

СУМСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ УНІВЕРСИТЕТ

СОКОЛОВ СЕРГІЙ ВІКТОРОВИЧ

УДК 539.121.8.04

МОДИФІКАЦІЯ ВЛАСТИВОСТЕЙ ПОВЕРХНІ МАТЕРІАЛІВ

НА ОСНОВІ СПОЛУК ТИТАНУ

01.04.07 - фізика твердого тіла

АВТОРЕФЕРАТ

дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата фізико-математичних наук

Суми-2000

Дисертацією є рукопис.

Робота виконана у Сумському державному університеті, Міністерство освіти і науки України.

Науковий керівник - доктор фізико-математичних наук, професор
Погребняк Олександр Дмитрович
Сумський державний університет,
професор кафедри прикладної фізики

Офіційні опоненти: доктор фізико-математичних наук, професор
Фільштинський Леонід Аншелович,
Сумський державний університет,
завідувач кафедри математичної фізики

доктор технічних наук, професор,
член-кореспондент НАН України
Івасишин Орест Михайлович,
Інститут металофізики ім. Г.В. Курдюмова
НАН України, м. Київ, заступник директора

Провідна установа - Харківський національний університет
ім. В.Н. Каразіна,
кафедра загальної та прикладної фізики,
Міністерство освіти і науки України, м. Харків

Захист відбудеться "28" вересня 2000 року о 15 годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 55.051.02 при Сумському державному університеті (40007 м. Суми, вул. Римського-Корсакова, 2, корпус ЕТ, ауд.216).

З дисертацією можна ознайомитися у бібліотеці Сумського державного університету.

Автореферат розісланий "23" серпня 2000 р.

Вчений секретар
спеціалізованої вченої ради

Опанасюк А.С.

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Модифікація поверхневих шарів титанових сплавів може здійснюватися за допомогою різних методів обробки. Найбільш ефективними є методи обробки поверхні матеріалів концентрованими потоками енергії (КПЕ), які приводять до структурно-фазових перетворень та зміни багатьох властивостей (твердості, міцності, опору корозії, зносостійкості та ін.) металів.

Серед способів іонного впливу найбільшого поширення набула іонна імплантація. За допомогою іонних пучків можна цілеспрямовано змінювати фізико-хімічні, фізико-механічні, електрофізичні та інші властивості як поверхні, так і всього об'єму металу; створювати у приповерхневих шарах такі структури, які неможливо одержати іншими методами.

Однак проникнення лише одного виду іонів дозволяє поліпшувати тільки окремі властивості металів, іноді погіршуючи інші, а невелика товщина модифікованого шару є недостатньою для роботи виробів при підвищених навантаженнях. Імплантацією іонів декількох видів можна поліпшити цілий ряд властивостей металів без погіршення інших характеристик. А комплексна обробка матеріалів іонними та електронними пучками дає можливість збільшити товщину модифікованого шару і одержати нові структури та властивості матеріалів, ніж кожна обробка окремо.

Плазмово-детонаційна обробка (ПДО) дозволяє модифікувати поверхневі шари значно більшої товщини, ніж іонна імплантація та опромінення пучком електронів. За допомогою ПДО можна змінювати швидкість нагрівання та охолодження поверхні виробу. Комплексний вплив потоком плазми, тиском ударної хвилі, електромагнітним полем та потоком іонів стимулює активне термодифузійне насичення поверхні твердих тіл елементами плазми (вуглецем, азотом, киснем) та приводить до збільшення густини дислокацій.

За впливом на матеріал ПДО схожа на комплексну (іонна імплантація та опромінення низькоенергетичним сильноточним електронним пучком (НСЕП)) обробку. Використання за робоче середовище повітряного, за горючу суміш - пропану, за матеріал електрода, що витрачається, - молібдену дозволяє насичувати метал N, C, та Mo, тобто цей метод можна порівняти щонайменш з імплантацією трьох типів іонів (Mo, N і C) та опроміненням НСЕП (термічні процеси).

Актуальність теми. Завдяки ряду унікальних властивостей титан і сплави на його основі широко застосовуються в різних галузях промисловості, авіакосмічній, морській техніці, медицині.

Однак низькі антифрикційні властивості та модуль пружності, чутливість до різних видів дефектів та надрізів, недостатня ерозійна стійкість і твердість, висока собівартість істотно обмежують область застосування титанових сплавів, не дозволяючи повною мірою використовувати їх позитивні властивості.

Аналіз робіт різних вчених з модифікації властивостей сполук на основі титану показав, що формування у приповерхневих шарах таких структур, як дрібнодисперсні виділення, інтерметалеві сполуки, мартенситні фази, аморфна плівка дозволяє поліпшити службові характеристики. А карбіди, нітриди та оксиди перехідних металів здатні протистояти тертю і зношуванню в умовах значних коливань температур і навантажень у процесі експлуатації. Ці сполуки дуже тверді і мають високі температури плавлення.

Але недостатньо уваги приділено дослідженню змін структури, фазового та елементного складу, морфології поверхні, викликаних обробкою потоками плазми, іонів та електронів, та впливу цих змін на фізико-механічні характеристики сполук на основі титану з різним (від часток до >50 ат.%) вмістом легувальних елементів.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Робота виконана на кафедрі прикладної фізики Сумського державного університету. Вона є складовою частиною проекту ДКНТ "Радуга" 06.05.04/007 К-95, проекту №1472 УНТЦ, Україна, проекту 2М/210-99 Міністерства в справах науки та технологій, Україна.

Мета і задачі дослідження. Метою дисертаційної роботи є встановлення загальних закономірностей впливу змін морфології поверхні, структури, елементного та фазового складу, викликаних фізичними процесами, які відбуваються у матеріалі при обробці потоками плазми, іонів та електронів, на фізико-механічні характеристики сполук на основі титану.

Відповідно до поставленої мети вирішувалися такі задачі дослідження:

1. Встановлення закономірностей зміни фазового складу та морфології поверхні титану VT1-0, VT6, VT23, VT22 із різною кількістю легувальних елементів залежно від енергії та тривалості дії плазми.

2. Дослідження структури приповерхневих шарів, модифікованих потоками плазми, та її впливу на механічні характеристики титанових сплавів.

3. Вивчення впливу фізичних процесів, які відбуваються при імплантації іонів Fe, Zr та опроміненні НСЕП, на концентраційні профілі імплантованих та супутніх елементів у системі Ti-V-Al.

4. Дослідження структурно-фазових змін у поверхневому шарі сполуки $Ti_{41}V_{41}Al_{18}$ після подвійної іонної імплантації та опромінення електронним пучком.

5. Встановлення зв'язку між змінами у модифікованому шарі та фізико-механічними властивостями (мікротвердістю, зносостійкістю, коефіцієнтом тертя) сполук на основі титану.

Наукова новизна одержаних результатів:

1. Вперше встановлена закономірність між кількістю нітридних, карбідних фаз, які утворюються у приповерхневому шарі титанових сплавів при ПДО, товщиною твердого розчину азоту в титані та фазовим складом зразків у вихідному стані, температурою нагрівання матеріалу, часом дії плазми.

2. Показано, що структурно-фазові перетворення, які відбуваються в титанових сплавах з різною кількістю легувальних елементів в результаті ПДО, приводять до зміни властивостей цих сплавів.

3. Вперше виявлено, що сполука $Ti_{41}V_{41}Al_{18}$ складається із зерен β -фази з дислокаційною субструктурою, зерен із кристалами пакетного мартенситу та зерен β -фази з пластинками α -фази; досліджені зміни структури, фазового та елементного складу, морфології поверхні, які відбуваються внаслідок проникнення Fe і Zr нагрівання та плавлення поверхні зразків НСЕП, оцінений вплив цих змін на фізико-механічні характеристики сполуки.

4. Установлено, що загальним для сполук на основі титану з різною кількістю легувальних елементів є підвищення мікротвердості, зменшення коефіцієнта тертя та зносу внаслідок

насичення титану С, N, O, утворення карбідних, нітридних, мартенситних та аморфних фаз, зменшення шорсткості поверхні, збільшення густини дислокацій та товщини модифікованого шару.

Наведені результати дослідження є унікальними як з точки зору методів, які застосовуються для модифікації властивостей сполук на основі титану, так і вибору матеріалу для дослідження:

- вперше досліджується експериментальна сполука $Ti_{41}-V_{41}-Al_{18}$, яка має неоднорідну структуру, та властивості як титанових, так і ванадієвих сполук;

- вперше для модифікації металу застосовується подвійна імплантація металевих іонів із подальшою обробкою електронним пучком;

- вперше вивчається вплив ПДО на морфологію поверхні, структурно-фазові зміни і властивості титанових сплавів.

Практичне значення одержаних результатів полягає в тому, що результати дослідження можуть бути використані для цілеспрямованої зміни механічних властивостей сполук на основі титану.

В результаті імплантації іонів Fe, Zr та опромінення НСЕП отримані шари з підвищеною мікротвердістю (9.56 ГПа на глибині 150-200 нм), зносостійкістю сполуки $Ti_{41}-V_{41}-Al_{18}$, (більш ніж у 20 разів порівняно з вихідним станом). Це може бути використане при виготовленні деталей, які працюють у парах тертя при високих температурах і до яких ставляться підвищені вимоги щодо довговічності та надійності.

Модифікований поверхневий шар титанових сплавів товщиною ~ 0.1 мкм, отриманий за допомогою ПДО, більш ніж на два порядки перевищує товщину модифікованого шару, який утворився при імплантації та обробці НСЕП. Цей шар має високу мікротвердість і міцність, зумовлену наявністю карбідних, нітридних фаз та твердого розчину азоту в титані, що дозволяє використовувати титанові сплави після ПДО при великих навантаженнях в агресивних середовищах, наприклад, у турбореактивних двигунах.

Особистий внесок здобувача. Особистий внесок дисертанта полягає в тому, що він у роботах [1-3, 7] брав участь в проведенні обробки та обговоренні результатів дослідження, в оформленні робіт.

У роботі [4] брав участь в проведенні аналізу явища “ефекту дальності”, написанні та оформленні роботи.

У роботі [5] проводив аналіз процесів карбідоутворення, брав участь у написанні та оформленні роботи.

У роботі [6] готував зразки для досліджень, брав участь в обговоренні результатів дослідження, в оформленні роботи, повідомляв про результати досліджень на конференції.

У роботі [8] досліджував зразки методами вторинної іонної мас-спектрометрії, растрової електронної мікроскопії, рентгеноструктурного аналізу, вимірював мікротвердість; обробляв результати вимірів (розшифровував дифрактограми, мас-спектри, розраховував мікротвердість), брав участь у написанні та оформленні роботи, виступав із доповіддю на конференції.

Апробація результатів дисертації. Основні результати дисертаційних досліджень представлялися та обговорювалися на IV Міжнародній конференції з фізики і технології тонких

плівок (Івано-Франківськ, 1997 рік), на Міжнародній конференції ION'98 (Люблін, Польща, 1998 рік), на III Міжнародній конференції з модифікації властивостей поверхневих шарів матеріалів пучками частинок MPSTL'99 (Суми, 1999 рік), на Міжнародній конференції з модифікації поверхні металів іонними пучками SMMIB'99 (Бейджинг, Китай, 1999 рік), на Науково-технічній конференції викладачів, співробітників, аспірантів та студентів фізико-технічного факультету (Суми, 2000 рік).

Публікації. За темою дисертації опубліковано 12 робіт; основні результати опубліковані у 8 роботах, список яких наведений наприкінці автореферату.

Структура та обсяг дисертації. Дисертація складається із вступу, чотирьох розділів, висновків, додатка та списку використаних джерел. Загальний обсяг дисертації складає 187 сторінок, у тому числі 34 рисунки, 6 таблиць, 1 додаток. Список використаних джерел містить 155 найменувань.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У вступі обґрунтований вибір теми дисертаційної роботи, актуальність проблеми, поставлені мета і задачі дослідження, розкриті наукова новизна та практичне значення отриманих результатів, визначений особистий внесок дисертанта.

У першому розділі проведений огляд літератури з модифікації властивостей титану та його сплавів КПЕ.

У підрозділі 1.1 досліджуються процеси, які відбуваються при плазмовій обробці, аналізуються основні фактори, які впливають на твердість, міцність, зносостійкість, жаростійкість, корозійну стійкість. Показано, що найбільший внесок у збільшення твердості та міцності титану робить утворення в приповерхневому шарі твердих карбідних та нітридних фаз. Тому основна увага приділена вивченню механізмів утворення нітридних і карбідних фаз при плазмовій обробці та їх вплив на мікротвердість титанових сплавів.

У підрозділі 1.2 описаний вплив аморфної плівки Fe-Ti-C, карбідних (TiC, Ti₂C) та інтерметалевих (FeTi, Fe₂Ti) фаз на трибологічні властивості. Докладно аналізуються процеси карбідоутворення у сплавах титану, основні причини, які впливають на утворення карбідних фаз та їх розміри, а також вплив карбідів на механічні характеристики титанових та молібденових сплавів.

Таким чином, у першому розділі намічені основні напрямки підвищення твердості і міцності сполук на основі титану за рахунок збільшення густини дислокацій, утворення мартенситних, карбідних та нітридних фаз; зменшення зносу і коефіцієнта тертя за рахунок утворення карбідів, оксикарбідів та аморфної плівки Fe-Ti-C.

У другому розділі обґрунтовано вибір матеріалу та методів обробки, описана методика приготування та аналізу зразків, методи та режими обробки.

Об'єктами досліджень були вибрані сполуки на основі титану з різною кількістю легувальних елементів.

Плазмово-детонаційну обробку зразків титанових сплавів VT6, VT23, VT22 та титану VT1-0 проводили у режимі без оплавлення і у режимі оплавлення поверхні в азотовмісній плазмі у

плазмотроні з параметрами: питома потужність потоку плазми ~ 1 МВт/см², частота імпульсів 1.3 Гц, температура плазмового струменя 30000 К, тиск плазми 100 МПа, електрод, що витрачається, - молібденовий.

Імплантація сполуки Ti₄₁-V₄₁-Al₁₈ іонами Fe і Zr проводилася за допомогою вакуумно-дугового джерела іонів "Диана-6" з параметрами: прискорювальна напруга при імплантації іонів Fe - 60 кВ (доза 8×10^{16} - 5×10^{17} см⁻²), іонів Zr - 40 кВ (доза 5×10^{16} см⁻²), тривалість імпульсу - 200 мкс, частота імпульсів - 50 Гц, вакуум у імплантері - 10⁻³ Па.

Обробка НСЕП зразків Ti₄₁-V₄₁-Al₁₈ здійснювалася на установці "Надежда-2" з густиною енергії 6 Дж/см², тривалістю імпульсу 2.5 мкс, енергією (10-20) кеВ.

Методи аналізу зразків, які використовувалися в роботі: резерфордівське зворотне розсіяння; метод резонансу ядерних реакцій; рентгеноструктурний аналіз; оптична мікроскопія, просвічувальна електронна мікроскопія, растрова електронна мікроскопія, атомно-силова мікроскопія, вторинна іонна мас-спектрометрія.

Вимірювання мікротвердості зразків Ti-V-Al виконували за допомогою нанопірамідки Кнупа (навантаження 100 г), титанових сплавів після ПДО - за допомогою мікротвердоміра ПТМ-3 (навантаження 50 та 200 г). Для дослідження зносу і коефіцієнта тертя використовувалася схема "кулька на диску".

У третьому розділі наведені результати дослідження структури, фазового складу, морфології поверхні та мікротвердості сплавів VT6, VT23, VT22, титану VT1-0 у вихідному стані та після плазмово-детонаційної обробки (ПДО); проаналізовані фізичні процеси, які спричинили структурно-фазові зміни, та вплив цих змін на мікротвердість та міцність.

Рентгенофазовий аналіз показав, що у вихідному стані сплави VT6, VT23 і VT22 складаються із α - та β -фаз, а титан VT1-0 – тільки з α -фази титану. На поверхні присутня тонка плівка TiO₂, яка захищає титан від подальшого окислення.

Нагрівання, плавлення при ПДО та швидке охолодження приповерхневого шару сплавів VT23 (20% β -фази титану у вихідному стані), VT22 (27% β -фази) викликало $\alpha \rightarrow \beta$ -перетворення. У сплаві VT6 (10% β -фази) домінуючим виявилось насичення α -стабілізуючими елементами (C, N, O), що привело до зникнення β -фази у модифікованому шарі.

Насичення поверхні киснем, який входить до складу плазми, та плавлення поверхневого шару викликало значне збільшення кількості TiO₂ (анатазу).

Внаслідок руйнування молібденового електрода, що витрачається, в процесі ПДО відбулося проникнення молібдену (Mo) та нітриду молібдену (Mo₂N), який утворився в результаті взаємодії молібдену з азотом плазми, у поверхню титану, причому молібден (β -стабілізатор) не розчинився у титані, а залишився у вигляді окремих включень, на що вказує зникнення піків β -фази та поява піків Mo і Mo₂N на рентгеновських дифрактограмах. У ході досліджень виявлено, що кількість Mo і Mo₂N у приповерхневому шарі не залежать від складу сплаву, а визначається кількістю імпульсів.

Дослідження впливу температури нагрівання зразків у результаті ПДО на структурно-фазові зміни у приповерхневих шарах титанових сплавів показали, що нагрівання поверхні сплаву VT6 до температури плавлення, насичення елементами плазми (N, C) у результаті термодифузії і плазмового удару вплинуло на утворення карбідної та нітридних фаз, а нерівномірне остигання за

глибиною зразка – мартенситних α' - і α'' -фаз. На поверхні знаходиться δ -TiN двох видів: пористого темного і суцільного золотаво-жовтого кольорів загальною товщиною менше 1 мкм. Це пояснюється утворенням нітриду титану не в результаті гетерогенної реакції на поверхні, а в газовому середовищі та подальшим його осадженням на поверхню зразка. Під шаром δ -TiN міститься прошарок фази ϵ_1 -Ti₂N. Загальна товщина модифікованого шару не перевищує декількох мікрметрів. Такі структурно-фазові зміни спричинили незначне збільшення мікротвердості сплаву VT6 (у 1.1 рази).

Проникнення елементів плазми не тільки за рахунок термодифузії та плазмового удару, а ще і внаслідок дифузії у рідкому стані матеріалу при опаленні поверхні сплаву VT6 привело до утворення шаруватої структури модифікованого шару товщиною до 150 мкм: на поверхні розташований δ -TiN товщиною до декількох мікрметрів, який має дрібнозернисту дендритну будову (розмір зерен від 35 до 48 нм). Під шаром δ -TiN знаходиться вузький прошарок фази ϵ_1 -Ti₂N, глибше якого - зона твердого розчину азоту в титані із зернами овальної форми розміром (2-8) мкм.

На відміну від α -титану (VT1-0) в ($\alpha+\beta$) - сплавах (VT6, VT22, VT23) між газонасиченим шаром та основним металом утворилася перехідна зона у вигляді зерен із пластинчастою морфологією. Формування такої шаруватої структури, нітридів та карбиду титану, газонасиченої зони привело до збільшення мікротвердості сплаву VT6 при обробці шістьма імпульсами у режимі опалення поверхні у 2.08 рази, титану VT1-0 – у 3.53 рази.

У результаті досліджень встановлені такі закономірності:

- із зменшенням кількості β -фази титану у вихідному стані сплаву та збільшенням температури нагрівання матеріалу і часу дії плазми збільшується кількість твердих нітридної та карбідної фаз, які утворюються у приповерхневому шарі, та товщина азотованого шару, що пов'язане з більшою розчинністю азоту в α -фазі порівняно з β -фазою титану та тривалістю насичення C і N;

- підвищення мікротвердості титанових сплавів у результаті ПДО викликано утворенням мартенситних фаз, нітридів та карбиду титану, збільшенням густини дефектів кристалічної будови та товщини модифікованого шару.

В основу математичної моделі розрахунку товщини нітридної (δ -TiN та ϵ_1 -Ti₂N) і газонасиченої зон, які утворилися внаслідок ПДО, покладені диференціальні рівняння теплопровідності та масопереносу. Отримано, що залежність концентрації азоту в α -титані за глибиною при плазмовій обробці одним імпульсом описується співвідношенням:

$$C = C_{дж} \left[1 - \Phi \left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right) \right], \quad (1)$$

де C – концентрація азоту на глибині x в момент часу t ;

$C_{дж}$ - концентрація азоту в плазмі;

$\Phi\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right)$ - інтеграл помилок;

D - коефіцієнт ефективної дифузії.

Розрахунок товщини азотованої зони за формулою (1) показав, що після ПДО шістьма імпульсами товщина шару δ -TiN становить 13.32 мкм, фази ϵ_1 -Ti₂N – 2.47 мкм, зони твердого розчину азоту в титані – 33.53 мкм. Експериментальне значення товщини нітридного шару і шару твердого розчину азоту в α -титані після ПДО шістьма імпульсами складає ~ 20 та 80 мкм відповідно. Розбіжності між теоретичними та експериментальними значеннями пов'язані з тим, що в теоретичній моделі не враховані термодифузія азоту в титані у процесі остигання після припинення дії імпульсу, процеси детонації та вплив ударної хвилі, а також із похибкою вимірювання.

Четвертий розділ присвячений дослідженню змін структури, елементного та фазового складу, морфології поверхні, які викликані проникненням іонів Fe і Zr та опроміненням НСЕП, та їх впливу на фізико-механічні характеристики сполуки Ti₄₁-V₄₁-Al₁₈.

З ПЕМ-досліджень виявлено, що у вихідному стані сполука Ti₄₁-V₄₁-Al₁₈ має неоднорідну будову і складається із зерен β -фази титану з дислокаційною субструктурою, зерен β -фази титану з α -пластинками усередині та зерен із кристалами пакетного мартенситу, які є продуктом мартенситного $\beta \rightarrow \alpha''$ -перетворення.

Проникнення іонів Fe і Zr привело до підвищення статичних та динамічних напружень, до збільшення кількості зерен із дислокаційною субструктурою, кута азимутальної розорієнтації від $\Delta\alpha \sim 5.3^\circ$ у вихідному стані до $\Delta\alpha \sim 6.5^\circ$ мікрообластей у пакетному мартенситі, до сегрегації твердого розчину в поверхневому шарі сполуки.

Нагрівання та плавлення сполуки Ti₄₁-V₄₁-Al₁₈ НСЕП викликало утворення фази Ti₂Fe на поверхні, а нерівномірне охолодження за глибиною зразків - $\beta \rightarrow \alpha''$ - перетворення на глибині 100 мкм.

Аналіз елементного складу за глибиною оброблених зразків (рис.1) показав, що концентрація і глибина проникнення заліза збільшуються, а пік максимальної концентрації зміщується всередину зразка при збільшенні дози імплантації іонів Fe. Максимальна концентрація заліза складає 16.6 ат.% на глибині 85 нм при імплантації Fe дозою 5×10^{17} см⁻². Максимальна концентрація цирконію - 0.8 ат.% на глибині 56 нм при імплантації Zr дозою 5×10^{16} см⁻². Плавлення та випаровування поверхневого шару НСЕП привело до зменшення максимальної концентрації заліза до 8 ат.%. Концентрація Zr практично не змінилася.

З концентраційних профілів кисню (рис. 2) та вуглецю (рис. 3) видно, що збільшення їх концентрації та глибини проникнення при збільшенні дози імплантації іонів Fe викликано процесами, які відбуваються при імплантації: проникненням домішок із залишкової атмосфери вакуумної камери імплантера, адсорбцією їх на поверхні, розпиленням та балістичним перемішуванням пучком іонів приповерхневого шару матеріалу та ін.

Нагрівання, плавлення поверхні сполуки Ti₄₁-V₄₁-Al₁₈ НСЕП і процеси термодифузії привели до підвищення концентрації кисню, перерозподілу вуглецю у приповерхневому шарі та збільшенню глибини їх проникнення.

Порівняння змін структури, фазового та елементного складу сполуки $Ti_{41}-V_{41}-Al_{18}$ з результатами вимірювання мікротвердості показало, що збільшення кількості зерен з дислокаційною субструктурою, підвищення внутрішніх напружень, концентрацій С та О у приповерхневому шарі, що вплинуло на утворення карбідів та оксикарбідів, у результаті імплантації іонів Fe і Zr привело до збільшення мікротвердості від 4 ГПа у вихідному стані до 7.8 ГПа на глибині 50 нм; перерозподіл кисню та вуглецю у результаті нагрівання та плавлення поверхні НСЕП, утворення мартенситних α' - та α'' -фаз внаслідок зменшення швидкості охолодження зразків за глибиною - до збільшення мікротвердості до 9.56 ГПа на глибині (150-200) нм.

Утворення аморфного шару Fe-Ti-C, твердих дрібнодисперсних карбідів та оксикарбідів у результаті проникнення Fe, O та C спричинило зменшення коефіцієнта тертя від 0.8 до 0.4, зносу – більш ніж у 20 разів. Хоча підвищення шорсткості поверхні в результаті її плавлення і випаровування під дією НСЕП і спричинило підвищення коефіцієнта тертя до 0.5, але за рахунок збільшення мікротвердості відбулося додаткове зменшення зносу сполуки $Ti_{41}-V_{41}-Al_{18}$.

Таким чином, зміни структури, елементного та фазового складу, морфології поверхні, викликані імплантацією іонів Fe та Zr та опроміненням НСЕП, привели до поліпшення щонайменш трьох характеристик: мікротвердості, зносостійкості, коефіцієнта тертя.

ВИСНОВКИ

1. Проникнення елементів плазми (N, C, O) у сплави VT6, VT23, VT22, титан VT1-0 за рахунок термодифузії, плазмового удару, дифузії в рідкому стані матеріалу при нагріванні та плавленні поверхні потоком плазми, руйнування електрода, що витрачається, привело до утворення в приповерхневому шарі сплавів нітридних та карбідних фаз, твердого розчину азоту в титані, частинок Mo і Mo_2N , а зменшення швидкості остигання за глибиною зразка – мартенситних фаз.

2. Виявлено, що по мірі зменшення вмісту β -фази титану у вихідному стані, збільшення температури нагрівання матеріалу (енергії потоку плазми) та часу дії плазми (кількості імпульсів) збільшується кількість нітридних (δ -TiN, ϵ_1 -Ti₂N) та карбідної (TiC) фаз, які утворюються у приповерхневому шарі, товщина твердого розчину азоту в титані.

3. Установлено, що із збільшенням кількості карбідної, нітридних та мартенситних фаз титану, товщини твердого розчину азоту в титані мікротвердість зразків збільшується.

4. У вихідному стані сполука $Ti_{41}-V_{41}-Al_{18}$ складається із зерен β -фази з дислокаційною субструктурою, зерен із кристалами пакетного мартенситу та зерен β -фази з пластинками α -фази. У результаті проникнення Fe і Zr відбулася сегрегація твердого розчину у приповерхневому шарі сполуки та збільшилася кількість зерен із дислокаційною субструктурою. Нагрівання та плавлення поверхні НСЕП сприяло утворенню фази Ti_2Fe на поверхні, а зменшення швидкості охолодження від поверхні у глибину зразків - $\beta \rightarrow \alpha''$ -перетворення на глибині 100 мкм.

5. В результаті імплантації Fe та Zr утворилися концентраційні профілі Fe з максимальною концентрацією 16.6 ат.% на глибині 85 нм, Zr - 0.8 ат.% на глибині 56 нм; плавлення та

випаровування поверхневого шару НСЕП привело до зменшення максимальної концентрації Fe до 8 ат.%; концентрація Zr - не змінилася.

6. Збільшення концентрацій С та О, кількості зерен з дислокаційною субструктурою, що відбувається в результаті імплантації іонів Fe і Zr привело до збільшення мікротвердості від 4 ГПа у вихідному стані до 7.8 ГПа на глибині 50 нм; перерозподіл кисню та вуглецю у результаті нагрівання та плавлення поверхні НСЕП, утворення мартенситних α' - та α'' -фаз внаслідок зменшення швидкості охолодження зразків за глибиною - до збільшення мікротвердості до 9.56 ГПа на глибині (150-200) нм; утворення дрібнодисперсних карбідів та оксикарбідів, аморфного шару Fe-Ti-C у результаті проникнення заліза, кисню та вуглецю спричинило зменшення коефіцієнта тертя у 2 рази, зносу – більш ніж у 20 разів.

7. Характерною закономірністю для сполук на основі титану з різною кількістю легувальних елементів є підвищення мікротвердості, зменшення коефіцієнта тертя та зносу внаслідок насичення титану атомами С, N, О, утворення карбідних, нітридних, мартенситних та аморфних фаз, зменшення шорсткості поверхні, збільшення густини дислокацій та товщини модифікованого шару.

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ

1. Базыль Е.А., Погребняк А.Д., Гриценко Б.П., **Соколов С.В.**, Стайко В.В., Свириденко Н.В., Братушка С.Н. Изменение свойств титанового сплава VT-23, вызванное имплантацией ионов железа и циркония и последующим воздействием низкоэнергетическим сильноточным электронным пучком // Письма в ЖТФ.-1999.-Т.25, В.15.-С.66-73.

2. Pogrebnjak A.D., Kobzev A.P., Gritsenko B.P., **Sokolov S.**, Bazyl E., Sviridenko N.V., Valyaev A.N., Ivanov Yu.F. Effect of Fe and Zr ion implantation and high-current electron irradiation treatment on chemical and mechanical properties of Ti-V-Al alloy // J. Appl. Phys.-2000.-Vol.87, № 5.-P.2142-2148.

3. Pogrebnjak A.D., Kobzev A.P., Gritsenko B.P., **Sokolov S.**, Bazyl E., Sviridenko N.V., Valyaev A.N., Plotnikov S. V. Effect of Fe and Zr ion implantation and high-current electron beam treatment on chemical and mechanical properties of Ti-V-Al alloy // Jpn. J. Appl. Phys.-1999.-Vol.38.-P.248-251.

4. Бахарев О.Г., Погребняк А.Д., Базыль Е.А., **Соколов С.В.** Исследование эффекта дальнего действия при высокодозной ионной имплантации в металлы // Металлофиз. новейшие технол.-1999.-Т.21, №8.-С.61-70.

5. Базыль Е.А., Погребняк А.Д., **Соколов С.В.**, Свириденко Н.В. Процессы карбидообразования в сплавах молибдена и титана при высокодозовой ионной имплантации // ФХОМ.-2000.-№1.-С.17-26.

6. Погребняк А.Д., **Соколов С.В.** Влияние ионной имплантации Fe и Zr и обработки сильноточным электронным пучком на химические и механические свойства сплава Ti-V-Al // Abstract Booklet III International Conf. Modification of properties of surface layers of non-semiconducting materials using particle beams.-Sumy: SSU-1999.-P.42.

7. Тюрин Ю.Н., Колисниченко О.В., Филипов С.В., Погребняк А.Д., Базыль Е.А., **Соколов С.В.** Модифицирование поверхности сплавов на основе титана // Abstract Booklet III International Conf. Modification of properties of surface layers of non-semiconducting materials using particle beams.-

Sumy: SSU-1999.-P.141.

8. Погребняк А.Д., **Соколов С.В.**, Базыль Е.А. Влияние плазменно-детонационной обработки на структурно-фазовые превращения и микротвёрдость титановых сплавов // Научно - техн. конф. преподавателей, сотрудников, аспирантов и студентов физико-технического факультета СумГУ.-Сумы: СумГУ.-2000.-С.108.

АНОТАЦІЯ

Соколов С.В. Модифікація властивостей поверхні матеріалів на основі сполук титану. – Рукопис.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.07 – фізика твердого тіла. – Сумський державний університет, Суми-2000.

Дисертація присвячена комплексному дослідженню та вивченню структурно-фазових змін та властивостей сполук на основі титану внаслідок опромінення їх поверхні потоками плазми, іонів та електронів.

Структурно-фазові зміни у приповерхневому шарі титанових сплавів, викликані плазмово-детонаційною обробкою (ПДО), привели до підвищення мікротвердості. Встановлено, що при збільшенні кількості β -фази титану у вихідному стані сплаву ефективність ПДО зменшується.

Іонна імплантація та опромінення низькоенергетичним сильнострумовим електронним пучком (НСЕП) сполуки $Ti_{41}-V_{41}-Al_{18}$ привели до перерозподілу елементів у приповерхневому шарі, виділення частинок Ti_2Fe , збільшення мікротвердості, зносостійкості та коефіцієнта тертя.

Основні результати роботи знайшли застосування при поліпшенні службових характеристик конструкційних матеріалів.

Ключові слова: структура, фаза, титан, мікротвердість, зносостійкість, коефіцієнт тертя.

АННОТАЦИЯ

Соколов С.В. Модификация свойств поверхности материалов на основе соединений титана. – Рукопись.

Диссертация на соискание учёной степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.07 – физика твёрдого тела. – Сумский государственный университет, Сумы-2000.

Благодаря ряду уникальных свойств титан и сплавы на его основе широко применяются в различных отраслях промышленности и техники. Однако низкие антифрикционные свойства и модуль упругости, недостаточная твёрдость, высокая себестоимость существенно ограничивают область применения титановых сплавов. За счёт формирования в поверхностных слоях мелкодисперсных выделений, интерметаллидных соединений, мартенситных фаз, аморфной плёнки можно улучшить физико-механические свойства соединений на основе титана.

Модификацию поверхностных слоёв титановых сплавов можно осуществить с помощью различных методов обработки. Наиболее эффективной является обработка поверхности материалов концентрированными потоками энергии (электронный и ионный пучки, потоки плазмы и т.д.).

Поэтому диссертационная работа посвящена изучению структурно-фазовых превращений, изменений морфологии поверхности, вызванных обработкой потоками плазмы, ионов и электронов, а также их влияния на физико-механические свойства соединений на основе титана.

В качестве объектов исследования были выбраны титан марки ВТ1-0, его сплавы ВТ6, ВТ23, ВТ22 и экспериментальное соединение $Ti_{41}-V_{41}-Al_{18}$. Титан ВТ1-0 и сплавы ВТ6, ВТ23,

BT22 подвергались плазменно-детонационной обработке (ПДО) в азотсодержащей плазме, соединение $Ti_{41}-V_{41}-Al_{18}$ – имплантации ионов Fe и Zr и облучению низкоэнергетическим сильноточным электронным пучком (НСЭП).

Показано, что ПДО титановых сплавов BT6, BT23, BT22 и титана марки BT1-0 привела к образованию TiC, δ -TiN и ϵ_1 -Ti₂N фаз, твёрдого раствора азота в титане, конгломератов Mo и Mo₂N в модифицированном слое. Азотированный слой толщиной до сотен микрометров имеет слоистую структуру: на поверхности находится слой δ -TiN. Он имеет мелкозернистое дендритное строение (размер зёрен составляет 35-48 нм). Под слоем δ -TiN расположена узкая прослойка фазы ϵ_1 -Ti₂N, глубже которой - зона твёрдого раствора азота в титане с зёрнами овальной формы размером (2-8) мкм. В отличие от α -титана (BT1-0) в (α + β)-сплавах (BT6, BT22, BT23) между газонасыщенным слоем и основным металлом образовалась переходная зона, имеющая пластинчатое строение. Такие структурно-фазовые изменения в поверхностном слое привели к увеличению микротвёрдости титановых сплавов в (1.2-3.5) раза.

В результате исследований установлены следующие закономерности:

- с уменьшением количества β -фазы титана сплава в исходном состоянии и увеличением температуры нагревания материала (энергии потока плазмы) и времени воздействия плазмы (количества импульсов) увеличивается количество нитридных (δ -TiN, ϵ_1 -Ti₂N) и карбидной (TiC) фаз, которые образуются в приповерхностном слое, и толщина твёрдого раствора азота в титане, что связано с большей растворимостью азота в α -фазе по сравнению с β -фазой титана и длительностью насыщения C и N;

- увеличение микротвёрдости титановых сплавов в результате ПДО вызвано образованием мартенситных фаз, нитридов и карбида титана, увеличением плотности дислокаций, толщины твёрдого раствора азота в титане.

Показано, что в результате имплантации ионов Fe и Zr в соединение $Ti_{41}-V_{41}-Al_{18}$ произошло увеличение количества зёрен β -фазы титана с дислокационной структурой, образовались концентрационные профили Fe и Zr. Максимальная концентрация железа составляла 16.6 ат.% на глубине 85 нм, циркония – 0.8 ат.% на глубине 56 нм. Микротвёрдость увеличилась от 4 ГПа до 7.8 ГПа, коэффициент трения уменьшился от 0.8 до 0.4, износ снизился более чем в 20 раз. Облучение НСЭП этого соединения привело к выделению частиц Ti₂Fe на поверхности, повышению шероховатости поверхности, перераспределению элементов в приповерхностном слое. Такие изменения вызвали увеличение микротвёрдости, износостойкости и коэффициента трения.

Основные результаты работы применимы для улучшения физико-механических характеристик соединений на основе титана.

Ключевые слова: структура, фаза, титан, микротвёрдость, износостойкость, коэффициент трения.

ABSTRACT

Sokolov S.V. – Manuscript. The modification of surface properties of based compounds titanium materials.

The thesis (manuscript) for the obtaining of the scientific degree of the candidate of science in the physics and mathematics corresponding to the speciality 01.04.07 – physics state solid. – Sumy State University, Sumy-2000.

The thesis is devoted to complex investigation and studying of structure and phases changes and properties of titanium based compounds radiated by plasma, ion and electron fluencies.

The structure and phases changes in near surface layer of titanium alloys in cause of plasma-detonation treatment (PDT) resulted in microhardness increasing. It has been found that PDT efficiency decreased with number of β -phase in initial state increasing.

The ion implantation and high-current electron beam treatment of $\text{Ti}_{41}\text{-V}_{41}\text{-Al}_{18}$ compound resulted in element redistribution in near surface layer, Ti_2Fe particles segregation on surface and microhardness, wear resistance and coefficient of friction increasing.

The main results of work have been applied in improve of constructing materials service characteristics.

Key words: structure, phase, titan, microhardness, wear resistance, coefficient of friction.