранников, соответствующих различным кристаллическим фазам девитрификации.

Как результат проделанной работы в заключение отметим важный методический аспект. Дифракционные картины, представляющие собой Фурье-образ интенсивности рассеяния электронов в обратном пространстве, могут быть получены *in-situ* на большинстве современных просвечивающих микроскопах посредством быстрого Фурье-преобразования (FFT или fast Fouriertransformation). Обработка таких картин (микро- и нанодифракций) с целью получения ФРРА может быть также осуществлена с помощью программного обеспечения, разработанного на базе GATAN [27, 60]. Идентификации фаз, образующихся после отжига в аморфных сплавах переходных металлов различных составов, могут быть предсказаны только лишь из расчета радиусов координационных сфер на ФРРА. Как видно, поиск связей между аморфной и кристаллической структурами, выявленными внутри синтезированного аморфно-нанокompозитного слоя, представляется рутинной задачей при использовании методов

дифракционного анализа в ПЭМ, не требующих проведения сложных временно-затратных экспериментов. Описанный в работе способ анализа структуры ближнего атомного порядка в аморфной фазе с использованием метода электронной нанодифракции может быть использован для определения фазового состава нанокompозитов, формирующихся из аморфной фазы в процессе ее кристаллизации.

БЛАГОДАРНОСТИ

Наша огромная признательность ведущим научным сотрудникам ИСЭ СО РАН А.Б. Маркову, профессору Г.Е. Озурю за организацию и проведение поверхностных обработок исследованных материалов. Глубокий поклон и искренняя благодарность профессору В.П. Ротштейну за постоянный интерес, полезные советы и дискуссию по результатам исследований.

Работа выполнена в рамках Программы фундаментальных научных исследований государственных академий наук на 2013–2020 годы (проект III.23.2.1). Электронно-пучковая обработка поверхности образ-

цов и многокомпонентное легирование поверхностного слоя TiNi-сплава выполнены при финансовой поддержке Российского научного фонда, проект № 18-19-00198 (от 26.04.2018 г.).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Jafary-Zadeh M., Kumar G.P., Branicio P.S. et al.* // *J. Functional Biomat.* 2018. V. 9. P. 1. <https://doi.org/10.3390/jfb9010019>
2. *Khan M. M., Nemati A., Rahman Z. U. et al.* // *Crit. Rev. in Solid State Mater. Sci.* 2017. V. 43. P. 1. <https://doi.org/10.1080/10408436.2017.1358149>
3. *Qin F., Dan Z., Wang X. et al.* In: *Biomedical Engineering, Trends in Materials Science.* Intech Open, 2011. P. 249. <https://doi.org/10.5772/13437>
4. *Louzguine-Luzgin D.V., Georganakis K., Yavari A.R. et al.* // *J. Mater. Res.* 2009. V. 24. P. 274. <https://doi.org/10.1557/JMR.2009.0031>
5. *Wu Z.W., Li M.Z., Wang W.H. et al.* // *Nat. Comm.* 2015. V. 6. P. 6035. <https://doi.org/10.1038/ncomms7035>
6. *Georganakis K., Yavari A.R., Louzguine-Luzgin D.V. et al.* // *Appl. Phys. Lett.* 2009. V. 94. P. 191912. <https://doi.org/10.1063/1.3136428>
7. *Antonowicz J., Louzguine-Luzgin D.V., Yavari A.R. et al.* // *J. All. Comp.* 2009. V. 471. P. 70. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2008.03.092>
8. *Sarker S., Isheim D., King G. et al.* // *Sci. Rep.* 2018. V. 8. P. 6084. <https://doi.org/10.1038/s41598-018-24433-9>
9. *Hirata A., Kang L.J., Fujita T. et al.* // *Science.* 2013. V. 341. P. 376. <https://doi.org/10.1126/science.1232450>
10. *Meisner L.L., Markov A.B., Rotshtein V.P. et al.* // *J. Alloys Comp.* 2018. V. 730. P. 376. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.09.238>
11. *Meisner S.N., Yakovlev E.V., Semin V.O. et al.* // *Appl. Surf. Sci.* 2018. V. 437. P. 217. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.12.107>
12. Патент 2017137653/15(065731) РФ, МПК А61L 27/06, В82В 1/00, С22С 45/10, А61L 31/18, С22С 45/04, С23С 28/00. Способ синтеза рентгеноконтрастного поверхностного Ti-Ta-Ni сплава с аморфной или аморфно-нанокристаллической структурой на подложке из TiNi сплава / *Мейснер Л.Л., Марков А.Б., Озур Г.Е., Ротштейн В.П., Мейснер С.Н., Яковлев Е.В., Гудимова Е.Ю., Семи́н В.О.* (RU). № 2017137653/15(065731); заявлено 30.10.2017; извещение о решении о выдаче патента на изобретение от 11.04.2018.
13. *Louzguine-Luzgin D.V., Ketov S.V., Trifonov A.S. et al.* // *J. All. Comp.* 2018. V. 742. P. 512. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.01.290>
14. *Wang A.P., Chang X.C., Hou W.L. et al.* // *Mater. Sci. Eng. A.* 2007. V. 449–451. P. 277. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2006.02.366>
15. *Skliarova H., Azzolini O., Johnson R.R. et al.* // *J. All. Comp.* 2015. V. 639. P. 488. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.03.181>
16. *Jia H., Liu F., An Z. et al.* // *Thin Solid Films.* 2014. V. 561. P. 2. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2013.12.024>
17. *Chow G.-M.* Review of Fatigue of Coatings/Substrates // *Nanostructured Films and Coatings.* Springer, 2000. P. 283.
18. *Марков А.Б., Ми́ков А.В., Озур Г.Е. и др.* // *Приборы и техника эксперимента.* 2011. № 6. С. 122.
19. *Coda A., Zilio S., Norwich D. et al.* // *J. Mater. Eng. Perform.* 2012. V. 21. P. 2572. <https://doi.org/10.1007/s11665-012-0366-1>
20. *Sczerzenie F., Vergani G., Belden C.* // *J. Mater. Eng. Perform.* 2012. V. 21. P. 2578. <https://doi.org/10.1007/s11665-012-0377-y>
21. *Meisner L.L., Markov A.B., Proskurovsky D.I. et al.* // *Surf. Coat. Tech.* 2016. V. 302. P. 495. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2016.06.036>
22. *Meisner L.L., Rotshtein V.P., Markov A.B. et al.* // *Procedia Struct. Integ.* 2016. V. 2. P. 1465. <https://doi.org/10.1016/j.prostr.2016.06.186>
23. *Cockayne D.J.H., McKenzie D.R.* // *Acta Cryst.* 1988. V. A44. P. 870. <https://doi.org/10.1107/S0108767388004957>
24. *Cockayne D.J.H.* // *Annu. Rev. Mater. Res.* 2007. V. 37. P. 159. <https://doi.org/10.1146/annurev.matsci.35.082803.103337>
25. *Kirkland E.J.* *Advanced Computing in Electron Microscopy.* N.Y.: Plenum Press, 1998. 250 p.
26. *Shanmugam J., Borisenko K.B., Chou Y.-J. et al.* // *SoftwareX.* 2017. V. 6. P. 185. <https://doi.org/10.1016/j.softx.2017.07.001>
27. *Gammer C., Mangler C., Rentenberger C. et al.* // *Scripta Mater.* 2010. V. 63. P. 312. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2010.04.019>
28. *Зуев А.Л., Косма́ев К.Г.* // *УФН.* 2008. Т. 178. № 10. С. 1065. <https://doi.org/10.3367/UFN.0178.200810d.1065>
29. *Zou J.X., Grosdidier T., Zhang K.M. et al.* // *Eur. Phys. J. Appl. Phys.* 2008. V. 43. P. 327. <https://doi.org/10.1051/epjap:2008072>
30. *Meisner L.L., Semin V.O., Mironov Y.P. et al.* // *Mater. Today Comm.* 2018. V. 17. P. 169. <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2018.08.018>
31. *Zou J., Zhang K., Grosdidier T.* // *Int. J. Heat Transfer.* 2013. V. 64. P. 1172. <https://doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2013.05.036>
32. *Блейхер Г.А., Криво́боков В.П.* Эрозия поверхности твердого тела под действием мощных пучков заряженных частиц. Новосибирск: Наука, 2014. 248 с.
33. *Semin V.O.* // *Mater. Res. Proceedings.* 2018. V. 9. P. 68. <https://doi.org/10.21741/9781644900017-14>
34. *Zhang W., Arai K., Qiang J. et al.* // *Mater. Sci. Forum.* 2007. V. 561–565. P. 1421. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.561-565.1421>
35. *Du Y., Xu H., Zhou Y. et al.* // *Mater. Sci. Eng. A.* 2007. V. 448. P. 210. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2006.11.110>
36. *Yeh M.C., Li J.L., Lo P.J. et al.* // *J. Phase Equil. Diff.* 2014. V. 35. P. 157. <https://doi.org/10.1007/s11669-013-0271-9>
37. *Motemani Y., McCluskey P.J., Zhao C. et al.* // *Acta Mater.* 2011. V. 59. P. 7602. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2011.08.026>
38. *Yurko G.A., Barton J.W., Parr J.G.* // *Acta Cryst.* 1959. V. 12. P. 909. <https://doi.org/10.1107/S0365110X59002559>
39. *Вайнгард У.* Введение в физику кристаллизации металлов. М.: Мир, 1967. 170 с.

40. Судзуки К., Фудзимори Х., Хасимото К. Аморфные металлы. М.: Металлургия, 1987. 328 с.
41. Пушин В.Г., Прокошкин С.Д., Валиев Р.З. и др. Сплавы никелида титана с памятью формы. Ч. I. Структура, фазовые превращения и свойства. Екатеринбург: УрО РАН, 2006. 438 с.
42. Oreshkin A.I., Mantsevich V.N., Savinov S.V. et al. // *Acta Mater.* 2013. V. 61. P. 5216. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2013.05.014>
43. Brandes E.A., Brook G.B. *Smithells Metal Reference book*. Oxford: Butterworth-Heinemann, 1992. 1794 p.
44. Pyukko P., Atsumi M. // *Chem. Eur. J.* 2009. V. 15. P. 186. <https://doi.org/10.1002/chem.200800987>
45. de Boer F.R. *Cohesion in Metals: Transition Metal Alloys*. Amsterdam: Elsevier Scientific Pub. Co., 1988. 758 p.
46. Pan S.P., Qin J.Y., Wang W.M. et al. // *Phys. Rev. B.* 2011. V. 84. P. 092201. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.84.092201>
47. Кекало И.Б. Атомная структура аморфных сплавов и ее эволюция. М.: Учеба, 2006. 340 с.
48. Liu Y., Schumacher G., Bian X.F. et al. // *J. Non-Cryst. Solids.* 2015. V. 422. P. 26. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2015.05.001>
49. Алейникова К.Б., Змейкин А.А. // Вестник ВГУ, Серия: Физика, математика. 2009. № 1. С. 5.
50. Aleinikova K.B., Zinchenko E.N., Zmeikin A.A. // *Glass Phys. Chem.* 2018. V. 44. P. 307. <https://doi.org/10.1134/S108765961804003X>
51. Ковнеристый Ю.К., Осипов Э.К., Трофимов Е.А. *Физико-химические основы создания аморфных металлических сплавов*. М.: Наука, 1983. 145 с.
52. Ruhl R.C., Giessen B.C., Cohen M. et al. // *J. Less-Common Metals.* 1967. V. 13. P. 611. [https://doi.org/10.1016/0022-5088\(67\)90106-3](https://doi.org/10.1016/0022-5088(67)90106-3)
53. Motemani Y., Kadletz P.M., Maier B. et al. // *Adv. Eng. Mater.* 2015. V. 17. P. 1425. <https://doi.org/10.1002/adem.201400576>
54. Banumathy S., Mandal R.K., Singh A.K. // *J. Appl. Phys.* 2009. V. 106. P. 093518. <https://doi.org/10.1063/1.3255966>
55. González-Hernández A.G., Diaz Y., González-Hernández R. // *IOP Conf. Series: J. Physics: Conf. Series.* 2018. V. 1119. P. 012010. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1119/1/012010>
56. Levin I., Krayzman V., Chiu C. et al. // *Acta Mater.* 2012. V. 60. P. 645. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2011.10.021>
57. Корнилов И.И., Белоусов О.К., Качур Е.В. *Никелид титана и другие сплавы с эффектом “памяти”*. М.: Наука, 1977. 180 с.
58. Momma K., Izumi F. // *J. Appl. Cryst.* 2008. V. 41. P. 653. <https://doi.org/10.1107/S0021889808012016>
59. Miracle D.B., Senkov O.N. // *Mater. Sci. Eng. A.* 2003. V. 347. P. 50. [https://doi.org/10.1016/S0921-5093\(02\)00579-8](https://doi.org/10.1016/S0921-5093(02)00579-8)
60. Mitchell D.R.G., Petersen T.C. // *Microsc. Res. Tech.* 2012. V. 75. P. 153. <https://doi.org/10.1002/jemt.21038>

Microstructure and Characteristics of the Short-Range Atomic Order in an Amorphous Ti–Ni–Ta–Zr-Based Surface Alloy Formed on TiNi Substrate by Electron-Beam Method

V. O. Semin^{1, *}, L. L. Meisner^{1, 3}, A. A. Neiman¹, E. V. Yakovlev²

¹*Institute of Strength Physics and Materials Science SB RAS, Tomsk, 634055 Russia*

²*Institute of High Current Electronics SB RAS, Tomsk, 634055 Russia*

³*National Research Tomsk State University, Tomsk, 634050 Russia*

*e-mail: lpfreedom14@gmail.com

The research presents the microstructure and topological short-range atomic order analysis in an amorphous Ti–Ni–Ta–Zr-based surface alloy formed by an additive method based on a pulsed electron-beam liquid-phase mixing of the “Ti₇₀Ta₃₀ film (50 nm)/Zr film(100 nm)/TiNi substrate” system. It was shown that an amorphous structure was formed in the surface alloy with a thickness of 2 μm and characterized by gradient chemical composition. It was found that the underneath sublayer adjacent to the TiNi substrate had a nanocomposite crystalline structure based on the Ti₂Ni intermetallic compound. By means of the radial distribution function distribution method, using electro nano-beam diffraction data, a study of topological short-range atomic order in the amorphous layer was performed. It was shown that the atomic structure in the amorphous surface Ti–Ni–Ta–Zr alloy had a clustered structure that can be described by a superposition of coordination polyhedra inter-connected with each other by common faces corresponding to the different crystalline devitrification phases.

Keywords: electron-beam surface treatment, TiNi substrate, surface Ti–Ni–Ta–Zr alloy, amorphous structure, radial distribution function, short-range order.