

На правах рукописи



Семин Виктор Олегович

**СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ПОВЕРХНОСТНЫХ СПЛАВОВ,
СФОРМИРОВАННЫХ ПУТЕМ ИМПУЛЬСНОГО
ЭЛЕКТРОННО-ПУЧКОВОГО ПЛАВЛЕНИЯ
СИСТЕМ «Ti-Ta ПЛЕНКА/ПОДЛОЖКА TiNi»**

Специальность 01.04.07 Физика конденсированного состояния

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание учёной степени
кандидата физико-математических наук

г. Томск – 2018

Работа выполнена в федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Национальный исследовательский Томский государственный университет» и в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте физики прочности и материаловедения Сибирского отделения Российской академии наук

Научный руководитель:

доктор физико-математических наук,
профессор

Мейснер Людмила Леонидовна

Официальные оппоненты:

Кривобоков Валерий Павлович – доктор физико-математических наук, профессор, Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет», руководитель Научно-образовательного центра Б.П. Вейнберга инженерной школы ядерных технологий ТПУ.

Абзаев Юрий Афанасьевич – доктор физико-математических наук, профессор, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Томский государственный архитектурно-строительный университет», профессор кафедры высшей математики.

Ведущая организация:

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физики металлов имени М.Н. Михеева Уральского отделения Российской академии наук

Защита диссертации состоится «19» октября 2018 г., в 16 ч. 30 мин. на заседании диссертационного совета Д003.038.01 на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института физики прочности и материаловедения Сибирского отделения Российской академии наук (ИФПМ СО РАН) по адресу: 634055, Россия, г. Томск, пр. Академический 2/4.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИФПМ СО РАН и на официальном сайте ИФПМ СО РАН: <http://www.ispms.ru>.

Автореферат разослан «__» _____ 2018 года.

Ученый секретарь диссертационного совета
доктор технических наук, профессор



О. В. Сизова

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования. Для повышения коррозионной стойкости и износостойкости в радиационных и химически активных средах применяются технологии, связанные с формированием многокомпонентных, наноструктурных функциональных пленок/покрытий и защитных поверхностных слоев. Эффективность методов аддитивного производства металлических изделий зависит от возможности контролировать режимы осаждения и микроструктуру покрытий, тонких пленок и синтезированных поверхностных слоев на атомном уровне. Применение аддитивных технологий подразумевает обработку поверхности материалов высокоэнергетическими пучками, которая приводит к модификации фазового и элементного составов в их тонком поверхностном слое, созданию нанокомпозитных и метастабильных структур и, как следствие, многократному повышению эксплуатационных характеристик. В рамках существующей парадигмы «о взаимосвязи структуры и свойств» **актуальным** является установление физических причин, отвечающих за формирование структурно-фазовых состояний в поверхностных слоях материалов после обработки концентрированными потоками энергий.

Сплавы с памятью формы на основе никелида титана характеризуются уникальными механическими свойствами – эффектами памяти формы и сверхэластичности (ЭПФ-СЭ). Из-за стабильного проявления ЭПФ-СЭ данные материалы нашли применение в микро-электромеханических системах, а благодаря удовлетворительной биосовместимости – в биомедицинских приложениях. Для металлических биоматериалов обязательным является наличие целого комплекса физико-механических свойств, включающих, помимо биосовместимости, устойчивость к коррозии и усталостному разрушению. Для сверхэластичных сплавов TiNi в настоящий момент приоритетными являются две проблемы, ограничивающие их практическое применение: большое (~ 50 ат. %) содержание токсичного никеля и сравнительно невысокие усталостные характеристики. В связи с этим **перспективным способом** улучшения параметров биосовместимости и усталостных характеристик TiNi представляется создание безникелевых поверхностных сплавов Ti-Ta на поверхности сплава TiNi методом электронно-пучкового тонкопленочного синтеза. Данный метод микро-металлургии основан на принципах аддитивных технологий и осуществляется в едином вакуумном цикле путем многократного чередования операций осаждения тонкой (50–100 нм) пленки и ее жидкофазного перемешивания с подложкой.

Степень проработанности темы. В последние годы для модификации поверхности титановых сплавов и создания функциональных покрытий применялись такие методы, как магнетронное осаждение, ионная имплантация и синтез поверхностных сплавов с помощью электронных пучков. Первые работы, посвященные исследованию структуры систем «пленка/подложка», облученных импульсным низкоэнергетическим сильноточным электронным пучком (НСЭП), были проведены в Институте сильноточной электроники Сибирского отделения Российской академии наук (г. Томск, Россия) и Сумском институте модификации поверхности (г. Сумы, Украина). В частности, была концептуально показана

перспективность использования источников НСЭП для формирования высоколегированных поверхностных слоев, в том числе интерметаллических соединений на основе Fe-Al, Ti-Al, Ni-Al, Ta-Fe, Mo-Fe и разработаны комбинированные электронно-ионно-плазменные установки. Это позволило эффективно осуществлять жидкофазное перемешивание легирующей пленки с материалом подложки в едином вакуумном цикле и синтезировать, таким образом, тонкие (микронные) поверхностные слои с высокой концентрацией легирующих элементов и когезионной прочностью сцепления с подложкой, названные в литературе поверхностными сплавами. В опубликованной литературе в качестве основы для создания поверхностных сплавов зачастую используют несмешиваемые системы (например, Ta/Fe) или системы с ограниченной растворимостью компонентов (Cu/нерж. сталь). При этом отсутствуют данные, свидетельствующие о формировании поверхностных сплавов с ЭПФ, в том числе, на основе тройной системы Ti-Ta-Ni. До сих пор неясными остаются физические механизмы, ответственные за формирование аморфных и аморфно-нанокристаллических структур при жидкофазном перемешивании системы «пленка/подложка». Поверхностные обработки (НСЭП обработка, ионная имплантация) сплавов на основе TiNi нетривиальным образом влияют на функциональные (ЭПФ-СЭ) механические характеристики материала. Поэтому изучение неупругого поведения системы «поверхностный сплав/TiNi» является необходимой задачей исследований, от результатов которых зависит целесообразность применения данных поверхностных обработок к сплавам с ЭПФ-СЭ.

Целью диссертационной работы является установление закономерностей формирования, характеристика структуры аморфно-нанокомпозитных поверхностных Ti-Ta сплавов, синтезированных путем импульсного электронно-пучкового плавления систем «пленка/подложка» на поверхности сплава TiNi, и оценка влияния поверхностных сплавов (ПС) на неупругие свойства системы «ПС/подложка TiNi».

Для достижения цели были поставлены следующие задачи:

1. На основе расчетов и экспериментальных результатов выбрать режимы предварительной обработки НСЭП поверхностного слоя сплава TiNi, обеспечивающие (1) плавление поверхностного слоя на глубину не более 1–2 мкм; (2) очистку поверхности от включений неметаллических частиц; (3) выглаживание поверхности и подавление процессов кратерообразования.

2. Выбрать режимы синтеза поверхностных сплавов (режимы обработки НСЭП, магнетронного осаждения покрытий Ti-Ta и циклы синтеза), обеспечивающие однородное жидкофазное перемешивание системы «Ti-Ta пленка /подложка TiNi» НСЭП на основе результатов расчетов температурных полей.

3. Методами просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) изучить структуру в поперечном сечении, сформировавшуюся в поверхностном слое сплава TiNi после многократных импульсных воздействий НСЭП, сопоставить экспериментальные значения толщины расплавленного слоя и зоны термического влияния с результатами, полученными в расчетах температурных полей.

4. Исследовать структуру и элементный состав поверхностных сплавов, сформированных на TiNi подложке, и их изменение по глубине от облученной

поверхности, в зависимости от состава (соотношения компонентов) и толщины легирующей Ti-Ta пленки, числа импульсов НСЭП и количества циклов синтеза.

5. Исследовать механические функциональные (ЭПФ-СЭ) свойства систем «поверхностный Ti-Ta-Ni сплав/подложка TiNi».

Научная новизна

1. Впервые методами электронно-пучкового тонкопленочного синтеза на поверхности сплава TiNi были сформированы тонкие (толщиной 1–2 мкм) слои трехкомпонентных Ti-Ta-Ni сплавов с высокотемпературным эффектом памяти формы.

2. Впервые изучена структура поверхностных сплавов, сформированных в результате тонкопленочного синтеза систем «Ti–(30 ат. %)Ta пленка/подложка TiNi» и «Ti–(40 ат. %)Ta пленка/подложка TiNi», и выявлены новые закономерности изменения элементного и фазового составов. Получены новые представления о последовательности, типе и характере распределения структурно-фазовых состояний в поверхностных слоях TiNi сплава после воздействия НСЭП.

3. Впервые с применением методов электронной нанодифракции изучена структура атомного ближнего порядка в аморфном поверхностном сплаве. Предложена модель, описывающая топологический ближний порядок в таком сплаве, с применением координационных многогранников (кластеров), характерных для кристаллических фаз. Сформулированы структурный и геометрический критерии формирования аморфной и аморфно-нанокристаллической структуры в поверхностных Ti-Ta-Ni сплавах.

4. Проведена оценка склонности к аморфизации сплавов системы Ti-Ta-Ni с помощью термодинамической модели Miedema. Представлены экспериментальные подтверждения результатов термодинамического моделирования аморфизации поверхностных сплавов систем Ti-Ta-Ni, в которых содержание аморфизирующего элемента (никеля) находится в пределах от 15 до 43 ат. %.

5. Оценена степень влияния поверхностной обработки (НСЭП обработка, синтез поверхностных сплавов) на функциональные свойства TiNi сплавов и систем «поверхностный Ti-Ta-Ni сплав/подложка TiNi».

Теоретическая и практическая значимость. Описанные в диссертационной работе результаты исследований структуры и свойств TiNi после воздействия НСЭП и систем «поверхностный Ti-Ta-Ni сплав/подложка TiNi» развивают существующие представления о физических явлениях, происходящих в материалах при сверхскоростной закалке из расплава. В работе развит метод электронной нанодифракции, использованный для экспериментального определения функций радиального распределения атомов и параметров атомного ближнего порядка в аморфных металлических сплавах.

Сформулированные в диссертации полуэмпирические критерии формирования стабильных аморфных и аморфно-нанокристаллических структур могут быть использованы для предсказания составов склонных к аморфизации сплавов в интерметаллических системах переходных металлов. Обоснованы режимы синтеза поверхностных сплавов, обеспечивающие формирование в поверхностных слоях аморфно-нанокомпозитной, кристаллической и аморфной структур. На основании исследований неупругих свойств систем «поверхностный Ti-Ta-Ni

сплав/подложка TiNi» сделано заключение о целесообразности применения использованных поверхностных обработок для сплавов на основе Ti-Ni с ЭПФ-СЭ.

Методология и методы исследования. Структурные исследования проводили с помощью методов оптической микроскопии, растровой и просвечивающей электронной микроскопии. Элементный состав оценивали методами электронной Ожэ-спектроскопии и энергодисперсионной спектроскопии. Изучение закономерностей накопления и возврата неупругой деформации проводилось на базе метода обратных крутильных колебаний.

Положения, выносимые на защиту

1. Физически обоснованные принципы выбора оптимальных режимов импульсного электронно-пучкового плавления системы «Ti-Ta пленка/подложка TiNi», доказанные результатами исследований структуры поверхностных слоев, элементного состава и морфологии поверхности, заключающиеся в следующем:

- использование импульсного режима электронно-пучкового воздействия с плотностью энергии электронного пучка, соответствующей порогу плавления для сплава TiNi и не превышающей теоретически определенного порога плавления для сплава Ti-(30 ат. %)Ta;

- выбор числа импульсов электронно-пучковой обработки на основе экспериментальных зависимостей параметров шероховатости поверхности облущения TiNi и концентрационных профилей металлических компонентов системы «Ti-Ta пленка/подложка TiNi»;

- установление такой длительности импульса электронного пучка, при которой обеспечивается одновременное плавление пленки Ti-(30 ат. %)Ta толщиной 50 нм и поверхностного слоя TiNi подложки толщиной ~ 1 мкм.

2. Комплексные экспериментальные доказательства эффективности использования аддитивного способа формирования на TiNi подложке поверхностных Ti-Ta-Ni сплавов с заданными толщиной (в диапазоне от 100 нм до 2 мкм), закономерным и контролируемым градиентом состава, структурой и диффузионными переходными слоями, обеспечивающими высокую когезию синтезированного слоя с подложкой.

3. Основанная на экспериментальных результатах модель атомной структуры аморфного Ti-Ta-Ni поверхностного сплава, представляющая собой структуру атомного среднего порядка из квазикристаллических кластеров Ti_7Ni_6 и $Ti_{11}Ni_4$ – координационных многогранников на основе структуры интерметаллического соединения Ti_2Ni .

Полуэмпирические критерии формирования аморфной фазы в системе Ti-Ta-Ni при закалке из расплава:

- доминирующая доля ковалентной составляющей в химической связи между атомами кластера;

- присутствие в структуре аморфной фазы икосаэдрических кластеров (с осями симметрии 5-ого порядка), неразрешенных в «трансляционно-инвариантных» кристаллах;

- состав аморфного сплава, в котором содержание аморфизирующего элемента (никеля) находится в интервале концентраций от 15 до 43 ат. %;

– соотношение радиусов атомов кластера, обеспечивающее их наиболее плотную упаковку на первой координационной сфере.

4. Обоснование «геометрического» критерия формирования аморфно-нанокристаллической структуры на основе экспериментально полученных функций радиального распределения атомов, согласно которому нанокристаллы в аморфной матрице являются геометрически необходимыми и обеспечивают снижение величины избыточного свободного объёма, характерного для аморфной структуры, и таким образом, стабилизируют данный тип структуры поверхностного сплава.

Достоверность полученных в диссертационном исследовании результатов и **справедливость** выводов и положений, выносимых на защиту, определяются использованием современных апробированных методов и подходов к исследованию и испытанию материалов, стандартизованных методов обработки и анализа экспериментальных результатов, воспроизводимостью и взаимосогласованностью результатов, полученных разными методами, а также данными других авторов.

Личный вклад соискателя. Результаты, приведенные в диссертации, получены под научным руководством доктора физико-математических наук, профессора Л. Л. Мейснер. Автором самостоятельно были подготовлены образцы для исследований методами ПЭМ. Электронно-микроскопические исследования и изучение механических (ЭПФ-СЭ) свойств были выполнены самостоятельно и совместно с коллегами из ИФПМ СО РАН. Автор принимал непосредственное участие в постановке задач исследования, проведении экспериментов, анализе и интерпретации полученных результатов, разработке метода нанодифракции для изучения структуры ближнего атомного порядка в аморфных сплавах, подготовке докладов. Совместно с научным руководителем были сформулированы основные положения, выводы, подготовлены статьи по теме диссертации.

Диссертационная работа выполнена в рамках проектов РНФ № 15-13-00023 (от 18.05.2015) и № 18-19-00198 (от 26.04.2018).

Апробация работы. Основные результаты работы были представлены на профильных научных конференциях: XI Международной конференции студентов и молодых ученых «Перспективы развития фундаментальных наук» (Россия, г. Томск, 2014), второй Всероссийской научной конференции молодых ученых с международным участием «Перспективные материалы в технике и строительстве» (Россия, г. Томск, 2015), третьей Международной научной конференции студентов и молодых ученых «Молодежь, наука, технологии: новые идеи и перспективы» (Россия, г. Томск, 2015), VI Всероссийской конференции молодых ученых «Материаловедение, технологии и экология в третьем тысячелетии» (Россия, г. Томск, 2016), XIV, XV и XVI Российских научных студенческих конференциях «Физика твердого тела» (Россия, г. Томск, 2014, 2016, 2018), International Congress on Energy Fluxes and Radiation Effects (Russia, Tomsk, 2016), второй Международной конференции «Сплавы с эффектом памяти формы» к 85-летию со дня рождения В. А. Лихачева (Россия, Санкт-Петербург, 2016), 2nd International Conference on Applied Surface Science (China, Dalian, 2017), седьмой Международной конференции «Кристаллофизика и деформационное поведение

перспективных материалов» (Россия, Москва, 2017), 24 Всероссийской научной конференции студентов-физиков и молодых ученых (Россия, г. Томск, 2018).

Публикации. Основное содержание диссертации изложено в 18 работах, из них 2 статьи в рецензируемых изданиях, рекомендованных ВАК, 8 статей в зарубежных изданиях, индексируемых в библиографических базах данных Web of Science и Scopus, 1 патент и 7 тезисов докладов в материалах конференций.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, восьми разделов, выводов и списка литературы, включающего 292 наименования. Всего 209 страниц машинописного текста, в том числе 66 рисунков и 9 таблиц.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обоснованы актуальность и степень проработанности темы диссертационной работы, сформулированы цели и задачи исследования, обозначена научная новизна, теоретическая и практическая значимость результатов, содержатся методология и методы исследования, сформулированы положения, выносимые на защиту, представлена структура диссертации.

Первый раздел посвящен литературному обзору фазовых превращений мартенситного типа в сплавах на основе Ti-Ni и Ti-Ta.

Во **втором разделе** представлен обзор теоретических и экспериментальных данных о структуре поверхностных сплавов и закономерностях формирования нано- и субмикроструктурно-фазовых состояний в поверхностных слоях металлических материалов, модифицированных с использованием НСЭП.

Третий раздел содержит литературный обзор, включающий способы изучения и описания аморфных металлических материалов, в том числе модели структуры аморфных сплавов и методы построения функции радиального распределения атомов на основе данных по дифракции электронов.

Четвертый раздел посвящен описанию материалов, методов поверхностной обработки и методики исследований. Материалом для исследований, служащим в качестве подложки, является промышленный сплав на основе никелида титана (TiNi) марки ТН1. Химический состав сплава: Ti-50.08Ni-0.051C-0.03O-0.002N (вес. %); состав В2 фазы: Ti-(50.0 ат. %)Ni. Температура конца обратного В19'→В2 МП была $A_c=303$ К. Образцы в виде пластинок размером 10x10x1 мм вырезались электроэрозионным методом из горячекатаного листового проката сплава ТН1. Химическую очистку поверхности образцов проводили в смеси кислот (3 ч. HNO₃ + 1 ч. HF). К образцам не применялась механическая шлифовка, но производилась электрополировка в растворе (3 ч. CH₃COOH + 1 ч. HClO₄) и очистка в ультразвуковой ванне с дистиллированной водой. Синтез поверхностных Ti-Ta сплавов на подложке из сплава TiNi, включающий магнетронное осаждение Ti-Ta пленки и импульсное плавление НСЭП, осуществлялся в едином вакуумном цикле на модифицированной комбинированной установке «РИТМ-СП» (Микросплав, Томск, Россия). Перед осаждением Ti-Ta пленки поверхности TiNi обрабатывалась НСЭП в режиме: энергия электронов 25 кэВ, длительность импульса $\tau=2.0-2.5$ мкс, плотность энергии $E_s=3.4\pm 0.7$ Дж/см², число импульсов $n=32$, частота их следования 1 импульс/5 с. Режимы синтеза поверхностных сплавов приведены в

таблице 1. Микроструктурные исследования поверхностного слоя образцов проводились на оборудовании центров коллективного пользования «Нанотех» ИФПМ СО РАН и Национального исследовательского Томского политехнического института (НИ ТПУ). Для исследования морфологии поверхности использовался метод оптической металлографии на микроскопе Axiovert 200MAT (Zeiss, Германия). ПЭМ-исследования в режимах светлого, темного полей, микро- и нанодифракции проводились методом тонких фольг на просвечивающих электронных микроскопах JEM-2100 и JEM-2100F (JEOL, Япония) при ускоряющем напряжении 200 кВ. Элементный состав материала определялся с помощью энергодисперсионного спектрометра (ЭДС) INCA Energy (Oxford Instruments, Великобритания), установленного на сканирующем EVO 50 (Zeiss, Германия) и просвечивающем JEM-2100 электронных микроскопах, и Ожэ-электронного спектрометра «Шхуна-2» (НИ ТПУ, Россия). Механические испытания неупругих свойств исходных TiNi образцов и образцов с модифицированными поверхностными слоями проводили на образцах квадратного сечения размерами 1x1x25 мм на базе метода обратных крутильных колебаний.

Таблица 1 – Режимы синтеза поверхностных сплавов

Маркировка поверхностного сплава	Предварительная НСЭП обработка TiNi	Толщина легирующей пленки	Состав легирующей пленки	Обработка НСЭП системы «Ti-Ta пленка/подложка TiNi»	Количество циклов синтеза
ПС № 1	$E_S=3.4\pm 0.7$ Дж/см ² , $n=32$	50 нм	Ti-(30 ат. %) Ta	$E_S=2\pm 0.2$ Дж/см ² , $n=5$	N=20
ПС № 2	$E_S=3.4\pm 0.7$ Дж/см ² , $n=32$	100 нм	Ti-(40 ат. %) Ta	$E_S=2\pm 0.2$ Дж/см ² , $n=10$	N=10
ПС № 3	$E_S=3.4\pm 0.7$ Дж/см ² , $n=32$	50 нм	Ti-(40 ат. %) Ta	$E_S=2\pm 0.2$ Дж/см ² , $n=5$	N=30

В пятом разделе представлено теоретическое обоснование выбора режимов воздействия НСЭП. Рассмотрены экспериментальные результаты исследования воздействия НСЭП на структуру поверхностного слоя TiNi, проведено сопоставление экспериментальных данных с теоретическими. Порог плавления В2 фазы, определенный из теоретических расчетов, составлял $E_S=1.6$ Дж/см², что согласуется с экспериментальными результатами, полученными при проведении данных исследований. Микроструктурные исследования показали, что совместное плавление системы «Ti-(30 ат. %)Ta пленка/подложка TiNi» происходит при плотности энергии $E_S=2$ Дж/см², меньшей теоретического порога плавления Ti-Ta пленки ($E_S=3$ Дж/см²).

Обработка поверхности TiNi НСЭП в «безкратерном» режиме ($E_S=3.4\pm 0.7$ Дж/см², $n=32$) привела к очистке поверхности TiNi от включений (TiC(O), Ti₄Ni₂O_x), удалению следов проката и формированию сглаженного микрорельефа с квазипериодической структурой. При данном режиме в поверхностном слое TiNi сплава формируется градиентная структура в направлении, перпендикулярном облученной поверхности. На рисунке 1

приведены изображения градиентной структуры в TiNi сплав после обработки НСЭП, состоящей из нескольких слоев. Показано, что наружный слой I имеет острую текстуру $\langle 011 \rangle_{B2}$, обусловленную эпитаксиальным ростом кристалла вдоль направления воздействия НСЭП, и является квази-монокристаллическим на основе B2 фазы.

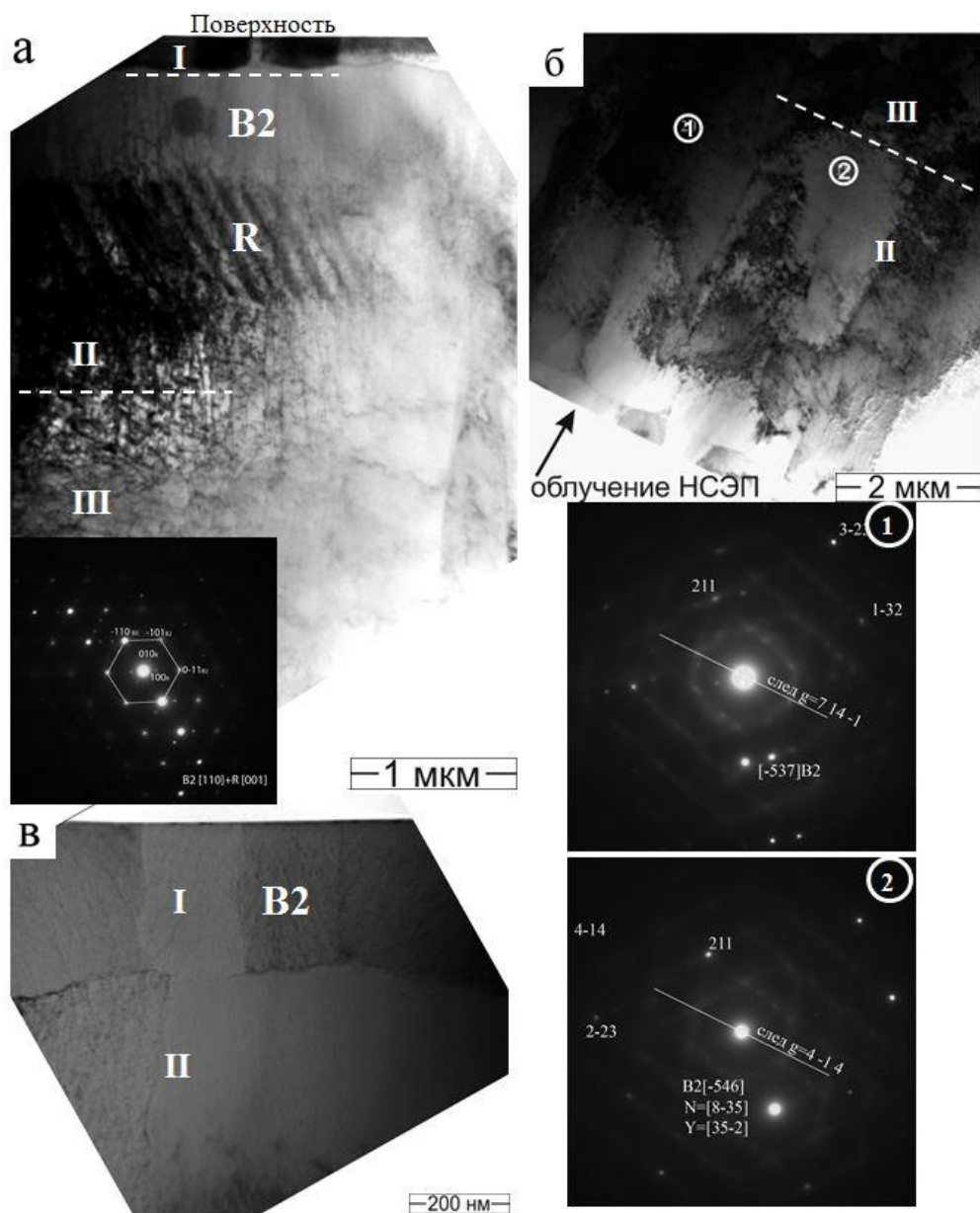


Рисунок 1 – Светлопольные изображения (а–в) градиентной структуры в TiNi сплав после 32-кратного облучения НСЭП при плотности энергии $E_S=3.4\pm 0.7$ Дж/см². Микродифракции (1)–(2) получены при двух углах наклона фольги в гониометре. Вставка на (а) – микродифракция от подслоя II

В подслое II фазовый состав представлен высокотемпературной B2 фазой, характеризующейся столбчатой структурой, и мартенситной R-фазой (рисунок 1 а–в). Анализ текстуры в подслое II (рисунок 1 – ①, ②), проведенный двухследовым методом, показал, что столбчатые кристаллы имеют текстуру роста, близкую к $[7 \ -3 \ 6]$ и $[8 \ -3 \ 5]$ (угол разориентации $\sim 8^\circ$), но отличную от текстуры типа $\langle 110 \rangle_{B2}$, сформировавшейся в наружном слое I. Эти результаты указывают на то, что рост зерен из расплава осуществляется в направлении, зависящем от (i)

кристаллографической ориентации зерен подложки, (ii) особенностей дендритного роста кристалла в определенных кристаллографических направлениях (для ОЦК – $\langle 100 \rangle$) и (iii) направления отвода тепла. На основании приведенных рассуждений был сделан вывод, что глубина расплава при обработке НСЭП не превышает 4 мкм. ПЭМ-исследования находятся в хорошем согласии с результатами, полученными при расчетах температурных полей. Согласно теоретическим расчетам, электронно-пучковая обработка ($E_S=3.4\pm 0.7$ Дж/см²) приводит к плавлению поверхностного слоя толщиной $\sim 2.5\text{--}3.5$ мкм. Подслой III толщиной 2–3 мкм располагается на глубине 4–8 мкм и характеризуется однофазным структурным состоянием на основе В2 фазы. Структура подслоя IV подобна структуре исходного состояния, а именно, присутствуют деформационные двойники В2 фазы, полосовые структуры с повышенной плотностью дислокаций и карбидные частицы.

В шестом разделе приведены результаты электронно-микроскопических исследований структуры поверхностных Ti-Ta-Ni сплавов, сформированных в трех различных режимах (таблица 1). Показано, что ПС № 1 является аморфно-нанокомпозитным и представляет собой гетерофазную многослойную систему, состоящую из нескольких подслоев (толщинами до 400 нм) с различными морфологией структуры и фазовым составом, общей протяженностью ~ 2.3 мкм. Изменение условий синтеза поверхностного сплава, а именно, увеличение концентрации тантала в легирующей пленке, а также изменение количества циклов синтеза, привело к формированию на подложке TiNi поверхностных сплавов, характеризующихся однородной аморфной структурой. Толщина слоя с аморфной фазой в ПС № 2 составляет 2 мкм, что превышает суммарную толщину наплавляемой Ti-(40 ат. %)Ta пленки в два раза. Поверхностный сплав, полученный на основе пленки Ti-(40 ат. %)Ta толщиной 50 нм при количестве циклов синтеза $N=30$ (ПС № 3), имеет слоистое строение и состоит из нескольких подслоев с различным типом структуры: наружного аморфного слоя (толщиной 1.8 мкм), аморфно-нанокристаллического слоя (толщиной 500 нм) и кристаллических подслоев с дендритной и мартенситной структурами.

Методом ЭДС/ПЭМ (рисунок 2) обнаружено, что сформированные в диссертационной работе поверхностные сплавы характеризуются градиентным и монотонным изменением элементного состава по глубине, что свидетельствует о формировании диффузионного перехода между зоной поверхностного сплава и TiNi подложкой. На основании результатов исследований структуры и элементного состава было заключено, что применение подхода, основанного на принципах аддитивных технологий, привело к формированию трехкомпонентных поверхностных Ti-Ta-Ni сплавов с концентрационным градиентом.

Седьмой раздел посвящен анализу структуры атомного ближнего порядка в поверхностных сплавах, содержащих аморфную фазу, с помощью функций радиального распределения атомов (ФРРА), построенных по данным нанодифракций. На рисунке 3 изображены ФРРА, соответствующие аморфным слоям в ПС № 2 на глубине 300 и 1500 нм от поверхности. Составы исследуемых областей

аморфного сплава измерялись методом ЭДС/ПЭМ (рисунок 2 б) и на глубинах 300 и 1500 нм соответствуют формулам (ат. %): $Ti_{50}Ni_{35}Ta_{15}$ и $Ti_{50}Ni_{43}Ta_7$.

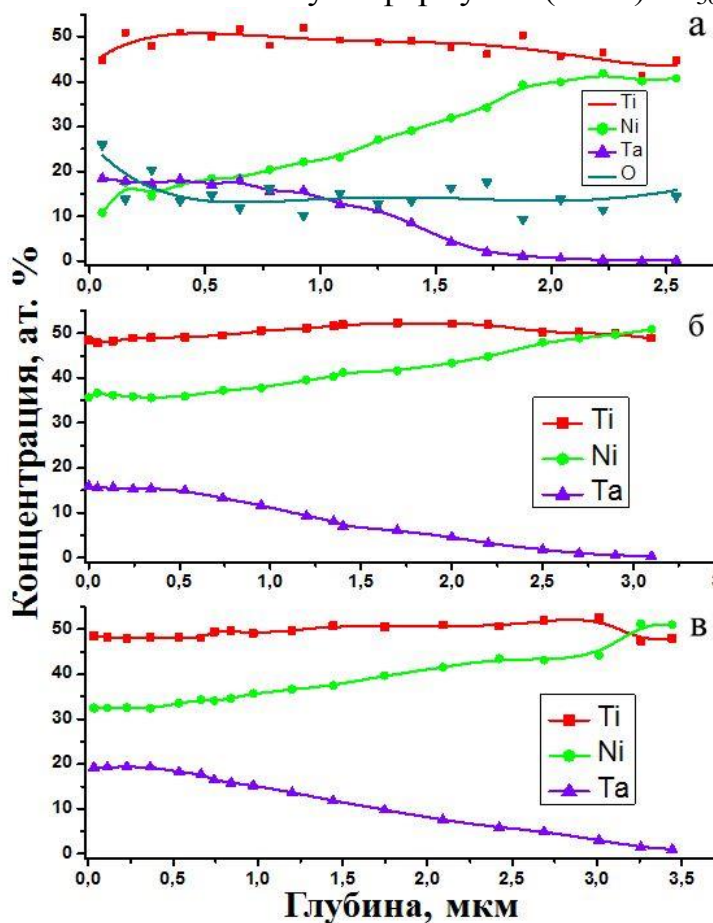


Рисунок 2 – Концентрационные профили, полученные методом ЭДС/ПЭМ, по глубине в поверхностных Ti-Ta-Ni сплавах: а – ПС № 1, б – ПС № 2, в – ПС № 3

ковалентных радиусов для пары Ni-Ta и Ni-Ti $r[Ni-(Ti,Ta)]^{KOB}=2.47-2.49 \text{ \AA}$ близко коррелирует с экспериментальными значениями. Сумма атомных радиусов между Ti-(Ti,Ta) составляет $r[Ti-(Ti,Ta)]^{ATOM}=2.92 \text{ \AA}$ и оказывается близкой к экспериментальным межатомным расстояниям, полученным при анализе ФРРА от аморфного слоя на глубине 1500 нм. Отмеченные закономерности изменения параметров топологического ближнего порядка в зависимости от состава сплава противоречат тому факту, что обогащение аморфной фазы атомами с меньшим радиусом (никелем) должно приводить к уменьшению радиуса первой координационной сферы. Для объяснения этой аномалии предположили, что в аморфной матрице в первом приближении существуют области с топологическим ближним порядком, который присутствует в координационных многогранниках (КМ) соответствующих фаз девитрификации: Ti_2Ni , Ta_2Ni , $TiNi$, $Ni(Ta)$, Ni_2Ta .

На рисунке 4 изображены КМ, присутствующие в элементарной ячейке фазы Ti_2Ni . На основании сравнения модельных межатомных расстояний с полученными экспериментальными параметрами ближнего порядка в аморфном Ti-Ta-Ni поверхностном сплаве было сделано заключение, что в основе кластерной структуры аморфного Ti-Ta-Ni поверхностного сплава лежат КМ, характерные для элементарной ячейки Ti_2Ni : икосаэдр Ti_7Ni_6 и кластер $Ti_{11}Ni_4$.

Максимумы приведенных ФРРА появляются в пределах межатомных расстояний от 2 \AA до 10 \AA , что указывает на наличие атомного среднего порядка в каждой из исследуемых областей аморфного сплава. Из приведенных ФРРА (рисунок 3 б, г) видно, что радиусы первой (r_1) и второй (r_2) координационных сфер увеличиваются с ростом концентрации никеля: от $r_1=2.47-2.51 \text{ \AA}$ до $r_1=2.79-2.95 \text{ \AA}$ и от $r_2=4.39-4.64 \text{ \AA}$ до $r_2=4.99-5.18 \text{ \AA}$.

Из сравнения этих данных с суммами атомных (по Гольдшмидту) и ковалентных радиусов для пар атомов Ni-Ti/Ta можно заключить, что на первой координационной сфере в аморфной фазе, расположенной на глубине 300 нм, наблюдается сильное ковалентное взаимодействие между атомами никеля и титана/тантала, так как сумма

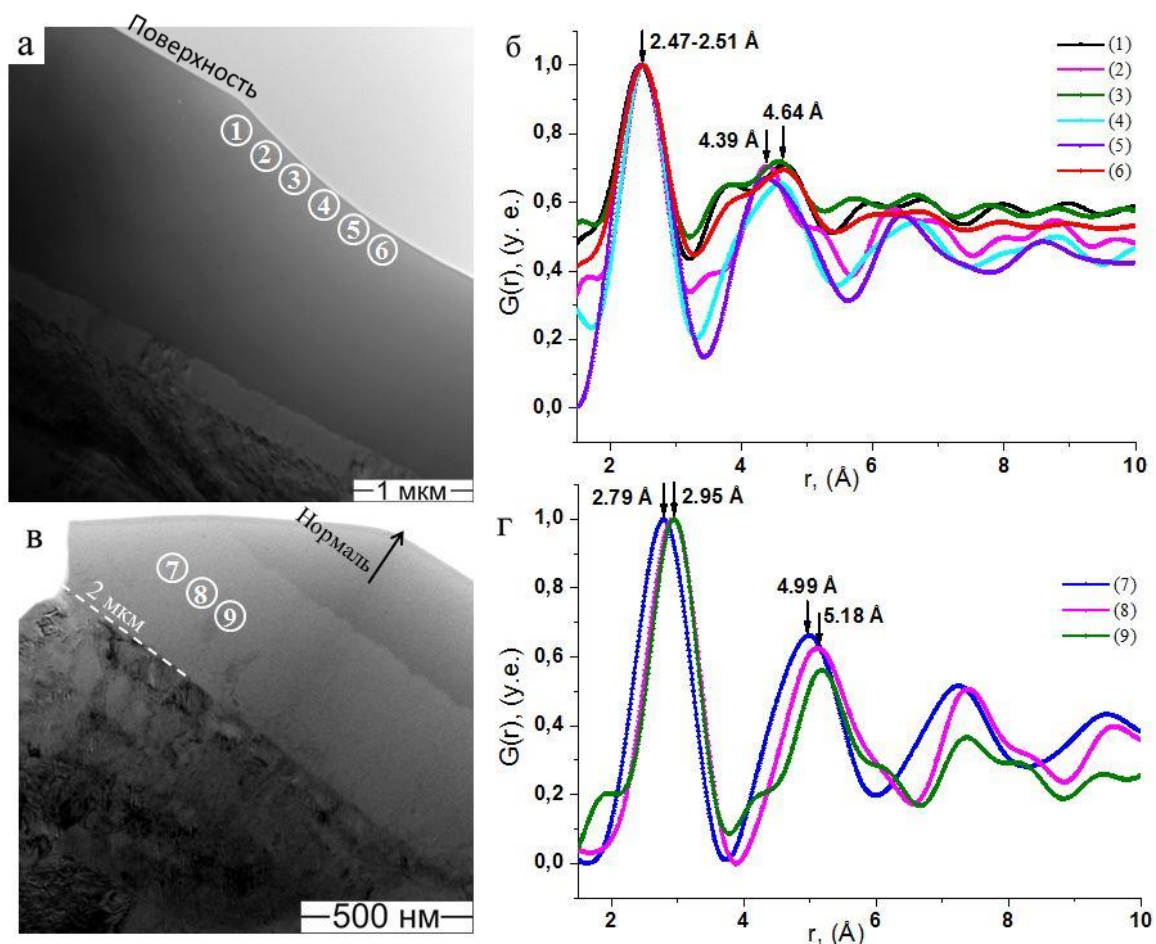


Рисунок 3 – ФРРА $G(r)$ (б, г) аморфного Ti-Ta-Ni поверхностного сплава (ПС № 2), построенные по данным нанодифракций от аморфных слоев, расположенных на глубине 300 нм (а) и 1500 нм (в) от поверхности, соответственно

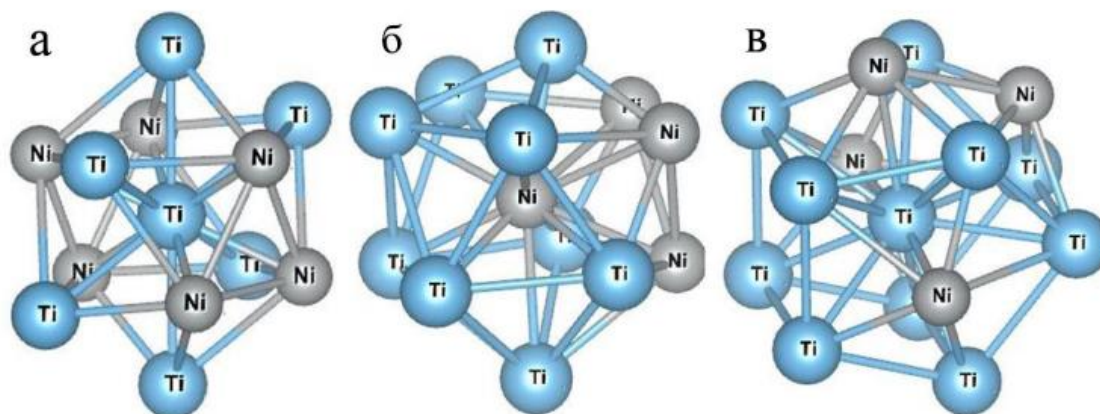


Рисунок 4 – Координационные многогранники в структуре интерметаллического соединения Ti_2Ni : икосаэдрический кластер I типа Ti_7Ni_6 с координационным числом $KЧ=12$ (а), икосаэдрический кластер II типа Ti_9Ni_4 с $KЧ=12$ (б), кластер III типа $Ti_{11}Ni_4$ с $KЧ=14$ (в)

В **восьмом разделе** приведены результаты термодинамических расчетов стеклообразующей способности сплавов системы Ti-Ta-Ni и исследования механических неупругих свойств систем «поверхностный Ti-Ta-Ni сплав/подложка

TiNi». Результаты термодинамического прогноза стеклообразующей способности (СОС) сплавов в рамках модели Miedema изображены на рисунке 5. Выводы, основанные на применении термодинамического подхода Miedema и касающиеся составов Ti-Ta-Ni сплавов, склонных к аморфизации, нашли экспериментальное подтверждение. На концентрационной зависимости γ^* для системы Ti-Ta-Ni видно, что в областях, удовлетворяющих неравенству $\gamma^* < 0$, не должно происходить формирование аморфной фазы. Иными словами, Ti-Ta-Ni сплавы с содержанием никеля менее 10 ат. %, как и чистый никель, в рамках модельных расчетов при закалке будут находиться в кристаллическом состоянии. Аморфные поверхностные сплавы ПС № 2 и ПС № 3 характеризуются градиентным изменением элементного состава, диапазоны которого отмечены на рисунке 5 буквами В и С. Составы аморфных поверхностных сплавов ПС № 2 и ПС № 3 соответствуют областям с наибольшей СОС. Напротив, аморфно-нанокompозитный поверхностный сплав (ПС № 1), в котором объёмная доля аморфной фазы была наименьшей, характеризуется низкими значениями γ^* . На основании теоретической диаграммы СОС и исследований структуры поверхностных сплавов сформулированы необходимые условия формирования аморфной структуры в системе Ti-Ta-Ni: (i) значения энтальпии аморфной фазы должны быть низкими (< -25 кДж/моль), (ii) величина СОС должна превышать $\gamma^* > 1.5$, (iii) содержание никеля должно находиться в пределах от 15 до 43 ат. %.

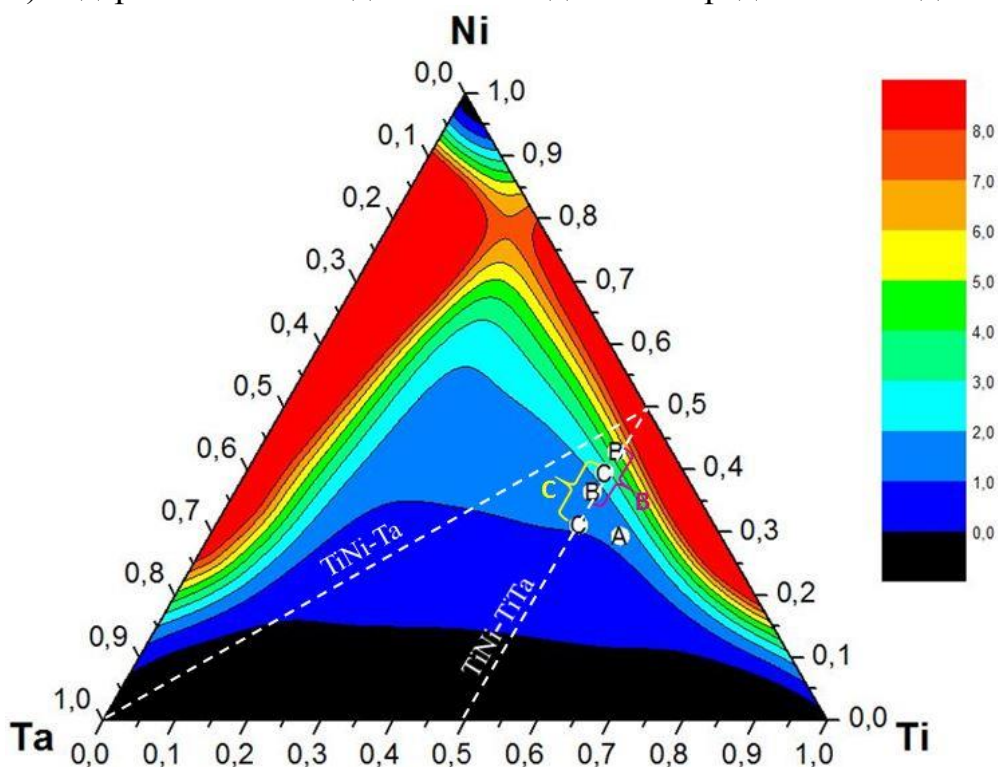


Рисунок 5 – Стеклообразующая способность (γ^*) сплавов в системе Ti-Ta-Ni, рассчитанная в рамках термодинамического подхода Miedema. Латинскими буквами выделены составы аморфных слоев в ПС № 1 (А, $Ti_{55}Ni_{30}Ta_{15}$), ПС № 2 (В, $Ti_{50}Ni_{35+x}Ta_{15-x}$, где $x=0-8$ ат. %), ПС № 3 (С, $Ti_{50}Ni_{30+x}Ta_{20-x}$, где $x=0-10$ ат. %)

Для нахождения взаимосвязи между СОС и параметрами топологического атомного ближнего порядка в поверхностных сплавах, были построены ФРРА с применением электронных нанодифракций, полученных от аморфно-нанокристаллических подслоев в ПС № 1 и ПС № 3 (рисунок 6). Кристаллическим аналогом, который «наследует» тип ближнего порядка из аморфной матрицы, в данном случае выступает обнаруженная в этих областях интерметаллическая фаза Ti_2Ni . Было предположено, что аморфная матрица представляет собой плотную упаковку из атомных кластеров, имеющих форму икосаэдра (рисунок 4 а) со средним радиусом описанной вокруг него сферы, равным среднему радиусу первой координационной сферы $r_1=2.82 \text{ \AA}$. В этом случае объём икосаэдрического кластера, приходящийся на 1 атом, будет составлять $V=14.25 \text{ \AA}^3$, что на 4.5 % больше объёма, приходящегося на 1 атом в элементарной ячейке Ti_2Ni ($V=14.95 \text{ \AA}^3$). Малое различие в атомных объёмах кристалла и аморфной матрицы обеспечивает плавное изменение величины упругих напряжений, возникающих на границах «аморфная матрица/кристалл», т.е. нанокристаллы в аморфной матрице являются геометрически необходимыми и обеспечивают снижение величины избыточного свободного объёма.

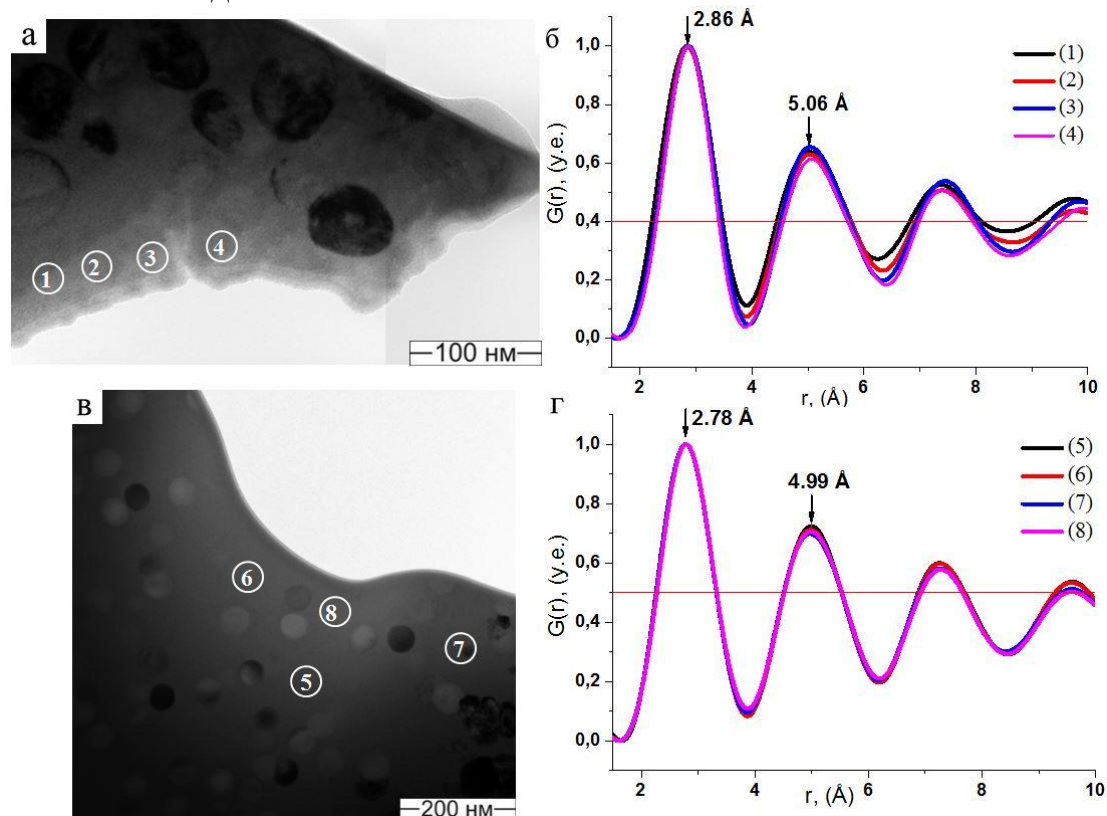


Рисунок 6 – Светлопольные изображения (а, в) аморфно-нанокристаллического подслоя в поверхностных Ti-Ta-Ni сплавах ПС № 1 (а) и ПС № 3 (в).

Приведенные ФРРА, соответствующие этим подслоям, изображены на (б, г)

Исследования механического поведения $TiNi$ сплавов до и после модификации их поверхности НСЭП и формирования поверхностных сплавов показали, что при температурах испытаний, соответствующих разным структурным состояниям сплава $TiNi$, происходит практически полное восстановление формы образцов.

ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ

1. Жидкофазное перемешивание системы «Ti–(30 ат. %)Ta пленка/подложка TiNi» с помощью низкоэнергетического сильноточного электронного пучка может быть осуществлено при плотности энергии пучка ($E_s=2$ Дж/см²), меньшей теоретически определенного порога плавления для сплава Ti–(30 ат. %)Ta ($E_s=3$ Дж/см²), что обусловлено наличием глубокой эвтектики на диаграмме состояния Ti-Ta-Ni.

2. Методами электронной микроскопии установлено, что многократная импульсная (с числом импульсов $n=32$) электронно-пучковая обработка поверхности TiNi сплава ($E_s=3.4\pm 0.7$ Дж/см²) приводит к формированию:

- перекристаллизованного слоя суммарной толщиной около 4 мкм, имеющего слоистое строение и состоящего из наружного квази-монокристаллического слоя с B2 структурой и подслоев с мартенситной R-фазой и столбчатой структурой на основе B2 фазы с острой текстурой $\langle 110 \rangle_{B2}$ в направлении нормали к облученной поверхности;

- расположенной под ним зоны термического влияния, распространяющейся на глубину до ~ 8 мкм, с признаками процессов рекристаллизации структуры основной B2-фазы.

3. Обнаружено, что в поперечном сечении поверхностного Ti-Ta-Ni сплава ПС № 1, полученного при условии, что исходная пленка имеет состав Ti–(30 ат. %)Ta и толщину 50 нм, число циклов синтеза $N=20$, а также – диффузионного переходного слоя, распределение элементов и фазового состава находится в удовлетворительном согласии с равновесной диаграммой состояния Ti-Ta-Ni. В результате использования аддитивного способа синтеза поверхностного слоя на TiNi подложке двухкомпонентный поверхностный Ti-Ta сплав имеет место лишь в тонком наружном слое толщиной около 200 нм, ниже которого сформировался трехкомпонентный Ti-Ta-Ni поверхностный сплав со слоистой гетерофазной структурой и градиентом химического состава.

4. Установлено, что поверхностный Ti-Ta-Ni сплав ПС № 2, полученный при условии, что исходная пленка имеет состав Ti–(40 ат. %)Ta и толщину 100 нм, число циклов синтеза $N=10$, параметры электронного пучка, как для ПС № 1, имел однородную аморфную структуру на глубину ~ 2 мкм от поверхности с четкой границей раздела с зоной термического влияния (ЗТВ). Градиентная, многофазная (из B2 фазы и прослоек монокристаллического B19' мартенсита) структура TiNi сплава, расположенного внутри ЗТВ, является результатом периодических термических воздействий и индуцированных пучком остаточных упругих напряжений.

5. Обнаружено, что поверхностный Ti-Ta-Ni сплав ПС № 3, полученный при условии, что исходная пленка имеет состав Ti–(40 ат. %)Ta и толщину 50 нм, число циклов синтеза $N=30$, параметры электронного пучка, как для ПС № 1, имеет слоистое строение и состоит из четырех подслоев с различным типом структуры: (1) аморфной, (2) аморфно-нанокристаллической, (3) дендритной и (4) самоаккомодированного мартенсита. Толщина наружного аморфного слоя составляет ~ 2.3 мкм.

6. Экспериментально доказано, что в аморфной матрице поверхностных Ti-Ta-Ni сплавов ПС № 2 и ПС № 3 существуют области с топологическим ближним порядком, который описывается структурами координационных многогранников

(КМ) соответствующих фаз девитрификации. Показано, что основными типами кластеров для структуры аморфного поверхностного Ti-Ta-Ni сплава являются КМ, характерные для элементарной ячейки Ti_2Ni : икосаэдр Ti_7Ni_6 и кластер $Ti_{11}Ni_4$.

7. Сформулированы достаточные условия формирования стабильной аморфной фазы Ti-Ta-Ni при закалке из расплава, часть из которых коррелирует с кластерными моделями структуры:

– Доля ковалентной составляющей в химической связи между атомами должна быть доминирующей.

– Состав сплава должен быть таким, чтобы при девитрификации формировались интерметаллические фазы со сложной решеткой и большим количеством атомов в элементарной ячейке.

– В структуре аморфной фазы должны присутствовать икосаэдрические кластеры с осями симметрии 5-ого порядка, неразрешенные в «трансляционно-инвариантных» кристаллах.

– Отношение радиусов компонентов должно быть таким, чтобы сформированный ими кластер на первой координационной сфере характеризовался координационным числом, при котором достигается наиболее плотная упаковка атомов внутри кластера.

8. С использованием методов термодинамического моделирования даны качественные объяснения основных закономерностей аморфизации исследуемых поверхностных сплавов, в которых содержание аморфизующего элемента (никеля) находится в пределах от 15 до 43 ат. %. На основе экспериментальных ФРРА дано обоснование «геометрического» критерия формирования аморфно-нанокристаллической структуры. Показано, что малое различие в атомных объемах (~4.5 %) кристалла и аморфной матрицы обеспечивает плавное изменение величины упругих напряжений, возникающих на границах «аморфная матрица/кристалл», т.е. нанокристаллы в аморфной матрице являются геометрически необходимыми и обеспечивают снижение величины избыточного свободного объема.

9. Исследования механического поведения TiNi сплавов до и после модификации их поверхности НСЭП и формирования поверхностных сплавов показали, что при различных температурах испытаний, соответствующих разным структурным состояниям сплава TiNi, происходит практически полное обратимое восстановление формы образцов. При этом формирование поверхностных сплавов (ПС № 1 и ПС № 2) не приводит к интегральному снижению неупругих свойств материала, а дополнительное накопление остаточной пластической деформации, по сравнению с исходными образцами, не превышает 1 %.

ОСНОВНЫЕ ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ:

Статьи в рецензируемых изданиях, рекомендованных ВАК:

1. Фазовые и структурные состояния, индуцированные в приповерхностных слоях никелида титана импульсными сильноточными электронно-пучковыми воздействиями / А. А. Нейман, Л. Л. Мейснер, А. И. Лотков, **В. О. Семин** // Известия высших учебных заведений. Физика. – 2015. – Т. 58. № 2. – С. 103–112.

2. Особенности изменения структуры фазы В2 в поверхностном слое никелида титана после импульсного электронно-пучкового воздействия / Л. Л. Мейснер, А. А. Нейман, А. И. Лотков, **В. О. Семин**, М. Г. Остапенко // Известия

выс-ших учебных заведений. Черная металлургия. – 2014. – № 8. – Т. 57. – С. 60–66.

Патент:

3. Пат. 2017137653/15(065731) Российская Федерация, 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., **Сёмин В. О.** (RU). – № 2017137653/15(065731); заявлено 30.10.2017; извещение о решении о выдаче патента на изобретение от 11.04.2018.

Статьи, индексируемые в библиографических базах данных Web of Science и Scopus:

4. Mechanical behavior of Ti-Ta-based surface alloy fabricated on TiNi SMA by pulsed electron-beam melting of film/substrate system / S. N. Meisner, E. V. Yakovlev, **V. O. Semin**, L. L. Meisner, V. P. Rotshtein, A. A. Neiman, F. D'yachenko // Applied Surface Science. – 2018. – Vol. 437. – P. 217–226.

5. Microstructural characterization of Ti-Ta-based surface alloy fabricated on TiNi SMA by additive pulsed electron-beam melting of film/substrate system / L. L. Meisner, A. B. Markov, V. P. Rotshtein, G. E. Ozur, S. N. Meisner, E. V. Yakovlev, **V. O. Semin**, Yu. P. Mironov, T. M. Poletika, S. L. Girsova, D. A. Shepel // J. Alloys Comp. – 2018. – Vol. 730. – P. 376–385.

6. Effect of inclusions on cratering behavior in TiNi shape memory alloys irradiated with a low-energy, high-current electron beam / L. L. Meisner, A. B. Markov, D. I. Proskurovsky, V. P. Rotshtein, G. E. Ozur, S. N. Meisner, E. V. Yakovlev, T. M. Poletika, S. L. Girsova, **V. O. Semin** // Surf. Coat. Tech. – 2016. – Vol. 302. – P. 495–506.

7. Cross-sectional TEM analysis of structural phase states in TiNi alloy treated by a low-energy high-current pulsed electron beam / A.A. Neiman, L. L. Meisner, A. I. Lotkov, N. N. Koval, **V. O. Semin**, A. D. Teresov // Applied Surface Science. – 2015. – Vol. 327. – P. 321–326.

8. Formation of Ti-Ta-based surface alloy on TiNi SMA substrate from thin films by pulsed electron-beam melting / L. L. Meisner, A. B. Markov, G. E. Ozur, V. P. Rotshtein, E. V. Yakovlev, S. N. Meisner, T. M. Poletika, S. L. Girsova, **V. O. Semin**, Yu. P. Mironov // J. Phys.: Conf. Ser. – 2017. – Vol. 830. – P. 1–6.

9. Surface structure and physicomechanical properties of NiTi exposed to electron beam and ion-plasma treatment / S. Meisner, L. Meisner, V. Rotshtein, G. Ozur, E. Yakovlev, **V. Semin**, F. D'yachenko // AIP Conf. Proc. – 2017. – Vol. 1909. – P. 020134-1–020134-4.

10. Chemical composition and structure of the TiNi alloy surface layer formed after electron beam melting and crystallization / A. A. Neiman, L. L. Meisner, A. I. Lotkov, N. N. Koval, A. V. Teresov, **V. O. Semin**, E. Yu. Gudimova // AIP Conf. Proc. – 2016. – Vol. 1783. – P. 020163-1–020163-5.

11. Influence of pulsed electron-beam alloying with tantalum on structural phase states in TiNi alloy / E. Gudimova, **V. Semin**, L. Meisner, A. Neiman, O. Shabalina // Mater. Today: Proceedings. – 2017. – Vol. 4. – P. 4670–4674.