

БЕЛОРУССКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

УДК 539.21

ШИМАНСКИЙ
Виталий Игоревич

**СТРУКТУРНО-ФАЗОВОЕ СОСТОЯНИЕ ТИТАНА, ЛЕГИРОВАННОГО
АТОМАМИ Mo, Cr, Ni, Zr И Al ПРИ ВОЗДЕЙСТВИИ
КОМПРЕССИОННЫМИ ПЛАЗМЕННЫМИ ПОТОКАМИ И
СИЛЬНОТОЧНЫМИ ЭЛЕКТРОННЫМИ ПУЧКАМИ**

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

по специальности
01.04.07 – Физика конденсированного состояния

Минск 2013

Работа выполнена в Белорусском государственном университете.

Научный руководитель – **Углов Владимир Васильевич**,
доктор физико-математических наук,
профессор,
заведующий кафедрой физики твердого тела
Белорусского государственного университета.

Официальные оппоненты: **Пилипенко Владимир Александрович**,
доктор технических наук, профессор,
член-корреспондент НАН Беларуси,
заместитель директора по научному развитию
ГЦ "Белмикроанализ" филиала НТЦ
"Белмикросистемы" ОАО "ИНТЕГРАЛ" –
управляющая компания холдинга
"ИНТЕГРАЛ";

Грабчиков Сергей Степанович,
доктор физико-математических наук,
главный научный сотрудник лаборатории
физики магнитных пленок Государственного
научно-производственного объединения «На-
учно-практический центр НАН Беларуси по
материаловедению».

Оппонирующая организация – Государственное научное учреждение
«Физико-технический институт
НАН Беларуси».

Защита состоится «15» ноября 2013 г. в 14.00 на заседании совета по защите диссертаций Д 02.01.16 при Белорусском государственном университете по адресу: 220030 Минск, ул. Ленинградская 8 (корпус юридического факультета), ауд. 407. Телефон ученого секретаря – 209-57-09.

С диссертацией можно ознакомиться в Фундаментальной библиотеке Белорусского государственного университета.

Автореферат разослан « » октября 2013 г.

Ученый секретарь совета
по защите диссертаций
доктор физ.-мат. наук профессор

А.К. Федотов

КРАТКОЕ ВВЕДЕНИЕ

Модификация структуры и фазового состава поверхностных слоев различных материалов с целью улучшения их физико-механических свойств является актуальным направлением современного материаловедения и физики конденсированного состояния. При модификации материалов широко используются пучки заряженных частиц (ионы и электроны), а также плазменные потоки. Данные типы воздействия позволяют сообщать поверхностному слою материала высокие плотности энергии ($10 - 100 \text{ Дж/см}^2$) за относительно короткие промежутки времени ($0,1 - 100 \text{ мкс}$), что, в условиях скоростной кристаллизации поверхностного расплава, приводит к формированию неравновесных структурно-фазовых состояний, недостижимых при традиционных методах обработки.

Особый интерес в этом отношении представляют компрессионные плазменные потоки, генерируемые квазистационарными плазменными ускорителями, а также сильноточные электронные пучки, длительность импульса которых достигает 100 мкс . Воздействие таких потоков плазмы и электронных пучков на материалы увеличивает время существования поверхностного расплава, повышая при этом роль процесса массопереноса в жидкой фазе при формировании структурно-фазового состояния закристаллизовавшегося слоя, что позволяет их использовать в качестве эффективного инструмента поверхностного легирования материалов.

Таким образом, компрессионные плазменные потоки и сильноточные электронные пучки могут быть использованы для модифицирования поверхностных слоев металлов, в частности, титана, который широко используется в авиационной и судостроительной промышленности, а также в медицине. Это означает, что улучшение механических характеристик титана является актуальной задачей. Разработка новых способов упрочнения титана и их внедрение в современные технологические процессы обуславливает, в первую очередь, с необходимостью установления основных физических закономерностей изменения структурно-фазового состояния поверхностных слоев титана, вследствие их легирования с помощью компрессионных плазменных потоков и сильноточных электронных пучков.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Связь работы с крупными научными программами (проектами) и темами

Диссертационная работа выполнена в Белорусском государственном университете в рамках плана НИР БГУ. Тема диссертации соответствует перечню приоритетных направлений фундаментальных и прикладных научных исследований Республики Беларусь на 2011-2015 годы, утвержденному постановлением Совета Министров Республики Беларусь № 886 от 9 июня 2010 г., в частности, пункту

12.2 «физика фундаментальных взаимодействий, высоких энергий и экстремальных состояний вещества, плазма и ее применение, плазменно-пучковые технологии».

Диссертационная работа выполнялась в рамках следующих научных программ и исследовательских проектов:

– ГПОФИ «Высокоэнергетические, ядерные и радиационные технологии», задание 1.24 «Модификация поверхностных свойств металлов и сплавов при высокоэнергетическом воздействии компрессионных плазменных потоков, изучение их структуры и свойств для разработки новых технологий улучшения эксплуатационных характеристик материалов» (№ г.р. 20068499, 2006-2010 гг.);

– ГПНИ «Междисциплинарные научные исследования, новые зарождающиеся технологии как основа устойчивого инновационного развития (Конвергенция)», задание 2.4.01 «Плазмодинамические системы нового поколения и физические процессы высокоэнергетического воздействия гетерогенных плазменных потоков на материалы, структурно-фазовая эволюция и радиационно-плазменная активация модифицированных объектов, синтез низкоразмерных структур и покрытий» (№ г.р. 20114972, 2011 – 2013 гг.);

– проекта Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований «Структурно-фазовое состояние и механические свойства поверхностных слоев металлов и сплавов, легированных под действием компрессионных плазменных потоков» (№ г.р. 20091950, договор Ф09М-068 от 15.04.2009 г.);

– международного проекта между Белорусским республиканским фондом фундаментальных исследований и Российским фондом фундаментальных исследований «Разработка научных основ модификации структуры и свойств поверхностных слоев металлов и сплавов концентрированными потоками энергии» (№ г.р. 20102177, договор Ф10Р-085 от 01.05.2010 г.);

– проекта Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований «Структура и механические свойства никелида титана, синтезированного с помощью компрессионных плазменных потоков» (№ г.р. 20113283, договор Ф11М-068 от 15.04.2011 г.);

– гранта студентов и аспирантов БГУ «Модификация структурно-фазового состояния и механических свойств поверхностных слоев металлов и сплавов воздействием сильноточных электронных пучков» (регистрационный № 48, 01.01.2011 г. – 31.12.2011 г.);

– гранта студентов и аспирантов БГУ «Структура и механические свойства металлов и сплавов, легированных с помощью компрессионных плазменных потоков» (регистрационный № 14, 01.01.2012 г. – 31.12.2012 г.).

Цель и задачи исследования

Целью работы являлось установление закономерностей, особенностей и механизмов формирования структурно-фазового состояния, изменения элементного состава и микротвердости в поверхностных слоях титана, легированного атомами металлов из различных групп стабилизаторов в результате их нанесения в виде покрытий и последующего воздействия компрессионными плазменными потоками и сильноточными электронными пучками.

Достижение поставленной цели связано с решением следующих задач:

- формирование на поверхности образцов титана металлических покрытий молибдена, хрома, никеля, циркония и алюминия вакуумно-дуговым и гальваническим осаждением;
- формирование поверхностных легированных слоев в титане в результате воздействия компрессионными плазменными потоками и сильноточными электронными пучками с одинаковыми энергетическими параметрами и длительностью импульсов;
- изучение закономерностей распределения легирующих элементов в поверхностных слоях титана;
- выявление особенностей, закономерностей и механизмов структурно-фазового состояния легированных слоев титана в зависимости от типа легирующего элемента;
- определение микротвердости поверхностных легированных слоев титана и выявление основных механизмов их упрочнения.

Объектом исследования являлась система металлическое покрытие-титан, подвергнутая воздействию компрессионными плазменными потоками и сильноточными электронными пучками. В качестве элементов легирования, наносимых в виде покрытий, были выбраны молибден, хром, никель, цирконий и алюминий, принадлежащие к различным группам стабилизаторов титана, что позволяет формировать сплавы с различным набором фаз.

Предметом исследования являлись элементный и фазовый состав, микроструктура и микротвердость, а также основные механизмы их изменения в поверхностных слоях титана, легированных атомами молибдена, хрома, никеля, циркония и алюминия в результате воздействия компрессионными плазменными потоками и сильноточными электронными пучками.

Положения, выносимые на защиту

1. Экспериментально установленные закономерности изменения элементного состава поверхностного слоя титана с предварительным нанесением металлических (Mo, Cr, Ni, Zr, Al) покрытий толщиной 2 – 6 мкм, обусловленного воздействием компрессионными плазменными потоками с длительностью импульсов

100 мкс, которые заключаются в снижении концентрации легирующих элементов от 40 до 0,5 ат. % и увеличении глубины их проникновения от 5 до 28 мкм при возрастании плотности поглощенной энергии плазменного потока от 13 до 23 Дж/см² вследствие перераспределения легирующих элементов гидродинамическими течениями и конвективными потоками в расплавленном поверхностном слое, а также их испарения, что может быть использовано для разработки ресурсосберегающих технологий плазменного легирования металлических материалов.

2. Особенности структурно-фазовых превращений в поверхностных слоях титана при их легировании атомами металлов различных групп стабилизаторов, заключающиеся в формировании:

- твердых растворов на основе высокотемпературной β -фазы титана, обусловленном ее стабилизацией атомами β -изоморфного (Mo) и β -эвтектоидных (Cr, Ni) элементов при воздействии компрессионными плазменными потоками с плотностью поглощенной энергии 13 – 23 Дж/см² и сильноточными электронными пучками с плотностью поглощенной энергии 15 – 35 Дж/см²;

- твердых растворов на основе низкотемпературной α -фазы титана, обусловленном легированием титана атомами α -стабилизирующих (Al) и нейтральных (Zr) элементов при воздействии компрессионными плазменными потоками и сильноточными электронными пучками с плотностью поглощенной энергии 15 – 35 Дж/см²;

- нитрида титана $\delta\text{-(Ti,Me)N}_x$ толщиной 200 – 250 нм, а также твердого раствора азота в низкотемпературной фазе титана в результате диффузионного насыщения поверхностного слоя титана атомами азота, поверхностная концентрация которого составляет 40 – 45 ат. % при воздействии компрессионными плазменными потоками с плотностью поглощенной энергии 13 – 35 Дж/см², генерируемых в атмосфере азота,

которые могут быть использованы при формировании биосовместимых и износостойких слоев в титане.

3. Способ упрочнения поверхностных слоев титана, заключающийся в предварительном нанесении металлического покрытия толщиной 2 – 4 мкм, воздействии компрессионными плазменными потоками с плотностью поглощенной энергии 13 – 35 Дж/см², генерируемых в атмосфере азота, и последующем вакуумном отжиге при температуре 400 – 600 °С, что обуславливает повышение микротвердости поверхностного слоя до 10,4 ГПа за счет твердорастворного, дисперсионного и зернограницного механизмов упрочнения.

Личный вклад соискателя

Соискатель принимал участие в постановке задачи, приготовлении и обработке образцов, выполнял анализ и интерпретацию экспериментальных результа-

тов, а также в разработке модели конвективного тепло- и массопереноса в поверхностных слоях титана, на основе которой им были проведены расчеты распределения температуры и концентрации легирующих элементов. Научный руководитель д.ф.-м.н. Углов В.В. сформулировал цель и задачи исследований, принимал участие в обсуждении полученных результатов. Соавтор работ к.ф.-м.н. Черенда Н.Н. оказал помощь в получении спектров резерфордовского обратного рассеяния, их анализе, принимал участие в обсуждении результатов, а также высказал ряд замечаний по содержанию публикуемых материалов. Соавтор работ д.ф.-м.н. Квасов Н.Т. оказал помощь при разработке модели конвективного тепло- и массопереноса в поверхностных слоях титана. Спектры Оже-электронов были получены Уховым В.А. Обработка образцов компрессионными плазменными потоками проводилась с помощью сотрудников лаборатории физики плазменных ускорителей Института физики им. Б.И. Степанова НАН Беларуси Асташинского В.М и Кузьмицкого А.М. Обработка образцов сильноточными электронными пучками проводилась с помощью сотрудников Института сильноточной электроники Сибирского отделения РАН (г. Томск, Россия) Ковалёва Н.Н., Иванова Ю.Ф. и Тересова А.Д. Остальные соавторы работ занимались изучением вопросов, не затрагивающих тему диссертационной работы.

Апробация результатов диссертации

Основные результаты, изложенные в диссертационной работе, докладывались на: XXXIX-XLIII Международных конференциях по физике взаимодействия заряженных частиц с кристаллами (Москва, 2009-2013); XIX – XXIII Международных совещаниях «Радиационная физика твердого тела» (Севастополь, 2009-2012); X-XI International Conferences on Modification of Materials with Particle Beams and Plasma Flows (Tomsk, 2010, 2012); VIII – IX Международных конференциях «Взаимодействие излучений с твердым телом» (ВИТТ) (Минск, 2009, 2011); VII – IX Всероссийских с международным участием научно-технических конференциях «Быстрозакаленные материалы и покрытия» (Москва, 2008 – 2010); V Международной научно-технической конференции «Современные методы и технологии создания и обработки материалов» (Минск, 2010); VII International Conference «Plasma Physics and Plasma Technology» (PPPT) (Minsk, 2012); Symposium “Protective Coatings and Thin Films” European Materials Research Society (Strasbourg, 2009, 2013); School and Training Course on Dense Magnetized Plasma (Trieste, 2012); 16th International Conference on Surface Modification of Materials by Ion Beams (Tokyo, 2009); VII Международной научно-технической конференции «Материалы, технологии и оборудование в производстве, эксплуатации, ремонте и модернизации машин» (Новополоцк, 2009), VIII International symposium «Ion Implantation and Other Application of Ions and Electrons» (Kazimierz Dolny, 2010);

Международных научных конференциях «Актуальные проблемы физики твердого тела» (Минск, 2009, 2011); XVIII-XXII Республиканских научных конференциях студентов, магистрантов и аспирантов по физике конденсированного состояния (ФКС) (Гродно, 2009-2013).

Опубликованность результатов диссертации

Результаты диссертации опубликованы в 37 научных работах: 7 статьях в рецензируемых научных журналах, что составляет 4,9 авторских листа; 1 статье в сборнике научных трудов, 20 статьях в сборниках материалов научных конференций, 9 тезисах. Получено 2 патента на изобретение.

Структура и объем диссертации

Диссертация состоит из перечня условных обозначений, введения, общей характеристики работы, пяти глав, заключения, библиографического списка и двух приложений. Полный объем диссертации составляет 175 страниц, в том числе 64 рисунка занимают 42 страницы, 8 таблиц – 5 страниц, 2 приложения – 5 страниц. Библиографический список содержит 243 наименования, включая собственные публикации автора.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

В **первой главе** проведен анализ литературных источников, описывающих современные методы модифицирования структурно-фазового состояния титановых сплавов с помощью пучков заряженных частиц и потоков плазмы. Обосновано использование компрессионных плазменных потоков и сильноточных электронных пучков, а также их энергетические режимы для формирования легированных слоев в титане. Сформулированы цель и основные задачи диссертационной работы.

Во **второй главе** описывается объект исследования – технически чистый сплав титана ВТ1-0, способ формирования в нем поверхностных слоев, который заключается в предварительном нанесении на поверхность титана металлических (Mo, Cr, Ni, Zr, Al) покрытий толщиной 2 – 6 мкм с помощью вакуумно-дугового и гальванического осаждения, а также в последующем воздействии компрессионными плазменными потоками (КПП) в атмосфере азота и сильноточными электронными пучками (СЭП), длительность импульса которых составляет 100 мкс, а плотность поглощенной энергии (Q) изменялась от 13 до 35 Дж/см². Обработка проводилась тремя последовательными импульсами с целью повышения гомогенизации элементного состава поверхностного слоя.

Описываются методы экспериментальных исследований – растровая электронная микроскопия (РЭМ), рентгеноспектральный микроанализ (РСМА), Оже-электронная спектроскопия (ОЭС), вторично-ионная масс-спектрометрия (ВИМС), резерфордское обратное рассеяние (РОР), рентгеноструктурный фазовый анализ (РСА) и измерение микротвердости по методике Виккерса.

В третьей главе представлены результаты исследования элементного состава приповерхностных слоев титана, сформированных в результате воздействия КПП и СЭП, представлена модель конвективного тепло- и массопереноса в поверхностных слоях, объясняющая изменение их элементного состава.

Обнаружено, что воздействие КПП с плотностью поглощенной энергии 13 – 35 Дж/см² на титан с предварительно нанесенным металлическим покрытием обеспечивает формирование в нем поверхностных легированных слоев. Повышение Q от 13 до 23 Дж/см² приводит к увеличению от 15 до 28 мкм глубины проникновения атомов Мо, концентрация которого снижается от 11 до 5,5 ат. %, соответственно; а также к увеличению от 12 до 20 мкм глубины проникновения атомов Zr, концентрация которого снижается от 14 до 5,3 ат. %, соответственно. В случае воздействия КПП на систему Cr/Ti, вследствие повышенного испарения, концентрация хрома в поверхностном слое титана изменяется от 6,8 до 1,3 ат. % при увеличении глубины его проникновения от 12 до 27 мкм при возрастании Q от 13 до 23 Дж/см². При увеличении толщины покрытия до 6 мкм в системе Ni/Ti концентрация никеля в поверхностном слое титана после воздействия КПП при $Q=13$ Дж/см² достигает 40 ат. % [1-2, 5, 7, 10, 12-15, 21, 23, 25, 33, 35, 40].

На рисунке 1 представлены зависимости интенсивности характеристического рентгеновского излучения (ХРИ) атомов легирующих элементов, пропорциональные их концентрации, указывающие на их равномерное распределение по глубине легированного слоя титана после воздействия КПП с $Q=13-23$ Дж/см². Полученные результаты подтверждаются также данными РОР.

При увеличении Q до 35 Дж/см² температура поверхностного слоя достигает температуры кипения компонент и вследствие испарения атомов нанесенных покрытий их концентрация в поверхностном слое составляет 0,2 – 2,6 ат. %.

Показано, что диффузионные процессы, происходящие как в твердой фазе, так и в расплаве титана, не могут обеспечить экспериментально наблюдаемое глубокое проникновение атомов легирующих элементов и их равномерное распределение по глубине. Установлено, что основным механизмом, приводящим к формированию поверхностных легированных слоев в титане после воздействия КПП с $Q=13-23$ Дж/см², является их жидкофазное перемешивание, обусловленное

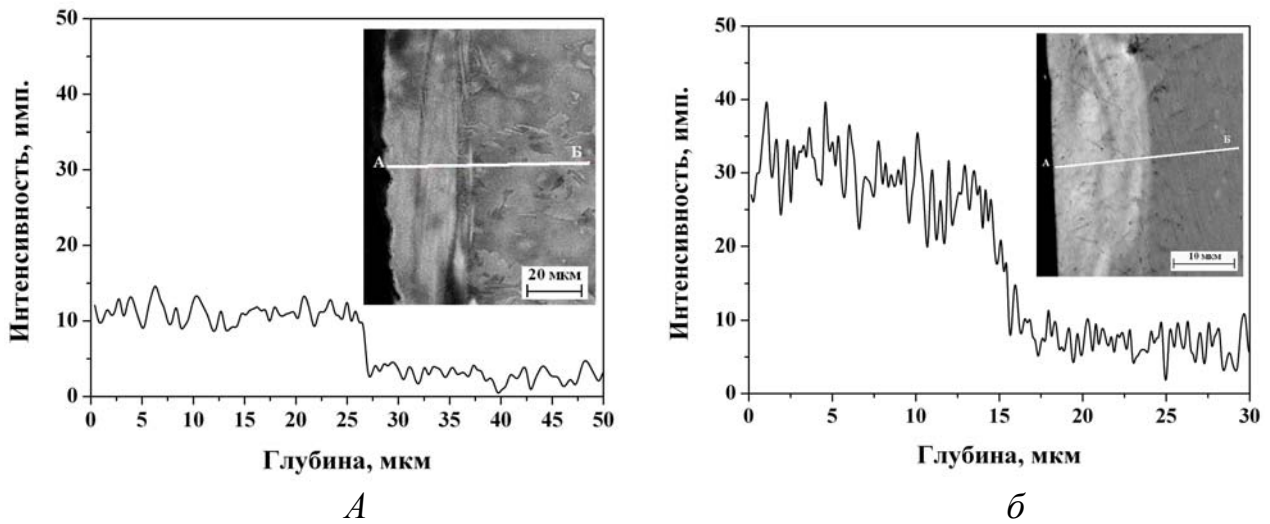


Рисунок 1 – Распределения интенсивностей ХРИ линии $K_{\alpha 1}$ молибдена (а) и линии $L_{\alpha 1}$ циркония (б) по глубине поверхностного слоя титана после воздействия КПП ($Q=19 \text{ Дж/см}^2$), а также РЭМ-изображения поперечных сечений (на вставках)

преимущественно развитием гидродинамической неустойчивости Кельвина-Гельмгольца в поверхностном расплаве [7, 40].

Для описания распределения атомов легирующих элементов в поверхностных слоях титана в результате воздействия КПП разработана модель конвективного тепло- и массопереноса в расплаве, учитывающая перенос атомов легирующих элементов за счет макроскопических течений в расплаве. Предполагается также, что макроскопические течения определяют и распределение в нем температуры. Гидродинамическая скорость в расплаве определяется совокупностью уравнений Навье-Стокса и неразрывности и связана преимущественно с давлением плазменного потока на расплав и его вязкостью [6, 29, 37-38, 40]:

$$\begin{aligned}
 \frac{\partial C(\vec{r}, t)}{\partial t} + (\vec{v}(\vec{r}, t) \cdot \nabla) C(\vec{r}, t) &= \nabla \cdot (D(x, t) \nabla C(\vec{r}, t)), \\
 D(T) &= D_0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right), \\
 \frac{\partial \vec{v}(\vec{r}, t)}{\partial t} + (\vec{v}(\vec{r}, t) \cdot \nabla) \vec{v}(\vec{r}, t) &= -\frac{1}{\rho} \nabla p + \nu \Delta \vec{v}(\vec{r}, t) + \left(\xi + \frac{\nu}{3}\right) \nabla (\nabla \cdot \vec{v}(\vec{r}, t)), \\
 \frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot \vec{v}(\vec{r}, t) &= 0, \\
 \rho(\vec{r}, T) (c(\vec{r}, T) + L \delta(T - T_m)) \left(\frac{\partial T(\vec{r}, t)}{\partial t} + (\vec{v}(\vec{r}, t) \cdot \nabla) T(\vec{r}, t) \right) &= \nabla \cdot (k(x, t) \nabla T(\vec{r}, t)),
 \end{aligned} \tag{1}$$

где $C(\vec{r}, t)$ – концентрация атомов легирующих элементов;

$T(\vec{r}, t)$ – температура в поверхностном слое титана;

$\vec{v}(\vec{r}, t)$ – скорости расплава;

D – коэффициент диффузии;
 D_0 – предэкспоненциальный множитель;
 E_a – энергия активации диффузионного процесса;
 R – универсальная газовая постоянная;
 p – давление в расплаве;
 ρ – плотность расплава;
 ν – кинематическая вязкость расплава;
 c – теплоемкость;
 k – теплопроводность;
 L – скрытая теплота фазового перехода;

$\delta(T-T_m)$ – δ -функция Дирака, позволяющая учесть фазовые переходы 1-го рода (плавление, кристаллизация) при решении уравнения теплопроводности.

Система уравнений (1) дополнена соответствующими начальными и граничными условиями, учитывающими начальную температуру поверхностного слоя, толщину предварительно нанесенного покрытия, а также плотность поглощенной энергии плазменного потока:

$$C(x, 0) = \begin{cases} 1, & \text{при } x \leq d, \\ 0, & \text{при } x > d, \end{cases} \quad \begin{aligned} \left. \frac{\partial C(x, t)}{\partial x} \right|_{x=0} &= 0, \\ \left. \frac{\partial C(x, t)}{\partial x} \right|_{x=h} &= 0. \end{aligned} \quad T(x, 0) = T_0, \quad \begin{aligned} -k \left. \frac{\partial T(x, t)}{\partial x} \right|_{x=0} &= \frac{Q}{\tau}, \\ -k \left. \frac{\partial T(x, t)}{\partial x} \right|_{x=h} &= 0, \end{aligned} \quad (2)$$

где d – толщина покрытия;

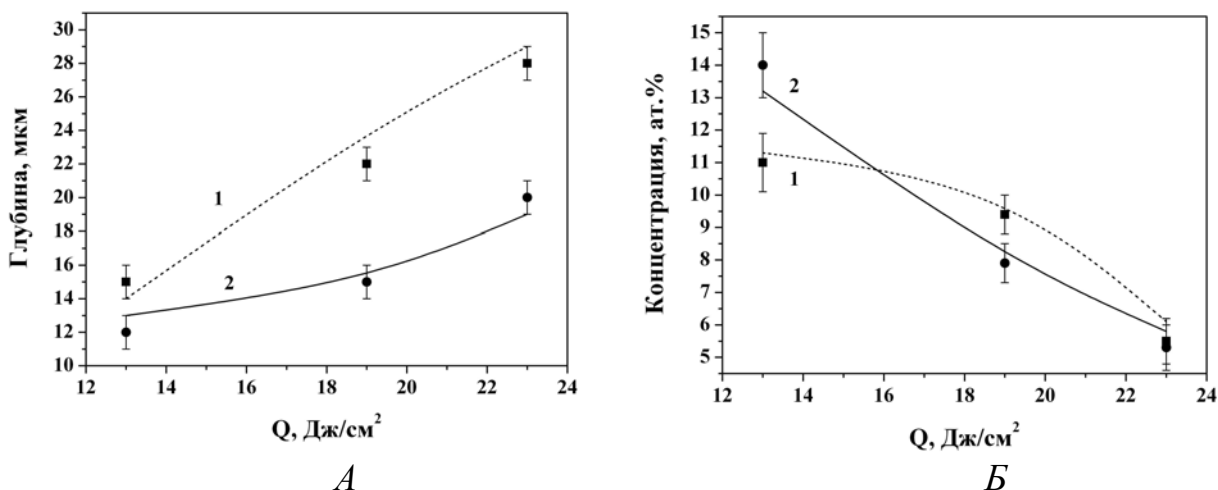
T_0 – начальная температура образца (300 К);

τ – длительность импульса КПП.

Численное моделирование тепловых процессов согласно (1) – (2) показало, что воздействие КПП при $Q=13 - 23$ Дж/см², обуславливает плавление титана и элементов покрытия. В результате интенсивного теплоотвода на объем нерасплавленной части образца в поверхностном слое достигается высокая скорость охлаждения $4,4 \cdot 10^7$ К/с, а также градиент температуры $5,0 \cdot 10^7$ К/м. скорость кристаллизации при этом составляет ~ 1 м/с.

На рисунке 2 представлены зависимости глубины легированного слоя и концентрации в нем атомов металлов в системах Mo/Ti и Zr/Ti после воздействия КПП, полученные в результате решения (1) – (2) и которые соответствуют экспериментально наблюдаемым данным.

Воздействие СЭП с длительностью импульса 100 мкс и $Q=15 - 35$ Дж/см² на титан с предварительно нанесенными металлическими покрытиями толщиной 2 мкм, также как и в случае воздействия КПП, приводит к формированию поверхностных легированных слоев глубиной до 20 мкм. Особенностью легирова-



1 – в системе Mo/Ti (■ – экспериментальные значения);
2 – в системе Zr/Ti (● – экспериментальные значения)

Рисунок 2 – Зависимость глубины легированного слоя (а) и концентрации легирующего элемента (б) после воздействия КПП, полученные на основе расчетов по (1) – (2)

нных слоев в этом случае, является неравномерное распределение по глубине и по поверхности атомов легирующих элементов (рисунок 3). Установлено, что это обусловлено развитием гидродинамических термокапиллярной и концентрационнокапиллярной неустойчивостей Марангони в расплаве, вызванных наличием локальных неоднородностей в электронном пучке [3, 5, 12, 16, 19, 20, 22, 34].

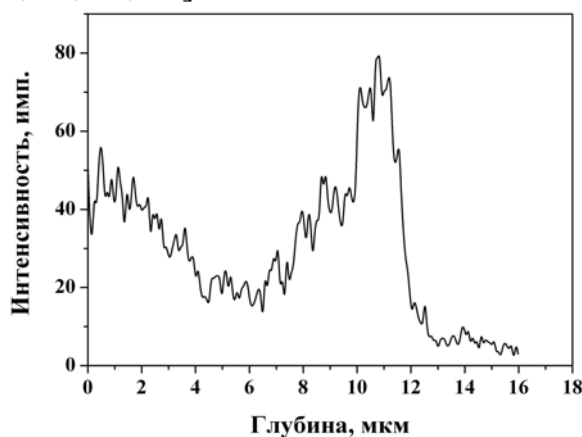


Рисунок 3 – Распределение интенсивности ХРИ линии $K_{\alpha 1}$ молибдена по глубине поверхностного слоя титана после воздействия СЭП при $Q=15$ Дж/см²

Обнаружено, что воздействие на титан КПП, генерируемых в атмосфере азота, приводит к диффузионному насыщению его поверхностного слоя атомами азота, реализуемого преимущественно в твердой фазе после кристаллизации расплава.

Максимальная концентрация атомов азота в поверхностном слое, достигаемая непосредственно на его поверхности, составляет 40 – 45 ат. %. Глубина проникновения азота при этом составляет $\sim 1,5$ мкм при $Q=13$ Дж/см² и $\sim 0,5$ мкм при $Q=35$ Дж/см². Снижение глубины проникновения азота с

повышением Q обусловлено уменьшением времени диффузионного насыщения вследствие формирования в приповерхностной области образца более плотного ударноспрессованного слоя [4, 15].

В четвертой главе приведены результаты исследований фазового состава и микроструктуры легированных слоев титана, полученные методами РСА и РЭМ.

Установлено, что насыщение поверхностного слоя титана атомами азота в результате воздействия КПП приводит к формированию кубического нитрида титана $\delta\text{-TiN}_x$ или, в случае его легирования атомами металлов, $\delta\text{-(Ti,Me)N}_x$, где $\text{Me}=\text{Mo, Cr, Ni, Zr}$, в слое толщиной 200 – 250 нм. Диффузия атомов азота из атмосферы плазмообразующего вещества в закристаллизовавшийся поверхностный слой способствует образованию твердого раствора $\alpha\text{-Ti(N)}$, толщина которого уменьшается от 1,5 до 0,5 мкм при повышении Q от 13 до 35 Дж/см² [1-2, 4-5, 10-12].

Образование на поверхности расплава титана закристаллизовавшегося слоя нитрида $\delta\text{-TiN}_x$ обуславливает отрицательный градиент температуры в самом расплаве, в результате чего происходит его дендритная кристаллизация, направленная с поверхности в глубину (рисунок 4) [1-2].

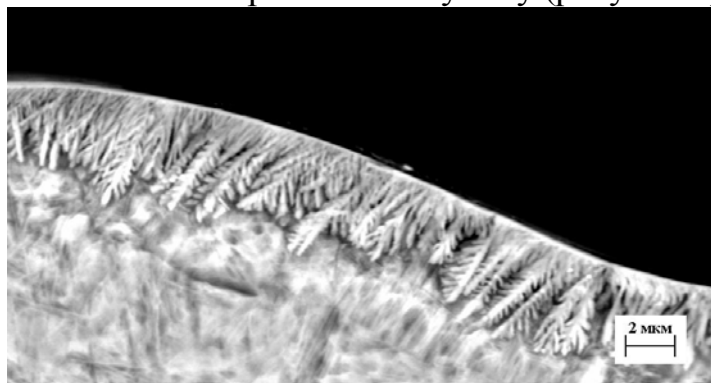


Рисунок 4 – РЭМ-изображение дендритной структуры на поперечном сечении образца титана после воздействия КПП ($Q=35$ Дж/см²)

Обнаружено, что легирование титана β -изоморфным элементом (Mo) в результате воздействия КПП при $Q=13 - 19$ Дж/см², способствует стабилизации высокотемпературной β -фазы титана в виде твердого раствора $\beta\text{-Ti(Mo)}$ во всем легированном слое, что является следствием снижения температуры начала мартенситного перехода (M_s) из-за превышения концентрации Mo критического значения ($C''_{кр}$). При увеличении Q до 35 Дж/см² происходит снижение концентрации Mo до 1,4 ат. %, в результате чего при охлаждении твердый раствор $\beta\text{-Ti(Mo)}$ частично переходит в низкотемпературную α -фазу титана и промежуточную орторомбическую α'' -фазу (рисунок 5а). Формирование твердого раствора $\beta\text{-Ti(Mo)}$ в результате воздействия СЭП сопровождается образованием низкотемпературной α -фазы титана и промежуточной орторомбической α'' -фазы во всем диапазоне плотности поглотенной энергии (15–35 Дж/см²), что является следствием неравномерного распределения атомов Mo в закристаллизовавшемся слое [1, 13-14, 16, 19-21, 26, 33-34, 38].

Стабилизация высокотемпературной β -фазы титана при его легировании атомами β -эвтектоидных элементов (Cr, Ni) в результате воздействия КПП в виде твердых растворов β -Ti(Cr) и β -Ti(Ni) сопровождается образованием интерметаллидов Cr_2Ti , а также TiNi и Ti_2Ni (рисунок 5б). Образование интерметаллида TiNi (никелида титана) является особенно актуальным ввиду его использования как основного биосовместимого материала при изготовлении искусственных имплантатов и протезов в медицине [1-2, 7, 10, 12, 15, 19, 21, 24, 26-28, 30, 33, 38-39].

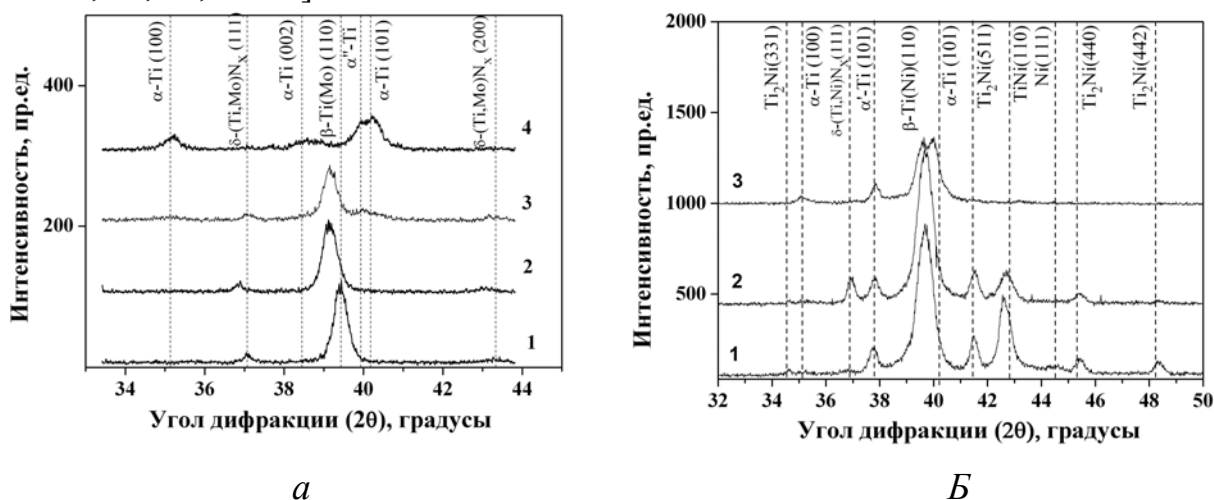


Рисунок 5 – Участки рентгенограмм системы Mo/Ti (а) и Ni/Ti (б), подвергнутых воздействию КПП при $Q=13$ Дж/см² (1), $Q=19$ Дж/см² (2), $Q=23$ Дж/см² (3), $Q=35$ Дж/см² (4)

Легирование поверхностного слоя титана атомами группы нейтральных элементов (Zr) и группы α -стабилизаторов (Al) в результате воздействия КПП и СЭП с $Q=13 - 35$ Дж/см² приводит к формированию твердых растворов на основе низкотемпературной фазы титана α -Ti(Zr) и α -Ti(Al), соответственно, параметры решетки которых увеличиваются с повышением Q [5, 22, 23, 36].

Кристаллизация расплава титана в присутствии атомов легирующих элементов (Mo, Cr, Ni) происходит в условиях его концентрационного переохлаждения, в результате чего формируется ячеистая структура со средним размером ячеек 200 – 300 нм.

В **пятой главе** приведены результаты измерения микротвердости поверхностных слоев титана, легированного атомами металлов в результате воздействия КПП и СЭП.

Обнаружено, что воздействие КПП на титан приводит к повышению микротвердости его поверхностного слоя толщиной 2 мкм до 4,8 ГПа, что в 2 – 2,5 раза превышает микротвердость исходного титана. Упрочнение поверхностного слоя в данном случае обусловлено преимущественно зернограничным и дислокационным механизмами, а также формированием на поверхности нитридного слоя [11, 17, 32].

Легирование поверхностного слоя титана атомами металлов позволяет повысить его микротвердость до 7,0 ГПа, что обуславливается дополнительным действием твердорастворного механизма, а в случае легирования атомами β -эвтектоидных элементов (Cr, Ni) – и за счет дисперсионного механизма, связанного с образованием интерметаллидов [1-3, 5, 12-14, 16, 19, 21-23, 38].

Обнаружено, что проведение дополнительного вакуумного отжига систем Cr/Ti и Mo/Ti после воздействия на них КПП приводит к частичному распаду твердых растворов и выделению низкотемпературной α -фазы и промежуточной α'' -фазы, что в совокупности позволяет повысить микротвердость поверхностного слоя до 10,4 ГПа [8-9, 18, 31].

На основе полученных результатов разработан новый способ упрочнения изделий из титановых сплавов [8-9].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Основные научные результаты диссертационной работы

1. С помощью воздействия компрессионными плазменными потоками с длительностью импульса 100 мкс и плотностью поглощенной энергии 13 – 35 Дж/см² на системы Me/Ti (где Me=Mo, Cr, Ni, Zr, Al) с толщиной покрытия 2 – 6 мкм в титане сформированы поверхностные слои, легированные атомами металлов. Методами рентгеноспектрального микроанализа и резерфордовского обратного рассеяния обнаружено, что при повышении плотности поглощенной энергии компрессионных плазменных потоков от 13 до 23 Дж/см² толщина легированного слоя увеличивается от 5 до 28 мкм, в результате чего концентрация легирующих элементов, равномерно распределенных по глубине расплавленного слоя, снижается от 40 до 0,5 ат. %. Выявленные закономерности изменения элементного состава в легированных слоях титана объясняются с помощью разработанной модели конвективного тепло- и массопереноса в системах Me/Ti при воздействии компрессионными плазменными потоками. Данная модель учитывает толщину предварительно наносимого металлического покрытия, тепловое воздействие плазменного потока, а также гидродинамические течения в расплаве, обусловленные преимущественно развитием гидродинамической неустойчивости Кельвина-Гельмгольца на границе раздела расплавов титана и покрытия, и которая позволяет определить глубину проникновения атомов легирующих элементов и их концентрацию в легированном слое титана, согласующиеся с экспериментом [1, 2, 5–7, 10, 12, 13, 15, 23, 24, 28, 32, 36, 39].

2. В результате воздействия сильноточными электронными пучками с длительностью импульса 100 мкс и плотностью поглощенной энергии 15 – 35 Дж/см² на системы Me/Ti (где Me=Mo, Cr, Zr) в титане сформированы поверхно-

стные легированные слои, глубина которых с повышением плотности поглощенной энергии от 15 до 35 Дж/см² увеличивается от 10 до 20 мкм, а средняя концентрация легирующих элементов снижается при этом от 17 до 3,4 ат. %, что установлено с помощью растровой электронной микроскопии и рентгеноспектрального микроанализа. Установлено, что проникновение атомов молибдена, циркония и хрома на глубину расплавленного слоя обеспечивается жидкофазным перемешиванием расплава, инициируемым развитием преимущественно термокапиллярной и концентрационнокапиллярной гидродинамических неустойчивостей Маранго-ни. В отличие от воздействия компрессионными плазменными потоками с аналогичной плотностью поглощенной энергии, поверхностные слои, легированные с помощью СЭП, характеризуются неравномерным распределением атомов легирующих элементов. С помощью Резерфордского обратного рассеяния и рентгеноспектрального микроанализа обнаружено, что с повышением плотности поглощенной энергии от 13 до 35 Дж/см² распределение атомов легирующих элементов в поверхностном слое титана становится более равномерным [3, 5, 16, 19, 20, 22, 33, 35].

3. Методами Оже-электронной спектроскопии и вторично-ионной масс-спектропии выявлено, что воздействие компрессионными плазменными потоками с плотностью поглощенной энергии 13 – 35 Дж/см², генерируемых в атмосфере азота при давлении 400 Па, приводит к насыщению поверхностного слоя титана атомами азота с максимальной концентрацией 40 – 45 ат. %. С помощью рентгеноструктурного анализа установлено, что кристаллизация расплава титана в присутствии атомов азота приводит к формированию поверхностного слоя нитрида титана $\delta\text{-TiN}_x$ толщиной 200 – 250 нм, который при наличии атомов легирующих элементов представляет собой твердый раствор $\delta\text{-(Ti,Me)N}_x$, где Me=Mo, Cr, Zr, Ni. Закристаллизовавшийся на поверхности расплава титана нитридный слой обеспечивает отрицательный градиент температуры в расплаве, что способствует формированию наряду с фронтом кристаллизации расплава, направленным от межфазной границы «расплав – твердое тело», второго фронта кристаллизации, направленного от поверхности в глубь расплава. Твердофазная диффузия азота из атмосферы плазмообразующего вещества в закристаллизовавшийся слой титана способствует образованию приповерхностного азотированного слоя в виде твердого раствора $\alpha\text{-Ti(N)}$, толщина которого за счет снижения времени диффузионного насыщения уменьшается от 1,5 до 0,5 мкм при возрастании плотности поглощенной энергии компрессионного плазменного потока от 13 до 35 Дж/см² [1, 4, 15, 31].

4. Методом рентгеноструктурного анализа обнаружено, что легирование поверхностного слоя титана атомами β -изоморфного (Mo) элемента позволяет сформировать твердый раствор $\beta\text{-Ti(Mo)}$ на основе высокотемпературной β -фазы

титана во всем объеме легированного слоя при концентрации Мо свыше 9,4 ат. %, достигаемой при плотности поглощенной энергии 13 – 19 Дж/см². Повышение плотности поглощенной энергии до 23 Дж/см², обеспечивающее снижение концентрации Мо до 5,5 ат. %, а также легирование титана атомами β-эвтектоидных (Cr, Ni) элементов при воздействии компрессионными плазменными потоками при плотности поглощенной энергии 13 – 19 Дж/см² (для системы Cr/Ti) и 13 – 23 Дж/см² (для системы Ni/Ti) приводят к формированию твердых растворов на основе низкотемпературной α-фазы титана, высокотемпературной β-фазы титана и промежуточной α''-фазы при концентрации хрома свыше 3,7 ат. % и никеля 9,4 ат. %. Стабилизация высокотемпературной β-фазы титана в результате воздействия сильноточными электронными пучками на системы Mo/Ti и Cr/Ti происходит при плотности поглощенной энергии 15 – 35 Дж/см² и сопровождается формированием низкотемпературной α-фазы титана, а также промежуточной орторомбической α''-фазы вследствие образования локальных областей с концентрацией легирующих элементов ниже критической, что является следствием их неравномерного распределения в легированном слое. Методом растровой электронной микроскопии выявлено, что в результате кристаллизации расплава титана в присутствии атомов молибдена, хрома или никеля, осуществляемой при скорости его охлаждения ~ 10⁷ К/с, формируется ячеистая структура со средним размером ячеек 200 – 300 нм, обусловленная концентрационным переохлаждением расплава [1–3, 7, 10, 12, 13, 15, 16, 19 – 21, 24, 26, 27, 32, 33].

5. Методом рентгеноструктурного анализа установлено, что при легировании поверхностного слоя титана атомами нейтральной группы стабилизаторов (Zr) или группы α-стабилизаторов (Al) в результате воздействия компрессионными плазменными потоками и сильноточными электронными пучками с плотностью поглощенной энергии 13 – 35 Дж/см² формируются твердые растворы на основе низкотемпературной фазы титана α-Ti(Zr) и α-Ti(Al). Параметры гексагональной решетки (*a* и *c*) твердых растворов α-Ti(Zr) и α-Ti(Al) увеличиваются с повышением плотности поглощенной энергии, что обусловлено снижением содержания в них атомов циркония и алюминия, соответственно, а параметр гексагональности (*c/a*) не изменяется и составляет 1,61 (для твердого раствора α-Ti(Zr), сформированного воздействием компрессионными плазменными потоками), 1,58 (для твердого раствора α-Ti(Zr), сформированного воздействием сильноточными электронными пучками) и 1,61 (для твердого раствора α-Ti(Al), сформированного воздействием компрессионными плазменными потоками). В результате охлаждения поверхностного слоя систем Zr/Ti и Al/Ti со скоростью ~ 10⁷ К/с осуществляется мартенситный переход из высокотемпературной β-фазы в низкотемпературную α-фазу титана с образованием микроструктуры игольчатого мартенсита [5, 22, 23, 35].

6. Обнаружено, что воздействие компрессионными плазменными потоками и высокоэнергетичными электронными пучками с плотностью поглощенной энергии $13 - 35 \text{ Дж/см}^2$ на титан приводит к повышению его микротвердости до 3,5 ГПа, что обусловлено преимущественно зернограницным и дислокационным механизмами упрочнения. В случае воздействия компрессионными плазменными потоками, генерируемыми в атмосфере азота, происходит увеличение микротвердости поверхностного слоя до 4,8 ГПа за счет дополнительного образования на поверхности нитрида $\delta\text{-TiN}_x$ и твердого раствора $\alpha\text{-Ti(N)}$. Легирование атомами металлов (Mo, Cr, Ni, Zr) позволяет повысить микротвердость поверхностного слоя титана до 7,0 ГПа, что обусловлено действием твердорастворного механизма упрочнения, а в случае легирования β -эвтектоидными элементами (Cr, Ni) – также и за счет дисперсионного механизма. На основе полученных экспериментальных результатов разработан способ упрочнения поверхностного слоя титана, заключающийся в нанесении на поверхность титана металлического покрытия (Mo, Cr, Zr) толщиной 2 – 4 мкм, воздействию компрессионными плазменными потоками с плотностью поглощенной энергии $13 - 35 \text{ Дж/см}^2$ в атмосфере азота, а также в последующем вакуумном отжиге при температурах 400 – 600 °С, приводящем к частичному распаду твердых растворов и выделению дисперсных частиц низкотемпературной α -фазы титана, орторомбической α'' -фазы и интерметаллидов. Данный способ позволяет повысить микротвердость поверхностного слоя титана до 10,4 ГПа [1, 3, 5, 8, 9, 11, 16, 18, 19, 23, 30, 32].

Рекомендации по практическому использованию результатов

На основе результатов проведенных исследований разработан и запатентован способ упрочнения поверхности изделий из титановых сплавов, который позволяет многократно повысить твердость поверхностного слоя титана. Данный способ наряду с возможностью формирования с помощью компрессионных плазменных потоков поверхностных слоев, содержащих биосовместимый сплав никелид титана (TiNi), может быть использован при изготовлении и обработке медицинского инструмента и искусственных имплантатов на основе титана.

Результаты диссертационной работы также могут быть положены в основу разработки ресурсосберегающих технологий поверхностного легирования материалов с помощью плазменных потоков.

Результаты, полученные при выполнении диссертационной работы, используются при чтении курсов «Структурно-фазовые превращения при облучении», «Модификация твердых тел концентрированными потоками энергии» и «Избранные вопросы физики твердого тела» на физическом факультете Белорусского государственного университета.

СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ СОИСКАТЕЛЯ

Статьи в рецензируемых научных журналах

1. Структурно-фазовые превращения в титане, легированном атомами хрома и молибдена при воздействии компрессионных плазменных потоков / В.В. Углов, Н.Н. Черенда, В.И. Шиманский, Н.В. Шостак, В.М. Асташинский, А.М. Кузьмицкий // Перспективные материалы. – 2010. – № 1. – С. 24–32.
2. Modification of chromium/titanium system phase composition and mechanical properties by compression plasma flows / N.N. Cherenda, V.V. Uglov, V.I. Shymanski, V.M. Astashynski, A.M. Kuzmitski // Journal of Optoelectronics and Advanced Materials. – 2010. – V. 12, № 3. – P. 749–753.
3. Влияние энергии и длительности импульса электронных пучков на структурно-фазовое состояние системы «молибден-титан» / Н.Н. Черенда, В.И. Шиманский, В.В. Углов, Н.Н. Коваль, Ю.Ф. Иванов, А.Д. Тересов // Физика и химия обработки материалов. – 2011. – № 1. – С. 14-21.
4. Азотирование поверхностного слоя стали и титана компрессионными плазменными потоками / Н.Н. Черенда, В.И. Шиманский, В.В. Углов, В.М. Асташинский, В.А. Ухов // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2012. – № 4. – С. 35-42.
5. Формирование твердых растворов в системе «цирконий-титан» под воздействием компрессионных плазменных потоков и сильнотоочных электронных пучков / Н.Н. Черенда, В.И. Шиманский, В.В. Углов, В.М. Асташинский, А.М. Кузьмицкий, Н.Н. Коваль, Ю.Ф. Иванов, А.Д. Тересов // Перспективные материалы. – 2012. – № 3. – С. 16–23.
6. Конвективный массоперенос в поверхностных слоях титана, подвергнутого воздействию компрессионными плазменными потоками / В.В. Углов, В.И. Шиманский, Н.Н. Черенда, В.М. Асташинский, Н.Т. Квасов. // Физика и химия обработки материалов. – 2012. – № 6. – С. 31-39.
7. Формирование поверхностного сплава никелида титана воздействием компрессионными плазменными потоками на систему никель-титан / В.В. Углов, В.И. Шиманский, Н.Н. Черенда, В.А. Люшкевич, В.М. Асташинский, М.В. Асташинская, О.В. Рева // Перспективные материалы. – 2013. – № 4. – С. 72-79.

Патенты на изобретения

8. Способ упрочнения поверхности изделий из титановых сплавов: пат. 2464355 Российская Федерация, МПК7 С 23 С 14/48, С 23 С 8/24 / В.В. Углов, Н.Н. Черенда, В.И. Шиманский, Г.З. Подсобей, В.М. Асташинский; заяви-

тель Белорусский гос. ун-т. – № 2011155506/02; заявл. 19.04.11; опубл. 20.10.12 // Изобретения. Полезные модели [Электронный ресурс]: официальный бюллетень. – Москва. – 2012, № 29. – 1 электрон. опт. диск (CD-ROM): цв.

9. Способ упрочнения поверхности изделия из титанового сплава: пат. 16907 Респ. Беларусь, МПК7 С 23 С 14/48, С 23 С 8/24 / В.В. Углов, Н.Н. Черенда, В.И. Шиманский, Г.З. Подсобей, В.М. Асташинский; заявитель Белорусский гос. ун-т. – № а 2011343; заявл. 21.03.11; опубл. 28.02.13 // Афіцыйны бюлетэнь / Нацыянальны цэнтр інтэлектуальнай уласнасці. – 2013. – № 1. – С. 95.

Статьи в сборниках научных трудов, материалов научных конференций

10. Воздействие компрессионных плазменных потоков на систему хром/титан / В.В. Углов, В.И. Шиманский, Н.Н. Черенда, В.М. Асташинский, А.М. Кузьмицкий // Быстрозакаленные материалы и покрытия: сб. трудов 7-ой Всероссийской с междунар. участием науч.-технич. конф., Москва, 2 – 3 декабря 2008 г. / Редкол. А.П. Петров (пред.) [и др.]. – Москва: МАТИ, 2008. – С. 208–212.

11. Модификация трибологических свойств титана компрессионными плазменными потоками / В.В. Углов, В.И. Шиманский, Н.Н. Черенда, В.М. Асташинский, А.М. Кузьмицкий // Материалы, технологии и оборудование в производстве, эксплуатации, ремонте и модернизации машин: сб. науч. трудов VII междунар. науч.-технич. конф., Новополюцк, 29 – 30 апреля 2009 г.: в 3-х т. / Под общ. ред. П.А. Витязя, С.А. Астапчика. – Новополюцк: УО «ПГУ», 2009. – Т. 2. – С. 79–82.

12. Легирование поверхностного слоя титана атомами хрома при воздействии компрессионных плазменных потоков и сильнооточных электронных пучков / В.В. Углов, В.И. Шиманский, Н.Н. Черенда, В.М. Асташинский, А.М. Кузьмицкий, Н.Н. Коваль, Ю.Ф. Иванов, А.Д. Тересов // Радиационная физика твердого тела: труды XIX междунар. совещания, Севастополь, 31 августа – 5 сентября 2009 г. / Редкол. Г.Г. Бондаренко (отв. ред.) [и др.]. – Москва: ГНУ «НИИ ПМТ», 2009. – С. 619–625.

13. Структурно-фазовые изменения в поверхностном слое титана, легированного молибденом при воздействии компрессионных плазменных потоков / Н.Н. Черенда, В.В. Углов, Н.В. Шостак, В.И. Шиманский, В.М. Асташинский, А.М. Кузьмицкий // Радиационная физика твердого тела: труды XIX междунар. совещания, Севастополь, 31 августа – 5 сентября 2009 г. / Редкол. Г.Г. Бондаренко (отв. ред.) [и др.]. – Москва: ГНУ «НИИ ПМТ», 2009. – С. 83–89.

14. Воздействие водородной плазмы на систему молибден/титан / В.И. Шиманский, Н.Н. Черенда, Н.В. Шостак, В.М. Асташинский, А.М. Кузьмицкий, С.В. Гусакова // Актуальные проблемы физики твердого тела: сб. докл. Междунар. науч. конф., Минск, 20 – 23 октября 2009 г.: в 3-х т. / Редкол.: Н.М. Олехнович (пред.) [и др.]. – Минск: Вараксин А.Н., 2009. – Т. 3. – С. 388–390.

15. Elemental composition of chromium/titanium system after compression plasma flow influence / P. Konarski, V.I. Shymanski, V.V. Uglov, N.N. Cherenda, V.M. Astashinski // Взаимодействие излучений с твердым телом: материалы 8-ой междунар. конф., Минск, 23 – 25 сентября 2009 г. / Редкол. В.М. Анищик (отв. ред.) [и др.]. – Минск: БГУ, 2009. – С. 18–20.

16. Легирование титана атомами молибдена воздействием сильноточных электронных пучков / В.В. Углов, В.И. Шиманский, Н.Н. Черенда, Н.Н. Коваль, Ю.Ф. Иванов, А.Д. Тересов // Быстрозакаленные материалы и покрытия: сб. трудов 8-ой Всероссийской с междунар. участием науч.-технич. конф., Москва, 30 ноября – 1 декабря 2009 г. / Редкол. А.П. Петров (пред.) [и др.]. – Москва: МАТИ, 2009. – С. 250–254.

17. Шиманский, В.И. Структурно-фазовое состояние титана при воздействии электронных пучков / В.И. Шиманский // Физика конденсированного состояния: материалы XVIII респ. науч. конф. аспирантов, магистрантов и студентов, Гродно, 21 – 23 апреля 2010 г. / Редкол. Е.А. Ровба (отв. ред.) [и др.]. – Гродно: ГрГУ, 2010. – С. 336–338.

18. Термическая стабильность фазового состава титана, легированного хромом и молибденом при воздействии компрессионных плазменных потоков / В.В. Углов, Н.Н. Черенда, В.И. Шиманский, В.М. Асташинский, А.М. Кузьмицкий // Радиационная физика твердого тела: труды XX международного совещания, Севастополь, 5 – 10 июля 2010 г.: в 2 ч. / Под ред. Г.Г. Бондаренко. – Москва: ГНУ «НИИ ПМТ», 2010. – Ч. 1. – С. 362 – 368.

19. Phase composition and mechanical properties of titanium alloyed by chromium and molybdenum atoms under high-current electron beams / N.N. Cherenda, V.V. Uglov, V.I. Shymanski, N.N. Koval, Y.F. Ivanov, A.D. Teresov // Modification of Materials with Particle Beams and Plasma Flows: proceedings of 10-th International Conference, Tomsk, September 19 – 24, 2010. – Tomsk, 2010. – P. 113 – 116.

20. Структура и механические свойства титана, легированного молибденом при воздействии сильноточных электронных пучков / В.В. Углов, В.И. Шиманский, Н.Н. Черенда, Н.Н. Коваль, Ю.Ф. Иванов, А.Д. Тересов // Современные методы и технологии создания и обработки материалов: материалы V Междунар. науч.-техн. конф., Минск, 15 – 17 сентября 2010 г.: в 3 ч. / ФТИ

НАН Беларуси; Редкол.: С.А. Астапчик [и др.]. – Минск, 2010. – Ч. 2. – С. 219 – 223.

21. Структурно-фазовые превращения в титане, легированном хромом и молибденом под воздействием компрессионных плазменных потоков / В.В. Углов, В.И. Шиманский, Н.Н. Черенда, В.М. Асташинский, А.М. Кузьмицкий // Быстрозакаленные материалы и покрытия: сб. трудов 9-ой Всероссийской с междунар. участием науч.-технич. конф., Москва, 30 ноября – 1 декабря 2010 г. / Редкол. А.П. Петров (пред.) [и др.]. – Москва: МАТИ, 2010. – С. 276–280.

22. Концевой, Е.В. Формирование твердых растворов в системе «цирконий-титан» воздействием сильноточных электронных пучков / Е.В. Концевой, В.И. Шиманский // Физика конденсированного состояния: материалы XIX респ. науч. конф. аспирантов, магистрантов и студентов, Гродно, 19 – 20 апреля 2011 г. / Редкол. Е.А. Ровба (отв. ред.) [и др.]. – Гродно: ГрГУ, 2011. – С. 153 – 154.

23. Фазовый состав и механические свойства системы «цирконий/титан», подвергнутой воздействию компрессионных плазменных потоков / Н.Н. Черенда, В.И. Шиманский, В.В. Углов, В.М. Асташинский, А.М. Кузьмицкий // Радиационная физика твердого тела: труды XXI междунар. совещания, Севастополь, 22 – 27 августа 2011 г.: в 2 ч. / Под ред. Г.Г. Бондаренко. – Москва: ГНУ «НИИ ПМТ», 2011. – Ч. 1. – С. 378 – 385.

24. Синтез никелида титана компрессионными плазменными потоками / В.И. Шиманский, М.В. Асташинская, Е.А. Солдатенко, О.В. Рева, А.М. Кузьмицкий // Взаимодействие излучений с твердым телом: материалы 9-ой междунар. конф., Минск, 20 – 22 сентября 2011 г. / Редкол. В.М. Анищик (отв. ред.) [и др.]. – Минск: БГУ, 2011. – С. 281 – 283.

25. Фазообразование в системах (Mo+Cr)/Ti, Mo/Cr/Ti и Cr/Mo/Ti под воздействием компрессионных плазменных потоков / В.И. Шиманский, Н.Н. Черенда, В.В. Углов, В.М. Асташинский. // Актуальные проблемы физики твердого тела: сб. докл. Междунар. науч. конф., Минск, 18 – 21 октября 2011 г.: в 3 т. / Редкол.: Н.М. Олехнович (пред.) [и др.]. – Минск, 2011. – Т. 3. – С. 282 – 284.

26. Люшкевич, В.А. Формирование поверхностного слоя никелида титана под воздействием компрессионных плазменных потоков / В.А. Люшкевич, В.И. Шиманский // Физика конденсированного состояния: сб. науч. ст. В 2 ч. / ГрГУ им. Я. Купалы; Е.А. Ровба (гл. ред.) [и др.]. – Гродно: ГрГУ, 2012. – Ч. 2. – С. 94-98.

27. Формирование поверхностного слоя никелида титана компрессионными плазменными потоками / Н.Н. Черенда, В.И. Шиманский, В.В. Углов, В.А. Люшкевич, В.М. Асташинский // Радиационная физика твердого тела: тру-

ды XX междунар. совещания, Севастополь, 9 – 14 июля 2012 г. / Под ред. Г.Г. Бондаренко. – Москва: ГНУ «НИИ ПМТ», 2012. – С. 440 – 447.

28. Model of mass transfer in the titanium surface layer after compression plasma flows influence / V.I. Shymanski, V.V. Uglov, N.N. Cherenda, V.M. Astashynski // Plasma Physics and Plasma Technology: Proceedings of VII International Conference, Minsk, September 17 – 21, 2012. – Minsk, 2012. – P. 446 – 449.

29. Compression plasma flows application for titanium nickelide synthesis / V.I. Shymanski, V.A. Lyushkevich, V.V. Uglov, N.N. Cherenda, V.M. Astashynski, A.M. Kuzmitski // Plasma Physics and Plasma Technology: Proceedings of VII International Conference, Minsk, September 17 – 21, 2012. – Minsk, 2012. – P. 434 – 437.

30. Концевой, Е.В. Термическая стабильность фазового состава системы Cr-Mo-Ti, подвергнутой воздействию компрессионных плазменных потоков / Е.В. Концевой, В.И. Шиманский // Физика конденсированного состояния: материалы XXI междунар. науч.-пркт. конф. аспирантов, магистрантов и студентов, Гродно, 18 – 19 апреля 2013 г. / ГрГУ им. Я. Купалы; редкол.: Г.А. Хацкевич [и др.]. – Гродно: ГрГУ, 2013. – С. 79-80.

Тезисы докладов на научных конференциях

31. Шиманский, В.И. Модификация поверхностных слоев титана компрессионными плазменными потоками / В.И. Шиманский // Физика конденсированного состояния: тезисы докладов XVII республиканской научной конференции аспирантов, магистрантов и студентов. Гродно, 16 – 17 апреля 2009 г. / Редкол. Е.А. Ровба (отв. ред.) [и др.]. – Гродно: ГрГУ, 2009. – С. 227–230.

32. Структурно-фазовые превращения в титане, легированном атомами хрома и молибдена / В.В. Углов, Н.Н. Черенда, В.И. Шиманский, Н.В. Шостак, В.М. Асташинский, А.М. Кузьмицкий // Тезисы докладов XXXIX международной конференции по физике взаимодействия заряженных частиц с кристаллами, Москва, 26 – 28 мая 2009 г. / Под общ. ред. проф. А.Ф. Тулинова. – Москва: Университетская книга, 2009. – С.129.

33. Влияние энергии и длительности импульса электронных пучков на структурно-фазовое состояние системы «молибден/титан» / В.В. Углов, Н.Н. Черенда, В.И. Шиманский, Н.Н. Коваль, Ю.Ф. Иванов, А.Д. Тересов // Тезисы докладов XL международной конференции по физике взаимодействия заряженных частиц с кристаллами, Москва, 25 – 27 мая 2010 г. / Под общ. ред. проф. А.Ф. Тулинова. – Москва: Университетская книга, 2010. – С. 172.

34. Phase and chemical composition of titanium surface layer simultaneously alloyed with chromium and molybdenum atoms / V.V. Uglov, V.I. Shymanski, N.N. Cherenda, V.M. Astashynski, P. Konarski, A.V. Shashok // Ion Implantation

and Other Applications of Ions and Electrons: Abstracts of VIII-th International Conference; Kazimierz Dolny, Poland, June 14 – 17, 2010. – Kazimierz Dolny, 2010. – P. 115.

35. Формирование твердых растворов в системе «цирконий-титан» воздействием интенсивных импульсных электронных пучков / В.В. Углов, В.И. Шиманский, Н.Н. Черенда, Н.Н. Коваль, Ю.Ф. Иванов, А.Д. Тересов, Е.В. Концевой // Тезисы докладов XLI международной конференции по физике взаимодействия заряженных частиц с кристаллами, Москва, 31 мая – 2 июня 2011 г. / Под общ. ред. проф. М.И. Панасюка. – Москва: Университетская книга, 2011. – С. 129.

36. Конвективный массоперенос в поверхностных слоях титана, подвергнутого воздействию компрессионными плазменными потоками / В.В. Углов, В.И. Шиманский, Н.Н. Черенда, В.М. Асташинский, Н.Т. Квасов // Тезисы докладов XLII международной Тулиновской конференции по физике взаимодействия заряженных частиц с кристаллами, Москва, 29 – 31 мая 2012 г. / Под общ. ред. проф. М.И. Панасюка. – Москва: Университетская книга, 2012. – С. 134.

37. Modification of structure and mechanical properties of titanium alloys by compression plasma influence / V.I. Shymanski, V.V. Uglov, N.N. Cherenda, V.M. Astashynski, A.M. Kuzmitski // Radiation physics, High current electronics and Modification of materials: Abstract book of 3rd International Congress, Tomsk, Russia, September 17 – 21, 2012. – Tomsk, 2012. – P. 408 – 409.

38. Titanium nickelide formation by compression plasma flows / V.I. Shymanski, V.V. Uglov, N.N. Cherenda, V.A. Lyushkevich V.M. Astashynski, A.M. Kuzmitski // Radiation physics, High current electronics and Modification of materials: Abstract book of 3rd International Congress, Tomsk, Russia, September 17 – 21, 2012. – Tomsk, 2012. – P. 455 – 456.

39. Элементный состав поверхностных слоев титана, сформированных воздействием компрессионных плазменных потоков / В.И. Шиманский, Н.Н. Черенда, В.В. Углов, В.М. Асташинский // Тезисы докладов XLIII международной Тулиновской конференции по физике взаимодействия заряженных частиц с кристаллами, Москва, 28 – 30 мая 2013 г. / Под общ. ред. проф. М.И. Панасюка. – Москва: Изд-во Московского университета, 2013. – С. 117.

РЕЗЮМЕ

Шиманский Виталий Игоревич

Структурно-фазовое состояние титана, легированного атомами Mo, Cr, Ni, Zr и Al при воздействии компрессионными плазменными потоками и сильноточными электронными пучками

Ключевые слова: компрессионные плазменные потоки, сильноточные электронные пучки, титан, легированные слои, азотирование, конвективный массоперенос, твердые растворы, интерметаллиды, микротвердость, упрочнение.

Цель работы: установление закономерностей и особенностей формирования структурно-фазового состояния, изменения элементного состава и микротвердости в поверхностных слоях титана, легированного металлами из различных групп стабилизаторов под воздействием компрессионных плазменных потоков и сильноточных электронных пучков.

Методы исследования: растровая электронная микроскопия, рентгеноспектральный микроанализ, резерфордское обратное рассеяние, Оже-электронная спектроскопия, вторично-ионная масс-спектрометрия, рентгеноструктурный анализ, измерение микротвердости по методике Виккерса.

Полученные результаты и их новизна. Впервые с помощью воздействия компрессионными плазменными потоками и сильноточными электронными пучками длительностью ~ 100 мкс и плотностью поглощенной энергии $13 - 35$ Дж/см² сформированы поверхностные слои в титане, легированные атомами Mo, Cr, Zr, Ni, Al, толщиной до 28 мкм. Разработана модель конвективного тепло- и массопереноса в поверхностных слоях титана, учитывающая толщину металлического покрытия, тепловое воздействие плазменного потока и гидродинамические течения в расплаве, которая позволяет определить глубину проникновения атомов легирующих элементов и их концентрацию. Впервые обнаружено формирование второго фронта кристаллизации расплава, направленного от его поверхности в глубь и вызванного поверхностной кристаллизацией нитрида титана $\delta\text{-TiN}_x$ толщиной 200 – 250 нм. Выявлено, что легирование титана атомами β -изоморфным (Mo) и β -эвтектоидными (Cr, Ni) элементами позволяет стабилизировать высокотемпературную фазу титана, в то время как легирование нейтральным элементом (Zr) и α -стабилизирующим (Al) приводит к образованию твердых растворов $\alpha\text{-Ti(Zr)}$ и $\alpha\text{-Ti(Al)}$ на основе низкотемпературной фазы титана. Легирование титана атомами металлов и последующий вакуумный отжиг приводят к повышению микротвердости поверхностного слоя до 10,4 ГПа за счет зернограницного, дислокационного, твердорастворного и дисперсионного механизмов упрочнения.

Область применения. Разработанный и запатентованный способ упрочнения поверхности изделий из титановых сплавов наряду с возможностью формирования поверхностных слоев, содержащих биосовместимый сплав никелид титана (TiNi), может быть использован при изготовлении и обработке медицинского инструмента и искусственных имплантатов на основе титана.

РЭЗЮМЭ Шыманскі Віталій Ігаравіч

Структурна-фазавы стан тытана, легіраванага атамамі Mo, Cr, Ni, Zr і Al пры ўздзеянні кампрэсійнымі плазменымі патокамі і моцнатокавымі электроннымі пучкамі

Ключавыя словы: кампрэсійныя плазменныя патокі, моцнатокавыя электронныя пучкі, тытан, легіраваныя слаі, азатаванне, канвектыўны масаперанос, цвёрдыя растворы, інтэрметаліды, мікрацвёрдасць, умацаванне.

Мэта работы: устанаўленне заканамернасцей і асаблівасцей фарміравання структурна-фазовага стану, змянення элементнага саставу і мікрацвёрдасці ў паверхневых сляях тытана, легіраванага атамамі металаў з розных груп стабілізатараў пад уздзеяннем кампрэсійных плазменных патокаў і моцнатокавых электронных пучкоў.

Метады даследвання: растрвая электронная мікраскапія, рэнтгенаспектральны мікрааналіз, рэзерфордаўскае зваротнае рассяйванне, Ажэ-электронная спектраскапія, другасна-іённая мас-спектраскапія, рэнтгенаструктурны аналіз, вымярэнне мікрацвёрдасці па методыцы Вікерса.

Атрыманыя вынікі і іх навізна. Упершыню з дапамогай уздзеяння кампрэсійнымі плазменымі патокамі і моцнатокавымі электроннымі пучкамі працягласцю ~100 мкс і шчыльнасцю паглынутай энергіі 13 – 35 Дж/см² сфарміраваны паверхневыя слаі ў тытане, легіраваныя атамамі Mo, Cr, Zr, Ni, Al таўшчынёй да 28 мкм. Распрацавана мадэль канвектыўнага цепла- і масапераносу ў паверхневых сляях тытана, якая ўлічвае таўшчыню металічнага пакрыцця, цеплавое ўздзеянне плазменага патоку і гідрадынамічныя цяжэнні ў расплаве і якая дазваляе вызначыць глыбіню пранікнення атамаў легіруючых элементаў і іх канцэнтрацыю. Упершыню выяўлена фарміраванне другога фронту крышталізацыі расплаву, накіраванага ад яго паверхні ў глыбіню і які звязаны з паверхневай крышталізацыяй нітрыду тытана $\delta\text{-TiN}_x$ таўшчынёй 200 – 250 нм. Выяўлена, што легіраванне тытана атамамі β -ізаморфным (Mo) і β -эўтэктоіднымі (Cr, Ni) элементамі дазваляе стабілізаваць высокатэмпературную фазу тытана, у той час як легіраванне нейтральным элементам (Zr) і α -стабілізуючым (Al) прыводзіць да фарміравання цвёрдых раствораў $\alpha\text{-Ti(Zr)}$ і $\alpha\text{-Ti(Al)}$ на аснове нізкатэмпературнай фазы тытана. Легіраванне тытана атамамі металаў і дадатковы тэрмічны адпал прыводзяць да павелічэння мікрацвёрдасці паверхневага слою да 10,4 ГПа за кошт зернемяжовага, дыслакацыйнага, цвёрдарастворнага і дысперсійнага механізмаў умацавання.

Галіна прымянення. Распрацаваны і запатэнтаваны спосаб умацавання паверхні вырабаў з тытанавых сплаваў адначасова з магчымасцю фарміравання паверхневых слаёў, якія змяшчаюць біясумяшчальны сплаў нікелід тытана (TiNi), можа выкарыстоўвацца пры прыгатаванні і апрацоўцы медыцынскага інструменту і штучных імплантатаў на аснове тытана.

SUMMARY

Vitali I. Shymanski

Structure-phase composition of the titanium alloyed with Mo, Cr, Ni, Zr and Al atoms under the compression plasma flows and high-current electron beams influences

Keywords: compression plasma flows, high-current electron beams, titanium, alloying layers, nitriding, convective mass-transfer, solid solutions, intermetallids, microhardness, hardening.

Objective of the research: is to determine the regularities and peculiarities of the structure, phase and elemental composition changes and microhardness of the surface layers of the titanium alloyed with the metals from different stabilizing groups by means of compression plasma flows and high-current electron beams influences.

Methods of investigation: scanning electron microscopy, energy-dispersive X-ray analysis, Reserford backscattering, Auger electron spectroscopy, secondary-ions mass-spectroscopy, X-ray diffraction, Vickers microhardness measurement.

The obtained results and their novelty. For the first time compression plasma flows and high-current electron beams with duration $\sim 100 \mu\text{s}$ and absorbed energy density $13 - 35 \text{ J/cm}^2$ were used for the formation of surface layers into titanium alloyed with Mo, Cr, Zr, Ni and Al with the thickness up to $28 \mu\text{m}$. The new model of convective heat and mass transfer in the surface layer of titanium after compression plasma flows influence was developed. The model takes into account the thickness of the metal coating, heat influence of the plasma flows and hydrodynamics flows in the titanium melt and allows to determine the depth of the alloying layer and the metal atoms concentration. For the first time the second front of crystallization directed from the surface to the melt was revealed, it being connected with the surface nitride $\delta\text{-TiN}_x$ growth with thickness of about $200 - 250 \text{ nm}$. The alloying titanium with the β -isomorphous element (Mo) and β -eutectoid ones (Cr, Ni) allows to stabilize the high-temperature β -phase of titanium. Alloying titanium with the atoms from the neutral group (Zr) and α -stabilizer (Al) allows to form solid solutions based on the low-temperature α -phase of titanium $\alpha\text{-Ti(Zr)}$ and $\alpha\text{-Ti(Al)}$. The alloying titanium with metal atoms and the following vacuum annealing result in microhardness increase of the surface layer up to 10.4 GPa because of solid solution and intermetallides formations and grain boundaries and dislocation density rising.

Recommendations for application. The developed and patented method for the surface hardening of titanium along with the possibility of formation of the alloying layers consisting of biomedical alloy titanium nickelide (TiNi) can be used in producing of medical instruments and artificial implants based on the titanium.