

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт физики прочности и материаловедения Сибирского отделения
Российской академии наук
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования «Национальный Исследовательский Томский
политехнический университет»

На правах рукописи

БОРОДОВИЦИНА ОКСАНА МИХАЙЛОВНА

**ЗАКОНОМЕРНОСТИ ИЗМЕНЕНИЯ СТРУКТУРЫ,
СОРБЦИОННЫХ СВОЙСТВ И ДЕФОРМАЦИОННОГО ПОВЕДЕНИЯ
ТЕХНИЧЕСКОГО ТИТАНА VT1-0 В РЕЗУЛЬТАТЕ
ЭЛЕКТРОННО-ПУЧКОВОЙ ОБРАБОТКИ**

01.04.07 – физика конденсированного состояния

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:
Доктор физико-математических наук, доцент
Панин Алексей Викторович

ТОМСК – 2017

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	4
ГЛАВА 1. Литературный обзор.....	12
1.1. Обработка низкоэнергетическими сильноточными электронными пучками.....	12
1.2. Водородная обработка титана.....	25
1.2.1. Насыщения металлов водородом.....	25
1.2.2. Влияние водорода на механическое поведение металлов.....	35
1.3. Деформация титана.....	45
1.4. Постановка задачи.....	49
ГЛАВА 2. Методика эксперимента.....	51
2.1. Материал исследований.....	51
2.2. Методы исследований.....	51
ГЛАВА 3. Изменение структуры поверхностных слоев технического титана BT1-0 в процессе обработки низкоэнергетическими сильноточными электронными пучками.....	55
3.1. Металлографические исследования.....	55
3.2. Контактная и оптическая профилометрии.....	56
3.3. Атомно-силовая микроскопия.....	59
3.4. Просвечивающая электронная микроскопия.....	61
3.5. Рентгеноструктурный анализ.....	65
3.6. ДюрOMETрические исследования.....	68
3.7. Моделирования наведённых тепловых полей в технически чистом титане BT1-0.....	68
3.8. Обсуждение результатов.....	72
3.9. Выводы по главе 3.....	78
ГЛАВА 4. Влияние электронно-пучковой обработки на сорбционную способность технического титана BT1-0 по отношению к водороду.....	80

4.1. Метод термогазовыделения.....	80
4.2. Микроструктурные исследования.....	82
4.3. Метод дифракции обратно рассеянных электронов.....	84
4.4. Рентгеноструктурный анализ.....	86
4.5. Просвечивающая электронная микроскопия.....	89
4.6. Измерение микротвердости.....	92
4.7. Обсуждение результатов.....	94
Выводы по главе 4.....	99
ГЛАВА 5. Исследование закономерностей деформации и разрушения образцов технического титана BT1-0, подвергнутых предварительной электронно-пучковой обработке и последующему наводороживанию.....	101
5.1. Закономерности деформации и разрушения образцов BT1-0, подвергнутых предварительной электронно-пучковой обработке.....	101
5.2. Влияние наводороживания на деформацию и разрушение образцов BT1-0, находящихся в различных структурных состояниях.....	109
5.3. Механические характеристики образцов BT1-0, находящихся в различных структурных состояниях.....	112
5.4. Обсуждение результатов.....	114
Выводы по главе 5.....	119
ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ.....	121
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	123

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы. В настоящее время значительный научный и практический интерес вызывает исследование возможности применения электронно-пучковой обработки для модификации структурно-фазового состояния поверхности конструкционных материалов. Одновременное радиационное, тепловое и ударно-механическое воздействие на поверхность металлических образцов, сопровождающиеся сверхвысокими скоростями их нагрева и охлаждения, позволяет сформировать в них аморфную, нано- или субмикроструктурную структуру, обеспечивая их высокую твердость, износостойкость, коррозионную стойкость, усталостную прочность, низкий коэффициент трения и т.д.

Особый интерес представляет исследование влияния электронно-пучковой обработки на структуру и фазовый состав титана и его сплавов, которые находят широкое применение в энергетике, химической и электронной промышленности, медицине и др., однако имеют серьезный недостаток, а, именно, высокую склонность к водородному охрупчиванию. Очевидно, что увеличение протяженности границ зерен в поверхностных слоях титана и его сплавов, подвергнутых электронно-пучковой обработке, а также появление большого числа дефектов и развитие внутренних напряжений должны оказывать существенное влияние на сорбционную способность титана по отношению к водороду. Поэтому необходимо знать, насколько приемлемо использовать обработку электронными пучками для титановых конструкций, работающих в водородосодержащей среде.

Степень разработанности темы исследований. В литературе накоплен обширный материал, посвященный природе структурно-фазовых превращений, протекающих в металлах и сплавах под действием низкоэнергетических высокопоточных электронных пучков [1-4]. Показано, что в результате быстрого нагрева и охлаждения в образцах ВТ1-0 формируется тонкий поверхностный слой, имеющий мартенситную структуру и, соответственно, повышенные физико-

механические характеристики. Тем не менее, в настоящее время не существует единого мнения относительно влияния плотности энергии электронного пучка на морфологию поверхности и микроструктуру образцов BT1-0, величину и знак остаточных напряжений и др. Несмотря на многочисленные исследования, подтверждающие положительное влияние электронно-пучковой обработки на механические (прежде всего трибологические) свойства титановых сплавов, в литературе также нет ясности относительно того, какие именно механизмы деформации развиваются в модифицированных поверхностных слоях, и каким образом эти слои влияют на характер деформации и разрушения материала в целом. Наконец, несмотря на глубокое понимание процессов взаимодействия титана с водородом, вопросы, касающиеся влияния электронно-пучковой обработки на сорбционную способность титана по отношению к водороду, остаются слабо изученными.

Цель работы – установить взаимосвязь между микроструктурой образцов технического титана BT1-0, подвергнутых электронно-пучковой обработке, их сорбционной способностью по отношению к водороду и механическим поведением при одноосном растяжении.

Для достижения данной цели были поставлены следующие **задачи**:

1. Исследовать закономерности изменения микроструктуры технического титана BT1-0 в процессе электронно-пучковой обработки с плотностью энергии $W=12-24 \text{ Дж/см}^2$.
2. Изучить взаимодействие водорода с поверхностью технического титана BT1-0, обработанной импульсным электронным пучком.
3. Исследовать механизмы пластической деформации поверхностных слоев технического титана, модифицированных в процессе электронно-пучковой обработки и последующего водородного насыщения, и установить их влияние на прочностные свойства образцов BT1-0 при одноосном растяжении.

Научная новизна.

1. В работе впервые получены экспериментальные данные о влиянии плотности энергии облучения импульсным электронным пучком на развитие

структурно-фазовых превращений в поверхностном слое титана BT1-0. Установлена связь между параметрами электронно-пучковой обработки и величиной микро- и макронапряжений, развивающихся в модифицированном поверхностном слое образцов BT1-0, их микротвердостью и прочностными характеристиками при одноосном растяжении.

2. Впервые выявлены качественные и количественные закономерности взаимодействия водорода с поверхностными слоями титана BT1-0, модифицированными низкоэнергетическими сильноточными электронными пучками. Показано, что предварительная электронно-пучковая обработкакратно увеличивает сорбционную способность титана по отношению к водороду и изменяет состояние растворенного в нем водорода.

3. Впервые установлены механизмы деформации и разрушения образцов BT1-0, подвергнутых электронно-пучковой обработке и последующему одноосному растяжению. Показано, что деформация упрочненного поверхностного слоя осуществляется за счет дислокационного скольжения в мартенситных пластинах. При этом наличие упрочненного поверхностного слоя подавляет дислокационные механизмы деформации в нижележащих поверхностных зернах, вызывая развитие зернограницного скольжения и распространение мезоскопических полос сдвига.

4. Впервые продемонстрированы закономерности деформационного поведения образцов BT1-0, подвергнутых предварительной электронно-пучковой обработке и водородному насыщению, в процессе одноосного растяжения. Показано, что наличие в модифицированном поверхностном слое BT1-0 мелкодисперсных гидридов титана сферической формы обеспечивает увеличение предела прочности технического титана при сохранении пластичности.

Научная значимость. Полученные результаты позволяют расширить знания о механизмах структурообразования в процессе обработки конструкционных материалов низкоэнергетическими сильноточными электронными пучками. Установленные закономерности влияния модифицированных поверхностных слоев, имеющих мартенситную структуру, на деформационное поведение образцов BT1-0 при одноосном растяжении являются

убедительным подтверждением определяющей роли структурного состояния поверхности в зарождении всех видов деформационных дефектов в нагруженном твердом теле.

Практическая значимость работы заключается в установлении закономерностей изменения морфологии поверхности, внутренней структуры и механических свойств технического титана ВТ1-0 в зависимости от параметров электронно-пучковой обработки, а также в убедительном доказательстве увеличения его сорбционной способности по отношению к водороду. Указанные данные обретают актуальность в задачах промышленного внедрения электронно-пучковых методов поверхностного упрочнения конструкционных материалов.

Методология и методы исследования. Основными методами исследования в диссертационной работе являются: испытания на одноосное растяжение, измерение микротвердости, наноиндентирование, атомно-силовая микроскопия (АСМ), сканирующая (РЭМ) и просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ), рентгеноструктурный анализ (РСА), оптическая микроскопия, оптическая профилометрия, метод термостимулированного газовыделения, метод дифракции обратно рассеянных электронов.

На защиту выносятся следующие научные положения:

1. В результате быстрого нагрева и охлаждения в тонком поверхностном слое образцов ВТ1-0, подвергнутых электронно-пучковой обработке, формируется многослойная структура, состоящая из зерен нанометрового диапазона, нижележащих субмикронных зерен и крупных зерен с пластинчатой α -фазой. С увеличением плотности энергии электронного пучка от 12 до 24 Дж/см² возрастают как размеры зерен и мартенситных кристаллов, так и толщина модифицированного поверхностного слоя.
2. Обработка электронным пучком с плотностью энергии $W = 12-24$ Дж/см² приводит к уменьшению содержания водорода в образцах технического титана ВТ1-0, однако существенно увеличивает его растворимость при последующем насыщении водородом из газовой фазы, а также глубину

наводороженного слоя. Последнее обусловлено увеличением протяженности границ зерен, а также возникновением больших растягивающих напряжений.

3. Мартенситная структура поверхностного слоя образцов титана BT1-0, сформированная в процессе электронно-пучковой обработки, затрудняет дислокационные механизмы деформации в поверхностных зернах, вызывая развитие зернограничного скольжения и распространение в них мезоскопических полос сдвига.
4. Мелкодисперсные частицы гидридной фазы, образующиеся в процессе насыщения водородом образцов BT1-0, подвергнутых предварительной электронно-пучковой обработке, являются распределенными концентраторами напряжений, предотвращающими локализацию деформации и снижение их пластичности при одноосном растяжении.

Достоверность полученных в работе результатов обеспечивается корректностью постановки решаемых задач и их физической обоснованностью, использованием современных методов и методик исследования, большим объемом экспериментальных данных и их статистической обработкой, сопоставлением установленных в работе закономерностей с фактами, полученными другими исследователями.

Личный вклад автора соискателя состоит в проведении экспериментов, обработке полученных результатов и сопоставлении их с литературными данными, в совместном с научным руководителем Паниным А.В. обсуждении и формулировке задач диссертационной работы, обсуждении и формулировке основных научных положений и выводов, написании статей и тезисов докладов по теме диссертации.

Работа выполнена в рамках программы фундаментальных научных исследований государственных академий наук на 2013-2020 гг. и проекта РНФ № 14-19-00766.

Апробация работы. Материалы диссертации были представлены на Международной научно-практической конференции студентов и молодых учёных «Современные техника и технологии» (г. Томск, 2007-2013), Международной

конференции студентов и молодых ученых «Перспективы развития фундаментальных наук» (г. Томск, 2007-2011), Международной конференции по физической мезомеханике, компьютерному конструированию и разработке новых материалов (г. Томск, 2008, 2009, 2011), Международном симпозиуме «Порядок, беспорядок и свойства оксидов» (г. Ростов-на-Дону, п. Лоо, 2012), Международной научной конференции «Актуальные проблемы прочности» (г. Уфа, 2012), 3rd International Congress on Radiation Physics and Chemistry of Condensed Matter, High Current Electronics and Modification of Materials with Particle Beams and Plasma Flows (г. Томск, 2012), Международном междисциплинарном симпозиуме «Среды со структурным и магнитным упорядочением» (Multiferroics-4) (г. Ростов-на-Дону, г. Туапсе, 2013), Международной конференции «Иерархически организованные системы живой и неживой природы» (г. Томск, 2013), 12th China-Russia Symposium on Advanced Materials and Technologies «Advanced metals, ceramics and composites» (China, 2013), 41st IEEE International Conference on Plasma Science and the 20th International Conference on High-Power Particle Beams (Washington DC, 2014), VI Всероссийской конференции «Взаимодействие высококонцентрированных потоков энергии с материалами в перспективных технологиях и медицине» (г. Новосибирск, 2015), Международной конференции «Перспективные материалы с иерархической структурой для новых технологий и надежных конструкций» (г. Томск, 2015, 2016).

Публикации. По результатам диссертации опубликовано 19 научных работ, из них 6 статей в рецензируемых научных журналах, 13 публикаций в сборниках материалов научных конференций различного уровня.

Структура и объем диссертационной работы. Текст диссертации состоит из введения, пяти разделов, заключения и списка литературы, который включает 152 наименования. Всего 140 страниц, в том числе 37 рисунков и 6 таблиц.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы, сформулированы цель и задачи исследования, представлены основные научные положения, выносимые на защиту, обоснованы научная новизна и практическая ценность работы.

В первой главе проанализированы результаты работ по влиянию обработки электронным пучком на структуру и свойства металлов. Проведенный анализ литературных данных дает основание утверждать, что обработка поверхности импульсным электронным пучком при определенных условиях повышает коррозионную стойкость и износостойкость конструкционных материалов, уменьшает их коэффициента трения. При этом в результате модификации поверхности электронным пучком увеличиваются количество дефектов, длина границ зерен и внутренние остаточные напряжения. Последнее может оказать влияние на процессы взаимодействия водорода с титановыми сплавами.

Представлены известные литературные данные по взаимодействию водорода с металлами, при этом особое внимание уделено титановым сплавам. Описаны факторы, оказывающие влияние водорода на процесс насыщения водородом металлов (качество поверхности, легирующие элементы, дефекты, внутренние напряжения и т.д.), а, следовательно, на их физические и механические свойства. На основе проведенного литературного обзора сформулированы основные задачи исследования.

Во второй главе представлены режимы обработки электронным пучком и водородного насыщения образцов технического титана BT1-0, описано использованное экспериментальное оборудование. Облучение электронным пучком проводили на электронно-пучковой установке «SOLO» (ИСЭ СО РАН) тремя импульсами с длительностью 50 мкс. Плотность энергии пучка была равной $W = 12, 18$ и 24 Дж/см^2 , частота следования импульсов составляла $0,3 \text{ с}^{-1}$. Облучение проводили в атмосфере инертного газа аргона при остаточном давлении $0,02 \text{ Па}$. Насыщение водородом проводили в установке Сивертса Gas

Reaction Controller, при температуре 600 °С в течение 2, 5, 10, 15 и 30 минут, при давлении 0,6 атм.

В третьей главе рассмотрены особенности структурно-фазовых превращений и изменений физико-механических свойств титанового сплава BT1-0 в процессе облучения импульсными электронными пучками. Показано, что облучение с плотностью энергии $W = 12\text{--}24 \text{ Дж/см}^2$ приводит к формированию в поверхностных слоях образцов BT1-0 многослойной структуры, состоящей из равноосных зерен нанометрового диапазона и зерен α -фазы, имеющих мартенситную структуру. Продемонстрировано влияние плотности энергии электронного пучка на твердость и величину микро- и макронапряжений, развивающихся в модифицированном поверхностном слое. Представлены результаты расчета тепловых полей, возникающих в процессе обработки электронным пучком.

В четвертой главе приведены результаты исследований влияния электронно-пучковой обработки на сорбционную способность образцов титана BT1-0 по отношению к водороду. Показано, что облучение с плотностью энергии $W = 12\text{--}24 \text{ Дж/см}^2$ приводит к уменьшению содержания водорода в рекристаллизованных образцах технического титана BT1-0, однако существенно увеличивает растворимость водорода при последующем их наводороживании из газовой фазы. Продемонстрировано влияние предварительной электронно-пучковой обработки на состояние водорода в титановых образцах.

В пятой главе изучено влияние электронно-пучковой обработки с плотностью энергии электронного пучка $W = 18 \text{ Дж/см}^2$ и насыщения водородом на закономерности деформации и разрушения образцов BT1-0 при одноосном растяжении.

В выводах сформулированы основные результаты диссертационной работы.

В диссертации принята двойная нумерация формул, рисунков и таблиц. Первая цифра указывает номер главы, а вторая – порядковый номер рисунка, таблицы или формулы внутри данной главы.

ГЛАВА 1. Литературный обзор

1.1 Обработка низкоэнергетическими сильноточными электронными пучками

В последние годы наряду с традиционными технологиями упрочнения поверхности закалкой и наплавкой токами высокой частоты, ультразвуковой обработкой и другими способами все активнее используются высококонцентрированные источники нагрева: плазменная струя, лазерный луч, электронный пучок. Их внедрение позволяет резко сократить энергозатраты, интенсифицировать процессы упрочнения, уменьшить коробление деталей, исключить необходимость использования различных сред и при этом полностью автоматизировать процесс.

Метод импульсного радиационного разогрева металла с целью модификации его поверхностных свойств обеспечивает высокие скорости нагрева и охлаждения, а также возможность плавления тонкого поверхностного слоя металла без изменения его объемных свойств. Скорость нагрева и охлаждения зависит от свойств материалов и параметров пучка. Скорость нагрева может достигать величины $\sim 10^{10}$ град/с. Максимальная скорость охлаждения ($\sim 10^8$ град/с) достигается при адиабатическом режиме облучения, когда энергия, вносимая пучком в материал, в течение длительности импульса остаётся в пределах поверхностного слоя, т.е. не успевает переноситься в толщу материала теплопроводностью [2].

Метод импульсного радиационного разогрева металла может быть реализован при использовании импульсных лазерных, электронных и ионных пучков. Наибольший прогресс получен при использовании лазерной тепловой обработки материалов. В то же время, электронные источники и пучки имеют ряд потенциальных преимуществ как перед лазерными пучками (возможность производства электронных источников, использующих пучки большого поперечного сечения, высокая эффективность трансформации запасенной энергии

в энергию пучка, высокий коэффициент поглощения энергии, распределение поглощенной энергии по глубине не зависит от оптических характеристик поверхности и может легко контролироваться), так и перед ионными пучками (энергия электронов может быть на порядок ниже, что упрощает вопросы производства и радиационной безопасности) [3].

Воздействие на материал мощного импульса пучка электронов приводит к тому, что поверхностный слой толщиной порядка пробега частиц в материале быстро нагревается до температуры фазовых переходов, например, до температуры плавления. После окончания импульса облучения нагретый слой материала быстро охлаждается отводом тепла в толщу материала посредством теплопроводности. В результате этих процессов происходит модификация свойств поверхностного слоя [2, 4, 5]:

- изменяется размер зерен, микроструктура, возможен переход в аморфное состояние;
- фазовый состав изменяется и гомогенизируется.

Параметры электронного пучка определяются толщиной поверхностного слоя ($1 \div 10$ мкм), в пределах которой материал будет подвергаться тепловой обработке [6]. Эта толщина на практике соответствует пробегам в металлах электронов с энергией $E = 10 \div 200$ кэВ. В то же время краткосрочность воздействия электронного пучка гарантирует воздействие только на приповерхностные слои и исключает объемные эффекты. С этой точки зрения понятно, что длительность импульса должна быть в пределах $10^{-8} \div 10^{-5}$ с, плотность энергии падающего пучка от нескольких единиц (для $E = 20$ кэВ) до нескольких десятков (для $E = 200$ кэВ). Это означает, что плотность пучка, падающего на поверхность, должна быть $10^2 \div 10^3$ А/см², т.е. пучок должен быть сильноточным [3, 1].

С ростом величины плотности энергии пучка в приповерхностной зоне металлических мишеней реализуются процессы испарения и сублимации органических примесей, адсорбированных на поверхности, происходит высокоскоростной нагрев и плавление материала в поверхностном слое, толщина

которого сравнима с рассчитанным пробегом электронов, испарение элементов из этого слоя, местная абляция (кратерообразование), полная абляция и высокоскоростная кристаллизация поверхностного слоя [6, 7].

Результаты предварительных исследований модельных образцов из сплавов ВТ6, ВТ8 и ВТ9 [8, 9] позволяют классифицировать режимы облучения в соответствии с процессами, протекающими в поверхностном слое и лимитирующими изменение физико-химического состояния материала в зоне термолиза электронов. При плотности энергии пучка меньше $16 \div 18 \text{ Дж/см}^2$ реализуется режим термообработки, когда осуществляется высокоскоростной нагрев и последующая закалка с температур, ниже температуры плавления (из β - или $\alpha + \beta$ -областей диаграммы состояния). При плотности энергии пучка примерно равной $18 \div 20 \text{ Дж/см}^2$ происходит равномерное плавление материала в поверхностном слое толщиной $20 \div 25 \text{ мкм}$ и последующая высокоскоростная ($v \approx 10^6 \div 10^8 \text{ К/с}$) кристаллизация этого слоя. При плотности энергии пучка $20 \div 40 \text{ Дж/см}^2$ наблюдается кратерообразование, при котором происходит плавление материала, испарение легколетучих элементов и местная нестационарная абляция, приводящая к формированию поверхностных микродефектов в форме кратеров, а при плотности энергии пучка больше $45 \div 50 \text{ Дж/см}^2$ наступает режим полной абляции, сущность которой состоит в удалении со всей поверхности облучаемого материала слоя толщиной до нескольких микрометров по взрывному механизму.

При обработке электронными пучками часть кинетической энергии электронов напрямую переходит в тепловую энергию. Часть энергии падающего пучка уносится отраженными электронами, часть — в виде излучения, а часть преобразуется в тепло. Характер фазовых превращений в облучаемом материале существенно изменяется в результате быстрого охлаждения после нагрева электронным пучком. Структура материала становится более тонкой, происходит уменьшение размера зерна, увеличение количества дефектов, таких как двойники, дислокации и вакансии [10, 11, 12, 13].

В результате облучения высокоэнергетическими частицами при повышенных температурах возможно появление радиационно-стимулированной

сегрегации точечных дефектов (межузельных атомов, вакансий и их комплексов), вызывающих изменения микроструктуры и свойств металлов и сплавов. На микроскопическом уровне сегрегация может вызвать образование радиационно-стимулированных дефектов, изменение фазового состава, перераспределение фаз. При повышенных температурах в процессе облучения возникают устойчивые потоки точечных дефектов. Как показано в [15], в результате избирательного взаимодействия компонентов сплава с потоками дефектов возникают результирующие атомные потоки одного из компонентов, к границам зерен, дислокациям или скоплениям растворенных атомов, являющихся ловушками и местами аннигиляции дефектов, либо от них. Этот процесс приводит к устойчивым локальным изменениям состава, способствует выделению различных новых фаз или растворению и модификации имеющихся фаз.

В работе [1] показано, что в процессе обработки электронными пучками технического титана происходит формирование мартенситной α' -фазы при быстром остывании из высокотемпературной β -фазы.

Из работ [16, 17] видно, что обработка сильноточными электронными пучками с различными плотностями энергии в импульсе, образцов титана ВТ6 приводит к существенному изменению структуры поверхностных слоев, а именно, к формированию метастабильной α -фазы, появлению остаточных сжимающих напряжений (до 300 МПа), образованию ячеистой микроструктуры.

Изменение плотности энергии пучка оказывает существенное влияние на характеристики обработанного слоя. При увеличении энергии пучка шероховатость поверхностного слоя сначала уменьшалась до достижения минимального значения, полученного при плотности энергии пучка 15 Дж/см². При дальнейшем увеличении плотности энергии пучка происходит увеличение шероховатости. Уменьшение и последующее увеличение шероховатости поверхности в результате увеличения плотности энергии электронного пучка связаны с механизмами поверхностной модификации вызванными переходом от плавки к режиму испарения [18].

Рост микротвердости и измельчение блоков могут быть вызваны увеличением мощности электронно-лучевого удара, способствующего генерации новых дефектов, усилению процессов расслоения и сегрегации [19].

Исследования фазового состава и дефектной субструктуры стальных образцов, расположенных в зоне термического влияния, свидетельствуют об изменении структурного состояния стали на подуровне дефектной подсистемы. Это выражается в росте числа источников кривизны-кручения кристаллической решетки, увеличении скалярной плотности дислокаций и росте амплитуды дальнотействующих полей напряжений по сравнению со структурой исходного материала [20].

В работе [21] установлено, что с увеличением расстояния от поверхности облучения плотность дислокаций немонотонно изменяется, достигая относительного максимума на глубине ~ 10 мкм. Величина объема зерна, занятого микродвойниками изменяется немонотонным образом по мере удаления от поверхности облучения, достигая относительного максимума, подобно скалярной плотности дислокаций, в слое, расположенном на глубине ~ 10 мкм. Микродвойникование стали, как правило, сопровождается формированием разориентированных областей, размеры которых с увеличением расстояния от поверхности облучения непрерывно возрастают, достигая минимального значения в слое на глубине ~ 10 мкм.

В работе [22] исследовались изменения микротвердости в чистом α -Fe со средним размером зерна 10 мкм после облучения низкоэнергетическим сильноточным электронным пучком (НСЭП) с параметрами: длительность импульса 0,8 мкс, энергия электронов в спектре $10 \div 20$ кэВ, флюенс $\Phi = 2 \div 2,5$ Дж см^{-2} имп. $^{-1}$. Число импульсов варьировалось от 1 до 300 с частотой 0,1 Гц. Во всех зернах видны следы пластической деформации из-за воздействия термонапряжений, по характеру соответствующих высокотемпературной деформации при обычном импульсном нагреве. В поверхностном слое (< 5 мкм) в исходных зернах, преимущественно у их границ, появлялись зародыши рекристаллизации размером $2 \div 5$ мкм. Вместе с ними в одном зерне наблюдались

участки с разориентированной ячеистой дислокационной субструктурой, в то время как исходные зерна, несмотря на высокую степень деформации, характеризуются практически полным отсутствием дислокаций, что свидетельствует о высокотемпературном отжиге после деформации. По всей видимости, в этом слое после пластической деформации происходила первичная рекристаллизация. Показано, что нагрев перестает влиять на дислокационную субструктуру, характерную для ударного нагружения на глубине больше 5 мкм. С глубиной плотность дислокаций монотонно уменьшалась. Сопоставление дислокационных структур, полученных при одноосном растяжении и после воздействия НСЭП (300 имп.), показало, что на глубинах 20÷50 мкм степень пластической деформации составляла 2÷5 %.

Кроме того на микроструктуру материалов влияет волна напряжения, формируемая в приповерхностном слое толщиной ~1 мкм (пробег электронов пучка). Как показано в [22], она имеет биполярный вид и состоит из импульсов сжатия и растяжения. Амплитуда волны напряжений по теоретическим оценкам существенно превышает динамический предел текучести железа. Это приводит к формированию дислокационной субструктуры и монотонному уменьшению количества дислокаций с глубиной [22].

Результаты расчета полей напряжений для алюминия в работе [23] показали, что при малых плотностях тока пучка в твердотельной части мишени распространяется волна сжатия и непосредственно за ней – волна разряджения. Волна разряджения образуется в результате отражения от поверхности мишени волны разгрузки. При увеличении плотности тока пучка вещество из зоны энерговыделения начинает интенсивно испаряться и в результате передаваемого мишени импульса отдачи облучаемая поверхность перестает быть свободной, что приводит к уменьшению величины растягивающих напряжений и к их полному исчезновению.

Уровень остаточных напряжений различен для разных материалов и режимов электронно-пучковой обработки. Исследования образцов стали AISI D2 показали, что в необработанном образце в α -фазе наблюдаются сжимающие

напряжения около 560 МПа. После обработки 5 импульсами электронного пучка в образцах формируются остаточные растягивающие напряжения как в γ - так и в α -фазах. В γ -фазе формируются биоксиальные растягивающие остаточные напряжения, более 170 МПа, в то время как в α -фазе в зоне термического влияния также наблюдаются очень высокие растягивающие напряжения достигающие 660 МПа. Для сравнения, после 25 импульсов остаточные растягивающие напряжения в γ -фазе увеличиваются до 700 МПа, в то время как в α -фазе в зоне термического влияния напряжения практически не меняются (730 МПа) [24].

Волна напряжений значительно опережает тепловую волну. В результате чего пластическая деформация сопровождается процессами возврата, одним из которых является рекристаллизация. На глубине 5 мкм возможны процессы рекристаллизации и интенсивного перераспределения дислокаций, уменьшающие их плотность. На глубине 5÷12 мкм, где температура достигает 500÷700 К расположена вторая область [22]. При таких температурах вероятность рекристаллизации мала, так как перераспределение дислокаций возможно без существенного уменьшения их плотности. Поскольку на больших глубинах температура намного ниже температуры рекристаллизации перераспределение дислокаций не происходит. Здесь плотность дислокаций монотонно уменьшается с глубиной, т.е. влияние температуры незначительно.

Обработка электронным пучком приводит к градиентному распределению структуры, выделяется зона термического влияния, твердофазного и жидкофазного преобразования. Зона жидкофазного преобразования – верхний слой материала, который был расплавлен и быстро рекристаллизован. Зона термического влияния (~10 мкм) – подповерхностный слой, где температура выше температуры полиморфного превращения, трансформация в этом слое происходит без перехода в жидкое состояние. Зона твердофазного преобразования - слой модифицированный волной напряжений [25, 26]. Высокоскоростная кристаллизация и последующее охлаждение приводит к образованию в поверхностном слое поликристаллического состояния с ультрамелким зерном (менее микрона) и наноразмеренной внутризеренной

структурой на основе мартенсита закалки, характеризующейся повышенными значениями твердости.

Так, например, электронное облучение применяется для упрочнения сверл, фрез, метчиков, плашек, зубил, напильников и т.д. [2]. Процесс осуществляется в течение $1 \div 5$ с. Эффективность повышения стойкости инструмента в результате облучения, выраженная через количество обработанных деталей до переточки, например, при обработке деталей из высокопрочной стали для фрез необлученных – 3 шт., после облучения – 350 шт.; для спиральных сверл из нержавеющей стали, необлученные – 5 шт., после облучения – 300 шт. Как видно, эффективность радиационной обработки очень высока.

Авторами [7] были проведены испытания режущего инструмента, обработанного электронным пучком, в результате было отмечено увеличение износостойкости инструмента в $3 \div 3,5$ раза. Упрочнение тонкого приповерхностного слоя позволило получить к тому же самозатачивающийся инструмент с острой режущей кромкой.

Моделирование воздействия электронного пучка (20 кэВ, 800 нс) на железную мишень, показало что при плотности энергии $3,3 \text{ Дж/см}^2$ мишень сохраняет твердотельное состояние [27]. При увеличении вложенной энергии до $5,2 \text{ Дж/см}^2$ на поверхности мишени происходит плавление. В режиме облучения без плавления образуется распределение микротвердости с одним максимумом вблизи поверхности мишени. В режимах с плавлением происходит отжиг дислокаций, что ведет к формированию распределения микротвердости с двумя максимумами. Второй максимум микротвердости в расчетах локализуется на границе расплав-твердое тело. Хорошо известно, что высокоскоростное ($\sim 10^8 \text{ K/c}$) охлаждение расплава металла ведет к образованию мелкозернистого материала с повышенной твердостью, однако этот эффект не был учтен в работе [27]. Микротвердость вблизи поверхности мишени также зависит от остаточных напряжений, формируемых в мишени.

Уменьшение размера зерна и изменение структуры материала под воздействием электронного пучка также сопровождается увеличением

износостойкости и усталостной прочности облученных образцов. В работе [8] исследовано влияние обработки импульсным электронным пучком на износостойкость толкателей клапанов и кулачков распределительного вала автомобильных двигателей. Обработка толкателей пучком проводилась после их упрочнения традиционными методами. При этом толщина модифицированного слоя составляла 20 мкм. Результаты исследований показали, что микротвёрдость рабочих поверхностей толкателей дополнительно повысилась на 30%. Износостойкость толкателей возросла в 4,3 раза, при этом износостойкость кулачков распределительного вала увеличилась в 2,3 раза, несмотря на то, что они пучком не обрабатывались. Также установлено, что на начальной стадии окисления жаростойкость образцов из сплавов ВТ18У и ВТ8М, обработанных импульсным электронным пучком, возрастает более чем в два раза.

Аналогичное повышение износостойкости при модификации режущего инструмента мощными импульсными электронными пучками наблюдалось в работе [8]: повышение износостойкости в $2\div 5$ раз, повышение износостойкости трущихся деталей механизмов (в частности, деталей автомобильных двигателей) в $2\div 4$ раза, повышение коррозионной стойкости рабочих поверхностей деталей из сталей и сплавов (в частности, турбинных лопаток) в 2,5 раза, повышение динамической прочности изделий в $2\div 4$ раза. Кроме того, наблюдается формирование сплавов и аморфного слоя на рабочих поверхностях.

Результаты усталостных испытаний образцов лопаток турбин авиационных двигателей, обработанных импульсным сильноточным электронным пучком, показали существенное увеличение их усталостной прочности [28, 29]. Высокая эффективность электронно-пучковой обработки турбинных лопаток, после проведения финишного отжига подтверждается тем, что при оптимальных режимах финишной термообработки облученных образцов и лопаток из сплавов ЖС6У и ЖС26НК с NiCrAlY покрытием предел их выносливости становится не ниже, а в некоторых случаях на $10\div 20\%$ выше, чем у необработанных деталей [29].

В работе [30] увеличение усталостной прочности материала, подвергнутого электронно-пучковой обработке, связывают с расположением очагов разрушения. Показано, что очаги разрушения в исходных образцах из титановых сплавов ВТ6, ВТ8 и ВТ9, подвергнутых циклическому нагружению, были локализованы непосредственно в окрестности кромок, дефектов механической обработки и выхода границ зерен на поверхность. Кроме того, происходило значительное увеличение числа циклов до разрушения образцов, облученных сильноточными электронными пучками и отоженных при оптимальных режимах, причем очаги разрушения в этом случае располагались на глубине от 1 до 50 мкм. Повышение циклической долговечности при обработке образцов сильноточными электронными пучками в режиме плавления ($18 \div 20$ Дж/см²) связано не с уменьшением скорости роста усталостной трещины, а со сменой механизма ее зарождения. В случае, если плотность энергии в импульсе выше $18 \div 20$ Дж/см², выносливость облученных образцов из титановых сплавов ВТ6, ВТ8 и ВТ9 становится существенно ниже по сравнению с исходным уровнем.

Как было показано в работах [27, 29, 30] при оптимизации параметров ионных и электронных пучков нужно учитывать, что повышение эксплуатационных свойств достигается в узком диапазоне параметров пучка для каждого из исследованных жаропрочных металлов. Поэтому необходимо чтобы однородность распределения плотности тока по сечению пучка, точность регулировки длительности импульса и воспроизводимость его параметров от импульса к импульсу точно соблюдались при облучении.

Кроме того, облучение электронными пучками приводит к перераспределению легирующих элементов металлов и сплавов в модифицированном поверхностном слое [29, 31, 32]. В работе [29] указана перспективность способа обработки титановых сплавов мощными электронными пучками в режиме плавления для модификации их структуры и свойств, поскольку в этом случае происходит перераспределение элементов, приводящее к увеличению концентрации алюминия в поверхностном слое, что должно улучшить коррозионную стойкость и прочностные свойства материалов.

Аналогичные результаты были получены в работах [29-31] на титановых сплавах ВТ6, ВТ8 и ВТ9. Показано, что электронно-пучковая обработка приводит к перераспределению легирующих элементов в модифицированном поверхностном слое. В результате того, что концентрация алюминия в поверхностном слое возрастает, происходит улучшение коррозионных и прочностных свойств металлов. Однако в этом случае образуются остаточные растягивающие макронапряжения, а также увеличивается плотность дефектов в модифицированном поверхностном слое, что может стать причиной снижения коррозионной стойкости и усталостной прочности. Поэтому в работах [29, 30] рекомендуется проводить стабилизационный вакуумный отжиг после облучения электронными пучками, что позволит существенно увеличить прочностные характеристики и сопротивление коррозии.

В работе [32] показано, что при электронно-пучковой обработке стали 20Х13 на поверхности формируется проплавленный слой толщиной 20-75 мкм, который при металлографических исследованиях выглядит как белый слой. Размер зерен от поверхности до глубины 400 мкм равномерно увеличивается от 1,5 до 17 мкм. Кроме того значение твердости модифицированного слоя существенно уменьшается с увеличением расстояния от поверхности от 675 НV до 220 НV. Электронно-пучковая обработка обуславливает перераспределение атомов легирующих элементов в поверхностных слоях стали 20Х13. Показано, что концентрация хрома и марганца в поверхностных слоях облученной зоны возрастает, а углерода и кремния уменьшается. Однако их общее количество практически не изменяется. Подобное перераспределение легирующих элементов приводит к росту сопротивления коррозии.

С помощью микрорентгеноспектрального анализа стали 20Х13 показано, что под воздействием электронного пучка происходит перераспределения основных легирующих элементов в слое толщиной до 500 мкм [33].

В результате обработки электронными пучками происходит перераспределение легирующих элементов в поверхностном слое. Для жаропрочных сталей и никелевых сплавов наблюдается преимущественный

выход на поверхность хрома, для титановых сплавов – алюминия, что способствует повышению жаростойкости и сопротивлению солевой коррозии при повышенных температурах [17, 32, 34].

Аналогичные результаты были получены при исследовании мартенситной нержавеющей стали AISI 420. В работе [35] было показано, что содержание хрома увеличилось с 13,3 мас. % в объеме до примерно 14 мас. % в поверхностном слое, что и привело к увеличению коррозионной стойкости.

Увеличение коррозионной стойкости в материале, подвергнутом обработке электронным пучком, может быть связано не только с перераспределением примесей, но и с большей реактивностью для формирования защитного оксидного слоя, а также удалением загрязнений и самоочисткой, которые формируют более однородный защитный слой [36].

Параметры электронно-пучковой обработки оказывают существенное влияние на изменение твердости поверхностного слоя материала [37, 38]. Как показано в работе [38], микротвердость модифицированного слоя титанового сплава ВТ6 зависит от плотности энергии пучка. Максимальное увеличение твердости (в 1,5 раза) достигается при плотности энергии пучка равной 12 Дж/см².

В работе [39] на основании данных о распределении структуры и значений микротвердости, измеренных в различных точках поверхности, было показано, что однородность материала по всей поверхности образцов достигается при количестве импульсов $n \geq 2$ для титановых сплавов и $n \geq 4$ для жаропрочных сталей.

В работе [40] были показано влияние скорости движения электронного пучка на твердость и глубину проработанного слоя. Скорость пучка варьировалась от 4 до 7 мм/с. Было показано, что твердость модифицированного поверхностного слоя значительно выше твердости исходного материала. Кроме того, в ходе исследований выяснилось, что наибольшая твердость и толщина проработанного слоя наблюдается при значении скорости движения пучка равной 5 мм/с.

В работе [41] установлена зависимость параметров образующейся поверхностной наноструктуры от плотности падающей энергии в электронном

пучке, что указывает на возможность управления процессами формирования таких структур.

Исходная структура оказывает существенное влияние на процессы преобразования материала в зонах твердофазного превращения и термического влияния: электронно-пучковая обработка предварительно закаленной стали сопровождается разупрочнением материала этих зон; в ферритно-перлитной стали структурно-фазовые превращения способствуют повышению прочностных характеристик материала [42].

Характер поверхностного рельефа обусловлен характером энерговыделения. Так, в работах [43, 44] показано, что наибольшее количество тепла выделяется не на свободной поверхности обрабатываемого материала, а на некоторой глубине, которая для электронного пучка составляет примерно одну треть от величины пробега электронов в конкретном веществе.

В настоящее время широко используются различные комбинации воздействий электронными и ионными пучками с предварительными термохимическими обработками и нанесением покрытий. Так при обработке высокоэнергетическими пучками ионов Al^+ и B^+ стали 38ХНЗМФА с предварительно нанесенным нанокompозитным покрытием на основе TiN происходит существенная модификация структуры поверхностного слоя и его характеристик [45]. Показано, что при ионном облучении с максимальной дозой 10^4 мКл/см² глубина проникновения атомов Al и B составляет 240 нм. При этом после облучения максимальной дозой существенно уменьшается средний размер зерен основной фазы поверхностного слоя TiN с 40÷50 нм до 10÷15 нм.

Исследования [28, 29, 46] показали, что для электронно-пучковой обработки образцов и лопаток из жаропрочных никелевых сплавов с NiCrAlY покрытиями оптимальными режимами является плотность энергии пучка 40÷42 Дж/см². В этом случае на поверхности еще не происходит образования кратеров, сохраняется упрочняющая γ -фаза, в поверхностном слое покрытия увеличивается содержание β -фазы на основе NiAl, кроме того становится однородным

распределение химического состава, а шероховатость поверхности уменьшается с $2,01 \div 2,12$ мкм до $0,32 \div 0,61$ мкм.

Современные ускорители способны воспроизводить импульсные электронные пучки микро- и субмикросекундной длительности с площадью сечения $10^{-1} \div 10^3$ см² и высокой мощностью, достаточной для испарения облучаемой поверхности, т.е. выше $10^6 \div 10^7$ Вт/см². В работах [47, 48] был проведен анализ механизмов рассеяния энергии в веществе в результате электронно-пучковой обработки, показавший что для технологической обработки металлов обычно необходима плотность мощности, не превышающая 10^{10} Вт/см². Более мощные электронные пучки разрушают облучаемые материалы и изделия.

Во многих экспериментах установлено наличие волнового рельефа застывшей поверхности. В работе [49] было сделано предположение, что волновой рельеф обрабатываемой поверхности вызван развитием неустойчивости капиллярных волн.

Изменение структурного состояния, химического состава, наличие внутренних напряжений в конструкционных металлах, обработанных электронными пучками, оказывает существенное влияние на поведение материала в различных химических средах.

1.2. Водородная обработка титана

1.2.1. Насыщения металлов водородом

В данное время подробно исследованы различные виды водородного повреждения титана и титановых сплавов. Водород проникает в металл при многих технологических процессах: нанесение гальванических покрытий, травление металлов в кислотах, при эксплуатации оборудования в условиях наличия давления газообразного водорода. Часть водорода находится в металле в ионизированном состоянии, другая часть диффундирует к дефектам металла и, рекомбинируя в молекулы, создает большое избыточное давление. Чем меньше

плотность металла, а, значит, больше дефектов неоднородности, тем больше водорода способен поглощать металл [50].

Атомы газа, диффундирующие по междоузлиям, взаимодействуют с дефектами, которые являются ловушками для них. Энергией связи атома с дефектами называется разница потенциальных энергий атома в междоузлиях и дефектах. Захваченные атомы могут выходить из дефектов кристаллической решетки в результате факторов, приводящих к повышению энергии захваченного атома, например, тепловых колебаний или энергии, передаваемой ему тормозящимися электронами. Равновесная концентрация частиц, которые оказываются захваченными в дефекты, зависит от скорости притока частиц к дефектам, определяющейся в основном концентрацией дефектов, концентрацией атомов в междоузлиях и коэффициентами термической диффузии и скорости выхода из них, которая определяется эффективностью освобождения из дефектов. Основным параметром при термическом освобождении является энергия активации освобождения из дефекта. При радиационном воздействии – это может быть или сечение взаимодействия налетающих ионов с захваченными атомами, или какой-то иной параметр, характеризующий передачу энергии захваченным атомам [51].

Наличие дефектов в кристаллической решетке металлов приводит к изменению параметров растворения и диффузии. Направленное введение дефектов способно, в ряде случаев, предотвратить водородную хрупкость. Чувствительность коэффициента диффузии водорода к дефектам приводит к его скоплению вблизи неоднородностей в объеме материала. Таким образом, дефекты играют существенную роль в транспорте водорода. Причем, это влияние может быть диаметрально противоположным: дефекты могут, как замедлять, так и ускорять перенос захваченного газа [50].

Подвижность водорода в металле зависит от концентрации водорода и плотности дислокаций. С увеличением концентрации водорода происходит насыщение глубоких ловушек, и их влияние минимизируется по сравнению с дислокациями, для которых E^b меньше, но плотность выше. Экспериментально

установлено, что водород также эффективно захватывается и удерживается в микрополостях. Микрополости в облученных материалах образуются в результате объединения сверхравновесных радиационных вакансий. Наибольшую роль в зарождении и формировании микрополостей играют примесные атомы, и в первую очередь атомы газа [50].

Экспериментальное подтверждение диффузия водорода в металлах в атомарном состоянии получила при исследовании диффузии смеси водорода с дейтерием. Растворимость водорода зависит от состояния поверхности металла. Чем выше на поверхности металла концентрация адсорбированного водорода, тем больше его растворяется в металле. Через определенный промежуток времени после начала диффузии устанавливается равновесие между концентрацией водорода на поверхности металла и внутри него. Скорость диффузии внутрь металла, поверхность которого тщательно отшлифована, либо полирована больше, чем внутри металла с шероховатой поверхностью. Это объясняется деформацией приповерхностных слоев металла в ходе предварительной механической обработки, а не влиянием поверхностной чистоты. При наличии окисных и иного рода пленок процесс диффузии не зависит от давления водорода, а определяется дефектами пленки [52, 53].

Основную роль в процессах диффузии играет объемная диффузия водорода в металлах. Коэффициент диффузии водорода в мелкокристаллических образцах практически не отличается от коэффициента диффузии в монокристаллах [54].

Водород в большинстве металлов, в том числе и в титане, ионизируется и диффундирует в виде протонов, легко перемещающихся и в объеме зерен, и по их границам. Ионизация носит различный характер, и заканчивается образованием отрицательно заряженного иона H^- или положительно заряженного иона H^+ – протона. Взаимодействие отрицательно заряженного иона с водородом характерно для щелочных металлов, образующих гидриды LiH , KH и т. д. В результате чего образуется химическое соединение с ионным типом связи, специфической решеткой и без металлических свойств. При образовании положительно заряженного иона, атом водорода диффундирует в решетку

металла, не нарушая ее и металлические свойства конденсированного тела, в этом случае, сохраняются [51].

Одним из хорошо изученных методов насыщения металлов водородом является метод Сивертса, при котором насыщение металла водородом проводится из газовой фазы. Другим хорошо известным способом является электролитическое наводороживание (катодное насыщение). Также известен метод ионной имплантации водорода, позволяющий производить внедрение водорода независимо от его растворимости, от свойств поверхности металла и на заданную глубину. Также существует способ внедрения водорода из высокотемпературной плазмы, при котором неионизированные атомы водорода образуют с металлами и сплавами твердые растворы внедрения. Скорость поглощения водорода зависит от температуры, от качества поверхности и легирующих добавок. При нагреве в атмосфере водорода титан поглощает водород до равновесной концентрации, зависящей от давления. При повышении температуры свыше 300°C скорость поглощения водорода быстро увеличивается. В этом случае на поверхности титана образуется гидридный слой, после чего скорость поглощения водорода становится постоянной. Кроме того если на поверхности имеется окисная пленка скорость поглощения водорода титаном резко уменьшается (хотя и не устраняется полностью) [51].

Различие между насыщением из газовой фазы и электролитическим наводороживанием состоит в разнице концентраций атомов водорода на поверхности металла. Во время насыщения из газовой фазы, атомы водорода образованы диссоциацией молекул водорода, в то время как во время электролитического наводороживания атомарный водород образуется в результате катодной реакции. Концентрация атомов водорода на поверхности металла при электролитическом наводороживании может быть на несколько порядков выше, чем концентрация атомов водорода при насыщении водородом из газовой фазы, даже если давление газа превышает 70 МПа. Поэтому, при электролитическом водородном насыщении реальное давление на границе раздела увеличивается и может достигать очень высоких значений [55].

Кроме того, в работе [56] экспериментально установлено, что при электролитическом насыщении водород преимущественно накапливается в поверхностном слое материала и образует гидридные фазы с титановым сплавом. В то время как, при насыщении водородом из газовой фазы при высокой температуре диффузия водорода в образце происходит без образования гидридной фазы. После окончания насыщения водородом в процессе охлаждения образцов происходит образование гидридной фазы, однако объемное содержание гидридов на поверхности образцов, насыщенных из газовой фазы, ниже, чем объемное содержание гидридов на их поверхности, при электролитическом насыщении [56].

Насыщение водородом термодиффузионным способом в аппаратуре Сиверса позволяет получать высокочистый газообразный водород и проводить насыщение водородом в высоком вакууме при температурах $600\div 900$ °С, что исключает окисление поверхности образцов [57].

При электролитическом насыщении водородом исследуемый образец является катодом, а электрод из платины – анодом. При высоком коэффициенте диффузии водорода в кристаллической решетке возможно создание в металле сверхравновесной, для данных условий наводороживания, концентрации водорода. Этому способствуют то, что согласно закону Сиверса, растворимость водорода в металлах пропорциональна $\sqrt{P}$, где P – давление газообразного водорода в окружающей металл среде [54].

Концентрация ионов водорода, которые выделяются на катоде, при электролитическом наводороживании, определяется плотностью тока, химическим составом электролита и его концентрацией. Главную роль в этом случае играют катализаторы, препятствующие процессу молизации и рекомбинации ионов водорода (элементы V и VI группы периодической системы) [57]. Наличие внутренних напряжений ускоряет водородное насыщение металлов и может привести к появлению трещин и охрупчиванию металла.

Таким образом, интенсивность насыщения водородом металлов определяется следующими факторами [57]:

- составом и состоянием среды – донора водорода;
- состоянием поверхности;
- химическим составом и структурой металла;
- наличием напряжений и деформации в металле;
- временем насыщения водородом;
- условиями, препятствующими десорбции водорода.

Титан относится к группе экзотермических металлических окклюдеров, взаимодействие водорода с материалом в этой системе усложняется образованием гидридов, а также наличием аллотропических превращений в металлическом титане. При температурах выше 500°C в системе титан-водород существуют три фазы: α -фаза (с гексагональной плотноупакованной решеткой), β -фаза (с объемноцентрированной кубической решеткой) и γ -фаза (с гранецентрированной кубической решеткой). В то время как α - и β -фазы являются низко- и высокотемпературными аллотропическими модификациями титана, третья фаза соответствует гидриду титана [57].

Кристаллическая решетка α -титана имеет два типа пустот, в которых могут размещаться атомы водорода: октаэдрические пустоты с радиусом 0,62 Å и тетраэдрические пустоты с радиусом 0,34 Å. В элементарной ГПУ решетке есть четыре тетрагональных междоузлия (0, 0, 3/4), (0,0,5/8), 1/3, 2/3, 7/8) и 2 октаэдрических междоузлия (2/3, 2/3, 1/4) и (2/3, 2/3, 3/4). Размещение атомов легких элементов внедрения в α -фазе остается определенным неоднозначно. Поскольку радиус атома водорода равен 0,41 Å, то он может размещаться только в октаэдрических пустотах. При этом свободная энергия системы не изменяется (т.к. химическое взаимодействие уменьшает энергию, а большая свобода колебаний атомов водорода в таких пустотах повышает энергию системы), в результате чего растворимость водорода в α -фазе мала. Даже при сравнительно низкой водородной концентрации твердый раствор водорода в α -титане является термодинамически неустойчивым [58, 59].

В объемноцентрированной решетке β -модификации титана имеется

12 тетрагональных междоузлий $(1/2, 1/4, 0)$ плюс перестановки и 6 октаэдрических междоузлий $(1/2, 1/2, 0)$ и $(1/2, 0, 0)$ плюс перестановки. В β -фазе пустоты решетки с радиусом 0,44 Å практически равны радиусу атома водорода и повышения свободной энергии, в результате свободного колебания атомов в междоузлиях, не происходит. Поэтому водород в решетке β -модификации титана хорошо растворяется, стабилизируя ее, в зависимости от концентрации, до весьма низких температур, а затем может происходить эвтектоидное превращение с образованием двухфазных сплавов, состоящих из доэтектоидной α - и эвтектоидной ($\alpha+\delta$) фазы [60].

Самым энергетически выгодным положением является октаэдрическое положение атома водорода (-0,62 eV), далее по энергии идет тетраэдрическое положение с небольшим отличием в 0,06 eV, затем базальное тетраэдрическое (-0,50 эВ) и базально октаэдрическое (-0,04) положения. По данным эксперимента энергия растворения водорода в α -фазе равна -0,55 eV [61].

Из работы [62] известно, что отличительными особенностями диффузии водорода в металлах при низких температурах, являются малая энергия активации и квантовый характер диффузии, который в чистых металлах проявляется вплоть до комнатной температуры. Сверхнизкие температуры приводят к преимущественно квантовому механизму диффузии, который заключается в подбарьерном, квантовом туннелировании атомов водорода между соседними междоузлиями. При увеличении несовершенства кристаллической решетки металла и температуры выше комнатной вклад квантового туннелирования атомов водорода резко уменьшается, и реализуются классические надбарьерные механизмы.

В металлах и сплавах водород присутствует не только в кристаллической решетке основного металла. Он также сегрегирует в кристаллические и микроструктурные дефекты, такие как вакансии, атомы растворенного вещества, дислокации, границы зерна, пустоты и частицы вторичных фаз. Такой процесс называется захватом, а локализованные зоны – ловушками водорода [63], под которыми подразумевают те области металла, в которых атомы водорода обладают пониженной свободной энергией по сравнению с нормальными его

позициями в решетке. Одной из основных характеристик ловушки является ее энергия связи с водородом. В качестве основной классификации ловушек принято разделение их на обратимые и необратимые. Ловушку называют необратимой, если ее энергия связи велика, и обратимой, если она имеет низкую энергию связи. Ограничивающей величиной для обратимой ловушки считается энергия связи для дислокаций: ~ 60 кДж/моль [63]. Водород довольно легко уходит из обратимых ловушек под влиянием каких-либо факторов, в то время как в необратимых он связан столь сильно, что его считают диффузионно-неподвижным (он не покидает необратимые ловушки и при испытаниях на растяжение с малыми скоростями). Из обратимых ловушек водород постепенно уходит уже при комнатной температуре, а из необратимых водород уходит только при значительном увеличении температуры. Расчеты, проведенные в работе [66] показали, что наименьшая энергия атомов водорода в ГПУ решетке титана достигается в октаэдрических положениях, при этом отличие от энергии в тетраэдрическом положении мало. Кроме того в ГПУ титане уже при 600 К водород занимает как октаэдрические, так и тетраэдрические положения.

Подрешетка металла в системе металл-водород изменяется в зависимости от концентрации водорода, температуры и скорости охлаждения. Она меняется от α -Ti с ГПУ структурой чистого Ti, через β фазу с ОЦК решеткой, в ГЦК (δ фаза) с отношением параметров решетки $c/a < 1$ (ϵ фаза). Во всех этих фазах тетраэдрические или октаэдрические междоузлия заняты атомами водорода в произвольном порядке [65].

При концентрации водорода $1,50 < x < 1,94$ (60 ат. % водорода) в титане образуется δ -фаза. Элементарная ячейка состоит из 4 атомов титана расположенных в $(0, 0, 0)$, $(1/2, 1/2, 0)$ плюс обратные и восемь атомов водорода находящихся в тетрагональных междоузлиях $(1/4, 1/4, 1/4)$, $(3/4, 1/4, 1/4)$ плюс обратные, $(3/4, 3/4, 1/4)$ плюс обратные и $(3/4, 3/4, 3/4)$. В этой конструкции каждый атом титана может быть в окружении восьми атомов водорода, расположенных на расстоянии $a_0 \sqrt{3/4}$ и 12 атомов титана на гораздо большем расстоянии $a_0 / \sqrt{2}$ (т.е. ближайшие соседние атомы

являются отличными друг от друга). В этой фазе параметр решетки a_0 линейно возрастает с увеличением концентрации водорода (примерно 0,15 ат.% H). Ниже критической температура (T_c) водород видимо никогда полностью не занимает доступные тетраэдрические пустоты, поэтому δ -фаза обычно является нестехиометрический или дефектной структурой.

При достижении критической температуры (T_c) происходит образование ϵ -фазы. В образцах высоко чистого титана Ti измеряется значение $T_c = 310 \pm 4$ K для концентрации водорода $x = 1,99$ и $1,98$, соответственно. T_c зависит от концентрации, чистоты исходного материала и методов получения. При концентрации $x < 1,70$, переход не наблюдается даже при температуре ниже 79 K [69].

В работе [67] показано, что γ -фаза выпадает в виде тонких пластинок в матрице α -титана, при низкой концентрации водорода ($0,01 < x < 0,03$ H). Кроме того, было обнаружено отражение сверхрешетки (110). Предполагается, что γ -гидрид имеет одинаковую структуру с γ -фазой гидроксида циркония ($c/a = 1,08$ и атомы водорода расположены в тетрагональных междоузлиях на промежуточной плоскости $\{110\}$). Следовательно, γ -фаза определяется элементарной ячейкой, содержащей четыре атома Ti, расположенных на $(0, 0, 0)$ и $(1/2, 1/2, 0)$, а также перестановками и четырьмя атомами на $(1/4, 1/4, 1/4)$, $(3/4, 3/4, 3/4)$, $(1/4, 1/4, 3/4)$ и $(3/4, 3/4, 1/4)$. Согласно этой модели химическая формула γ -гидрида TiH [67].

Растворимость водорода в α -фазе титана существенно зависит от температуры при снижении температуры ниже $300 \div 200$ °C растворимость резко падает, составляя при комнатной температуре менее 0,0029%. Поглощение водорода титаном при повышенных температурах является обратимым процессом. Поэтому для удаления излишнего водорода применяется метод вакуумного отжига при $750 \div 800$ °C, который позволяет снизить содержание водорода до 0,002% [68]. В техническом титане при охлаждении ниже $100 \div 150$ °C, когда снижение растворимости особенно велико выпадает гидридная фаза. Гидрид титана может иметь различную форму: при закалке – в форме мелких круглых частиц, а при медленном охлаждении – в виде тонких пластин или

штриховых линий. Образование гидрида сопровождается увеличением объема и возникновением микронапряжений, что при эксплуатации оборудования может служить причиной охрупчивания. Следует иметь в виду, что процесс выделения γ -фазы может продолжаться при комнатных и пониженных температурах в течение длительного времени. Растворимость водорода в α - и β -титане увеличивается с повышением температуры; в то время как для γ -фазы (т.к. образование гидрида является экзотермическим процессом) наблюдается обратная зависимость [66].

Внутренние напряжения в той или иной мере принимают участие в процессах обратимой сорбции водорода и деградации свойств металла. Такое влияние связано с ускорением кинетики диффузии [69]. Растягивающие напряжения значительно ускоряют абсорбцию водорода, а сжимающие активизируют десорбцию, причем определенную роль играет наличие в микроструктуре двойников.

Диаметр частиц значительно влияет на кинетику поглощения и выделения водорода [70, 71]. В работе [71] показано, что формирование в титане субмикрокристаллической (СМК) структуры приводит к снижению в нем эффективного коэффициента диффузии водорода и повышению способности накапливать водород в объеме, что преимущественно обусловлено большой протяженностью границ зерен в СМК-образцах по сравнению с крупнокристаллическими.

Константа Сиверта для тонких пленок намного больше, чем в случае крупнозернистых образцов, причем ее значение увеличивается при повторном гидрировании. Р.А. Андриевский сделал вывод о преобладании влияния механических напряжений на термодинамические свойства тонких пленок по сравнению с влиянием структуры [72, 73].

Велика и многообразна роль газа в развитии структуры дефектов. Захваченные инертные газы подавляют подвижность точечных дефектов и их комплексов и влияют на развитие дефектной структуры. Что же касается водорода, то одни экспериментальные наблюдения могут быть интерпретированы в предположении, что захваченный водород ускоряет миграцию дефектов, а

другие — наоборот, что захваченный водород замедляет миграцию дефектов. Подобное воздействие на дефектную структуру материалов оказывает существенное влияние на их механические свойства.

1.2.2. Влияние водорода на механическое поведение металлов

Введение водорода в металл существенно отражается на механических характеристиках, а также на процессах пластической деформации образцов. Разрушения титановых сплавов под действием водородосодержащей среды связаны с образованием гидридов и растрескиванием поверхностного слоя, а также с захватом водорода в поры в сильно деформированных областях вокруг устьев трещин, дислокаций, в целом ряде мест, где его влияние может снижать механическую прочность металлов и сплавов [74].

Деградация металлов, вызванная водородом, может проходить несколькими способами. Очень маленькие гидриды могут действовать как микропоры, уменьшая пластичность облегчением слияния микропор в металле. Разрушение больших гидридов (или границы раздела метал/водород) приводит к растрескиванию матрицы металла. Концентрация напряжения у вершины этой трещины существенно локализует пластическую деформацию, и в зависимости от количества гидридов, ориентируя и распределяя их, может существенно уменьшить пластичность сплава. Наконец, в эксплуатацию могут быть введены материалы содержащие водород, и вызванные эксплуатацией напряжения и термический градиент могут приводить к перераспределению водорода. Водород будет накапливаться в областях высоких растягивающих напряжений, и осаждаться в виде гидридов. Хрупкие гидриды (или граница раздела метал/водород) будет разрушаться, снижая напряжения, которые действуют на гидриды. Напряжения теперь будут сосредоточены у новой вершины трещины, и водород будет мигрировать вновь к напряженной области. Этот процесс вновь повторится в новой вершине трещины. Этот процесс будет повторяться до

достижения трещины критического размера и разрушения детали или до уменьшения напряжения [55].

Растворение водорода вызывает искажение кристаллической решетки металла и уменьшает силы межатомного взаимодействия. При критической концентрации водорода возможны потери когезивной связи между атомами в кристаллической решетке. Критическая концентрация разная для различных уровней напряженного состояния в конкретном локальном объеме: она тем меньше, чем выше уровень напряжений. Важную роль в ускорении разрушения играет трехосное напряженное состояние, ограничивающее возможность пластической деформации металла. При концентрации водорода выше критической или большей трещина растет; при меньшей - растрескивания нет [55].

В результате пластической деформации металла образуются дислокации, которые являются ловушками для диффузионного водорода и приводят к перераспределению последнего. Наличие водорода вокруг дислокаций приводит к их слиянию при меньшем внешнем напряжении, что на макроуровне проявляется в виде облегчения деформации сдвига и локализации пластической деформации. Дальнейший рост трещины происходит за счет зарождения новой микротрещины в вершине старой в результате локализации здесь пластической деформации под влиянием водорода [75].

Пластическая деформация металла приводит к зарождению новых дислокаций, которые служат ловушками водорода. Наличие водорода на дислокациях приводит к уменьшению силы отталкивания дислокаций и локализации пластической деформации [76]. Ключевым этапом механизма водородного охрупчивания является слияние дислокаций в вершине трещины [77]. Рост трещины по хрупкому и квазихрупкому механизму происходит за счет зарождения новой микротрещины в вершине старой и последующем их слиянии. Дислокационная модель этого процесса в металле, не содержащем водород, рассмотрена в работе [78]. В металле, содержащем водород,

при пластической деформации образовавшиеся микротрещины продолжают расти за счет зарождения новых дефектов в вершине трещин [79].

В работе [80] проведено исследование закономерностей пластической деформации технического титана, легированного водородом. Титан в обычном состоянии является α -сплавом, но легирование его водородом позволяет переводить его в двух и трех фазное состояние при минимальном упрочняющем эффекте, что позволяет использовать его в качестве модельного для имитации фазовых составов более сложных сплавов.

В работе [81] предполагается, что в процессе пластической деформации наводороживаемой стали на неметаллических включениях происходит зарождение трещин, ориентированных перпендикулярно оси приложения нагрузки, и их развитие в матрицу, а также инициирование микротрещин и микронесплошностей в разрушенных включениях с высоким давлением молированного водорода в них. Без наводороживания исследуемая сталь разрушается вязким образом, а при деформации насыщенной водородом стали, во всех изучаемых структурных состояниях, выполняются условия развития образующихся микротрещин с неметаллических включений в матрицу.

Ударная вязкость технического титана может заметно уменьшаться при содержании водорода менее 100 ppm. При температуре свыше 100 °C падение ударной вязкости, вызываемое повышением растворимости водорода в α -титане, наблюдается только при больших содержаниях водорода. Длительная прочность образцов титана при комнатной температуре возрастает с увеличением содержания водорода. При содержании водорода более 660 ppm наблюдается резкое уменьшение длительной прочности.

Введение водорода снижает температуру $\alpha+\beta \rightarrow \beta$ -перехода в титановом сплаве от 1000 °C (при 0,003% H) до 760 °C (при 0,8% H) [47], а в технически чистом титане с 882 до 300 °C [73].

В работах [52, 53] также исследовано влияние водорода на механические свойства технического титана. Так как водород незначительно меняет параметры решетки, то при его небольшой концентрации (меньше предела растворимости)

он мало влияет на пределы прочности и пластичности металла. С увеличением содержания водорода относительное удлинение и поперечное сужение заметно уменьшается. Ударная вязкость сравнительно мало изменяется до концентрации водорода 0,010%, но при дальнейшем увеличении концентрации резко падает до очень низких значений. Насыщение металла водородом сопровождается изменением микроструктуры. При увеличении времени насыщения водородом титана появляются пластинчатые гидриды, с ростом содержания водорода, количество которых увеличивается. При малых концентрациях водорода гидрид титана выделяется в определенных кристаллографических направлениях, а при больших – в виде пластинчатых выделений [82].

Благодаря своей ориентации некоторые гидриды, растущие без приложения нагрузки, исчезают при нагружении [83]. Рост других гидридов, преимущественно ориентированных, стимулируется приложенными нагрузками. Формирование гидридов в области концентрации напряжений приводит к охрупчиванию, сопровождающемуся растрескиванием металла. В гидриде во фронте главной трещины зарождаются микротрещины, распространяющиеся в обратном направлении и соединяющие главные вершины трещин. Это обеспечивает последовательный рост основной трещины. Химический потенциал гидридов уменьшается у дефектов, и гидриды способны осаждаться. Рост гидридов происходит автоматически при зародышеобразовании. С ростом гидридов свободная энергия системы уменьшается. В основном гидриды образуются по фронту, где значителен поток водорода [83]. Гидрид при нормальном давлении и температуре ниже 400 °C неустойчив.

В работе [84] показано, что в железе при обработке в водороде понижается предел текучести, что связывается с подвижностью дислокаций и транспортом водорода дислокациями. Признаки переноса водорода двойникующимися дислокациями наблюдаются на поверхности разрушения уже при 77 К. Поток переносимого дислокацией водорода увеличивается при уменьшении скорости деформации. Наибольшее содержание водорода имеют перегибы на краевых дислокациях. Водород увеличивает подвижность винтовых дислокаций и

увеличивает локальные напряжения, что может приводить к зарождению водородных трещин [85].

Экспериментальные исследования влияния водорода на ползучесть и длительную прочность титанового сплава ВТ6 при температуре 600 °С и номинальными напряжениями от 47 до 217 МПа показали, что дополнительно легирование водородом при сохранении в нем структуры глобулярного типа приводит к последовательному увеличению времени разрушения, уменьшению скорости установившейся ползучести и предельной степени деформации при одноосном растяжении [52].

Ухудшение пластических свойств металлов вследствие присутствия атомарного водорода обуславливается так называемой водородной хрупкостью. Считается, что существует два типа водородного охрупчивания: внутреннее водородное охрупчивание (возникает при попадании водорода в расплавленный металл) и внешнее водородное охрупчивание (возникает в результате абсорбции водорода твердым металлом). Последнее может происходить при эксплуатации оборудования при высокой температуре и при повышенных давлениях в водородной среде, в процессе нанесения гальванического покрытия, при контакте с эксплуатационной химической средой [86].

Первая работа, в которой установлено влияние водорода на охрупчивание стали, является исследование Пфейя, опубликованное в 1926 г. С тех пор по этому вопросу было опубликовано множество работ. По водородной хрупкости имеется ряд монографий, в которых обобщен большой экспериментальный материал [87].

Несмотря на большое количество литературы с описанием экспериментальных работ, единой точки зрения на механизм водородного охрупчивания нет. Это объясняется наличием многочисленных факторов, влияющих на этот механизм, сложностью и недостаточностью отдельных элементов физико-химических процессов.

Различают несколько видов водородного охрупчивания. Б.А. Колачев делит их на две группы: охрупчивание первого рода, которое обусловлено источниками, имеющимися в исходном металле вследствие повышенного содержания водорода;

охрупчивание второго рода, которое обусловлено источниками, развивающимися в металле с повышенным содержанием водорода в процессе пластической деформации. Охрупчивание первого рода усиливается с повышением скорости деформации и является обратимым; охрупчивание второго рода может быть как обратимым, так и необратимым и развивается при малых скоростях деформаций. Следует отметить, что α -сплавы склонны к водородной хрупкости и при малых скоростях деформации. В этом случае водородная хрупкость наиболее интенсивно развивается в закаленных α -сплавах.

По другой классификации теорий охрупчивания, их можно разделить на 4 группы [88]:

1. Адсорбционные гипотезы, которые объясняют снижение разрушающего напряжения вследствие уменьшения поверхностной энергии внутри трещин при адсорбции водорода (водород действует как поверхностно-активное вещество).
2. Теория давления молекулярного водорода, которые объясняют охрупчивание наличием давления молекулярного водорода, возникающего в результате молизации атомарного водорода, в макро- и микропустотах, а также в трещинах внутри металла.
3. Теории, основанные на взаимодействии водорода с дислокациями, когда водород производит блокирующее действие на дислокации
4. Теория взаимодействия водорода с решеткой металла, когда водород является разновидностью дефекта, понижающего прочность когезионной металлической связи.

Одним из ключевых моментов процесса водородного охрупчивания является локализация растворенного водорода в местах зарождения субмикротрещин [63]. Основную часть в этом процессе составляет диффузионный водород. Поглощение водорода происходит как в процессе изготовления, так и в процессе эксплуатации изделий. На диффузионную подвижность водорода влияют такие факторы: состав, структурно-фазовое состояние, границы зерен и фаз, частицы второй фазы, дислокации, поры и другие кристаллические

несовершенства. В этих локализованных зонах средняя продолжительность пребывания атомов водорода значительно больше, чем в нормальном междоузлии кристаллической решетки. Поэтому для предотвращения водородного растрескивания необходимо заблокировать транспортировку водорода к субмикротрещинам по дислокациям и другим дефектам структуры.

Согласно [85], на склонность сплава ВТ6ч к водородной хрупкости оказывает влияние исходная структура и температура испытания. Ударная вязкость при $-253\text{ }^{\circ}\text{C}$ и $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ значительно меньше у сплавов ВТ6ч с пластинчатой структурой, чем с глобулярной, при всех концентрациях водорода. При $-253\text{ }^{\circ}\text{C}$ вязкость разрушения не зависит от содержания водорода до 0.01%, а при его больших концентрациях снижается. Вызванное водородом замедленное разрушение сплава ВТ6ч в наибольшей степени развивается при температурах, близких к комнатной.

В работе [89] рассмотрена кинетика образования повреждений малоуглеродистой низколегированной стали при насыщении водородом. Проведенные исследования показали, что при наводороживании появление дислокаций обусловлено деформацией объемов металла, окружающих микротрещину. В процессе растворения и движения диффузионно-подвижного водорода в кристаллической решетке феррита дислокации не образуются ни на поверхности насыщаемого образца, ни в его объеме.

В аморфных сплавах количество водорода, которое вызывает водородное охрупчивание, значительно меньше, чем для кристаллических сплавов. Водородное охрупчивание аморфных сплавов существенно зависит от их коррозионной стойкости и содержания металлоидов [74, 91, 92]. При увеличении концентрации хрома значительно увеличивается коррозионная стойкость сплава и не наблюдается растрескивания. В результате того, что коррозия прекращается водород не абсорбируется, и, естественно, водородное охрупчивание не наблюдается [90]. Таким образом, путем легирования аморфных сплавов такими элементами, как хром, который повышает коррозионную стойкость, а также подбором соответствующего типа металлоидных атомов можно полностью

устранить водородное охрупчивание в аморфных сплавах [91, 92].

В работах [92, 93] было опубликовано, что аморфные металлические сплавы на основе железа при электролитическом наводороживании теряли способность сопротивляться сдвиговой деформации. Изначально упругая лента аморфного сплава после такой обработки полностью теряла упругие свойства. Свойства аморфного сплава возвращались к первоначальным через некоторое время (несколько суток) после прекращения насыщения водородом. Этот эффект многократно воспроизводился на одном и том же образце.

Водородное охрупчивание некоторых металлов, в том числе и титана, связано с образованием гидридных фаз. Давление молекулярного водорода в полостях и образование гидридных фаз с другими параметрами решетки, возможно, являются механизмами водородного охрупчивания и разрушения наноматериалов [94].

В работе [95] показано, что в нанокристаллическом титане риск водородного охрупчивания ниже, чем в микrokристаллическом. Это связано с тем, что пластичность и ударная вязкость нанокристаллического титана в результате наводороживания (с концентрацией водорода 0,1 – 0,5 ат. %) практически не изменяется, в то время как эти свойства у крупнокристаллического титана при тех же концентрациях водорода резко снижаются.

Растягивающие напряжения могут приводить к межзеренной деформации, ускоряющей растрескивание на границе зерен. Объемная доля гидридов и атомов водорода в твердом растворе, которые осаждаются по границам зерен, увеличивается с концентрацией водорода в образце, что может привести к уменьшению силы связи на границе раздела, кроме того, вызывает зарождение и распространение трещин по границам зерен. С увеличением концентрации водорода в материале относительное удлинение при растягивающих нагрузках уменьшается, и соответственно уменьшается пластичность материала. С другой стороны, хотя атомы водорода и гидриды присутствуют на границе зерен, сжимающие напряжения могут сдерживать или ослаблять зарождение и

распространение трещин вдоль границ зерен, таким образом, уменьшая степень межкристаллического разрушения [96].

Образование гидрида в металле приводит к увеличению прочности и твердости металлов. Так твердость гидрида титана на 30% выше, чем чистого титана, а предел текучести составляет около 895 МПа, что существенно превышает аналогичную величину отожженного титана (~450 МПа) [97]. При комнатной температуре в титане может быть три типа гидридов [72]. В δ -гидриде (TiH_x), имеющем гранецентрированную кубическую решетку, атомы водорода занимают тетраэдрические междоузлия. Нестехиометрический коэффициент x δ -гидрида находится в диапазоне 1,5-1,99. При большей концентрации ($x \geq 1,99$) δ -гидрид бездиффузионным способом трансформируется в ε -гидрид с гранецентрированной тетрагональной структурой ($c/a \leq 1$ при температуре ниже 37 °C). При низкой концентрации (1-3 at.%) формируется метастабильный γ -гидрид с гранецентрированной тетрагональной структурой с отношением $c/a \geq 1$. В структуре γ -гидрида атомы гидрида занимают половину тетраэдрических междоузлий [98].

В работе [82] показано, что небольшое количество водорода, обычно содержащегося в образцах технически чистого титана, приводит к увеличению усталостной прочности. Предполагается, что это связано со способностью гидрида препятствовать скольжению.

Наряду с разупрочнением водородная обработка может приводить к увеличению прочности материала [99]. Была выдвинута, а затем и подтверждена концепция о водородофазовом наклепе (ВФН). Согласно [100], водородофазовый наклеп — это явление управляемого перехода металлов в высокопрочные структурные состояния с особыми физическими свойствами. Данный переход обусловлен воздействием на металл водорода и индуцированием фазовых превращений, протекающих с развитием внутренней пластической деформации. Активное взаимодействие растворенного водорода с металлом приводит к формированию водородосодержащих фаз и генерации дефектов кристаллического строения. Явление ВФН вызывает сильное упрочнение поверхностного слоя.

В отличие от фазового наклёпа, обусловленного $\gamma \leftrightarrow \alpha$ или $\gamma \leftrightarrow \varepsilon$ превращениями в сталях и сплавах, ВФН вызывается не только внутренней пластической деформацией в металле, но и взаимодействием растворённого водорода и водородсодержащих фаз с дефектами кристаллического строения в процессе внутренней пластической деформации [101].

Помимо водородного охрупчивания и упрочнения материалов водородная обработка может приводить и к увеличению пластичности металлов и сплавов – водородному пластифицированию (сюда относятся эффекты, связанные со снижением течения металла и повышением предельной степени деформации в результате легирования титановых сплавов водородом). Следует различать высокотемпературное и низкотемпературное водородное пластифицирование [102].

Высокотемпературное водородное пластифицирование (ВТВП) наблюдается при температурах $500 \div 1000^\circ\text{C}$ в зависимости от класса сплава и проявляется, как в снижении напряжения течения металла, так в повышении предельных степеней деформации до появления первых трещин. Водородное пластифицирование в наибольшей степени проявляется в псевдо α -сплавах титана с высоким содержанием алюминия, в меньшей степени в $(\alpha+\beta)$ -сплавах, и почти не наблюдается в β -сплавах. ВТВП применяется в производстве полуфабрикатов из труднодеформируемых высокожаропрочных титановых сплавов. Эффективность этой технологии была показана при производстве лопаток, штампованных и других деталей из сплавов ВТ18У, СТ4, ВТ5, ВТ20 [103].

Низкотемпературное водородное пластифицирование (НТВП), впервые обнаруженное на закаленных β -титановых сплавах ВТ15, ВТ30, обусловлено следующими факторами [104]: уменьшением сопротивления скольжению дислокаций и более интенсивным их размножением; включением в деформацию дополнительных систем скольжения и двойникования; увеличением вклада в общую деформацию зернограницного скольжения.

В $(\alpha+\beta)$ -сплавах с большим количеством β -фазы наблюдаются высокотемпературное и низкотемпературное водородное пластифицирование.

Данная обработка применяется в производстве анкерных гаек из закаленного сплава ВТ30 [105].

Исследования, проведенные в работе [106], позволили установить температурно-концентрационные условия, в которых проявляется водородное пластифицирование сплава ВТ8М, уровень технологических свойств сплава и оценить степень практической полезности этого эффекта. Показано, что за счет водородного легирования можно существенно снизить величину предела текучести сплава ВТ8М и повысить пластичность при относительно низких деформациях.

Таким образом, изучение системы металл-водород и условий их взаимодействия привело к новому пониманию и возможностям использовать воздействие водородом для модификации металлов и сплавов, а также для управления их механическими характеристиками.

1.3. Деформация титана

Деформация ГПУ-металлов может происходить как скольжением, так и двойникованием. При этом активность вовлеченных в деформацию систем скольжения и двойникования, а также микроскопические аспекты упрочнения и разрушения под напряжением и SD-эффект (гистерезис предела текучести при растяжении и сжатии) значительно зависят от величины c/a .

В ранних работах Шмида и Боаса и других исследователей показано, что с изменением ориентировки кристалла, в особенности для гексагональных металлов, предел текучести при растяжении существенно меняется [107, 108]. Однако оказалось, что результирующее напряжение сдвига является константой для данного металла, если его предел текучести преобразовать в приведённое напряжение сдвига [108]. Шмидом было предложено положение о том, что кристаллы данного металла начинают пластически деформироваться, когда приведённое напряжение сдвига по плоскости скольжения в направлении скольжения достигает постоянного критического значения $\tau_{кр}$. Примем за

предельное значение напряжения $\tau_{кр}$ – напряжение, вызывающее течение металла (в этом случае $\sigma_{11}=\sigma_T$), тогда

$$\sigma_T = \frac{\tau_{кр}}{\cos \alpha_0 \cos \beta_0} = \frac{\tau_{кр}}{m}, \quad (1.1)$$

Т.е. предел текучести монокристалла σ_T определяется его ориентацией или фактором Шмида [108].

В металлах с гексагональной плотноупакованной (гпу) решёткой имеется большое количество систем скольжения, которое зависит от соотношения параметров кристаллической решётки c/a (c – высота элементарной ячейки гпу решётки; a – параметр базисной плоскости) [108]. Технический титан имеет гексагональную плотноупакованную решетку с $c/a=1,587$. Во время пластической деформации образующиеся дислокации скользят по различным кристаллическим плоскостям. Исследования в работе [108, 109] показали, что в титане первичной является призматическая $\langle a \rangle$ система скольжения $\{10\bar{1}0\}\langle 1\bar{2}10 \rangle$. Приведённое критическое касательное напряжение для призматического скольжения при комнатной температуре значительно ниже, чем у других: $\{0001\}\langle 1\bar{2}10 \rangle$ базисной системы скольжения $\langle a \rangle$, $\{10\bar{1}1\}\langle 1\bar{2}10 \rangle$ пирамидальной $\langle a \rangle$ системы скольжения, и $\{10\bar{1}1\}\langle 2\bar{1}\bar{1}3 \rangle$ пирамидальной $\langle c+a \rangle$ система скольжения [110, 111]. Благодаря симметрии кристалла, каждая система скольжения содержит несколько эквивалентных вариантов: 3 для призматических $\langle a \rangle$ системы скольжения, 3 для базальной $\langle a \rangle$ системы скольжения, 6 для пирамидальной $\langle a \rangle$ скольжения, и 12 для пирамидальной $\langle c+a \rangle$ системы скольжения.

В поликристаллическом титане зерна, направление оси c которых почти перпендикулярны приложенному одноосному напряжению (растяжению или сжатию), часто называют «мягкими», поскольку их ориентации, как правило, обеспечивает высокий коэффициент Шмида для одного или более из трех призматических систем скольжения [112]. На таких мягких зернах обычно в процессе деформации наблюдается единый набор определенных призматических

полос скольжения. В "твердых" зернах направление оси c почти параллельно приложенной нагрузке, призматическое скольжение затруднено из-за очень низкого фактора Шмида. Для развития локального растяжения в процессе деформации поликристалла в «твердых» зернах часто активируется пирамидальная $\langle c + a \rangle$ система скольжения или деформационное двойникование [113, 114].

В ГПУ-металлах, имеющих отношение c/a меньше идеального, одним из которых является титан (1,587), длина связи в базисной плоскости больше, чем длина связи в плоскости призмы $\{10\bar{1}0\}$, скольжение в этом случае преимущественно происходит вдоль более прочной призматической плоскости $\{10\bar{1}0\}$. В следствии чего первичным и явно доминирующим для металлов с $c/a < 1,633$ (за исключением Be и Re) является призматическое скольжение. Минимальный вектор Бюргерса $\frac{1}{3}\langle 11\bar{2}0 \rangle$ соответствует главному направлению скольжения. С повышением температуры появляется тенденция к базисному скольжению, т.к. отношение c/a возрастает [115, 116].

В процессах пластической деформации и рекристаллизации многих металлов, в том числе и титана и его сплавов, играет важную роль двойникование. Двойникование как и скольжение является одним из основных типов пластического деформирования кристаллов [108]. Условия двойникования и скольжения существенно отличаются. Во время деформации в определенных металлах и при определенных условиях происходят внезапные локализованные сдвиговые процессы, называемые двойникованием, которые охватывают небольшие, но четко ограниченные объёмы внутри кристалла, в отличие от скольжения, которое, хотя и осуществляется путём сдвига, ограничивается одной кристаллической плоскостью, являясь двумерным процессом [108].

В гранецентрированной плотноупакованной решетке титана имеет место четыре системы двойникования. Растяжение вдоль оси « c » в α -титане обычно приводит к двойникованию $\{10\bar{1}2\}\langle \bar{1}011 \rangle$ и значительно реже (обычно при

криогенной температуре) – $\{1\bar{1}21\}\langle\bar{1}\bar{1}26\rangle$. При этом от температуры испытаний зависит степень вовлеченности каждой из систем двойникования в деформацию α -Ti: при температуре 300 К доминирует в двойникование $\{10\bar{1}2\}\langle\bar{1}011\rangle$, в то время как двойникование $\{1\bar{1}21\}\langle\bar{1}\bar{1}26\rangle$ доминирует в при температуре 4.2 К. При сжатии вдоль оси «с» в α -Ti двойникование $\{11\bar{2}2\}\langle\bar{1}\bar{1}23\rangle$ идёт при относительно низких температурах, в то время как двойникование $\{10\bar{1}1\}\langle\bar{1}012\rangle$ происходит при повышенных температурах [107,117].

Двойники в металлах взаимодействуют между собой и другими дефектами. Пересекая полосы скольжения, двойники тормозят зарождение и развитие скольжения при деформации титановых образцов. Ширина двойников изменяется, если на своём пути они встречают препятствия (границы зёрен, неметаллические включения), тормозящие их движение. В местах торможения двойников на границах зёрен и субграницах возникают чёткие ступеньки, создаются готовые скопления дислокаций, что вызывает концентрацию напряжений. Кроме того, двойники, распространяющиеся с огромной скоростью, при резком торможении вызывают ударную волну, энергия которой частично отражается от препятствия, частично преломляется им (проходит через него) [108]. Волны напряжения распространяются в обоих направлениях (продольные и поперечные). В этих участках образуются сложно деформированные зоны, так называемые деформационные факелы, представляющие собой веер полос скольжения. Взаимодействие дислокаций, движущихся в плоскостях скольжения, с двойниками приводит к их торможению у границ двойников, вызывая появление на них ступенек, либо преобразованию их в двойникоующие дислокации, порождающие новые двойники. Двойникование поликристаллического металла приводит к тому, что каждое зерно принимает вытянутую форму в результате изменения ориентировки кристаллической решётки и перемещения частей зерна относительно друг друга под действием касательных напряжений [108].

В работе [117] показано, что введение структурных дефектов при закалке титана, приводит к образованию механических двойников в результате воздействия концентрированного нагружения, форма и размеры которых отличаются от двойникующих прослоек в отожженных образцах. Выявляющаяся при химическом травлении дефектная двойниковая область в отожженных образцах титана локализована в зоне контакта основного материала с плоскостью двойникующей прослойки и распространяется вдоль механического двойника на всю его длину. Увеличение плотности дефектов в объеме кристалла при его закалке повышает предел текучести скольжения и способствует свободному выходу на поверхность двойникующих дислокаций [108].

Двойникование в титане происходит более интенсивно с увеличением чистоты металла и размеров зерен и уменьшается при увеличении температуры. В работе [108] показано, что при комнатной температуре двойникование титане ВТ1-0 с размером зерен до 1 мкм практически не развивается. С увеличением размера зерен до 15 мкм доля двойникования зерен достигает 80 %, после чего слабо повышается с укрупнением микроструктуры.

1.4. Постановка задачи

Анализ литературных данных показал, что в настоящее время находит широкое применение обработка металлов и сплавов пучками заряженных частиц высоких плотностей энергии. Показано, что одновременное радиационное, тепловое и ударно-механическое воздействие на поверхность металлических образцов, сопровождающиеся сверхвысокими скоростями их нагрева (до температур, существенно превышающих температуру плавления) и охлаждения, позволяет сформировать в них аморфную, нано- или субмикроструктурную структуру. Последнее может сопровождаться перераспределением легирующих элементов, а также изменением и гомогенизацией фазового состава поверхностных слоев, приводящими к появлению новых метастабильных фаз и соединений, которые при обычных методах термообработки материалов

образоваться не могут. Подобная модификация структурно-фазового состояния поверхности конструкционных материалов позволяет существенно повысить их твердость, износостойкость, коррозионную стойкость, усталостную прочность, уменьшить коэффициент трения изделий и т.д.

Исследование влияния электронно-пучковой обработки на структуру и фазовый состав технически чистого титана представляет особый интерес, как с фундаментальной точки зрения, так и в связи с его широким применением в химической и электронной промышленности, медицине и т.д. Тем не менее, в настоящее время не существует единого мнения относительно влияния плотности энергии электронного пучка на морфологию поверхности, структуру, величину и знак остаточных напряжений, и, соответственно, физико-механические характеристики титана BT1-0.

Кроме этого, очевидно, что появление большого числа дефектов, а также увеличение протяженности границ зерен, связанное с формированием мартенситных кристаллов, должно оказывать существенное влияние на сорбционную способность титана по отношению к водороду. Учитывая склонность титана к водородному охрупчиванию, необходимо знать, как обработка электронным пучком повлияет на интенсивность поглощения и, следовательно, на его механические свойства. В связи с вышесказанным, представляет интерес исследовать:

1. влияние электронно-пучковой обработки с плотностью энергии $W=12-24$ Дж/см² на морфологию поверхности и микроструктуру технического титана BT1-0.
2. воздействие импульсных электронных пучков на сорбционную способность технического титана BT1-0 по отношению к водороду и состояние водорода в металле при последующем его наводороживании из газовой фазы.
3. влияние предварительной электронно-пучковой обработки и последующего наводороживания на характер деформации и разрушения, а также прочностные свойства образцов BT1-0 при одноосном растяжении.

ГЛАВА 2. Методика эксперимента

2.1. Материал исследований

В качестве материала для исследований был выбран технически чистый титан BT1-0, состав которого представлен в Таблице 1. Образцы BT1-0 для испытаний изготавливали методом электроискровой резки в форме двусторонней лопатки и квадратов размером $10 \times 10 \times 1 \text{ мм}^3$, с последующим отжигом в вакууме при температуре 750°C в течение 1 часа. Для снятия дефектного слоя, возникшего в результате резки, полученные образцы подвергали механической шлифовке и полировке.

Таблица 2.1 – Химический состав технического титана BT1-0

Массовая доля химических элементов, %							
Al	Zr	Mn	Cr	Si	Fe	Cu	Ti
0,2	0,4	0,3	0,01	0,06	0,2	0,02	98,8

Облучение образцов электронным пучком проводили на электронно-пучковой установке «SOLO» (ИСЭ СО РАН) тремя импульсами с длительностью 50 мкс. Плотность энергии пучка была равной $W = 12, 18 \text{ и } 24 \text{ Дж/см}^2$, частота следования импульсов составляла $0,3 \text{ с}^{-1}$. Облучение проводили в атмосфере инертного газа аргона при остаточном давлении 0,02 Па.

Насыщение водородом проводили в установке Сивертса Gas Reaction Controller, при температуре 600°C в течение 2, 5, 10 и 30 минут, при давлении 0,6 атм.

2.2. Методы исследований

Морфологию поверхности образцов BT1-0 исследовали с помощью атомно-силового микроскопа (АСМ) Solver HV, оптического профилометра, NewView

6200 и оптического микроскопа Zeiss Axiovert 25, оснащенного устройством DIC для получения дифференциально-интерференционного контраста, а также сканирующего электронного микроскопа LEO EVO 50, оборудованного дополнительными приставками для рентгеновского микроанализа Oxford Instruments INCAx-act и системой регистрации дифракции обратнорассеянных электронов (EBSD) Oxford Instruments CHANNEL5.

Абсолютная концентрация водорода в исследуемом сплаве определялась путём плавления образца в атмосфере аргона на анализаторе RHEN 602 фирмы Leco.

Дефектную субструктуру и фазовый состав исследуемых образцов определяли методами дифракционной электронной микроскопии тонких фольг на просвечивающем электронном микроскопе “ЭМ-125К” при ускоряющем напряжении 125 кВ. Фольги изготавливались из пластин путем механического шлифования до толщины 0,2 мм, а затем электрополировкой в растворе утоняли до 200 нм. Идентификация фаз проводилась с применением темнопольной методики.

Фазовый состав, а также величину микро- и макронапряжений исследуемых образцов изучали методами рентгеноструктурного анализа (РСА) на дифрактометре ДРОН-7 в $\text{Co } K_{\alpha}$ -излучении. Параметр кристаллической решетки определяли экстраполяционным методом. Методом аппроксимации Коши определяли микроискажения ($\varepsilon = \Delta d/d$) и размеры областей когерентного рассеяния (ОКР).

Величину внутренних микроискажений оценивали по уширению рентгеновских пиков по формуле:

$$\varepsilon = \frac{\Delta d}{d}, \quad (2.1)$$

Где Δd - максимальное отклонение межплоскостного расстояния от среднего значения.

При этом величина внутренних макронапряжений рассчитывалась по формуле:

$$\sigma = E \frac{\Delta d}{d} \quad (2.2)$$

Величина суммы главных внутренних макронапряжений рассчитали из сдвига рентгеновских пиков по формуле:

$$\sigma_1 + \sigma_2 = -\left(\frac{E}{\nu}\right) \frac{(d_{\perp} - d_0)}{d_0}, \quad (2.3)$$

Где ν - коэффициент Пуассона, E – модуль нормальной упругости, $d_{\perp}$ - межплоскостное расстояние для системы, отражающих под максимальном брэгговским углом при перпендикулярном падении первичного пучка на образец в случае напряженного состояния; d_0 - межплоскостное расстояние той же системы плоскостей при отсутствии напряжений.

Величину внутренних макронапряжений, развивающихся в поверхностном слое образцов ВТ1-0 в процессе электронно-пучковой обработки, оценивали по величине их макроскопического прогиба с помощью формулы Стоуни [118]:

$$\sigma = \frac{Eh^2}{(1-\nu)6Rs}, \quad (2.4)$$

где E - модуль упругости, h – толщина образца ВТ1-0 (за вычетом расплавленного слоя), ν - коэффициент Пуассона, R – радиус кривизны, s – толщина расплавленного слоя. Радиус кривизны поверхности облученных образцов определяли с использованием контактного профилометра KLA-Tencor Alpha-Step IQ Profilometer.

Измерения микротвердости H_{μ} объемных образцов выполняли на микротвердомере “ПМТ-3” с нагрузкой 50 г. Нанотвердость тонкого модифицированного слоя определяли на наноинденторе “Nano Test 600” с использованием пирамидки Виккерса. Максимальная приложенная нагрузка на индентор составляла $P_{\max}=2$ и 100 мН. Зависимость глубины проникновения от приложенной силы в стадиях нагрузки и разгрузки анализировали по методу Оливера и Фарра [119]. В данном методе твердость H образца вычисляется как

$H = \frac{P_{\max}}{A}$. Площадь контакта A индентора с образцом определяется по формуле:

$$A = 23,67h_c^2 + 1,646 \times 10^{-9} h_c, \quad (2.5)$$

где величина $h_c = h_{\max} - 0,75P_{\max} \left(\frac{dh}{dP} \right)_{P_{\max}}$ - глубина контакта индентора с образцом, $h_{\max}$ – максимальная глубина проникновения индентора [119].

Одноосное статическое растяжение с автоматической записью кривых нагружения проводили на испытательной машине “INSTRON 5582” при комнатной температуре со скоростью нагружения 0,3 мм/мин.

ГЛАВА 3. Изменение структуры поверхностных слоев технического титана ВТ1-0 в процессе обработки низкоэнергетическими сильноточными электронными пучками

Изучение литературных данных показали, что обработка электронным пучком металлов и сплавов приводит изменение структуры, химического состава, а также увеличение уровня внутренних напряжений. В данной главе методами оптической, атомно-силовой, просвечивающей и сканирующей электронной микроскопии, а также рентгеноструктурного анализа исследовано влияние электронно-пучковой обработки с плотностью энергии $W = 12\text{--}24 \text{ Дж/см}^2$ на морфологию поверхности и структуру титана ВТ1-0.

3.1. Металлографические исследования

Обработка электронным пучком приводит к плавлению и последующей быстрой кристаллизации тонкого поверхностного слоя образцов ВТ1-0. Как видно из Рисунок 3.1, с увеличением плотности энергии пучка от 12 до 24 Дж/см² толщина расплавленного слоя возрастает от 6 до 11 мкм. Внутри данного слоя наглядно выявляются мартенситные ламели, длина которых ограничивается толщиной расплава. При этом выявить какие-либо границы зерен в расплавленном поверхностном слое не представляется возможным.

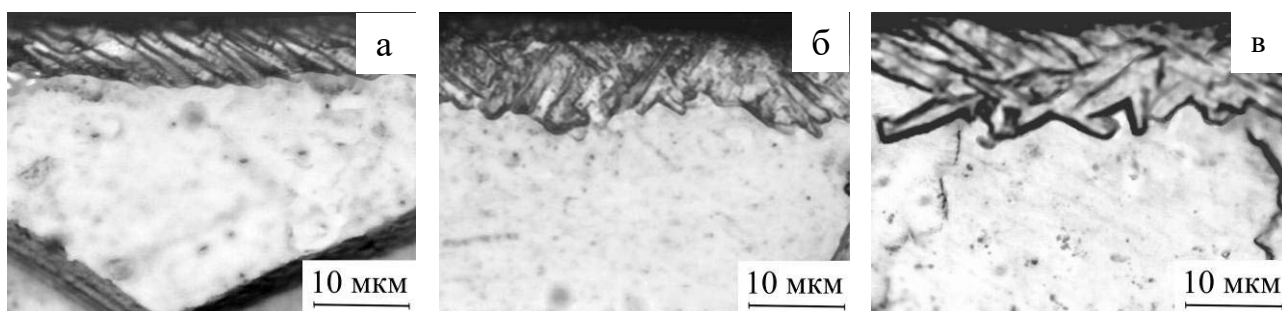


Рисунок 3.1 – Оптические изображения микроструктуры поперечных шлифов образцов титана ВТ1-0 после обработки электронным пучком с плотностью энергии 12 (а), 18(б), 24 Дж/см² (в)

3.2. Контактная и оптическая профилометрия

Исходная (необработанная) пластина ВТ1-0 толщиной 1 мм характеризуется незначительным положительным изгибом (Рисунок 3.2), обусловленным разным качеством механической шлифовки и полировки лицевой и обратной поверхностей. После обработки электронным пучком образцы принимают вогнутую форму, причем радиус кривизны пластины существенно уменьшается (Таблица 3.1). С увеличением плотности энергии от 12 до 24 Дж/см² прогиб пластины непрерывно увеличивается. При этом величина биаксиальных тангенциальных напряжений, рассчитанных по формуле Стоуни (1), практически не изменяется (Таблица 3.1). Последнее связано с тем, что с ростом плотности пучка не только уменьшается радиус кривизны образцов, но и увеличивается толщина расплавленного слоя.

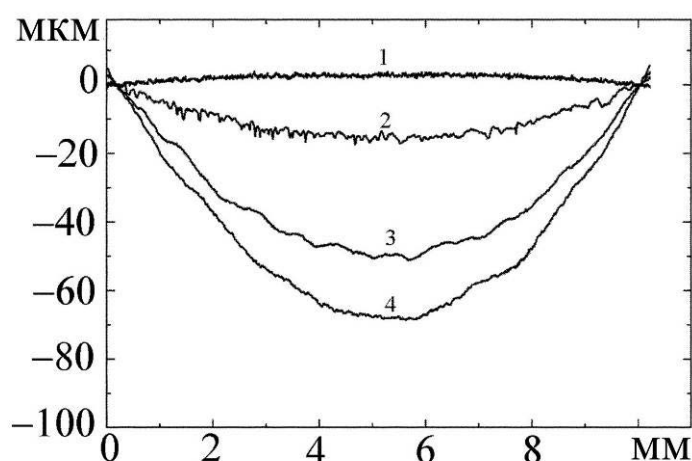


Рисунок 3.2 – Профили поверхности образцов ВТ1-0 размером 10×10×1 мм до (1) и после обработки электронным пучком с плотностью энергии 12 (2), 18 (3) и 24 Дж/см² (4)

Таблица 3.1 – Величины радиуса кривизны и остаточных макронапряжений в образцах ВТ1-0, подвергнутых электронно-пучковой обработке с различной плотностью энергии

Плотность энергии, Дж/см ²	0	12	18	24
Радиус кривизны, м	+16,1	-0,52	-0,31	-0,26
Остаточные макронапряжения, ГПа	-	8,6	9,6	9,7

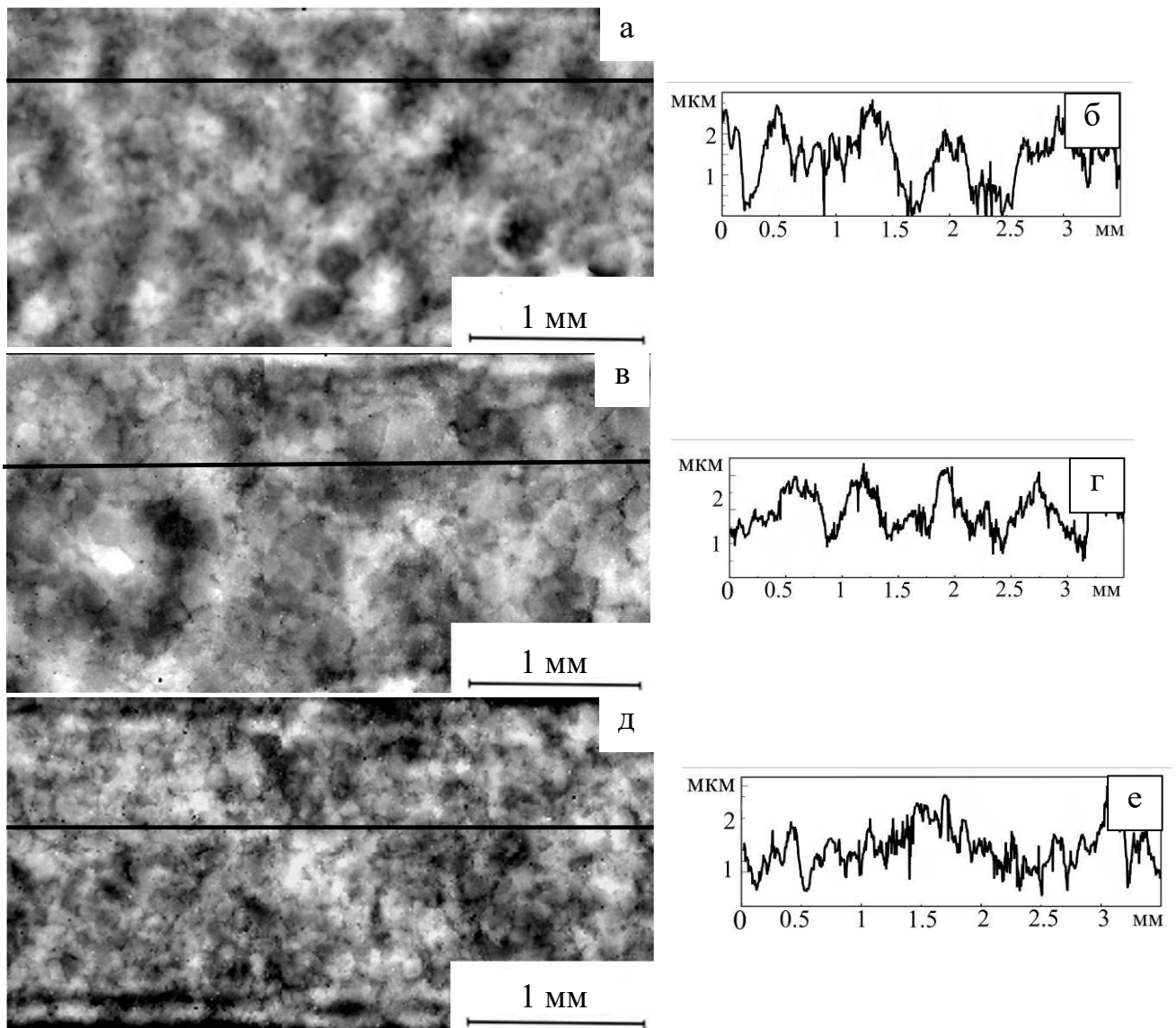


Рисунок 3.3 – Изображения поверхности (а, в, д) и соответствующие профилограммы (б, г, е) образцов технического титана VT1-0, подвергнутых обработке электронным пучком с плотностью энергии 12(а, б), 18(в, г) и 24 Дж/см² (д, е); оптическая профилометрия

Наряду с макроскопическим изгибом пластины VT1-0 на ее поверхности формируется складчатый рельеф (Рисунок 3.3 а, в, д). Высота складок составляет 1–1,5 мкм, а расстояние между складками достигает 1 мм. В свою очередь, поверхность складок также является сильно неоднородной. Как видно из рис. 3.4 а, в, д, поверхностный гофр образован большим числом ограненных зерен со средним размером 70 мкм. На изображениях, полученных при больших увеличениях оптического профилометра, видно, что на облученной поверхности

образца BT1-0 также присутствуют более мелкие зерна со средним размером 20 мкм (Рисунок 3.4 б, г, е). С увеличением плотности энергии электронного пучка от 12 до 24 Дж/см² складчатый рельеф постепенно разглаживается, в то время как размер ограненных зерен практически не изменяется.

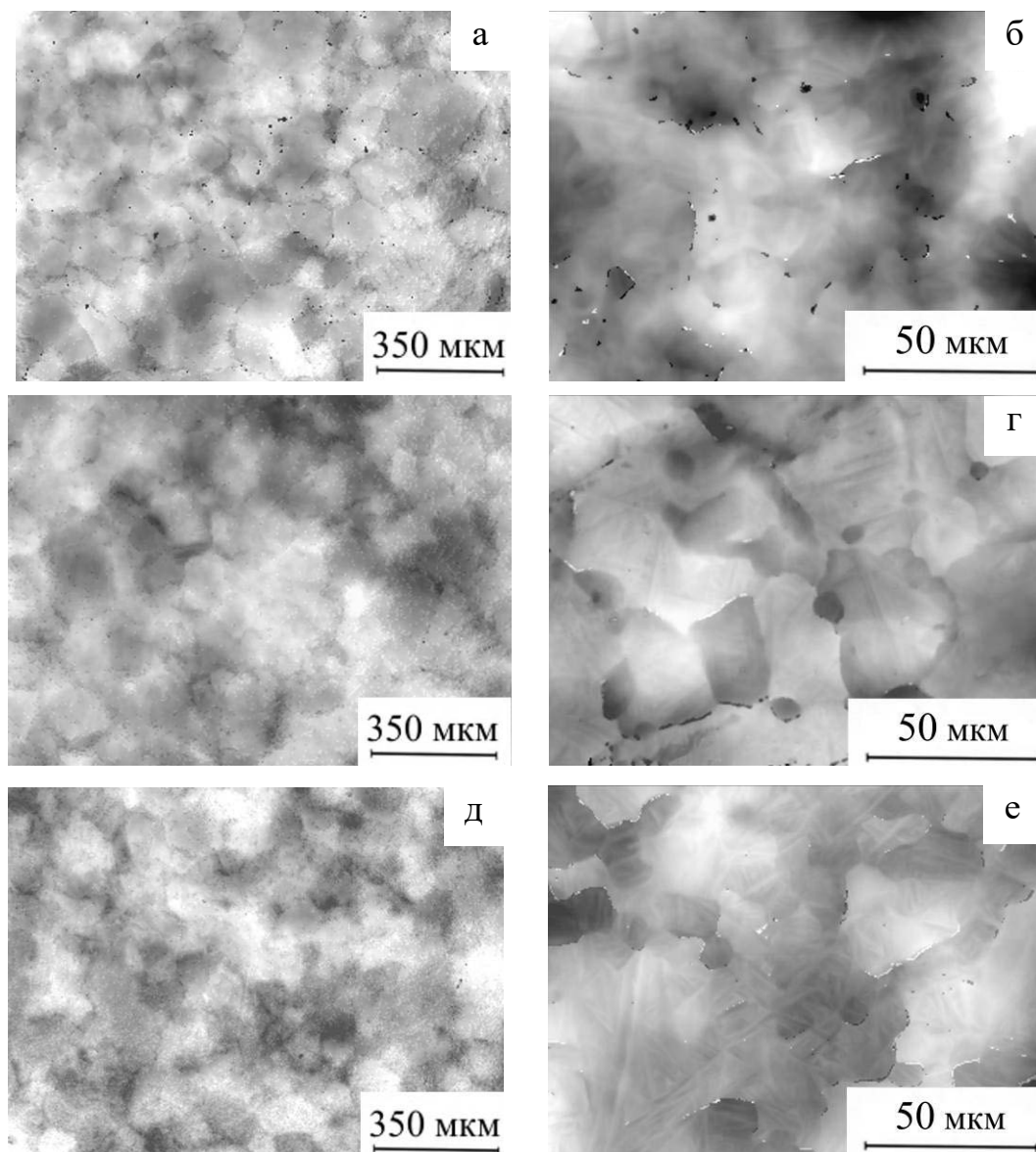


Рисунок 3.4 – Морфология поверхности образцов технического титана BT1-0, подвергнутых обработке электронным пучком с плотностью энергии 12(а, б), 18(в, г) и 24 Дж/см² (д, е); оптическая профилометрия

3.3. Атомно-силовая микроскопия

Использование атомно-силового микроскопа позволяет наглядно продемонстрировать мартенситную структуру зерен, образующихся в расплавленном слое образцов ВТ1-0 (Рисунок 3.5). Необходимо отметить, что мартенситные ламели выявляются на облученной поверхности титана ВТ1-0 без предварительного его травления. С увеличением плотности энергии электронного пучка существенно возрастает как длина, так и высота частей мартенситных кристаллов, выступающих над поверхностью облученного образца. Кроме этого, мартенситные пластины все чаще оказываются, расположены параллельно плоской поверхности, в результате чего на АСМ-изображениях выявляются области, не имеющие пластинчатой морфологии.

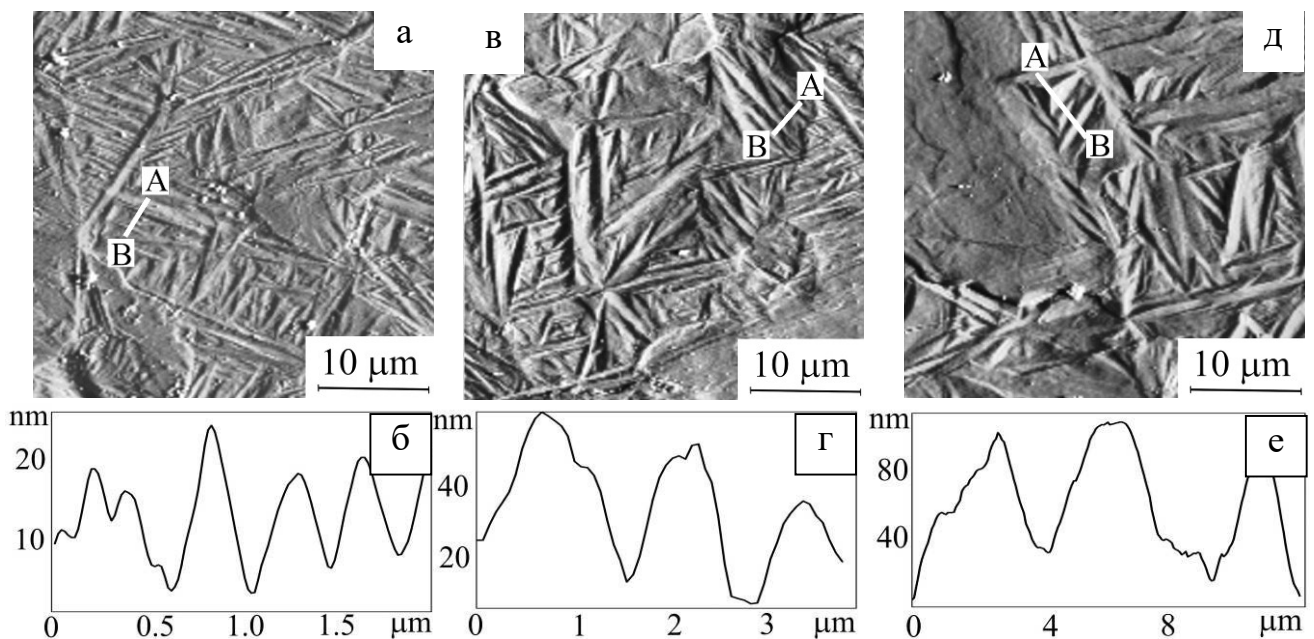


Рисунок 3.5 – АСМ-изображения и профили поверхности образцов технического титана ВТ1-0, подвергнутых обработке электронным пучком с плотностью энергии 12 (а), 18 (б) и 24 Дж/см² (в)

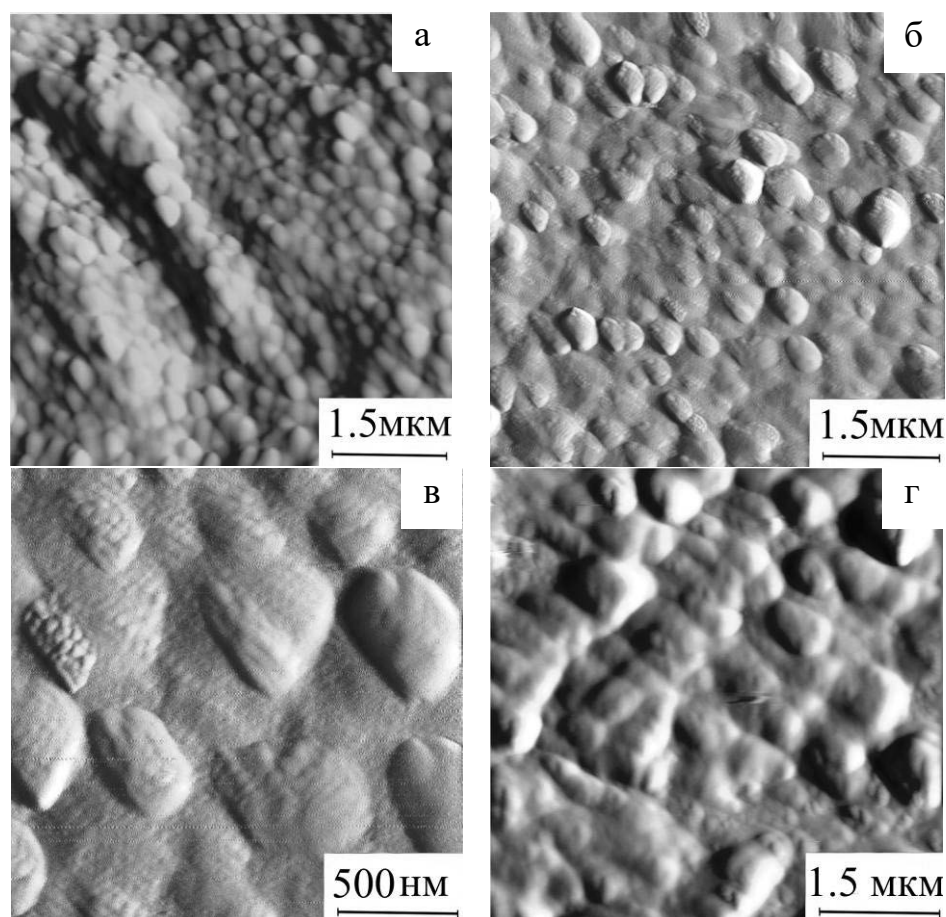


Рисунок 3.6 – АСМ-изображения поверхности образцов технического титана BT1-0, подвергнутых обработке электронным пучком с плотностью энергии 12 (а), 18 (б, в) и 24 Дж/см² (г)

АСМ-исследования, проведенные с более высоким пространственным разрешением прибора, выявили на поверхности облученных образцов равноосные зерна нанометрового диапазона, размеры которых также зависят от плотности электронного пучка. Так, в образцах, подвергнутых обработке с $W = 12$ Дж/см², средний размер поверхностных зерен составляет 250 нм (Рисунок 3.6 а). При увеличении плотности электронного пучка до 18 Дж/см² размеры указанных зерен возрастают до 400 нм (Рисунок 3.6 б). Одновременно на поверхности зерен выявляется более мелкие кристаллиты с размером 50 нм (Рисунок 3.6 в). Наконец, при обработке пучком с плотностью энергии с $W = 24$ Дж/см² средние размеры поверхностных зерен увеличиваются до 700 нм (Рисунок 3.6 г). Последние также состоят из кристаллитов с размером менее 100 нм [120].

Анализ АСМ-изображений показал, что формирование складчатого рельефа, состоящего из зерен с мартенситной структурой, обуславливает существенное увеличение площади поверхности облученных образцов ВТ1-0. Как видно из Рисунок 3.7, фактор шероховатости (отношение реальной поверхности к видимой) имеет вид кривой с максимумом, который достигается при плотности энергии 18 Дж/см². Положение экстремума не зависит от масштаба измерений, и наиболее ярко проявляется на АСМ-изображениях размером 10×10 мкм² (кривая 3).

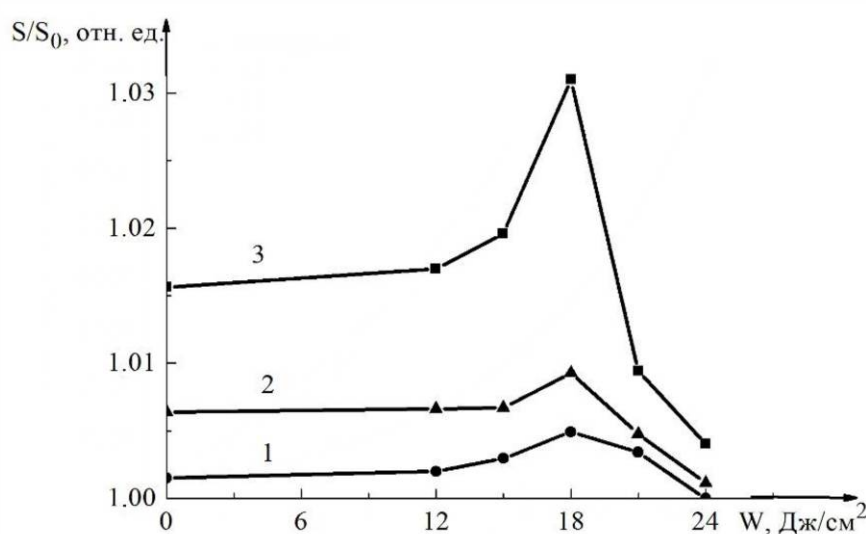


Рисунок 3.7 – Зависимость фактора шероховатости поверхности образцов ВТ1-0 от плотности энергии пучка. Значения получены из анализа АСМ-изображений 100×100 (1), 50×50 (2) и 10×10 мкм² (3)

3.4. Просвечивающая электронная микроскопия

Электронно-микроскопические исследования, проведенные на разной глубине от поверхности образцов ВТ1-0, подтвердили наличие многослойной структуры. Непосредственно на поверхности образцов формируется слой, состоящий из зерен α -Ti размером до 300 нм (Рисунок 3.8 а,б). Данные зерна состоят из субзерен с размером 30-50 нм (Рисунок 3.8 в). Необходимо также

отметить наличие большого количества экстинкционных контуров вблизи малоугловых границ субзерен, обусловленных высокими внутренними напряжениями. Локально в зернах α -фазы также наблюдаются деформационные двойники (Рисунок 3.8, г). Плотность дислокаций в зернах с двойниками соответствует плотности дислокаций в исходном отожженном образце ($\rho \sim (6 \div 7) \times 10^9 \text{ см}^{-2}$).

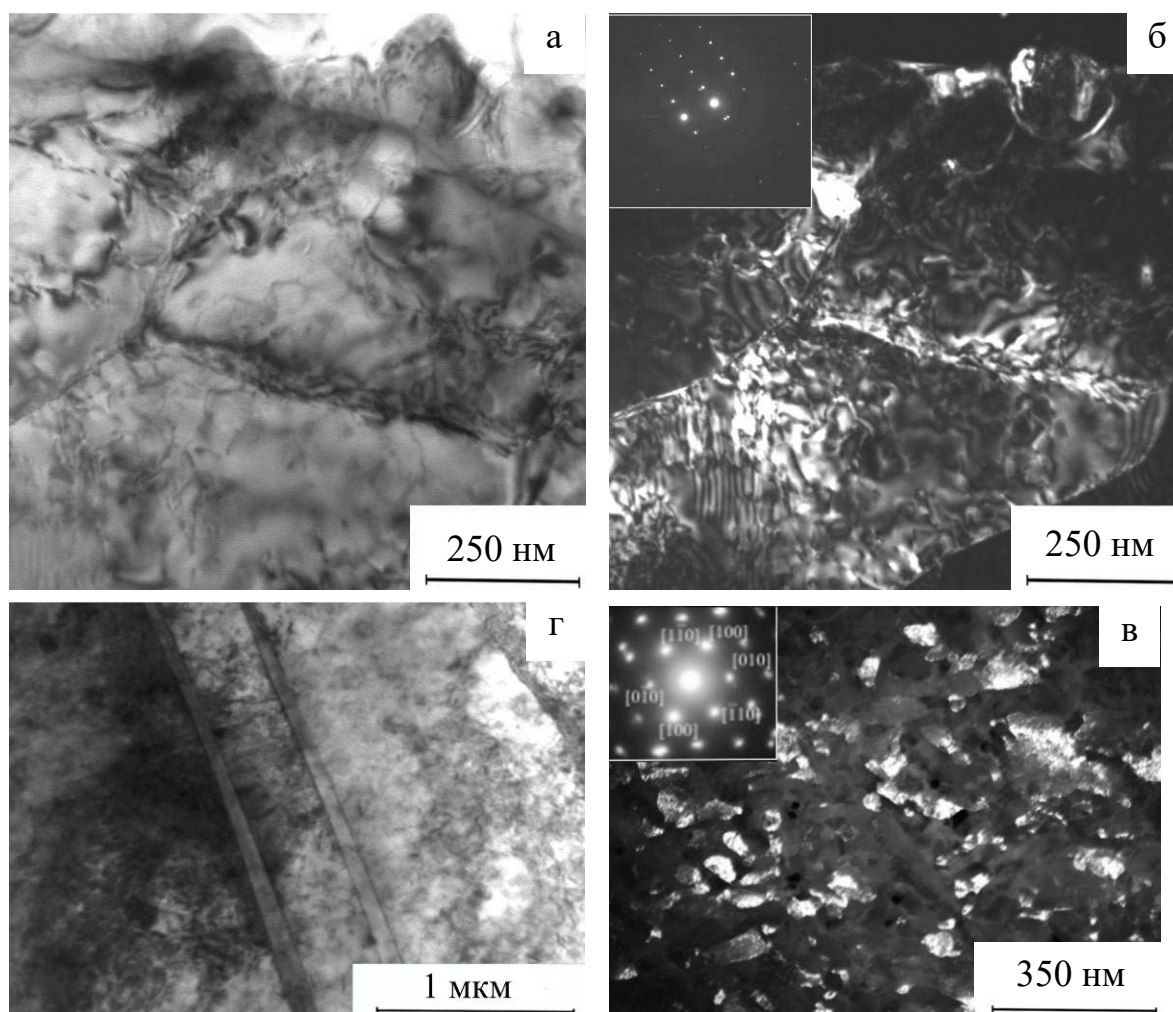


Рисунок 3.8 – ПЭМ - изображения структуры поверхностного слоя титана ВТ1-0, подвергнутого обработке электронным пучком с плотностью энергии 18 Дж/см^2 , а, г – светлопольные изображения; б, в – темнопольные изображения, полученные в рефлексах $[100]$ и $[002]$ α -фазы соответственно

Исследования, выполненные на глубине $1\div 2$ мкм, выявили крупные (больше 10 мкм) зерна α -Ti, имеющие пластинчатую морфологию. Поперечные размеры пластин варьируются в пределах от 200 до 500 нм (Рисунок 3.9 а, б), при этом углы разориентировки могут достигать 11 градусов. Продольные размеры пластин ограничены размером зерен α -фазы. Кроме того, наблюдаются области, в которых продольные и поперечные размеры пластин α -фазы существенно меньше (Рисунок 3.9 в, г), либо пластинчатая морфология отсутствует.

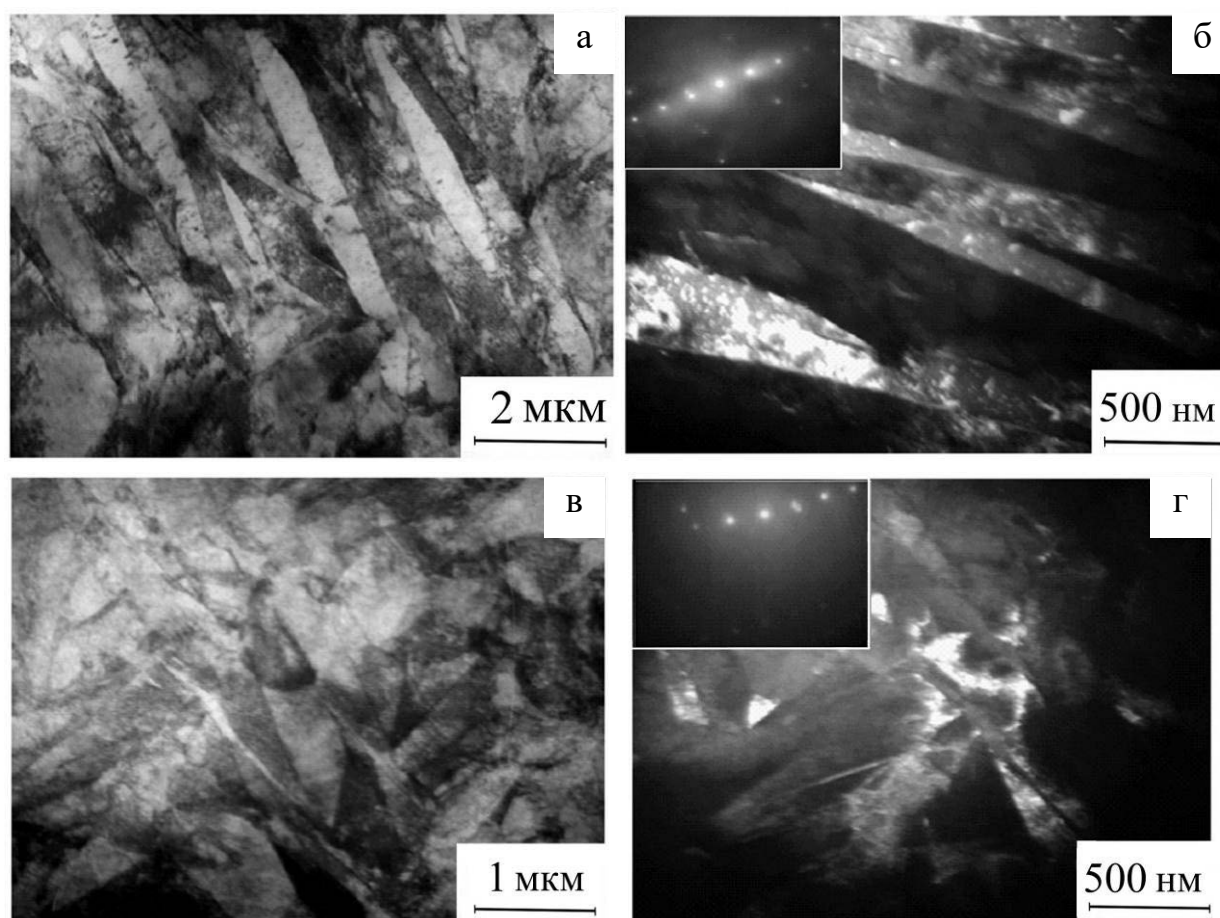


Рисунок 3.9 – ПЭМ - изображения структуры приповерхностного слоя титана VT1-0, подвергнутого обработке электронным пучком с плотностью энергии 18 Дж/см^2 ; а, в – светлопольные изображения; б, г – темнопольные изображения, полученные в рефлексах $[101]$ и $[002]$ α -фазы соответственно

Методом дифракции обратно рассеянных электронов не удалось исследовать структуру модифицированного поверхностного слоя образцов VT1-0 вследствие размытия линий Кикучи (Рисунки 3.10, 3.11). Последнее обусловлено

наличием внутренних напряжений в облученных образцах. Сравнительный анализ EBSD-карт зеренной структуры образцов BT1-0 до и после электронно-пучковой обработки показал некоторое увеличение среднего размера приповерхностных зерен и соответственно доли большеугловых границ одновременно наблюдается увеличение количества малоугловых границ.

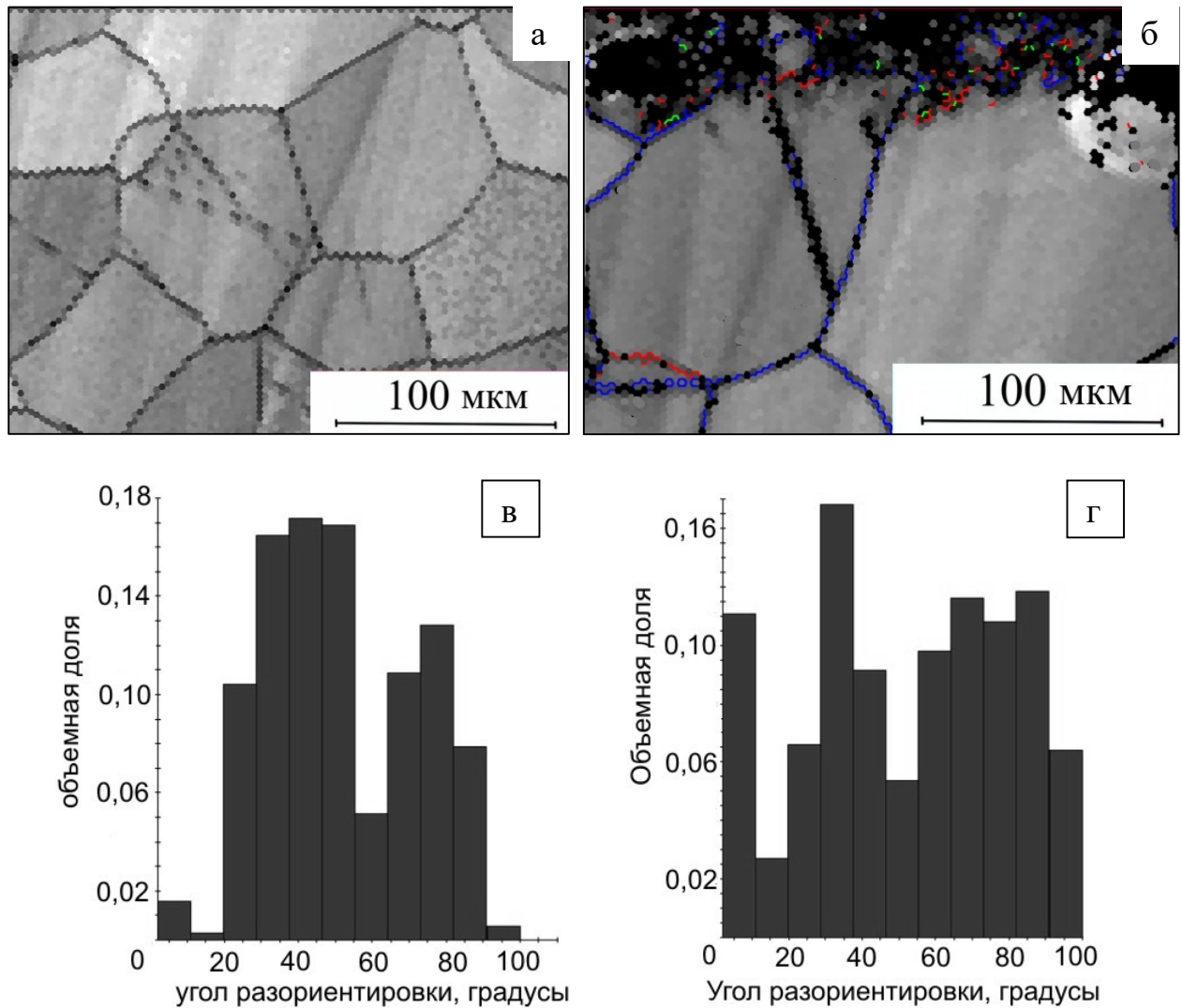


Рисунок 3.10 – EBSD – карты микроструктуры боковой грани технического титана BT1-0 до (а) и после электронно-пучковой обработки с плотностью энергии 18 Дж/см² (б). Распределение границ зерен по углам разориентировки на боковой грани образцов до (в) и после обработки электронным пучком (г)

Кроме этого, на глубине до 200 мкм от поверхности образца были выявлены деформационные двойники. На Рисунке 3.11 стрелками указаны двойники сжатия

с углом разориентации $94,8^\circ$ и осью поворота $[1210]$. Двойники зарождаются на большеугловых границах зерен α -фазы и их доля составляет 0,2 от общей длины всех границ в зернограничном ансамбле исследуемой области.

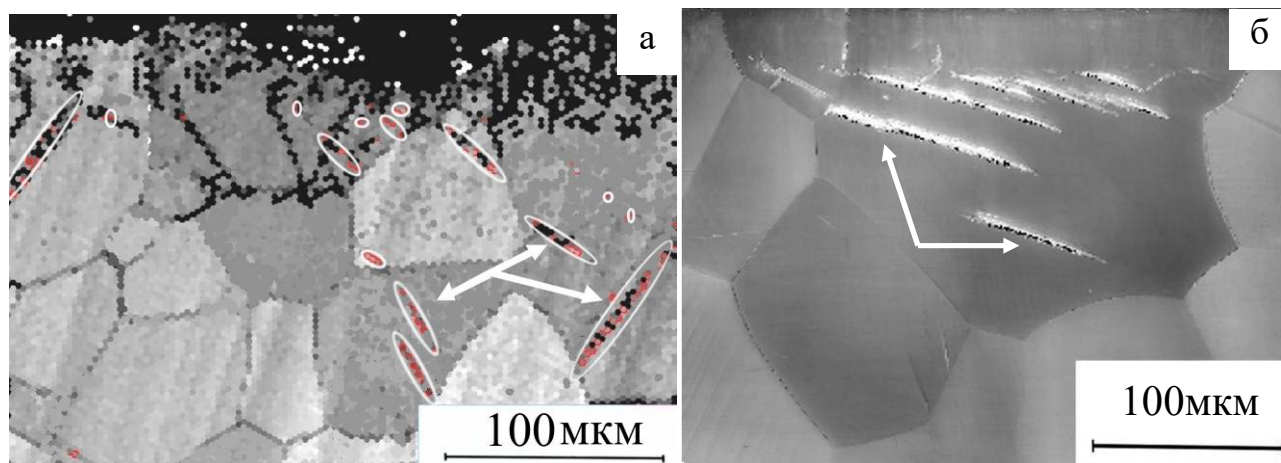


Рисунок 3.11 – EBSD – карта (а) и изображение с оптического профилометра (б) микроструктуры боковой грани образца технического титана BT1-0, подвергнутого электронно-пучковой обработки с плотностью энергии 18 Дж/см^2 (двойники указаны белыми стрелками)

3.5. Рентгеноструктурный анализ

В исходном отожженном состоянии сплав имеет ярко выраженную текстуру, о чем свидетельствует соотношение интенсивностей линий 100, 002 и 101 (Рисунок 3.12, кривая 1). Обработка электронным пучком приводит к изменению соотношения интенсивностей указанных линий, характерному для нетекстурированного титана, а также появлению дополнительных пиков, соответствующих кристаллитам с ориентаций (110) и (211) (Рисунок 3.12, кривые 2-4). Заметного влияния плотности энергии электронного пучка на степень текстурированности приповерхностного слоя не наблюдается.

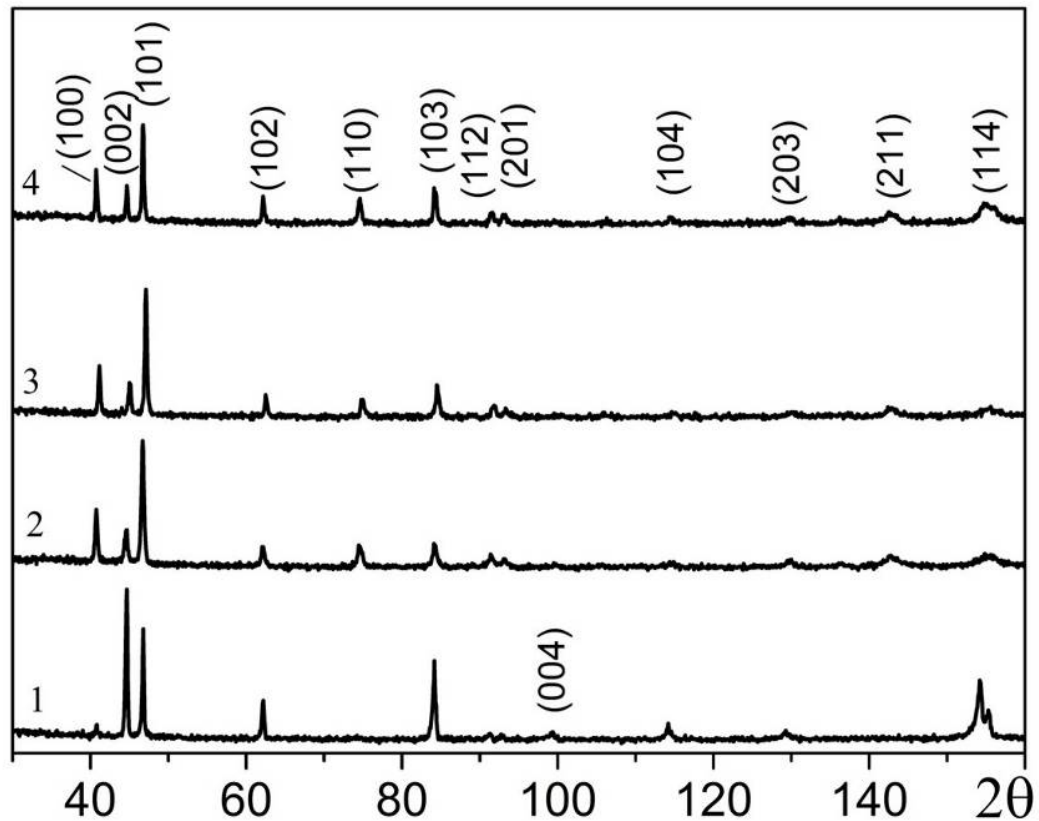


Рисунок 3.12 – Рентгенограммы образцов BT1-0 до (1) и после обработки электронным пучком с плотностью энергии 12 (2), 18 (3) и 24 Дж/см² (4)

Из Таблицы 3.2 видно, что под действием электронного пучка имеет место значительное уменьшение размеров областей когерентного рассеяния (ОКР). Причем, наиболее сильное уменьшение ОКР (до 40-70 нм) наблюдается при обработке с плотностью энергии $W=12$ Дж/см². При увеличении плотности энергии электронного пучка до $W=18$ и 24 Дж/см² размеры ОКР возрастают, что хорошо коррелирует с результатами АСМ- и ПЭМ-исследований. Параметры решетки a и c α -Ti и их отношение c/a несколько изменяются по сравнению с исходным отожженным состоянием: параметр c и отношение c/a уменьшаются при всех плотностях энергии. Последнее хорошо согласуется с наличием двойников сжатия, наблюдаемых методами EBSD.

Таблица 3.2 – Параметры решетки (a и c), их отношение (c/a), микродеформация кристаллической решетки (ε), величина макронапряжений ($\sigma_1 + \sigma_2$) и размеры ОКР в образцах ВТ1-0, находящихся в исходном отожженном состоянии и подвергнутых обработке электронным пучком с разной плотностью энергии

Параметры твёрдого раствора	Исходное состояние	Состояние после обработки электронным пучком с разной энергией пучка, Дж/см ²		
		12	18	24
a , нм	0,2949	0,2955	0,2965	0,2945
c , нм	0,4694	0,4673	0,4670	0,4678
c/a	1,592	1,582	1,575	1,588
ε	0,0003	0,0014	0,0020	0,0013
σ , ГПа	33	154	220	143
$\sigma_1 + \sigma_2$, ГПа	0	1,6	1,2	1,0
размеры ОКР, нм	>200	40-70	110	>200

Наконец, в результате электронно-пучковой обработки существенно увеличивается значение упругой микродеформации кристаллической решетки в поверхностном слое образцов ВТ1-0 по сравнению с исходным состоянием (Таблица 3.2). Последнее свидетельствует о развитии внутренних напряжений II-рода, величина которых практически не зависит от дозы электронно-пучковой обработки и составляет 150–200 МПа [121]. В то же время величина макронапряжений в модифицированном поверхностном слое достигает 1,6 ГПа и постепенно уменьшается с ростом плотности энергии электронного пучка (Таблица 3.2).

3.6. ДюрOMETрические исследования

Методами наноиндентирования и измерения микротвердости установлено, что электронно-пучковая обработка приводит к существенному упрочнению поверхности образцов BT1-0 (Таблица 3.3). Причем степень увеличения твердости поверхностного слоя не зависит от плотности энергии электронного пучка и составляет ~ 1 ГПа. Необходимо отметить, что твердость поверхностного слоя снижается с ростом максимальной приложенной нагрузки. Однако степень поверхностного упрочнения остается одинаковой при любых нагрузках, то есть не зависит от глубины проникновения индентора. В свою очередь, величина модуля упругости модифицированных поверхностных слоев, определенная в процессе наноиндентирования, также увеличивается (Таблица 3.3).

Таблица 3.3 – Твердость (H) и модуль упругости (E) поверхностного слоя образцов BT1-0, подвергнутых электронно-пучковой обработке с различной плотностью энергии, определенные при различных максимальных нагрузках на индентор (P_{max})

P_{max} , мН	H , ГПа	E , ГПа	H , ГПа	E , ГПа	H , ГПа	E , ГПа	H , ГПа	E , ГПа
	0, Дж/см ²		12, Дж/см ²		18, Дж/см ²		24, Дж/см ²	
2	3,5	120	4,5	134	4,5	141	4,7	129
100	2,6	111	3,3	137	3,3	139	3,3	138
500*	1,8	-	2,8	-	2,7	-	2,8	-

*Измерения проведены на микротвердомере при нагрузке 50 г.

3.7. Моделирования наведённых тепловых полей в технически чистом титане BT1-0

Для расчета температурных полей, развивающихся в поверхностных слоях BT1-0 в процессе электронно-пучковой обработки и определяющих структурное состояние вещества, решалось уравнение теплопроводности, учитывающее потери энергии на плавление и существование кнудсеновского слоя (тонкого слоя

испаряющегося газа, расположенного в непосредственной близости от расплавленного поверхностного слоя и находящегося в неравновесном состоянии) [122]:

$$\frac{\partial E_T(x,t)}{\partial t} - V_F(t) \frac{\partial E_T(x,t)}{\partial x} = \lambda \frac{\partial^2 T(x,t)}{\partial x^2} + W(x,t), \quad (3.1)$$

где x – пространственная координата, которая отсчитывается от облучаемой поверхности вглубь образца, t – время, λ – коэффициент теплопроводности, E_T – внутренняя энергия вещества мишени, T – температура, W – удельная мощность энерговыделения, математическое представление которой изложено в работе [122], V_F – скорость фронта испарения. При этом температура вещества мишени T рассчитывалась согласно выражениям:

$$T(x,t) = \begin{cases} \frac{E_T(x,t)}{c\rho}, & E_T(x,t) < T_m \cdot c \cdot \rho; \\ T_m + \frac{E_T(x,t) - T_m \cdot c \cdot \rho - q_m \cdot \rho}{c\rho}, & E_T(x,t) > T_m \cdot c \cdot \rho + q_m \cdot \rho; \\ T_m, & T_m \cdot c \cdot \rho \leq E_T(x,t) \leq T_m \cdot c \cdot \rho + q_m \cdot \rho. \end{cases} \quad (3.2)$$

где T_m , q_m – температура и теплота плавления материала мишени соответственно.

Начальные и граничные условия определялись из следующих соображений. В начальный момент времени температура задавалась равной T_0 :

$$T(x,0) = T_0. \quad (3.3)$$

На границе раздела пар–расплавленный слой ($x=0$) поток тепла определялся согласно модели двухфазного испарения [122]:

$$-\lambda \frac{\partial T(x,t)}{\partial x} = V_F(t) \cdot \rho \cdot L(T). \quad (3.4)$$

Здесь

$$V_F = \frac{\bar{u} \cdot \bar{\rho}}{\bar{\rho} - \rho}, \quad (3.5)$$

$$L(T) = L_0 + \frac{R}{\mu} \left[\frac{5}{2} \bar{T} - 3T \right], \quad (3.6)$$

$$\bar{T} = 0,65T_0, \quad (3.7)$$

$$\bar{\rho} = 0,31\hat{\rho}, \quad (3.8)$$

$$\hat{\rho} = m \cdot \left[\frac{mk\theta_0^2}{2\pi\hbar^2 T_0} \right]^{3/2} \exp\left(-\frac{\lambda_1}{kT_0} - 1\right), \quad (3.9)$$

$$\bar{u} = \left(\frac{5k\bar{T}}{3m} \right)^{1/2}, \quad (3.10)$$

где ρ – плотность материала мишени, $L(T)$ – теплота фазового перехода, $\bar{\rho}$, $\bar{T}$ – плотность и температура пара в кнудсеновском слое, $\bar{u}$ – массовая скорость паров на границе раздела фаз, L_0 – теплота сублимации вещества мишени при нулевой температуре, R – универсальная газовая постоянная, μ – молярная масса вещества мишени, $\hat{\rho}$ – плотность насыщенных паров, θ_0 – дебаевская температура, k – постоянная Больцмана, λ_1 – энергия связи кристаллической решетки, $\hbar$ – постоянная Планка, m – масса атома мишени.

Расчеты температурных полей выполнялись в приближении монохроматического электронного пучка с начальной энергией частиц $E=12, 18, 24$ кэВ. Для решения уравнения теплопроводности использовался конечно-разностный метод.

Численное решение уравнения (3.1) методом конечных разностей с учетом условий (3.2– 3.10) показало, что в результате электронно-пучковой обработки с плотностью энергии 12, 18 и 24 Дж/см² поверхностный слой титана ВТ1-0 нагревается до температур, существенно превышающих температуру его плавления (Рисунок 3.14). Толщина расплавленного поверхностного слоя составляет 9,6, 15,8 и 17,1 мкм соответственно [123].

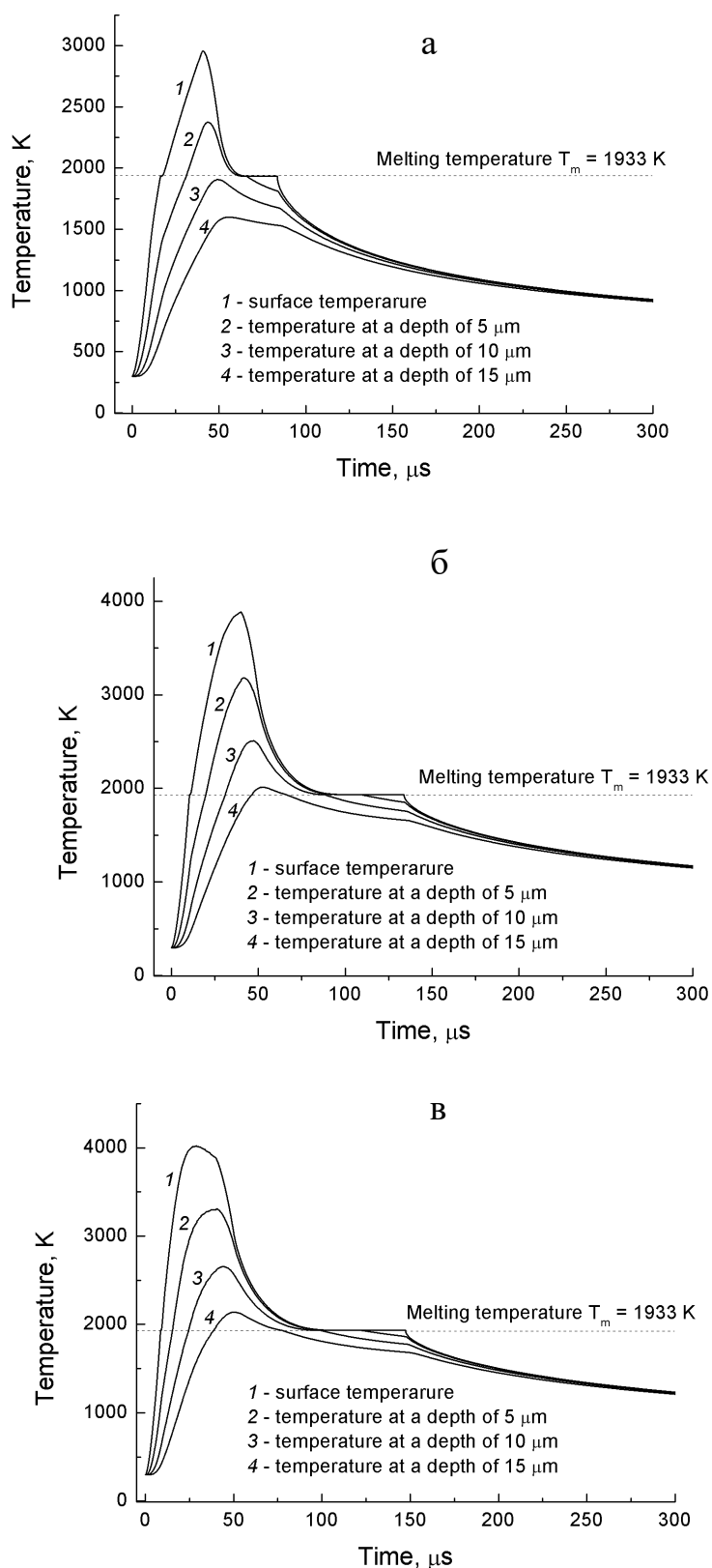


Рисунок 3.14 – Временные профили температуры вещества на поверхности титана (1) и на глубине 5 (2), 10 (3) и 15 мкм (4) для плотности энергии пучка 12 (а), 18 (б) и 24 Дж/см² (в)

3.8. Обсуждение результатов

Как правило, высокая скорость охлаждения расплава от температуры плавления вещества (10^8 K/c), обусловленная высокой скоростью теплоотвода в объем образца, приводит к тому, что вблизи границы «жидкость – твердое тело» расплав оказывается в переохлажденном состоянии. При снижении температуры ниже температуры плавления материала на границе расплавленного поверхностного слоя с твердой фазой, в местах, где степень его переохлаждения оказывается максимальной, начинают спонтанно возникать устойчивые зародыши кристаллизации. Последние преимущественно растут в направлении свободной поверхности, обратном направлению теплоотвода, образуя столбчатые зерна [124]. Однако данные зерна, растущие с различной скоростью, наглядно выявляются на изображениях поверхности образцов BT1-0, полученных методами оптической профилометрии (Рисунок 3.4), металлографические исследования не выявили ни столбчатых зерен, ни каких-либо центров кристаллизации на нижней границе расплавленного слоя. Зерна растут одновременно во всех направлениях, что подтверждается отсутствием ярко выраженной текстуры модифицированного поверхностного слоя образцов BT1-0. По-видимому, скрытая теплота кристаллизации, выделяемая в процессе кристаллизации расплава, приводит к существенному уменьшению температурного градиента в поверхностном слое.

Интенсивное выделение теплоты кристаллизации наглядно проявляется в виде «ступеньки» (горизонтальной площадки) на графиках изменения температуры вещества во времени (Рисунок 3.14). Причем длина площадок с увеличением расстояния от поверхности образца уменьшается. Это отражает постепенное застывание расплава. Как видно из Рисунка 3.14 а, при плотности энергии пучка 12 Дж/см^2 на глубине 5 мкм расплав кристаллизуется спустя 16 мкс после окончания действия импульса (кривая 2), в то время как вблизи поверхности расплав кристаллизуется на 18 мкс позже (кривая 1).

Существенное уменьшение степени переохлаждения расплава вблизи поверхности образца приводит к тому, что перед движущимся фронтом

кристаллизации начинают образовываться новые кристаллиты, которые препятствуют беспрепятственному росту уже существующих зерен β -титана. Однако появление мелких равноосных поверхностных зерен в исследуемых образцах VT1-0 также может быть связано с концентрационным переохлаждением. В случае недостаточно высокого вакуума (в нашем случае обработку проводили в атмосфере Ar), либо загрязненности поверхности, в процессе электронно-пучковой обработки могут формироваться нерастворимые примеси в виде оксидов и карбидов титана [125], которые также облегчают образование центров кристаллизации в расплавленном слое исследованных образцов вблизи их поверхности.

При плотности энергии пучка 12 Дж/см^2 спустя 100 мкс после окончания импульса облучения, когда температура рекристаллизованного поверхностного слоя оказывается ниже 1156 К, вновь образованные зерна β -Ti испытывают полиморфное превращение. При этом, скорость охлаждения рекристаллизованного поверхностного слоя по-прежнему остается достаточно высокой ($1 \cdot 10^7 \text{ К/с}$). Поскольку кристаллическая решетка в зернах β -фазы оказывается существенно искажена (величина микроискажений в модифицированном поверхностном слое на порядок превышает искажения в необработанном образце VT1-0), то в процессе охлаждения зерна испытывают $\beta \rightarrow \alpha'$ превращение по бездиффузионному мартенситному механизму с образованием пластинчатой мартенситной структуры и с последующим переходом $\alpha' \rightarrow \alpha$. В равноосных зернах нанометрового диапазона, образующихся непосредственно вблизи поверхности облученного образца, внутренние напряжения оказываются существенно ниже, что связано с масштабным фактором. Как следствие, в мелких зернах (со средним размером 300 нм) полиморфное $\beta \rightarrow \alpha$ превращение происходит диффузионным путем с последующей полигонизацией дислокационной структуры и образованием субзеренной структуры.

При увеличении плотности энергии от 12 до 24 Дж/см^2 нагрев поверхности увеличивается от 3000 до 4000 К, и, соответственно, вдвое возрастает время

существования расплавленного слоя (см. Рисунок 3.14 б, в). При этом значительно снижается скорость охлаждения расплава вследствие увеличения его толщины. Как видно из рис. 3.14 а, спустя 300 мкс после начала действия импульса с $W=12$ Дж/см² температура рекристаллизованного поверхностного слоя составляет 911 К. В образцах, облученных с $W=18$ и 24 Дж/см², спустя аналогичное время температура на поверхности оказывается существенно выше (1153 и 1211 К) (Рисунок 3.14 б, в). Соответственно уменьшается степень переохлаждения расплава, обуславливая увеличение размеров как поверхностных равноосных зерен, так и нижележащих зерен, имеющих мартенситную структуру. Рост поверхностных зерен подтверждается как результатами АСМ-исследований, так и увеличением размеров ОКР, а рост зерен в приповерхностном слое проявляется в увеличении длины мартенситных ламелей, которые формируются в процессе мартенситного превращения $\beta\text{-Ti} \rightarrow \alpha'\text{-Ti}$.

Необходимо отметить, что представленные в работе результаты расчетов температурных полей соответствуют первому импульсу облучения. Поскольку интервал между импульсами составляет 3,3 с, то можно полагать, что к началу следующего импульса образец успевает остыть до комнатной температуры. В то же время, уменьшение размера зерен, обусловленное рекристаллизацией поверхностного слоя, должно приводить к снижению теплопроводности материала [126]. Поэтому количество тепла, отводимого вглубь титановой мишени при последующих импульсах облучения, должно быть меньше, а, следовательно, можно ожидать более интенсивный разогрев вещества на поверхности. Иными словами, с каждым новым импульсом толщина расплавленного поверхностного слоя непрерывно увеличивается. К сожалению, отсутствие точной информации об изменении коэффициента теплопроводности титана после первого импульса не позволяет корректно провести расчеты температурных полей, развивающихся в образце после второго и третьего импульсов облучения.

Тем не менее, значения толщины расплава, рассчитанные по описанной выше модели, являются несколько завышенными по сравнению с толщиной

модифицированного слоя, наблюдаемой экспериментально. Это можно объяснить рядом причин: ошибкой в задании входных параметров (погрешностью в измерении плотности энергии пучка), ограничениями математической модели, изменением теплофизических характеристик мишени от импульса к импульсу и др. Например, к допущениям, принятым в математической постановке задачи, относится пренебрежение температурными зависимостями теплопроводности и теплоемкости. Последнее не позволяет учитывать полиморфные превращения, которые происходят в материале мишени в твердом состоянии при тепловом воздействии. В то же время, качественное описание тепловых процессов на основе результатов расчетов адекватно согласуется с экспериментально наблюдаемыми изменениями структуры технического титана и может быть использовано для объяснения эксплуатационных свойств облученных образцов.

Естественно ожидать, что твердость наноразмерных зерен должна быть выше, чем у титанового мартенсита, который, в отличие от мартенсита стали, не обладает высокими механическими свойствами. Однако при наноиндентировании модифицированных поверхностных слоев, имеющих многослойную структуру, не удастся корректно определить твердость каждого слоя в отдельности и, тем более, оценить их толщину. То, что твердость, измеренная при нагрузке $P_{max}=2$ мН (соответствующей глубине проникновения индентора $h \approx 100$ нм), оказывается существенно выше твердости, измеренной при $P_{max}=100$ мН ($h \approx 1$ мкм), и, тем более, величины микротвердости H_{50} ($h \approx 10$ мкм), не может служить прямым доказательством того, что равноосные поверхностные нанозерна является более твердыми по сравнению с крупными приповерхностными зернами, имеющими пластинчатую морфологию. Непрерывное снижение твердости с увеличением максимальной нагрузки наблюдается даже в исходных (необработанных) образцах ВТ1-0 вследствие размерного эффекта [127, 128]. Кроме этого, в процессе индентирования твердых слоев на более мягком основании, уже на самых ранних стадиях нагружения отклик индентора в значительной мере определяется свойствами более мягкой «подложки» [129, 130]. В наших экспериментах с увеличением W не только увеличивается размер зерен, но и

одновременно возрастает толщина упрочненного поверхностного слоя, а значит, снижается вклад более мягкого объема материала. Поэтому твердость тонкого поверхностного слоя с очень мелкими зернами, сформированного при $W=12$ Дж/см², не обязательно будет выше, чем твердость более толстого крупнозернистого слоя, полученного при $W=24$ Дж/см².

Результаты измерений модуля упругости образцов BT1-0 методом наноиндентирования также не являются однозначными. Поскольку поля упругих напряжений являются дальнедействующими, то даже при самой малой нагрузке на индентор упругие свойства объема титанового образца обеспечивают существенный вклад в упругий отклик модифицированного поверхностного слоя. Последнее усугубляется сильной неоднородностью структуры поверхностного слоя. Тем не менее, несмотря на большую погрешность измерений, можно утверждать, что плавление и кристаллизация поверхностного слоя образца BT1-0 приводит к увеличению его упругих характеристик.

Как показал рентгеноструктурный анализ, модифицированный поверхностный слой BT1-0 является сильно искаженным. В процессе кристаллизации расплава микронапряжения в твердеющем слое могут вызывать перераспределения материала вдоль расплавленной поверхности. В результате будет иметь место неравномерная кристаллизация поверхностного слоя, проявляющаяся в различной скорости роста поверхностных зерен β -Ti и формировании складчатого рельефа. Данный процесс может быть объяснен в рамках модели неустойчивости Азаро-Тиллера-Гринфельда [131, 132], описывающей неустойчивость плоской поверхности твердого тела, находящейся в контакте со своим расплавом. Согласно данной модели, застывание расплавленного поверхностного слоя сопровождается его огрублением, поскольку шероховатая поверхность имеет меньшую полную энергию вследствие упругой релаксации напряжений в вершинах неровностей. В то же время поверхностное натяжение должно способствовать разглаживанию неровностей на поверхности пластины. Баланс между двумя данными процессами обуславливает размер

складчатых структур, формирующихся на поверхности модифицированного поверхностного слоя образца BT1-0.

Кроме этого, в поверхностном слое BT1-0 будут возникать термические макронапряжения вследствие того, что холодная сердцевина образца препятствует сокращению линейных размеров расплавленного поверхностного слоя в процессе его охлаждения от температуры плавления до комнатной температуры. Их релаксация приводит к макроскопическому изгибу пластины BT1-0, обусловленному необходимостью достижения равновесия сил и моментов, действующих на модифицированный поверхностный слой и нижележащую подложку. При этом отрицательная кривизна пластины BT1-0 свидетельствует о том, что макронапряжения в поверхностном слое являются растягивающими.

Необходимо отметить, что величина остаточных растягивающих макронапряжений в поверхностном слое технического титана BT1-0, определенная с использованием выражения (2.4), существенно превышает предел его прочности на разрыв. Это свидетельствует о некорректности использования формулы Стоуни для оценки величины макронапряжений в поверхностных слоях облученных образцов. Во-первых, выражение (2.4) было получено для случая, когда изгиб пластины является чисто упругим. В нашем случае образец претерпевает пластическую деформацию, о чем свидетельствует наличие большого числа двойниковых границ, выявляемых вблизи поверхности, а также на глубине, существенно превышающей толщину расплавленного слоя. Во-вторых, при выводе формулы Стоуни наряду с изотропностью напряжений в пленке и подложке, а также равенства их упругих характеристик, предполагалось, что деформация (изгиб) подложки связана с действием постоянного изгибающего момента. Подобные допущения приемлемы лишь для случая очень тонких пленок. В реальных системах «пленка–подложка» распределение внутренних напряжений по толщине и площади пленки крайне неоднородно: в пределах пленки они могут отличаться как по величине, так и по знаку. Как следствие, величина растягивающих напряжений, реально развивающихся в расплавленном слое, должна быть существенно ниже значений, представленных в Таблице 3.1.

В условиях сильно неоднородной структуры поверхностного слоя и, соответственно, градиента внутренних напряжений было проведено измерение остаточных упругих микро- и макронапряжений методом рентгеноструктурного анализа с использованием методики, сочетающей симметричную и несимметричную съемки [133]. Было показано, что с ростом плотности энергии электронного пучка от 12 до 24 Дж/см² величина макронапряжений в модифицированном поверхностном слое уменьшается от 1,6 до 1 ГПа. Значения макронапряжений, определенные в наших экспериментах, хорошо согласуются с данными, полученными в работе [134].

Выводы по главе 3

1. Проведенными экспериментальными исследованиями и теоретическими расчетами установлено, что обработка низкоэнергетическими сильноточными электронными пучками с плотностью энергии 12-24 Дж/см² приводит к существенному изменению морфологии поверхности и микроструктуры образцов технического титана BT1-0. В результате плавления и быстрой кристаллизации в тонком поверхностном слое титана BT1-0 формируется многослойная структура, состоящая из зерен нанометрового диапазона, нижележащих субмикронных зерен и крупных зерен с пластинчатой α -фазой. С увеличением плотности энергии электронного пучка от 12 до 24 Дж/см² толщина модифицированного слоя возрастает от 6 до 11 мкм. Одновременно увеличиваются размеры поверхностных зерен, а также мартенситных пластин в приповерхностных зернах, образующихся в результате $\beta \rightarrow \alpha'$ превращения по бездиффузионному мартенситному механизму.

2. Методами наноиндентирования и измерения микротвердости установлено, что электронно-пучковая обработка приводит к существенному упрочнению поверхности образцов BT1-0. Степень увеличения твердости поверхностного слоя не зависит от плотности энергии электронного пучка и составляет ~ 1 ГПа.

3. Модифицированные поверхностные слои титана VT1-0 характеризуются высоким уровнем термических микро- и макронапряжений. Релаксация последних обуславливает как макроскопический изгиб образца, так и формирование складчатого рельефа на его поверхности. Использование формулы Стоуни не позволяет корректно определить величину макронапряжений, развивающихся в рекристаллизованном поверхностном слое облученных образцов VT1-0.

ГЛАВА 4. Влияние электронно-пучковой обработки на сорбционную способность технического титана BT1-0 по отношению к водороду

Как было показано в предыдущей главе, обработка электронным пучком с плотностью энергии $W = 12-24 \text{ Дж/см}^2$ приводит к существенному изменению микроструктуры поверхностного слоя технического титана BT1-0. Естественно ожидать, что увеличение площади поверхности облученных образцов, уменьшение среднего размера зерна в модифицированном поверхностном слое, увеличение протяженности границ зерен, изменение дефектной субструктуры, а также появление высоких растягивающих внутренних напряжений будут оказывать существенное влияние на сорбционную способность титана по отношению к водороду. Поскольку максимальное увеличение площади поверхности образцов BT1-0 наблюдалось при электронно-пучковой обработке с плотностью энергии $W = 18 \text{ Дж/см}^2$, то в данной главе, в основном, представлены результаты исследований образцов сплава BT1-0, подвергнутых электронно-пучковой обработке с $W = 18 \text{ Дж/см}^2$ (3 импульса) и последующему наводороживанию. В наших экспериментах насыщение водородом проводилось при температуре 600°C , давлении 0,6 атм. и различной длительности водородной обработки.

4.1.Метод термогазовыделения

Методом термогазовыделения установлено, что количество растворенного водорода в исходных отожженных образцах технического титана BT1-0 не превышает 20 ppm. Последующее водородной насыщение при температуре 600°C и течение 2 – 30 минут приводит к существенному увеличению содержания водорода в технически чистом титане BT1-0 (Таблица 4.1). Причем, зависимость концентрации поглощенного водорода от времени наводороживания имеет экспоненциальный характер (Рисунок 4.1).

Таблица 4.1 – Концентрация водорода в образцах ВТ1-0, подвергнутых обработке электронным пучком с различной плотностью энергии и последующему водородному насыщению при температуре 600 °С и давлении 0.6 атм

Длительность водородной обработки, мин	Концентрация водорода, ppm			
	До пучковой обработки	После пучковой обработки		
		12 Дж/см ²	18 Дж/см ²	24 Дж/см ²
0	20	13	9	7
2	400	980	870	970
5	880	2140	2360	2580
10	2600	6850	6800	6830
15	7980	7860	7950	8230
30	9270	9220	9320	9270

Предварительная обработка электронным пучком приводит к снижению количества водорода в отожженных образцах ВТ1-0. Как видно из Таблицы 4.1, после обработки с $W = 12 \text{ Дж/см}^2$ исходная концентрация водорода снижается в 1,5 раза и составляет 13 ppm. При облучении с $W = 24 \text{ Дж/см}^2$ концентрация растворенного водорода в сплаве ВТ1-0 уменьшается более существенно.

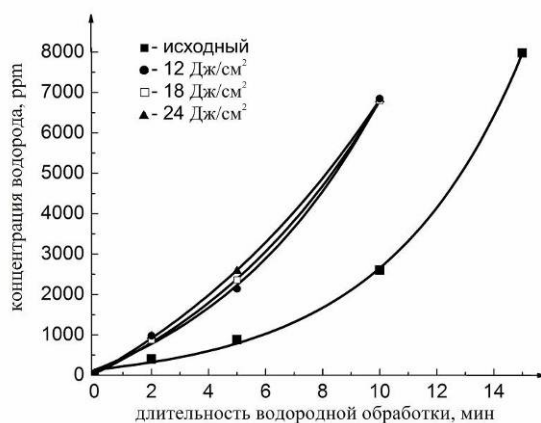


Рисунок 4.1 – Зависимость концентрации водорода в образцах ВТ1-0, подвергнутых обработке электронным пучком с различной плотностью энергии и последующему водородному насыщению при температуре 600 °С и давлении 0,6 атм., от длительности водородного насыщения

Дальнейшие эксперименты, сочетающие электронно-пучковую обработку и последующее водородное насыщение, показали, что модификация поверхности сплава ВТ1-0 электронными пучками вызывает существенное увеличение его сорбционной способности по отношению к водороду. Причем количество поглощенного водорода в пределах ошибки измерения не зависит от плотности энергии электронного пучка (Рисунок 4.1). Как показано в Таблице 4.1, концентрация водорода в титановых образцах, подвергнутых обработке электронным пучком с последующим водородным насыщением в течение 2, 5 и 10 минут, примерно в 2,5-3 раза больше, чем в образцах, наводороженных в тех же условиях, но без обработки электронными пучками.

4.2. Микроструктурные исследования

Металлографические исследования боковой поверхности образцов ВТ1-0 показали, что титановый сплав ВТ1-0, находящийся в рекристаллизованном состоянии, характеризуется равноосной зереной структурой со средним размером зерна 75 мкм (Рисунок 4.2 а). При последующем водородном насыщении рекристаллизованных образцов в течение 5 минут водород преимущественно накапливается вблизи поверхности титанового сплава. Последнее подтверждается появлением вблизи поверхности неупорядоченного темного слоя, который может содержать как гидриды, так и твердый раствор водорода в α -титане (Рисунок 4.2 б). При увеличении времени водородного насыщения до 10 минут, т.е. с увеличением концентрации поглощенного водорода, толщина темного слоя становится больше (Рисунок 4.2 в). При этом граница между темным поверхностным слоем и остальным объемом материала оказывается сильно размытой, что свидетельствует о более равномерном распределении водорода по глубине образца. Наконец, когда длительность насыщения водородом превышает 15 минут, что соответствует концентрации поглощенного водорода 7980 ppm и выше, гидриды вытравливаются во всем объеме наводороженных образцов (Рисунок 4.2 г).

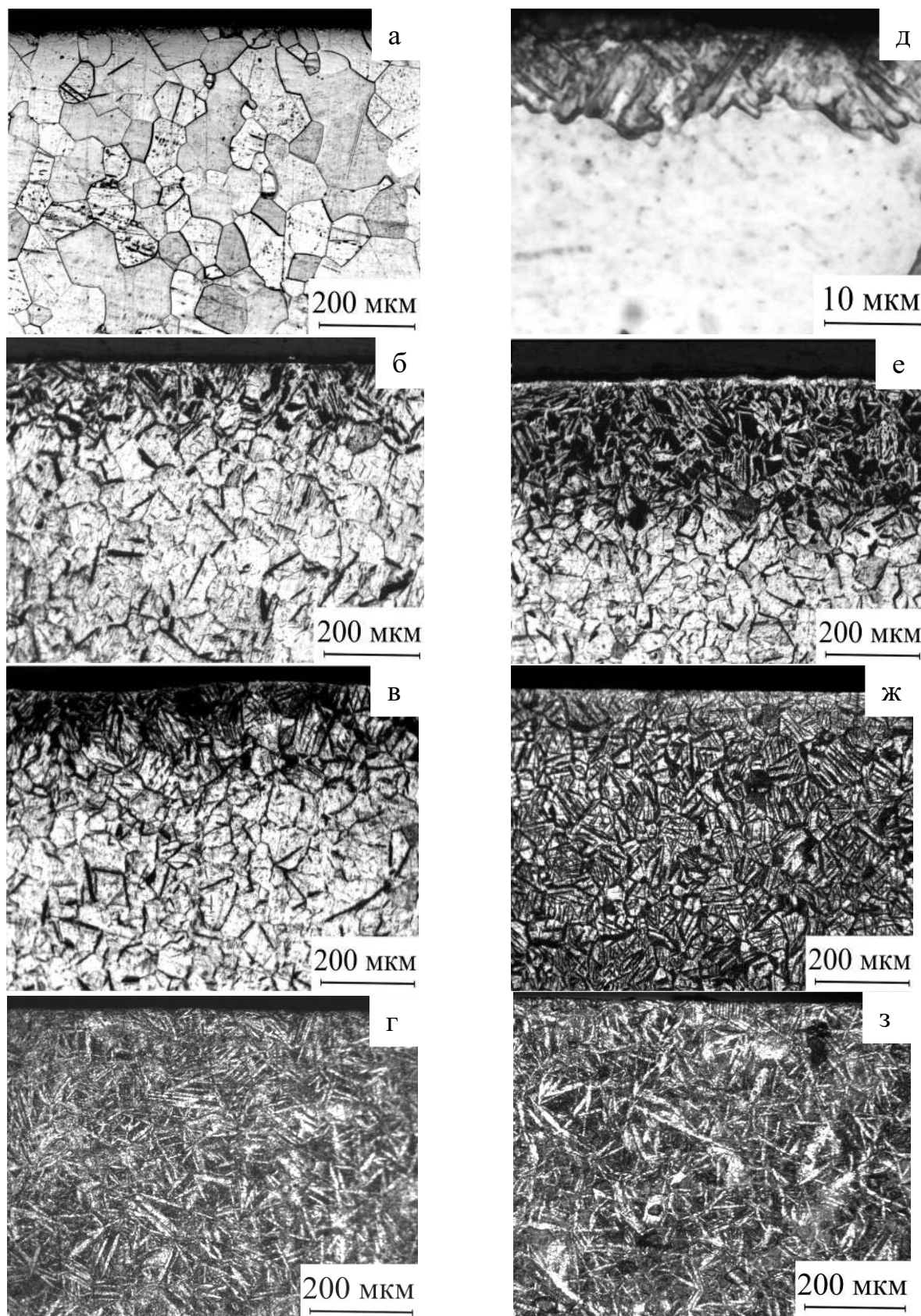


Рисунок 4.2 – Микроструктура боковой поверхности образцов титана ВТ1-0, находящихся в исходном рекристаллизованном состоянии (а-г) или обработанных электронным пучком с $W = 18 \text{ Дж/см}^2$ (д-з), и подвергнутых последующему водородному насыщению в течение 5 (б, е), 10 (в, ж) и 15

В случае предварительного облучения образцов BT1-0 электронным пучком и последующего наводороживания в течение 5 минут толщина темного «перетравленного» слоя оказывается в 2 раза больше по сравнению с образцами, не обработанными электронным пучком, и достигает 200 мкм (Рисунок 4.2 е). При водородном насыщении в течение 10 минут увеличение концентрации водорода в предварительно облученных образцах также оказывается более существенным. Последнее проявляется в том, что при химическом травлении структура, содержащая δ -гидриды и твердый раствор водорода в титане, наблюдается во всем объеме образца (Рисунок 4.2 ж). Естественно ожидать, что при наводороживании свыше 15 минут, когда концентрация поглощенного водорода превышает 8000 ppm, гидридные пластины, размеры которых существенно увеличиваются по сравнению с предыдущим случаем, вытравливаются во всем объеме исследованных образцов (Рисунок 4.2 з).

4.3. Метод дифракции обратно рассеянных электронов

Исследования, проведенные методом дифракции обратно рассеянных электронов (EBSD), позволяют наглядно продемонстрировать влияние предварительной электронно-пучковой обработки на характер распределения водорода в образцах BT1-0. Поскольку поверхностный слой глубиной 10-15 мкм, сформированный в результате плавления и последующего быстрого охлаждения, методом EBSD не детектируется, то для сравнения все измерения были проведены на глубине 100 мкм от поверхности. Согласно металлографическим исследованиям, представленным выше, на данной глубине имеет место существенное изменение микроструктуры наводороженных образцов.

Сравнительный анализ EBSD-карт, представленных на рис. 4.3 а и 4.3 б, косвенно подтверждает проникновение водорода на глубину 100 мкм и более в рекристаллизованные образцы BT1-0, подвергнутые наводороживанию в течение 5 минут. Об этом свидетельствует образование внутри зерен, ограниченных

границами общего типа, большого количества малоугловых границ, большинство которых имеют угол разориентации 2 град.

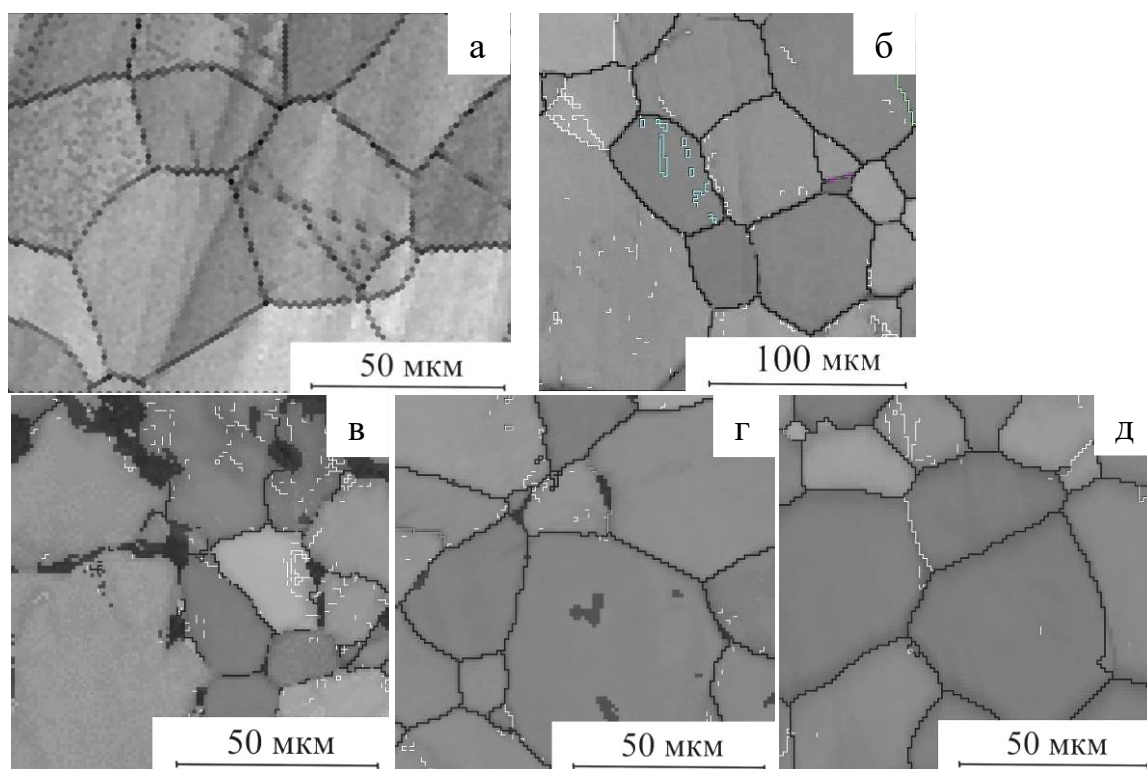


Рисунок 4.3 – EBSD – карты микроструктуры боковой грани образца сплава BT1-0, находящегося в исходном рекристаллизованном состоянии (а), наводороженного в течение 5 минут (б), а также обработанного электронным пучком с $W = 18 \text{ Дж/см}^2$ с последующим водородным насыщением в течение 5 минут (в-д). Темные и белые линии на EBSD-картах соответствуют большеугловым и малоугловым границам, соответственно. Изображения получены на глубине 100 (а-в), 200 (г) и 400 мкм от поверхности (д)

Трехкратное увеличение концентрации водорода в образцах сплава BT1-0, обработанных электронным пучком с последующим водородным насыщением в течение 5 минут, сопровождается не только появлением большого количества малоугловых границ, но и недетектируемых областей (темные области на Рисунках 4.3 в, г), дифракция от которых не имеет Кикучи-линий. Объемная доля таких областей составляет 0,2-0,3. Недетектируемые области располагаются в основном вблизи большеугловых границ зерен. При этом, чем дальше от

поверхности образца, тем количество таких областей уменьшается. На глубине 400 мкм от поверхности (в центре образца) наблюдаются только малоугловые границы внутри зерен α -фазы, протяженность которых существенно ниже, чем вблизи поверхности (Рисунок 4.3 д).

4.4. Рентгеноструктурный анализ

На Рисунке 4.4 представлены рентгенограммы образцов ВТ1-0 до и после водородного насыщения в течение 5 и 30 минут. Несмотря на то, что содержание водорода в рекристаллизованных образцах, наводороженных в течение 5 минут, составляет 880 ppm, что существенно превышает предельную растворимость водорода α -титане, проведенный рентгеноструктурный анализ не позволяет однозначно сказать, выделяется ли в нем гидридная фаза. Дополнительный пик, соответствующий углу $2\theta = 41.7^\circ$, может принадлежать как α -титану (100), так и δ -гидриду (111). В то же время, при насыщении водородом в течение 30 минут на рентгенограмме появляются отчетливые пики, соответствующие кристаллитам TiH_2 с ориентаций (200) и (220).

В случае предварительной электронно-пучковой обработки образцов ВТ1-0 уже после 5 минут их водородного насыщения (в этом случае концентрация водорода достигает 2380 ppm), на рентгенограмме присутствуют линии гидридных фаз (рис. 4.5). Объемная доля δ -фазы в этих образцах составляет 5 %. С увеличением, времени насыщения интенсивность пиков δ -фазы и, соответственно, объемная доля гидридов титана существенно увеличивается. Необходимо отметить, что при наводороживании в течение 30 минут объемная доля гидридной фазы, как в исходных образцах, так и в образцах, подвергнутых предварительной электронно-пучковой обработке, оказывается одинаковой и составляет около 20 % [135].

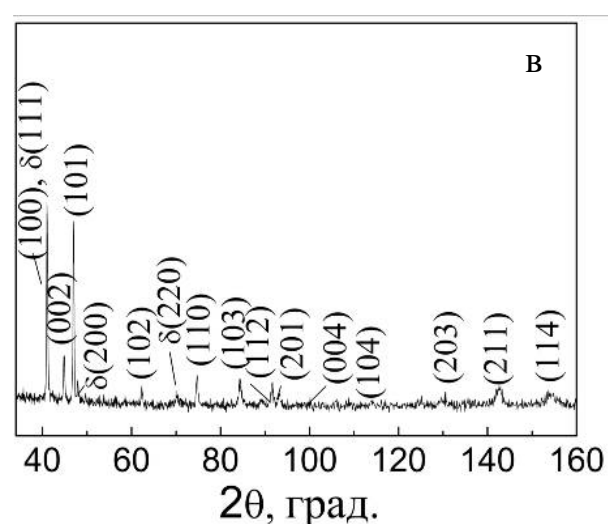
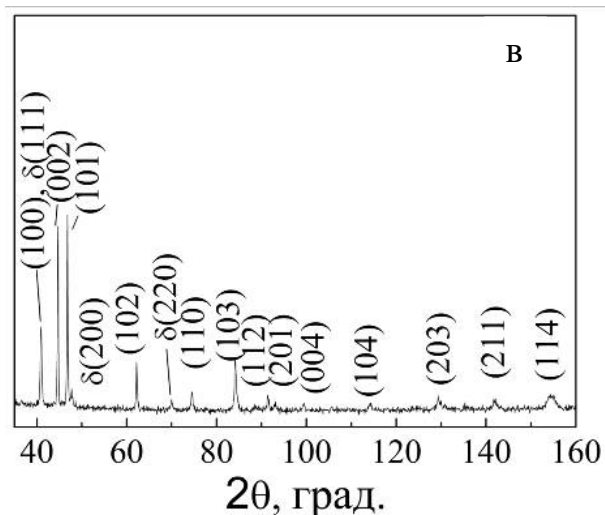
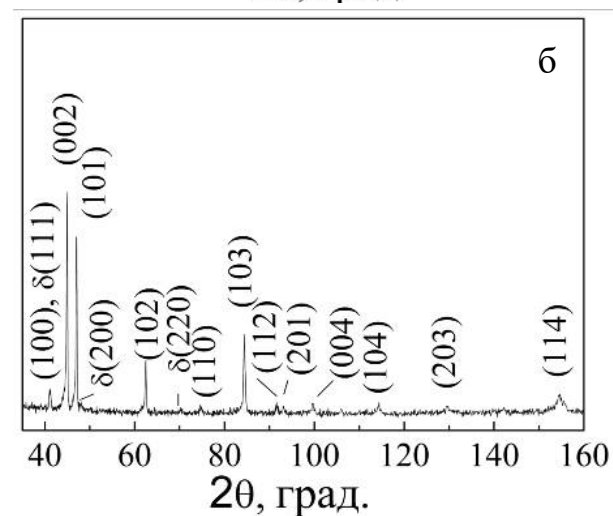
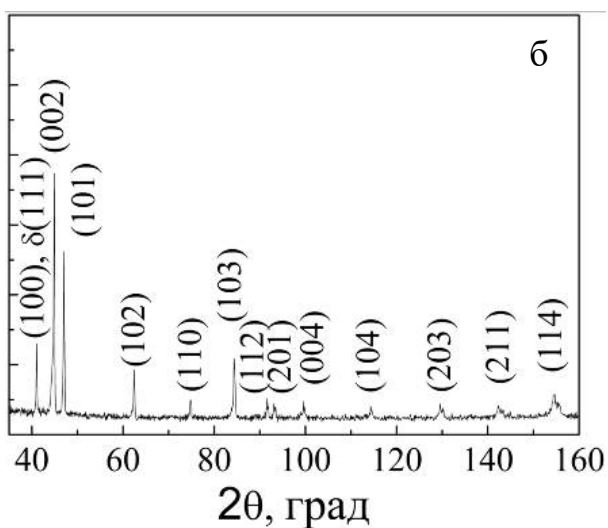
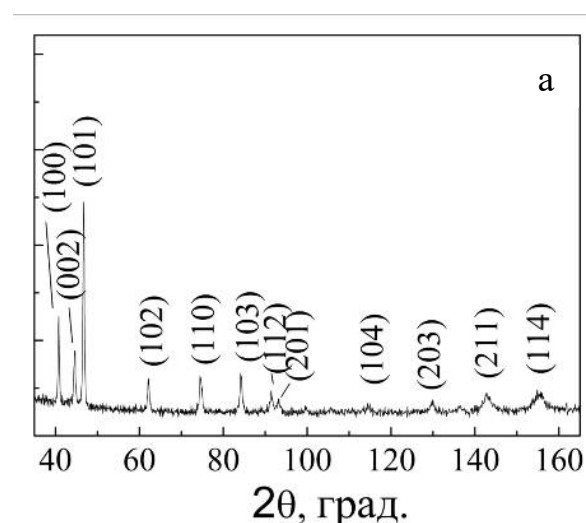
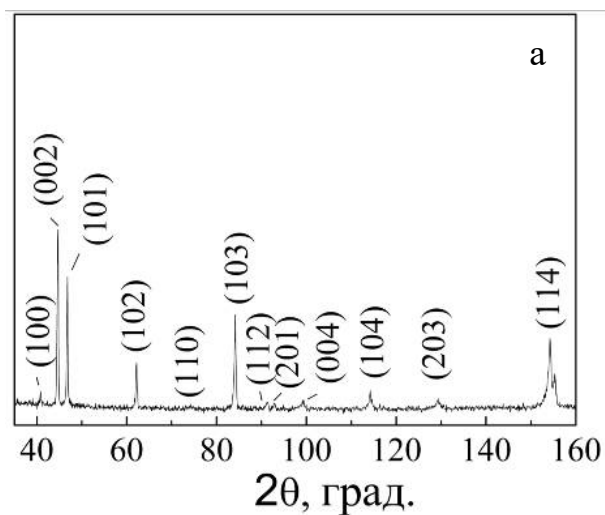


Рисунок 4.4 – Рентгенограммы образцов титана VT1-0 до (а) и после водородного насыщения в течение 5 (б) и 30 минут (в)

Рисунок 4.5 – Рентгенограммы образцов титана VT1-0, подвергнутых обработке электронным пучком с плотностью энергии 18 Дж/см² (а) и последующему водородному насыщению в течение 5 (б) и 30

Наряду с обнаружением гидридной фазы, рентгеноструктурный анализ позволяет сделать вывод о существенном искажении кристаллической решетки α -титана в процессе водородной обработки. Наиболее наглядно это можно проследить на участках рентгенограмм образцов ВТ1-0, наводороженных в течение 5 минут. Как видно из Рисунка 4.6, водородное насыщение рекристаллизованного титана вызывает асимметричное уширение рентгеновских дифракционных пиков (002) и (101), принадлежащих α -Ti (кривая 2). Асимметричную форму данных пиков можно рассматривать как суперпозицию нескольких пиков α -титана с различными параметрами решетки. На основе проведенного анализа в наводороженных образцах были выделены 2 типа отношений параметров решетки α -титана (c/a) (Таблица 4.2). Тип I соответствует «правильной» кристаллической решетке, у которой отношение c/a близко к табличным значениям. В свою очередь, тип II соотношения c/a свидетельствует о присутствии в наводороженных образцах областей с искаженной решеткой. Как видно из Таблицы 4.2, при любой концентрации поглощенного водорода в рекристаллизованном образце ВТ1-0 присутствуют области с правильной кристаллической решеткой (I). В то же время, наибольшие искажения кристаллической решетки наблюдаются при наводороживании рекристаллизованных образцов в течение 5 минут. При увеличении длительности водородного насыщения до 15 минут степень искажения решетки α -фазы снижается. Наконец, при наводороживании в течение 30 минут искаженные области полностью исчезают.

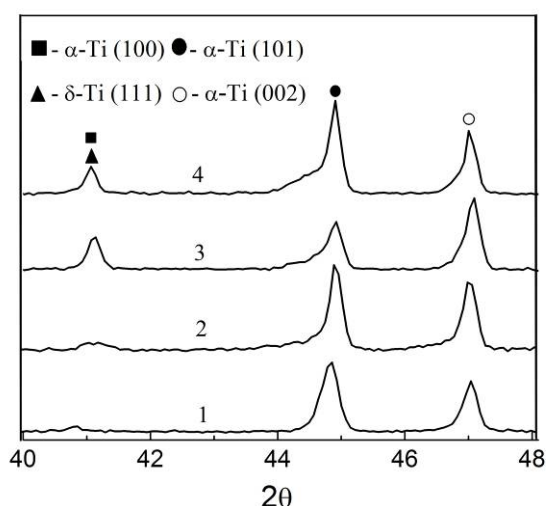


Рисунок 4.6 – Участки рентгенограммы образцов титана ВТ1-0, находящегося в рекристаллизованном состоянии (1), наводороженного в течение 5 минут (2), а также обработанного электронным пучком с $W = 18 \text{ Дж/см}^2$ (3) с последующим наводороживанием в течение 5 минут (4)

Таблица 4.2 – Концентрация водорода и отношение параметров c/a кристаллической решетки α -фазы в образцах ВТ1-0 до и после обработки электронным пучком (18 Дж/см^2) и последующего наводороживания

Длительность наводороживания, мин	Рекристаллизованное состояние		Предварительная обработка электронным пучком	
	Концентрация водорода, ppm	c/a	Концентрация водорода, ppm	c/a
0	18	1,591	9	1,582
5	886	1,587 (I) 1,635 (II)	2360	1,590 (I) 1,616 (II)
15	2600	1,585 (I) 1,625 (II)	6800	1,5911 (I) 1,600 (II)
30	9270	1,586	9320	1,595

В случае предварительной электронно-пучковой обработки с последующим водородным насыщением в течение 5 мин. дифракционные пики α -Ti (002) и α -Ti (101) становятся более широкими и асимметричными по сравнению с образцами, наводороженными без предварительной обработки электронными пучками (Рисунок 4.6, кривая 4). Несмотря на более высокое содержание водорода степень искажения кристаллической решетки в образцах, подвергнутых обработке электронным пучком и последующему насыщению водородом, уменьшается.

4.5. Просвечивающая электронная микроскопия

Электронно-микроскопические исследования образцов рекристаллизованного сплава ВТ1-0, подвергнутого водородному насыщению в течение 5 минут, свидетельствуют о том, что поверхностный слой сплава имеет структуру поликристаллического α -Ti, в зернах которого плотность дислокаций составляет $2 \times 10^{10} \text{ см}^{-2}$ (Рисунок 4.7). Анализ темнопольных ПЭМ-изображений позволяет предположить, что на дислокациях выделяются наночастицы δ -

гидридов. Кроме этого, в зернах α -фазы присутствует большое количество изгибных контуров. Последнее является косвенным доказательством того, что атомы водорода остаются в твердом растворе, значительно искажая кристаллическую решетку α -титана.

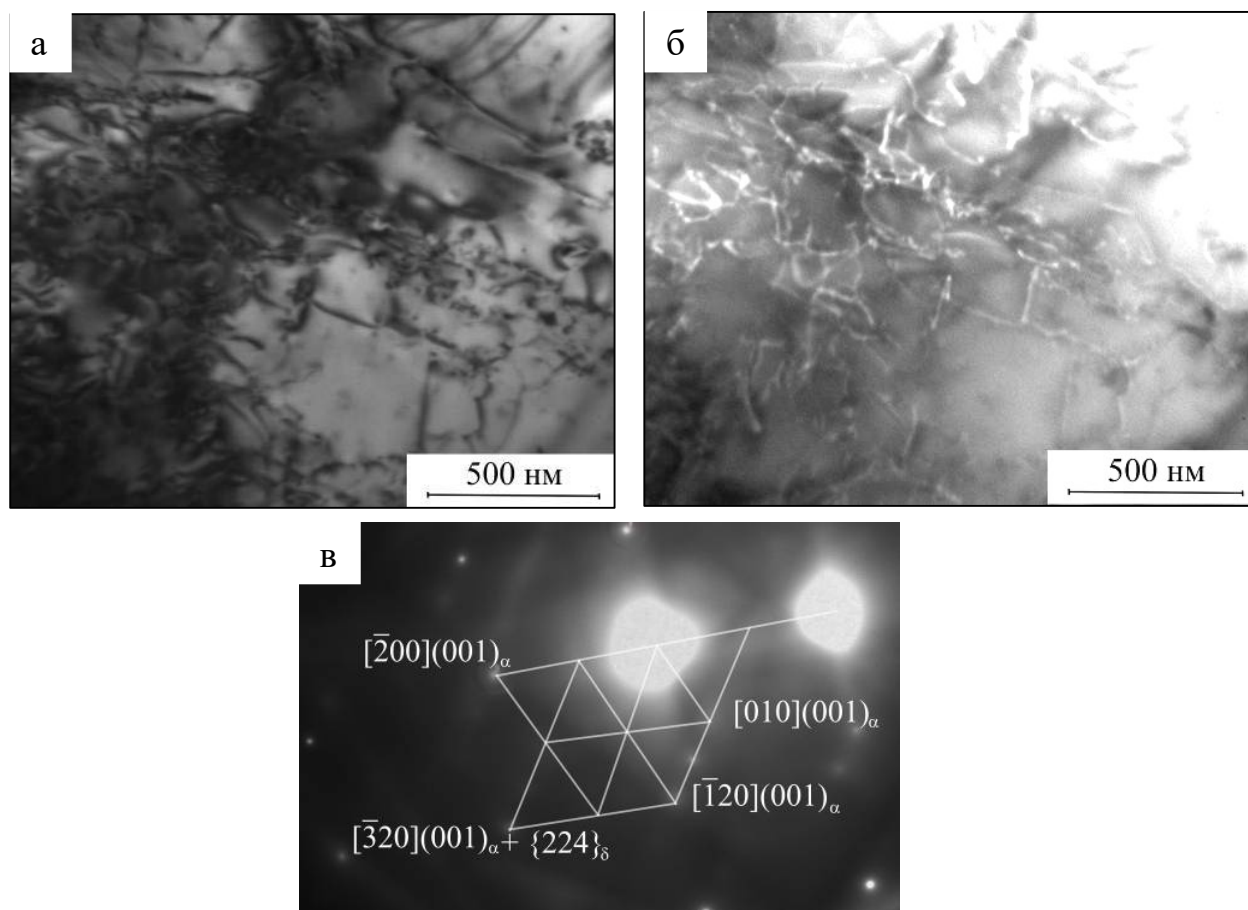


Рисунок 4.7 – Светлопольное (а) и темнопольное (б) электронно-микроскопические изображения структуры поверхностного слоя сплава VT1-0 после водородного насыщения в течение 5 мин. Темнопольное изображение получено в рефлексе $[\bar{3}20]$, принадлежащем плоскости обратной решетки (001) α -фазы (в)

После электронно-пучковой обработки и последующего наводороживания в течение 5 минут дислокации и экстинкционные контуры практически отсутствуют. Одновременно на ПЭМ-изображениях наблюдается большое количество частиц гидроксида титана со средним размером около 20-50 нм (Рисунок 4.8). Гидридная δ -фаза имеет строчечное расположение в фазе α -Ti вдоль некоторых направлений, по форме напоминающих границы линзовидных пластин мартенсита α' -Ti.

Расстояние между гидридными частицами составляет 50-150 мкм. Следует отметить, что сами мартенситные пластины, формирующиеся в результате электронно-пучковой обработки, после последующего насыщения водородом при температуре 600 °С на электронно-микроскопических изображениях не выявляются.

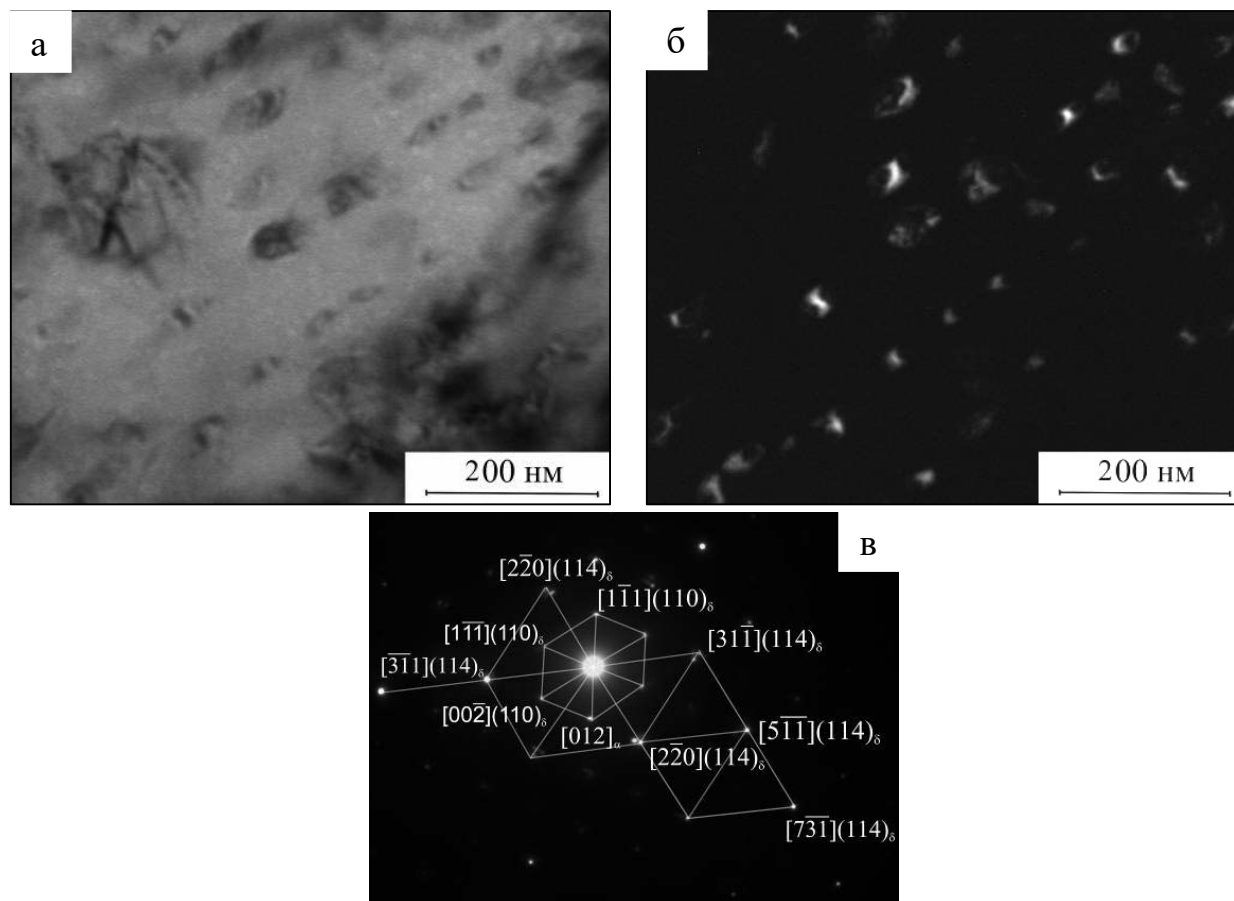


Рисунок 4.8 – Светлопольное (а) и темнопольное (б) электронно-микроскопические изображения структуры поверхностного слоя сплава VT1-0, подвергнутого обработке электронным пучком и последующему наводороживанию в течение 5 мин. Темнопольное изображение получено в рефлексе $[00\bar{2}]$, принадлежащем плоскости обратной решетки (110) δ -фазы (в)

При увеличении времени наводороживания размеры гидридов титана и их объемная доля существенно возрастают. На Рисунке 4.9. представлены изображения гидридных частиц, формирующихся в поверхностных слоях рекристаллизованного сплава VT1-0, наводороженного в течение 30 минут.

Гидридные частицы имеют глобулярную форму и их размеры варьируются в пределах 200-300 нм.

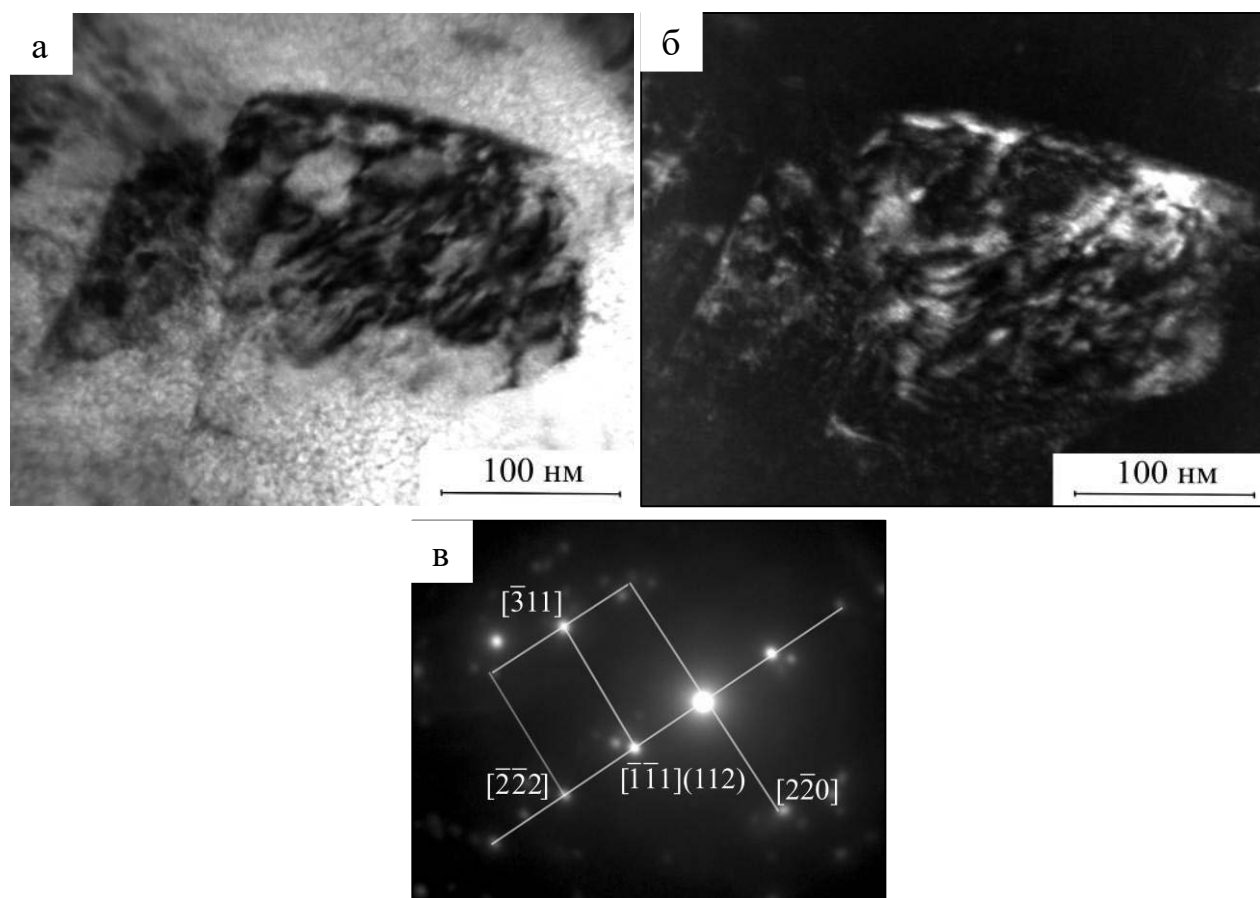


Рисунок 4.9 – Светлопольное (а) и темнопольное (б) электронно-микроскопические изображения структуры поверхностного слоя сплава ВТ1-0 после водородного насыщения в течение 30 мин. Темнопольное изображение получено в рефлексе $[\bar{1}\bar{1}1]$, принадлежащем плоскости обратной решетки (112) δ -фазы (в)

4.6. Измерение микротвердости

Увеличение сорбционной способности по отношению к водороду в образцах сплава ВТ1-0, подвергнутых предварительной обработке электронным пучком с плотностью энергии $W=18 \text{ Дж/см}^2$, наглядно проявляется при измерении их микротвердости. Как видно из Таблицы 4.3, водородная обработка

рекристаллизованных образцов в течение 5 минут приводит к увеличению микротвердости поверхностного слоя образцов ВТ1-0 на 25%, в результате чего величина H_{μ} составляет 2360 МПа. Водородное насыщение в течение 15 минут, соответствующее образованию в α -титане 20% гидридной фазы, обуславливает более существенное увеличение микротвердости сплава ВТ1-0, величина которой достигает 4170 МПа.

Вследствие более твердой поверхности образцов, обработанных электронным пучком, степень увеличения их микротвердости при последующем водородном насыщении в течение 5 минут оказывается меньше. Тем ни менее, в результате последующего водородного насыщения в течение 5 минут величина H_{μ} оказывается равной 3070 МПа. Однако в случае 15-минутной выдержки обработанных образцов в атмосфере водорода их микротвердость также составляет 4200 МПа, то есть оказывается равной микротвердости рекристаллизованных образцов, наводороженных в аналогичных условиях (Таблица 4.3).

Таблица 4.3 – Значения микротвердости (H_{μ}) поверхностного слоя образцов ВТ1-0 до и после обработки электронным пучком (18 Дж/см^2) и последующего наводороживания. Измерения проведены при нагрузке 50 г.

Длительность наводороживания, мин	H_{μ} , МПа	
	Рекристаллизован ное состояние	Предварительная обработка электронным пучком
0	1890	2700
5	2360	3070
10	2830	3600
15	4170	4200

4.7. Обсуждение результатов

Известно, что технически чистый титан всегда содержит примеси железа, алюминия и др. химических элементов (см. Таблицу 2.1), а также водород, который попадает в металл при плавке и последующей обработке, в частности при травлении полуфабрикатов. Кристаллическая решетка α -титана имеет два типа пустот, в которых могут размещаться растворенные атомы водорода: тетрагональные пустоты с радиусом $0,34 \text{ \AA}$ и октаэдрические пустоты с радиусом $0,62 \text{ \AA}$. Так как атомный радиус водорода равен $0,37 \text{ \AA}$, то он может размещаться лишь в октаэдрических пустотах. Однако, поскольку октаэдрические поры достаточно велики, то размещение в них атомов водорода сопровождается повышением свободной энергии системы за счет большей свободы колебания атомов. Другими словами, твердый раствор водорода в α -титане является термодинамически неустойчивым. Поэтому последующая высокоэнергетическая электронно-пучковая обработка, сочетающая одновременное радиационное, тепловое и ударно-механическое воздействие на поверхность металлического образца, активизирует десорбцию водорода и обуславливает уменьшение его концентрации. Причем, чем выше плотность энергии электронного пучка, тем меньше водорода остается в облученных образцах.

Непосредственно нагрев при электронно-пучковой обработке образцов ВТ1-0, приводящий к плавлению их поверхностного слоя, вряд ли является причиной интенсивного выхода водорода, поскольку, как показали наши расчеты (см. главу 3), уже на глубине 20-30 мкм повышение температуры образца оказывается незначительным. Более вероятной причиной уменьшения исходной концентрации водорода в образцах ВТ1-0, подвергнутых электронно-пучковой обработке, может быть распространение волны сжимающих напряжений от поверхности вглубь материала, вызванной быстрым нагревом поверхностного слоя.

Другой причиной уменьшения концентрации растворенного в титановых образцах водорода является возбуждение внутренней водородной атмосферы [84].

В процессе электронно-пучковой обработки титанового сплава ВТ1-0 происходит возбуждение колебательных степеней свободы водородной подсистемы, которая приводит к существенному снижению потенциального барьера для выхода водорода из металла в вакуум. В работах проф. Чернова И.П. с соавторами убедительно показано, что возбужденная водородная подсистема металлов стимулирует процесс диффузии не энергией тепловых флуктуаций, равной kT , а избыточной энергией неравновесных колебаний в водородной подсистеме $\hbar\omega$, которая в условиях подпитки излучением может быть существенно выше [84]. Согласно [136], в отличие от электронной подсистемы металлов, водородная подсистема способна сохранять подведенную энергию достаточно долгое время, необходимое для стимуляции процессов ускоренной диффузии. В этих условиях диффузия водорода становится неравновесным процессом, а коэффициент и скорость диффузии могут заметно превосходить их равновесные значения [84].

В то же время, изменение структуры поверхностного слоя технического титана под действием электронно-пучковой обработки приводит к увеличению растворимости водорода при последующем водородном насыщении из газовой фазы. Увеличение концентрации водорода в облученных и наводороженных образцах ВТ1-0 по сравнению с рекристаллизованными образцами обусловлено несколькими факторами. Во-первых, охлаждение и усадка поверхностного слоя, расплавленного в процессе электронно-пучковой обработки, сопровождается формированием в нем растягивающих напряжений [137], приводя к увеличению диффузии водорода вглубь материала [72]. Аналогичный эффект роста диффузии атомов азота в образцах титанового сплава Ti-6Al-4V, подвергнутых предварительной электронно-пучковой обработке, наблюдался в работе [138]. Во-вторых, электронно-пучковая обработка приводит к существенному увеличению плотности дефектов (вакансий, дислокаций и т.д. [21]) в модифицированном слое, а также измельчению структуры поверхностного слоя и увеличению протяженности границ зерен. Данный эффект обуславливает существенное уменьшение энергии активации диффузии водорода в исследованных образцах [139]. В-третьих, более интенсивное насыщение водородом облученных образцов

может быть связано с увеличением площади их поверхности в результате формирования пластин α -фазы. Однако последний фактор, по-видимому, не является значительным. Как было показано в главе 3, максимальное увеличение площади поверхности образцов BT1-0 наблюдалось при электронно-пучковой обработке с плотностью энергии $W = 18 \text{ Дж/см}^2$, при этом количество поглощенного водорода в сплаве BT1-0 в пределах ошибки измерения не зависит от плотности энергии электронного пучка (см. Таблицу 4.1).

Проведенные исследования показали, что количество поглощенного водорода как в рекристаллизованных образцах, так и в образцах, подвергнутых электронно-пучковой обработке, экспоненциально возрастает с увеличением времени наводороживания от 0 до 10 минут. Когда длительность водородной обработки составляет 15 и 30 минут, концентрация водорода перестает изменяться и, более того, оказывается одинаковой во всех исследованных образцах (см. Таблицу 4.1). Отсутствие увеличения концентрации водорода при водородном насыщении более 15 минут связано с некорректным измерением концентрации водорода вследствие того, что диапазон измерений содержания водорода в анализаторе RHEN 602 ограничен 10000 ppm. Поэтому значения итоговой концентрации водорода при наводороживании более 15 минут в образцах до и после облучения электронным пучком являются заниженными.

Полученные в данной работе результаты, свидетельствующие об увеличении сорбционной способности по отношению к водороду облученных образцов технического титана BT1-0, кардинально отличаются от аналогичных исследований циркониевого сплава Zr1%Nb [140-142]. Несмотря на то, что цирконий является элементом, входящим в подгруппу титана, и имеет близкие с ним физические и химические свойства, результат обработки импульсным электронным пучком циркониевого сплава Zr1%Nb оказывается противоположным. Согласно [140-142], электронно-пучковая обработка циркониевого сплава Э110, проведенная в аналогичных условиях (плотность энергии электронного пучка $W = 15\text{--}25 \text{ Дж/см}^2$), приводит к существенному снижению скорости поглощения водорода, а также количества водорода,

проникающего в объем сплава. Причем, подобный эффект наблюдался как при электролитическом наводороживании, так и при насыщении водородом из газовой фазы. Наиболее вероятной причиной пассивирующего действия электронного пучка является наличие в циркониевом сплаве 1 % ниобия, который обеспечивает высокую коррозионную стойкость сплавов циркония с ниобием, как в воде, так и в водяном паре [143].

Вероятно, в процессе электронно-пучковой обработки циркониевых сплавов существенно возрастает роль оксидной пленки, предотвращающей диффузию водорода вглубь образца. Хорошо известно, что примеси, находящиеся в твердом растворе, могут при росте новой фазы (оксида) способствовать образованию большего числа зародышей новых зерен ZrO_2 . В результате материал, имеющий большее количество примесей (в данном случае сплав циркония с ниобием), может иметь более мелкозернистую структуру оксида и вследствие этого большую скорость диффузии ионов кислорода, повышающую скорость окисления. Кроме того, наличие Nb приводит к тому, что в процессе окисления в пленке ZrO_2 возможно формирование нанокристаллитов Nb_2O_5 или $6ZrO_2 \cdot Nb_2O_5$, которые, располагаясь по границам кристаллитов ZrO_2 , способствуют «залечиванию» дефектов в защитной оксидной пленке [144].

Уменьшение сорбционной способности по отношению к водороду наблюдалось в работах Чернова И.П. с соавторами не только при обработке электронными пучками, но и в случае, когда поверхность сплава $Zr1\%Nb$ была модифицирована с помощью импульсных пучков заряженных частиц [140]. В качестве пучка использовался импульсный пучок ионов углерода, который, как и электронный пучок, осуществляет высокоскоростной нагрев до температуры плавления сплава, а так же дополнительно приводит к изменению фазового состава поверхностного слоя циркониевого сплава за счет образования карбидов. Авторами [145] было убедительно показано, что предварительная обработка импульсным ионным пучком углерода снижает проницаемость водорода в объем циркониевого сплава приблизительно в 2 раза. Данный результат также может

быть связан с формированием защитной оксидной пленки, обусловленной наличием примеси ниобия.

Проведенные исследования показали, что наводороживание технического титана BT1-0 из газовой фазы не приводит к однородному распределению водорода по объему образцов. Анализ металлографических изображений свидетельствует о том, что вблизи поверхности образцов BT1-0, находящихся в рекристаллизованном состоянии и подвергнутых наводороживанию в течение 5 и 10 минут, формируется «темный» слой толщиной ~ 200 мкм, который, по всей вероятности, представляет собой твердый раствор водорода в α -титане. Наличие твердого раствора водорода сопровождается сильными искажениями кристаллической решетки титановых образцов, что наглядно проявляется в образовании малоугловых границ, выявляемых методом EBSD. Кроме того, в данном слое присутствуют наночастицы δ -гидридов, выявляемые как методом просвечивающей электронной микроскопии, так и рентгеноструктурного анализа. Только когда время наводороживания превышает 15 минут (при этом концентрация растворенного водорода превышает 7980 ppm), гидридные пластины вытравливаются во всем объеме материала.

Плавление и быстрая кристаллизация поверхностного слоя толщиной 10-15 мкм, имеющие место при электронно-пучковой обработке, приводят не только к увеличению концентрации растворенного водорода, но и к увеличению толщины наводороженного слоя и доли гидридной фазы. Сравнение образцов BT1-0, находящихся в рекристаллизованном состоянии и наводороженных в течение 10 минут, и образцов, подвергнутых электронно-пучковой обработке ($W = 18$ Дж/см²) и последующему наводороживанию в течение 5 минут, показывает близкие значения концентрации растворенного в них водорода (2600 и 2360 ppm, соответственно). Однако в случае предварительной электронно-пучковой обработки толщина поверхностного гидридного слоя оказывается в 2 раза больше, и доля гидридной фазы, по данным рентгеноструктурного анализа, достигает 5%. Таким образом, можно предположить, что в рекристаллизованном образце

водород преимущественно находится в состоянии твердого раствора, в то время, как в облученном образце – в виде гидридной фазы.

Разрушение мартенситной структуры поверхностного слоя облученных образцов сплава ВТ1-0 при последующем наводороживании можно объяснить следующим. Поскольку водород является β -стабилизатором и снижает температуру полиморфного превращения, можно предположить, что во время наводороживания при 600 °С может происходить $\alpha' \rightarrow \beta \rightarrow \alpha$ полиморфное превращение. Поэтому α' -мартенсит постепенно исчезает в модифицированном поверхностном слое в результате последующего медленного охлаждения. Кроме того, в связи со снижением температуры полиморфного превращения, при температуре наводороживания 600 °С может образовываться β -фаза, а затем трансформироваться, во время охлаждения, в доэвтектоидную α и эвтектоидную ($\alpha + \delta$) фазы [146]. Подобная структура при химическом травлении может выявляться как неупорядоченный темный слой.

Выводы по главе 4

1. Обработка электронным пучком с плотностью энергии $W = 12-24$ Дж/см² приводит к уменьшению содержания водорода в рекристаллизованных образцах технического титана ВТ1-0. Чем выше плотность энергии электронного пучка, тем меньше водорода остается в облученных образцах.

2. Предварительная электронно-пучковая обработка существенно увеличивает растворимость водорода при последующем водородном насыщении образцов ВТ1-0, а также приводит к проникновению водорода на большую глубину.

3. Электронно-пучковая обработка оказывает сильное влияние на состояние водорода в титановых образцах. В рекристаллизованных образцах, наводороженных в течение 5 минут при температуре 600 °С и давлении 0,6 атм., водород преимущественно находится в состоянии твердого раствора, в то время, как в облученных образцах – в виде наноразмерных частиц гидридной фазы,

выделяющихся по границам мартенситных ламелей. При насыщении водородом в течение 30 минут во всем объеме образцов ВТ1-0 формируются пластины гидрида титана, независимо от предварительной обработки электронным пучком.

ГЛАВА 5. Исследование закономерностей деформации и разрушения образцов технического титана BT1-0, подвергнутых предварительной электронно-пучковой обработке и последующему наводороживанию

Изменение микроструктуры поверхностных слоев образцов технического титана BT1-0 в процессе обработки низкоэнергетическими сильноточными электронными пучками увеличивает их сорбционную способность по отношению к водороду, и, следовательно, должно оказывать существенное влияние на механическое поведение титановых образцов при внешних нагрузках. Однако, несмотря на то, что вопросы влияния водородного насыщения на характер разрушения титановых сплавов изучены достаточно подробно, информации по механизмам деформации и разрушения металлов и сплавов, подвергнутых электронно-пучковой обработке, в литературе представлено крайне мало [147-149]. В данной главе приведены результаты исследования закономерностей деформационного поведения образцов BT1-0, подвергнутых электронно-пучковой обработке с плотностью энергии электронного пучка $W = 18 \text{ Дж/см}^2$ и последующему наводороживанию.

5.1 Закономерности деформации и разрушения образцов BT1-0, подвергнутых предварительной электронно-пучковой обработке

Анализ оптических изображений боковой грани исследованных образцов BT1-0, подвергнутых электронно-пучковой обработке с плотностью энергии электронного пучка $W = 18 \text{ Дж/см}^2$ и последующему одноосному растяжению, показал, что интенсивность дислокационного скольжения в его поверхностных и нижележащих объемных зернах существенно отличается. Как видно из Рисунка 5.1 а,б, в объемных зернах исследованного образца BT1-0, относительное удлинение которого составляет 5%, развиваются грубые полосы скольжения, ориентация и размеры которых определяются кристаллографической ориентацией отдельных зерен. Расстояние между грубыми полосами скольжения достигает ~ 2

мкм, а высота ступеней, образованных данными полосами скольжения, составляет 10-15 нм (Рисунок 5.2). В то же время размеры полос скольжения в поверхностных зернах, в которых имело место плавление и кристаллизация на глубине ~ 10 мкм, оказываются существенно меньше. Несмотря на то, что последние практически не различаются на оптических изображениях (Рисунок 5.1, б), их удастся наглядно выявить методом атомно-силовой микроскопии (Рисунок 5.3, а, б). Как видно из профилограммы, представленной на Рисунке 5.3 б, расстояние между соседними полосами скольжения и высота ступеней не превышают 150 и 3 нм соответственно. Преимущественным местом зарождения полос скольжения в поверхностных зернах является граница раздела «упрочненный поверхностный слой-объем материала».

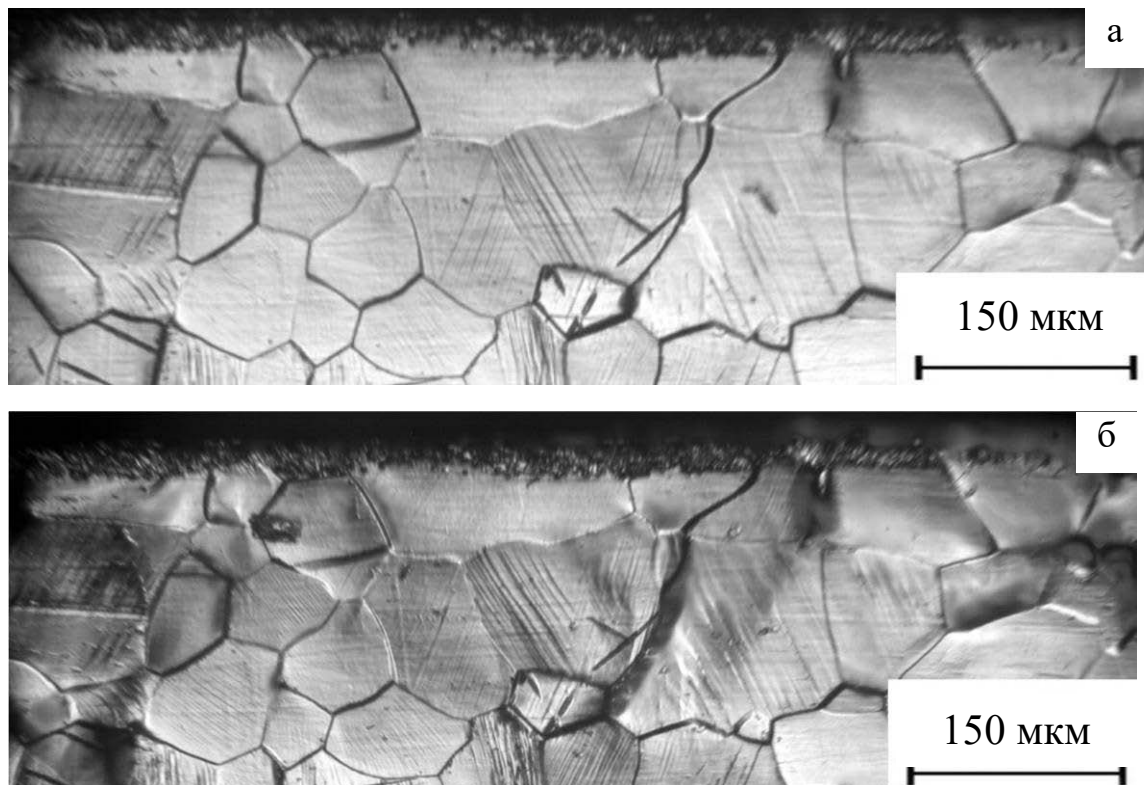


Рисунок 5.1 – Оптические изображения боковой грани образца BT1-0, подвергнутого обработке электронным пучком с $W = 18 \text{ Дж/см}^2$ и последующему одноосному растяжению; $\varepsilon = 5$ (а) и 20% (б)

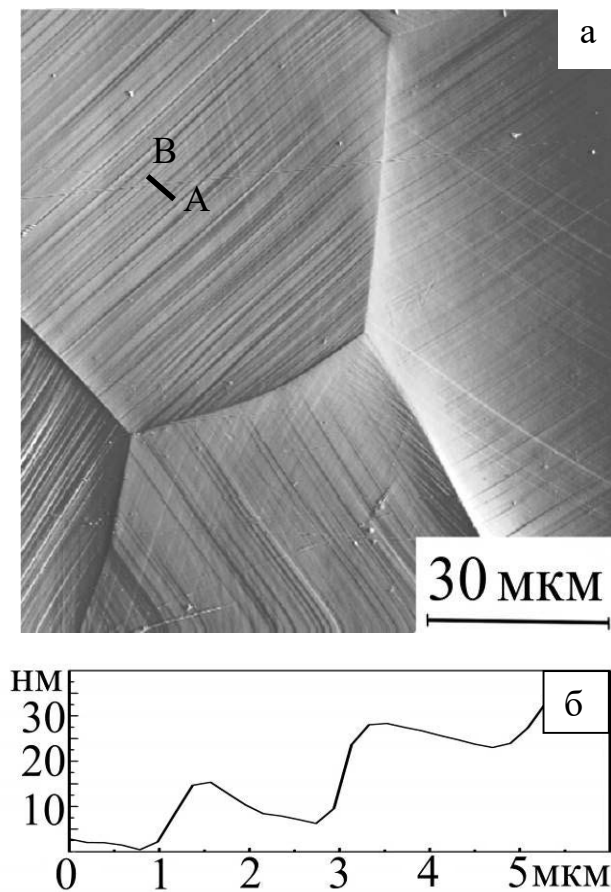


Рисунок 5.2 – АСМ-изображение (а) и соответствующий профиль поверхности АВ объемного зерна в образце титана ВТ1-0, подвергнутого обработке электронным пучком с $W = 18 \text{ Дж/см}^2$ и последующему одноосному растяжению; $\varepsilon = 5 \%$

Подавление внутризеренного скольжения в поверхностных зернах образцов ВТ1-0, подвергнутых предварительной электронно-пучковой обработке (что проявляется в отсутствие грубых полос скольжения) приводит к тому, что их деформация развивается за счет сдвига зерен друг относительно друга вдоль их общих границ. Убедительным доказательством действия механизма зернограницного скольжения является формирование ступеней на границе между соседними зернами (указана стрелкой на Рисунке 5.3, г).

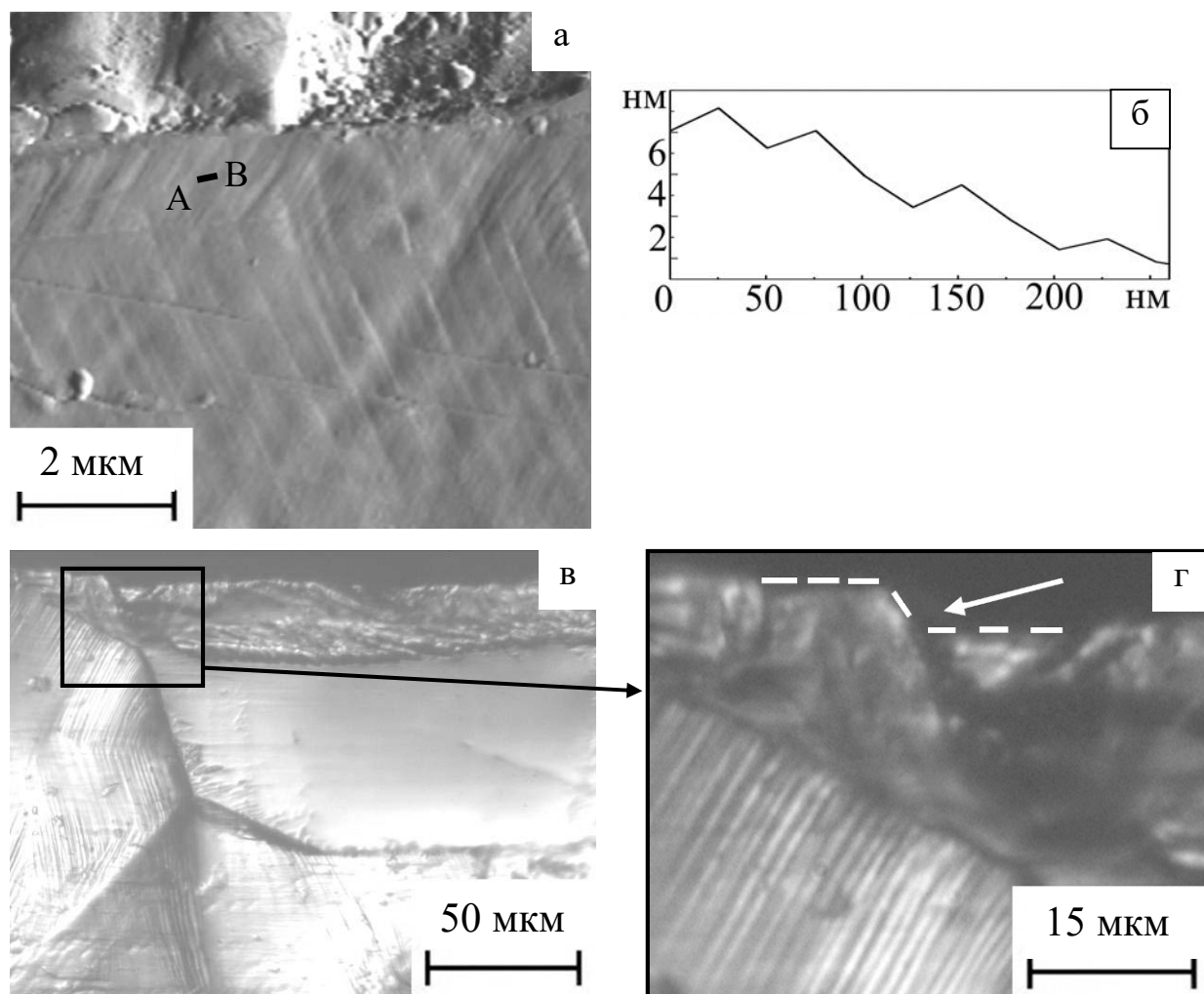


Рисунок 5.3 – АСМ- (а, б) и оптические (в, г) изображения боковой поверхности образцов технического титана BT1-0, подвергнутых обработке электронным пучком с плотностью энергии 18 Дж/см^2 и последующему одноосному растяжению на $\epsilon = 15\%$

Анализ оптических изображений и соответствующих профилограмм боковой грани нагруженных образцов BT1-0 показал, что развитие внутризеренного скольжения сопровождается искривлением поверхности зерен (Рисунок 5.4). Невозможность исследований поверхностных зерен, в которых имело место плавление и кристаллизация на глубине $\sim 10 \text{ мкм}$, методом атомно-силовой микроскопии *in situ* не позволяет однозначно связать эти процессы между собой. Однако аналогичные исследования объемных зерен, в которых развиваются грубые полосы скольжения, позволяют утверждать, что первичным

являлся изгиб поверхности зерен, который, в принципе, может быть как положительным, так и отрицательным. Как видно из Рисунка 5.5, с увеличением степени деформации нагруженного образца ВТ1-0 изгиб объемных зерен непрерывно увеличивается, и при достижении некоторой критической кривизны в них начинают развиваться грубые полосы скольжения.

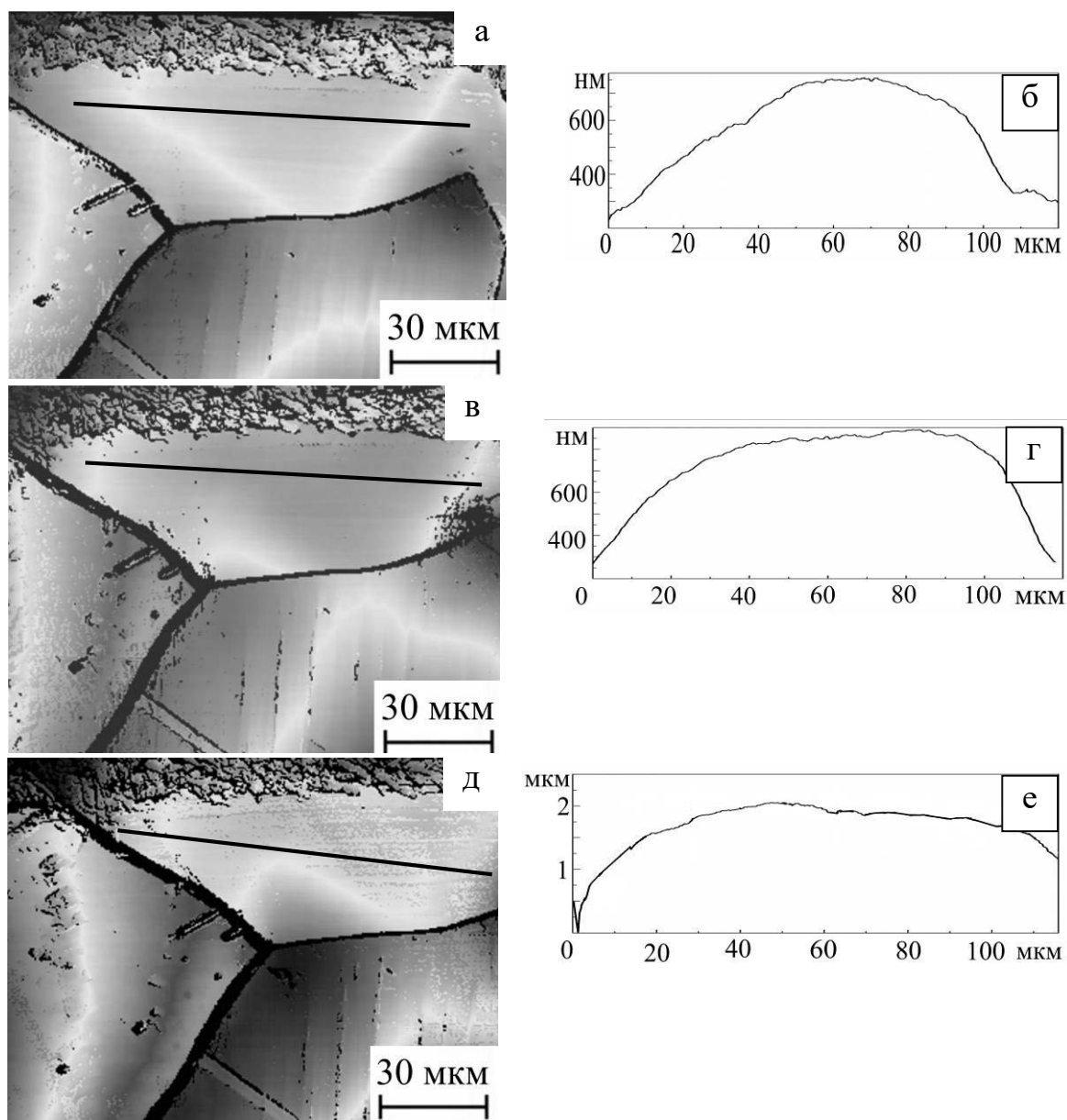


Рисунок 5.4 – Изображения боковой грани образца ВТ1-0 после обработки электронным пучком с $W = 18 \text{ Дж/см}^2$, одноосное растяжение; $\varepsilon = 5$ (а, б), 10 (в, г) и 15% (д, е)

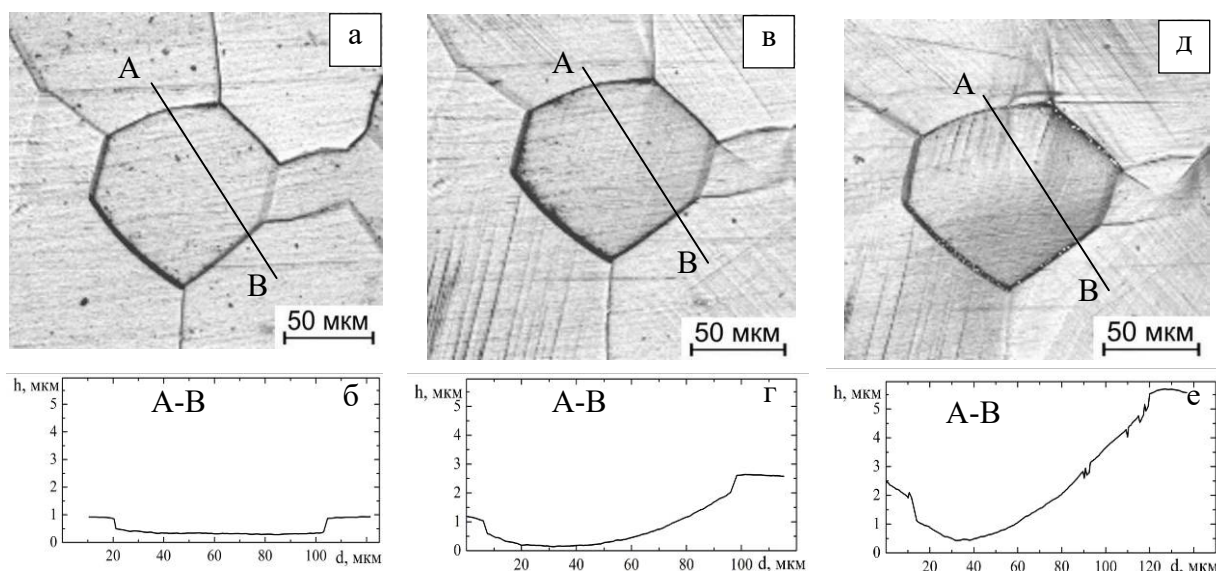


Рисунок 5.5 – Изображения (а, в, д) и соответствующие профили (б, г, е) поверхности образца титана ВТ1-0 до (а, б) и после испытаний на растяжение; $\varepsilon=3$ (в, г) и 10% (д, е); оптическая профилометрия

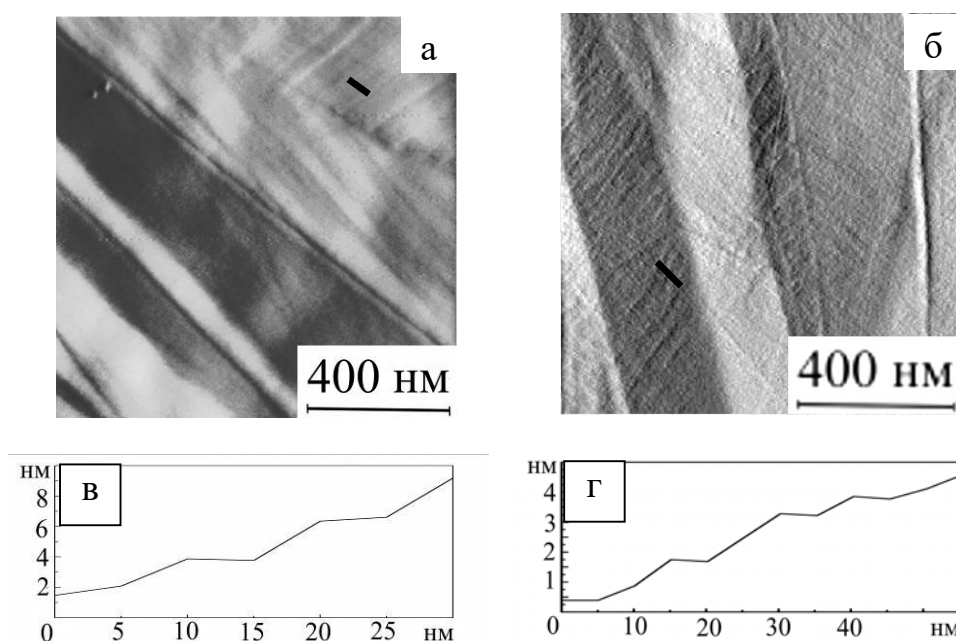


Рисунок 5.6 – АСМ-изображения и профили поверхности образцов технического титана ВТ1-0, подвергнутых обработке электронным пучком с плотностью энергии 18 Дж/см^2 и последующему одноосному растяжению на $\varepsilon = 15\%$

В отличие от предварительно полированной боковой поверхности исследованных образцов ВТ1-0, методом оптической микроскопии *in situ* не

представляется возможным проследить закономерности зарождения и развития полос скольжения на их плоской поверхности вследствие наличия в модифицированном поверхностном слое мартенситной структуры. Тем не менее, методом атомно-силовой микроскопии удастся показать, что пластическая деформация упрочненного поверхностного слоя также развивается путем скольжения дислокаций. Как видно из Рисунка 5.6, расстояние между полосами скольжения не превышает 100 нм, и их ориентация в соседних пластинах α -фазы оказывается различной. Высота поверхностных ступеней, образованных соседними полосами, составляет 2 нм.

На Рисунке 5.7 представлены рентгенограммы деформированных образцов ВТ1-0 подвергнутых электронно-пучковой обработке с $W = 18 \text{ Дж/см}^2$. Видно, что структура, сформированная в процессе быстрого плавления и охлаждения поверхностного слоя образцов ВТ1-0, не испытывает каких-либо существенных изменений в процессе одноосного статического растяжения.

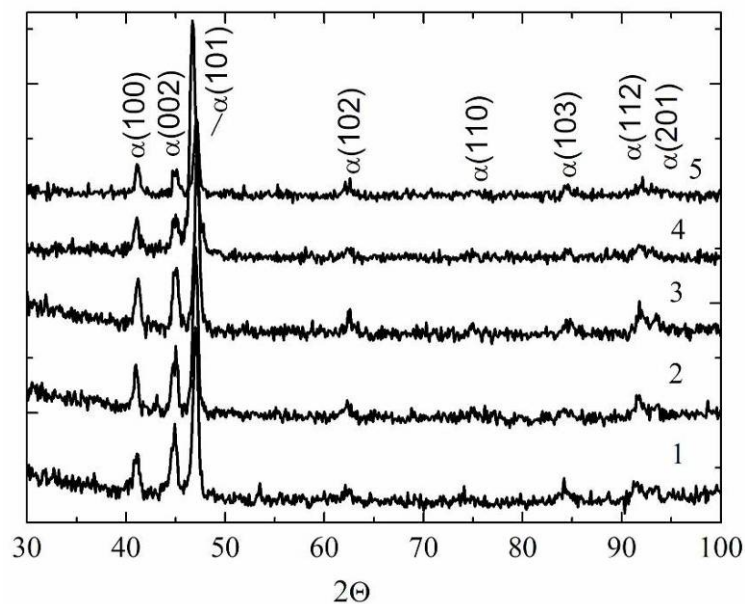


Рисунок 5.7 – Рентгенограммы образцов рекристаллизованного титана ВТ1-0, подвергнутого электронно-пучковой обработке с $W = 18 \text{ Дж/см}^2$, полученные при различных степенях деформации: $\varepsilon = 0$ (1), 3 (2), 5 (3), 10 (4), 15 (5) и 25% (6)

Наряду с развитием тонких полос внутризеренного скольжения, а также вовлечением механизмов зернограницного скольжения в отдельных

поверхностных зернах нагруженных образцов ВТ1-0, подвергнутых предварительной электронно-пучковой обработке, развиваются некристаллографические механизмы деформации (полосы сдвига, ориентированные под углом 45° к оси растяжения). Полосы сдвига, как и полосы скольжения, зарождаются на границе раздела между модифицированным поверхностным слоем и основным объемом материала (Рисунок 5.8). Как видно из Рисунка 5.8, г, полосы сдвига состоят из набора более мелких полос. Данные полосы становятся заметными практически сразу с начала нагружения и при дальнейшем растяжении они становятся все более ярко выраженными. Однако вплоть до разрушения образца ВТ1-0 данные полосы не распространяются вглубь материала, то есть остаются локализованными внутри одного зерна.

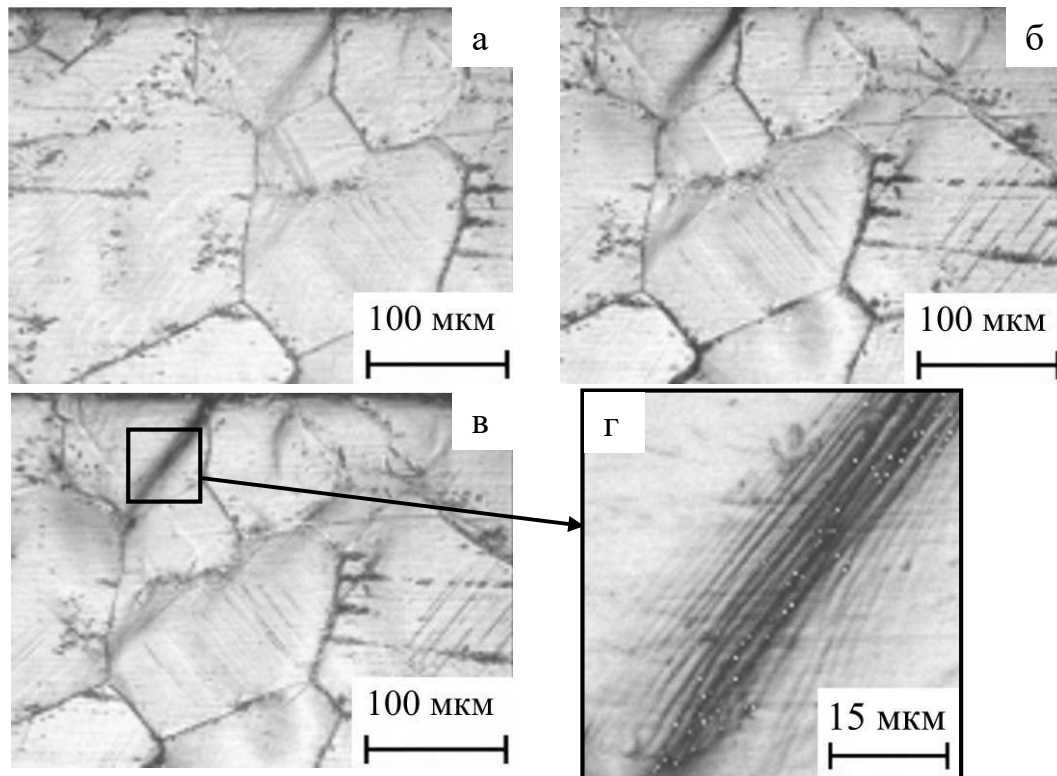


Рисунок 5.8 – Оптические изображения боковой грани образца ВТ1-0, подвергнутого обработке электронным пучком $W = 18 \text{ Дж/см}^2$ и последующему одноосному растяжению; $\varepsilon = 5$ (а), 7 (б) и 25% (в, г)

Фрактографический анализ поверхности разрушения образцов ВТ1-0, находящихся в рекристаллизованном состоянии, показал, что характер их излома типично чашечный, образующийся в результате зарождения, роста и слияния

микропор (Рисунок 5.9, а, б). Подобный вид излома свойственен вязкому характеру разрушения. В случае электронно-пучковой обработки поверхность разрушения упрочненного поверхностного слоя, имеющего мартенситную структуру, характеризуется наличием фасеток транскристаллитного скола (Рисунок 5.9, г). Кроме того, имеет место квазихрупкое разрушение поверхностных зерен, в которых распространяются мезоскопические полосы сдвига. В объеме материала сохраняется ямочный рельеф, свидетельствующий о вязком характере его разрушения (Рисунок 5.9, д).

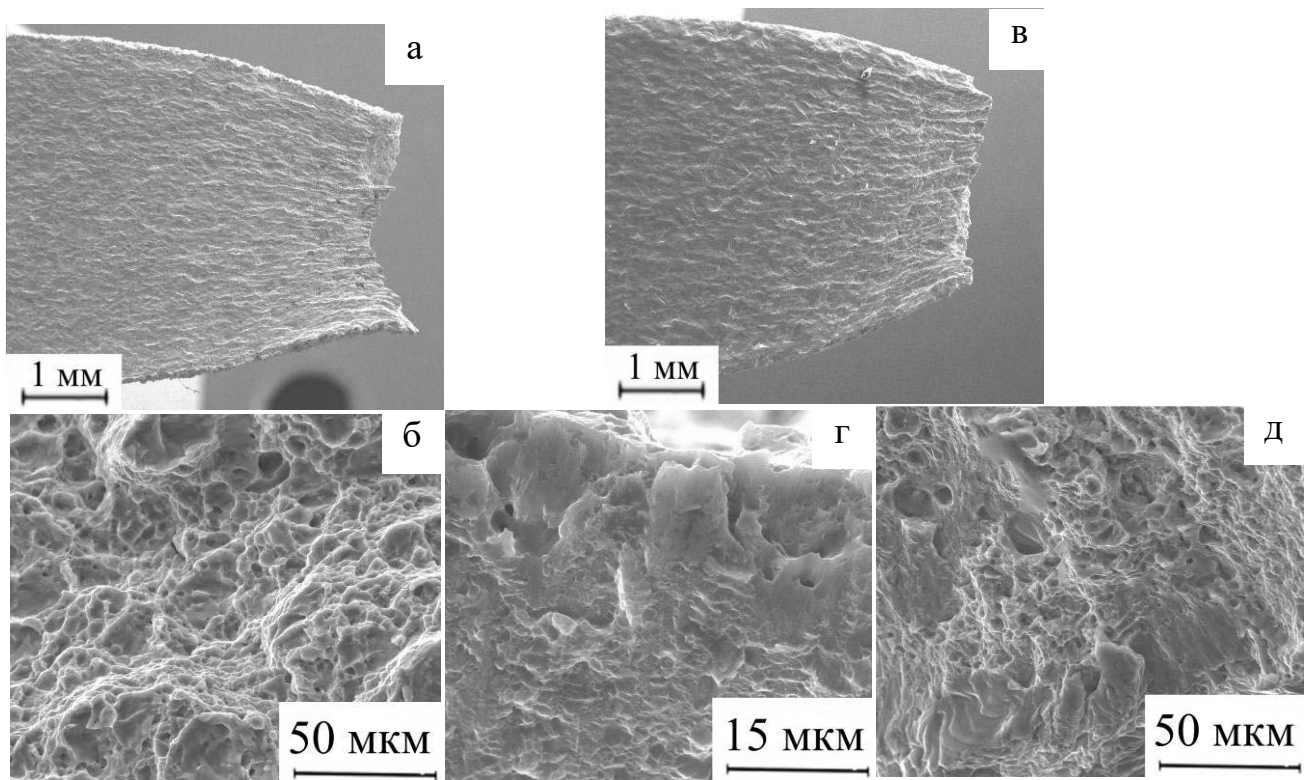


Рисунок 5.9 – РЭМ-изображения плоской поверхности (а, в) и поверхности излома (б, г, д) растянутых до разрушения образцов ВТ1-0, находящихся в рекристаллизованном состоянии (а, б) и подвергнутых предварительному облучению электронным пучком с плотностью энергии $W = 18 \text{ Дж/см}^2$ (в, г, д)

5.2. Влияние наводороживания на деформацию и разрушение образцов ВТ1-0, находящихся в различных структурных состояниях

Анализ изображений, представленных на рис. 5.10, а, б, показал, что водородная обработка в течение 5 минут приводит к появлению на плоской

поверхности нагруженных образцов BT1-0 периодических трещин, ориентированных перпендикулярно приложенной нагрузке. Данные трещины образуются при $\varepsilon \sim 1\%$ и расстояние между ними составляет 50 мкм. При дальнейшем нагружении имеет место вторичное растрескивание с меньшим периодом (25 мкм). Наряду с поперечными трещинами, в области шейки нагруженного образца BT1-0, подвергнутого водородному насыщению в течение 5 минут, распространяются периодические трещины, ориентированные под углом 45° к оси растяжения. Необходимо отметить, что шейка в наводороженном образце BT1-0 начинает формироваться уже при степени деформации $\varepsilon \sim 5\%$, причем, степень сужения его поперечного сечения оказывается существенно меньше, чем в случае рекристаллизованного титана (Рисунок 5.10 а и в).

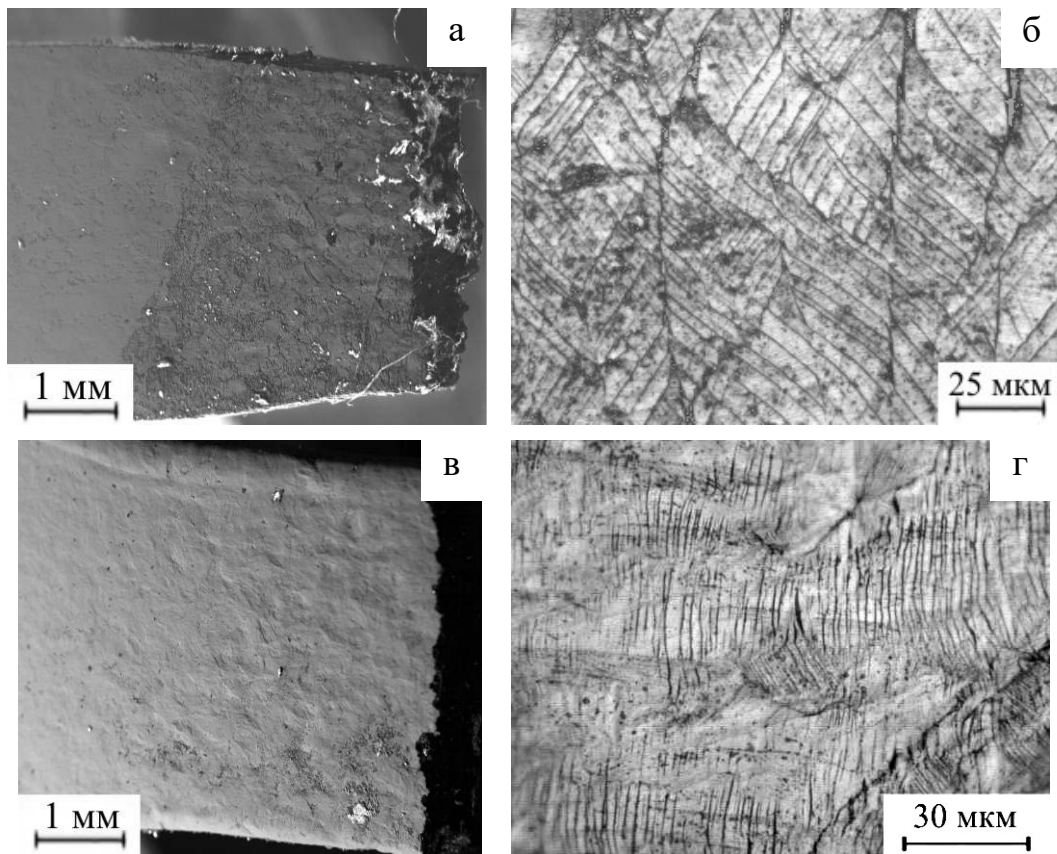


Рисунок 5.10 – РЭМ- (а, в) и оптическое изображения (б, г) лицевой поверхности деформированных до разрушения образцов BT1-0, наводороженных в течение 5 минут (а, б), а также подвергнутых предварительной электронно-пучковой обработке с $W = 18 \text{ Дж/см}^2$ и последующему наводороживанию в течение 5 минут (в, г)

Фрактографический анализ показал, что при растяжении образцов ВТ1-0, наводороженных в течение 5 минут, их разрушение имеет смешанный характер (Рисунок 5.11 а). На фрактограмме данных образцов отчетливо видны фасетки квазискола и участки вязкого разрушения (гребни отрыва). Последние представляют собой вытянутые области, возвышающиеся над поверхностью разрушения, образованные в результате пластической деформации и разрушения перемычек между соседними фасетками.

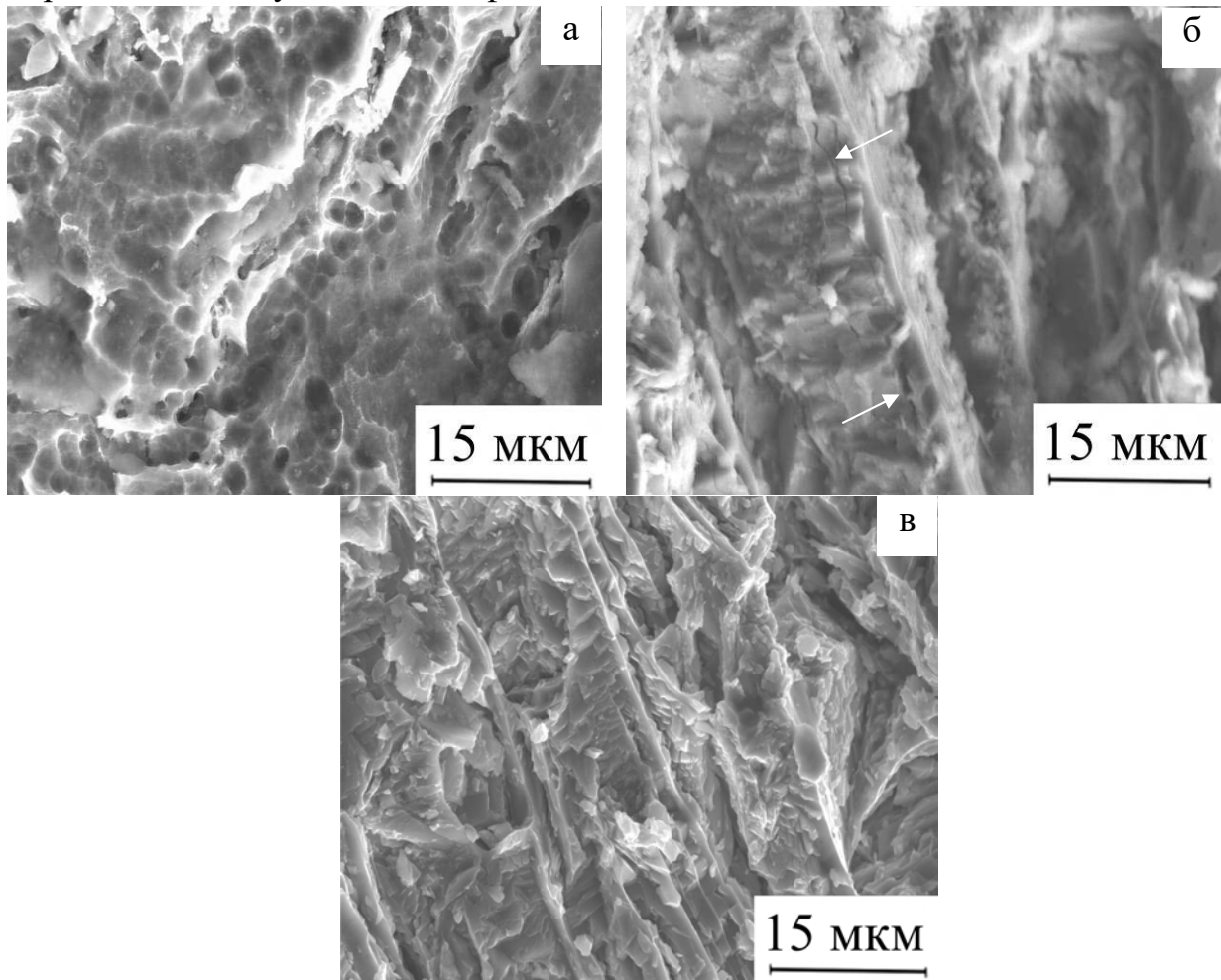


Рисунок 5.11 – Фрактография излома деформированных до разрушения образцов ВТ1-0, находящихся в различном структурном состоянии:

а – наводороженные в течение 5 мин

б – подвергнутые электронно-пучковой обработке и последующему наводороживанию течение 5 мин (трещины в объеме образца указаны стрелками)

в – наводороженные в течение 30 мин

При растяжении образцов ВТ1-0, подвергнутых предварительной электронно-пучковой обработке с $W = 18 \text{ Дж/см}^2$ и последующему водородному

насыщению в течение 5 минут, наблюдаются лишь короткие (длина трещин составляет 30 мкм) поперечные трещины, расстояние между которыми не превышает 1 мкм (Рисунок 5.10 г). Шейка в данных образцах не образуется (Рисунок 5.11 в). По-видимому, данные трещины распространяются в объем материала, обуславливая его хрупкое внутризеренное разрушение (Рисунок 5.11 б).

В случае наводораживания в течение 30 мин на плоской поверхности нагруженных образцов ВТ1-0, находящихся как в рекристаллизованном состоянии, так и подвергнутых предварительной электронно-пучковой обработке, трещин не наблюдается (Рисунок 5.12). Разрушение данных образцов происходит также без образования шейки. Фрактографические исследования выявили на поверхности излома ручьистый рельеф, характерный для хрупкого разрушения (Рисунок 5.11 в).

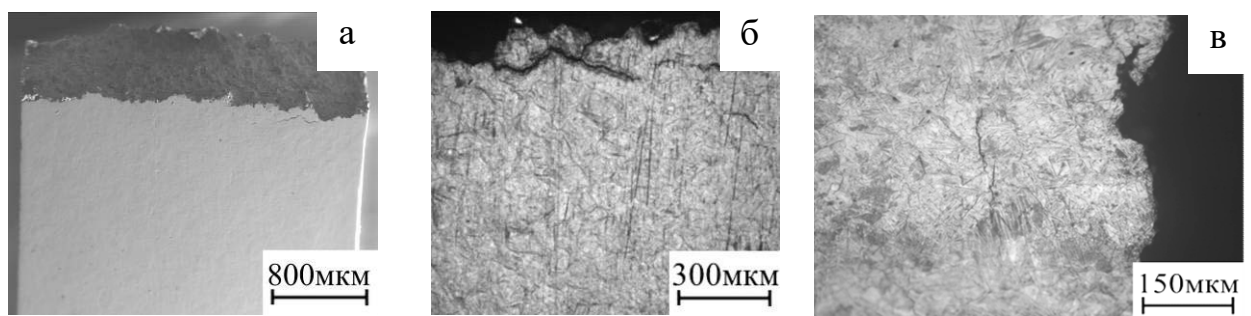


Рисунок 5.12 – РЭМ- (а) и оптические изображения (б, в) лицевой поверхности деформированных до разрушения образцов ВТ1-0, наводороженных в течение 30 минут (а, б), а также подвергнутых предварительной электронно-пучковой обработке с $W = 18 \text{ Дж/см}^2$ и последующему наводораживанию в течение 30 минут (в)

5.3. Механические характеристики образцов ВТ1-0, находящихся в различных структурных состояниях

Испытания образцов ВТ1-0 на одноосное растяжение показали, что обработка электронным пучком с плотностью энергии $W = 18 \text{ Дж/см}^2$ не влияет

на вид кривой нагружения, и приводит к некоторому увеличению пределов текучести, прочности образцов ВТ1-0 при сохранение их пластичности (Рисунок 5.13, кривые 1 и 2).

Водородное насыщение рекристаллизованных образцов ВТ1-0 в течение 5 минут обуславливает более существенное повышение их пределов текучести и прочности, однако резкое снижение пластичности. Сравнительный анализ кривых 1 и 3 на Рисунке 5.13 показал, что предел прочности возрастает от 320 до 370 МПа, в то время, как пластичность уменьшается от 47 до 12%. В случае предварительного облучения образцов ВТ1-0 электронными пучками последующее водородное насыщение в течение 5 минут приводит к еще большему увеличению предела прочности до 420 МПа (кривая 4, Рисунок 5.13). При этом пластичность образцов ВТ1-0, подвергнутых подобной комплексной обработке, сохраняется на уровне 10% (сравни кривые 3 и 4, Рисунок 5.13).

В случае насыщения водородом в течение 30 минут предел текучести рекристаллизованных образцов ВТ1-0 достигает 570 МПа, при этом отсутствует стадия их пластической деформации (Рисунок 5.13, кривая 5). Предварительная электронно-пучковая обработка не оказывает какого-либо влияния на вид кривой нагружения и механические характеристики образцов ВТ1-0 наводороженных в аналогичных условиях (Рисунок 5.13, кривая 6).

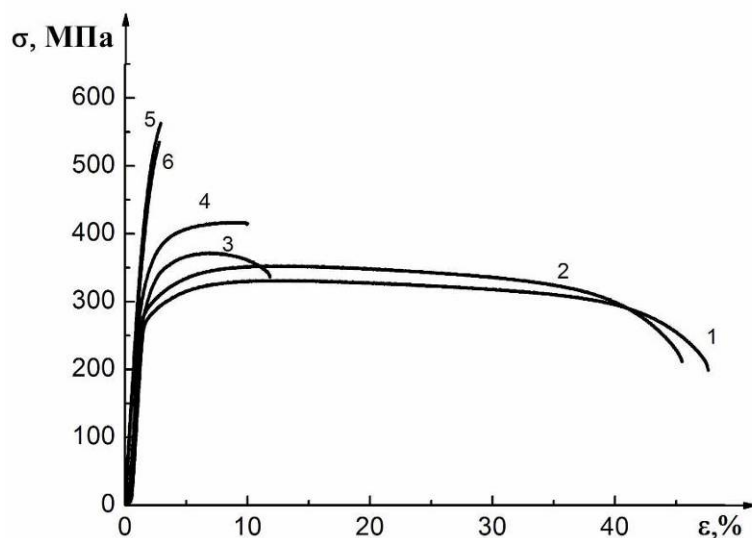


Рисунок 5.13 – Кривые напряжение - деформация образцов ВТ1-0 до (1, 3, 5) и после обработки электронным пучком с $W=18 \text{ Дж/см}^2$ (2, 4, 6) и последующего наводороживания в течение 5 (3, 4) и 30 минут (5, 6)

5.4. Обсуждение результатов

Согласно [150, 151], кривизна поверхности нагруженных твердых тел может рассматриваться как универсальный параметр, определяющий зарождение всех видов деформационных дефектов. В рамках многоуровневого подхода в качестве элементарного акта пластической деформации рассматривается движение не дислокаций, а точечных дефектов (вакансий и межузельных атомов), обеспечивающих массоперенос на наномасштабном уровне. Движение точечных дефектов имеет место, прежде всего, в 2D-планарных подсистемах нагруженного твердого тела (все внутренние и внешние границы раздела), характеризующихся нарушенной трансляционной симметрией и обладающих повышенной внутренней энергией по сравнению с объемным кристаллом. Миграция точечных дефектов в полях градиентов внутренних напряжений обеспечивает локальный массоперенос путем структурных и структурно-фазовых трансформаций атомных кластеров различной конфигурации. Потоки деформационных дефектов в 2D-планарной подсистеме приводят к образованию и эмиссии в 3D-кристаллическую подсистему дислокаций, обеспечивающих ее формоизменение на микромасштабном уровне. Обязательным условием для зарождения дислокаций в 3D-кристаллической решетке является наличие в ней зон локальной кривизны. Только в условиях высокой локальной кривизны кристаллической решетки под действием внешних приложенных напряжений в ее междоузлиях могут образовываться новые разрешенные структурные состояния, и развиваться пластическая дисторсия. В случае если дислокационные механизмы деформации 3D-кристаллической подсистемы оказываются подавлены, что имеет место в поверхностно упрочненных материалах, точечные дефекты оказываются вовлеченными в более интенсивный массоперенос материала путем распространения полос сдвига (мезомасштабный уровень).

Наглядно продемонстрировать роль кривизны кристаллической решетки в зарождении деформационных дефектов удастся при анализе кривизны поверхности титановых образцов BT1-0, возникающей при их механическом

нагрузении. Как видно из Рисунка 5.5, в условиях стесненности деформации отдельных зерен, характеризующихся различными формой, размерами и величиной фактора Шмида, имеет место искривление их поверхности, обуславливающее зарождение грубых полос скольжения. Наиболее вероятно, что задолго до появления грубых полос скольжения в зернах развиваются более тонкие полосы скольжения, которые, в конечном итоге, и обеспечивают довольно малый радиус кривизны их поверхности (Рисунок 5.5 г). Более того, можно предполагать, что первоначально имело место упругое искривление поверхности отдельных зерен вследствие интенсивной деформации соседних поверхностных или нижележащих объемных зерен. Упругий изгиб приводит к увеличению внутренней энергии кристаллической решетки и ее последующей диссипации путем скольжения дислокаций. Тонкие полосы скольжения обеспечивают дальнейшее искривление поверхности зерен нагруженного поликристалла, которое является причиной возникновения грубых полос скольжения или двойников. Таким образом, подобно электромагнитной волне кривизна порождает сдвиг в кристалле, который, в свою очередь, вызывает кривизну и т.д. В отличие от электромагнитной волны масштаб кривизны и сдвигов непрерывно увеличивается с ростом степени деформации нагруженных поликристаллов.

Облучение электронными пучками, обуславливающее формирование мартенситной структуры, существенно повышает жесткость модифицированного поверхностного слоя образцов ВТ1-0 и, соответственно, препятствует искривлению поверхностных зерен, и, как следствие, подавляет дислокационные механизмы их деформации. В результате, для того, чтобы обеспечить высокую скорость высвобождения энергии, запасенной как в границах зерен, так и в дефектной структуре самих зерен, пластическая деформация упрочненных поверхностных слоев образцов ВТ1-0, подвергнутых электронно-пучковой обработке и последующему одноосному растяжению, осуществляется путем развития некристаллографических полос сдвига, обеспечивающих смещение атомов на расстояние, существенно превышающее величину постоянной кристаллической решетки.

Как было показано на Рисунках 5.3 а и 5.6 а, полосы скольжения распространяются как в упрочненном поверхностном слое, имеющем мартенситную структуру, так и в теле поверхностного зерна. Методами численного моделирования удастся выявить последовательность зарождения полос сдвига в области границы раздела «упрочненный поверхностных слой – основной материал ВТ1-0» и их последующего распространения, как в упрочненном слое, так и в объеме материала [152]. Установлено, что в процессе одноосного растяжения вдоль границы раздела возникают концентрации напряжений, величина которых зависит от локальной кривизны и разницы в механических свойствах между контактирующими зёрнами-кристаллитами подложки и упрочненным слоем (Рисунок 5.14). Наибольшая степень концентрации наблюдается в местах тройных стыков зерна титановой подложки с кристаллитами поверхностного слоя. Показано, что пластические сдвиги зарождаются вдоль криволинейной границы раздела и развиваются вглубь материала, формируя систему полос локализованного сдвига первоначально в крупных поверхностных зёрнах титановой подложки, а затем в упрочненном поверхностном слое (Рисунок 5.14 г-ж). Однако поскольку механические свойства упрочненного поверхностного слоя и объемных зёрен отличаются не очень сильно, а также толщина упрочненного слоя оказывается существенно меньше размера зерна основного материала, то степень концентрации напряжений оказывается недостаточной, чтобы полосы сдвига распространялись через многие зёрна в объем материала (Рисунок 5.8). Как следствие, деформация нижележащих объемных зёрен происходит по механизму дислокационного скольжения. Последнее наглядно проявляется в виде тонких и грубых полос скольжения в объемных зёрнах, а также подтверждается вязким характером их разрушения. Напротив, в упрочненном поверхностном слое, в котором дислокационные механизмы деформации оказываются подавлены, дислокационное скольжение в отдельных мартенситных ламелях сменяется развитием некристаллографических полос сдвига, обуславливающих последующее хрупкое его разрушение.

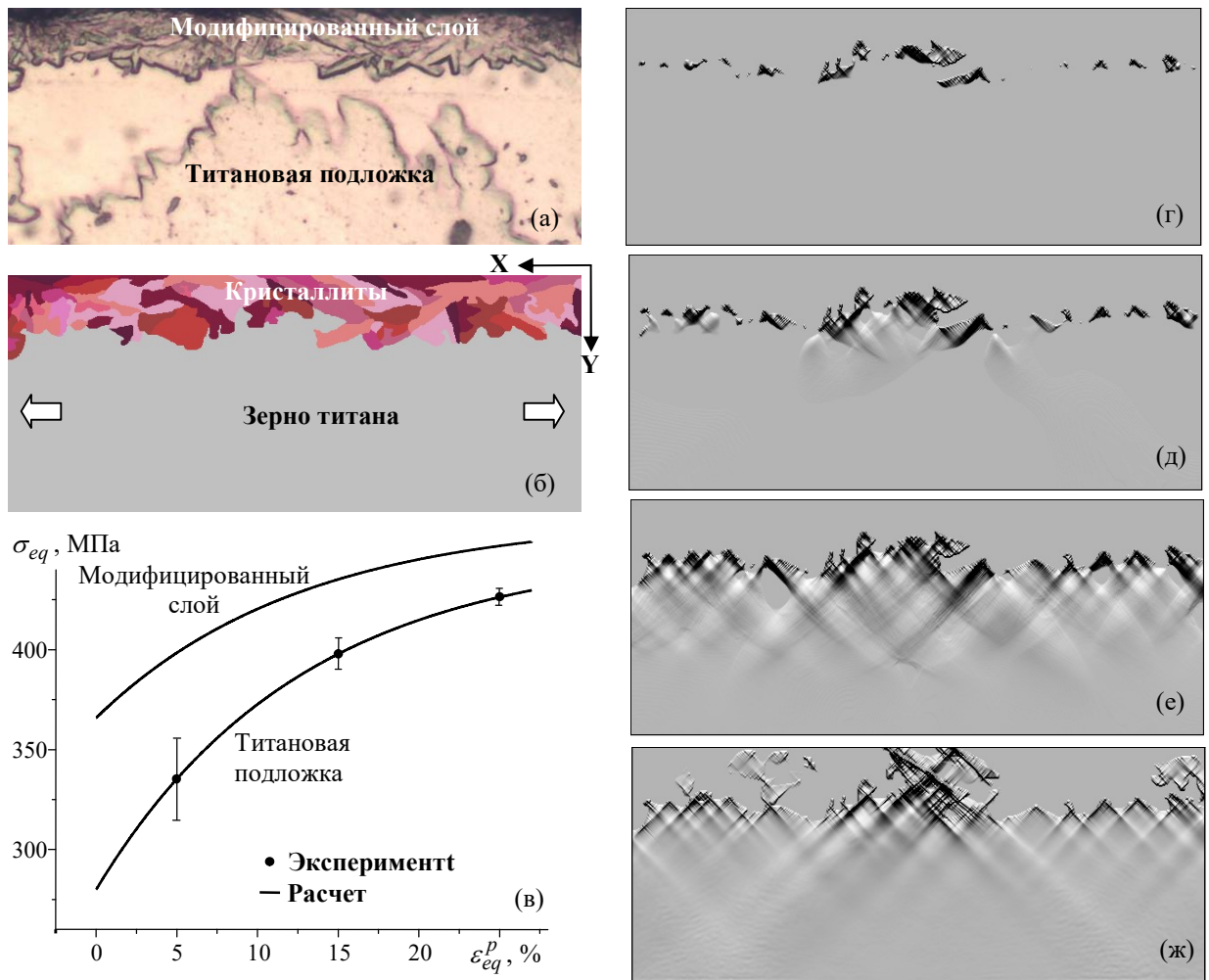


Рисунок 5.14 – Экспериментальная (а) и модельная (б) структуры образца BT1-0 после обработки электронным пучком, средние механические свойства титановой подложки и материала поверхностного слоя (в) и последовательные расчетные картины рельефа интенсивности пластических деформации при растяжении структуры 0,1-0,5 % (г-ж) [152].

Как было показано в главе 4, при наводороживании рекристаллизованных образцов в течение 5 минут водород преимущественно накапливается вблизи поверхности BT1-0. Миграция растворенного в металле водорода к дислокациям, вызывающего их закрепление (блокирование), а также образование твердого раствора внедрения обуславливают формирование поперечных трещин в поверхностном слое с самого начала нагружения образцов BT1-0 (когда растягивающие напряжения превышают их предел прочности). При этом

трещины оказываются локализованы в непосредственно наводороженном поверхностном слое, и, соответственно, не приводят к мгновенному их разрушению.

Тот факт, что при водородном насыщении в течение 5 минут водород концентрируется в тонком поверхностном слое образцов ВТ1-0, подтверждается наличием трещин, ориентированных под углом 45° к оси растяжения. В отличие от поперечных трещин нормального отрыва, трещины под углом 45° возникают только в момент образования шейки. Данные трещины вызваны действием сдвиговых напряжений, обусловленных суперпозицией растягивающих напряжений в направлении приложенной нагрузки и сжимающих напряжений, ориентированных перпендикулярно оси нагружения. Появление сжимающих напряжений связано с тем, что в процессе растяжения образца ВТ1-0 наводороженный поверхностный слой испытывает хрупкое разрушение, в то время, как объем материала, свободный от водорода, деформируется пластически и интенсивно сужается. Таким образом, именно сочетание продольного растяжения и поперечного сжатия является причиной распространения сдвиговых трещин, направленных под углом 45° к оси растяжения.

В случае предварительной обработки электронным пучком и последующего водородного насыщения в течение 5 минут повышение прочности образцов ВТ1-0 оказывается более существенным (Рисунок 5.17, кривые 3 и 4). Последнее связано с более высокой концентрацией растворенного в титане водорода и большей толщиной упрочненного слоя. Однако пластичность материала при этом не уменьшается, сохраняясь на уровне 10%. С одной стороны, это может быть обусловлено тем, что растворенный в титане водород образует мелкодисперсные (20-50 нм) гидриды титана сферической формы (см. главу 4), которые не так сильно препятствуют скольжению дислокаций, как гидриды, имеющих пластинчатую морфологию [95]. Кроме того, мелкодисперсные гидриды играют роль распределенных концентраторов напряжений, обуславливая зарождение в процессе пластической деформации коротких и частых трещин.

В случае наводораживания в течение 30 минут мартенситная структура поверхностного слоя не влияет на интенсивность поглощения водорода и, соответственно, на формирование пластин гидроксида во всем объеме образцов титана. Последнее обуславливает максимальное повышение прочности и отсутствие стадии пластической деформации образцов ВТ1-0 при одноосном растяжении независимо от их предварительной обработки электронным пучком.

Выводы по главе 5

1. В процессе одноосного нагружения деформация поверхностного слоя толщиной 10-15 мкм, испытывающего быстрое плавление и кристаллизацию в результате электронно-пучковой обработки, развивается путем распространения тонких полос скольжения в мартенситных пластинах. Расстояние между линиями скольжения составляет ~100 нм, а высота ступеней, образованных соседними линиями, не превышает 2 нм. Поверхность разрушения упрочненного поверхностного слоя, имеющего мартенситную структуру, характеризуется наличием фасеток транскристаллитного скола.

2. Мартенситная структура, сформированная в процессе предварительной электронно-пучковой обработки, существенно повышает жесткость поверхности образца ВТ1-0, и, соответственно, препятствует ее искривлению в процессе одноосного растяжения. В результате дислокационные механизмы деформации в поверхностных зернах оказываются подавлены, обуславливая развитие неустойчивости пластического течения нагруженных образцов на более высоких мезо- и макромасштабных уровнях. Распространение мезоскопических полос сдвига обуславливает квазихрупкое разрушение поверхностных зерен, однако не приводит к снижению пластичности нагруженного образца ВТ1-0, поскольку полосы сдвига не распространяются вглубь материала, то есть остаются локализованными внутри одного зерна вплоть до полного разрушения образца.

3. Формирование мартенситной структуры в тонком поверхностном слое образцов ВТ1-0 приводит к незначительному увеличению прочностных

характеристик и не оказывает влияние на их пластичность при одноосном растяжении. Насыщение водородом рекристаллизованных образцов ВТ1-0 в течение 5 минут обеспечивает повышение их пределов прочности от 320 до 370 МПа. Одновременно происходит уменьшение их пластичности от 47 до 12%. В случае предварительной обработки электронным пучком и последующего наводороживания в аналогичных условиях повышение прочности образцов ВТ1-0 оказывается более существенным ($\sigma_B = 420$ МПа), при этом пластичность материала сохраняется на том же уровне. Последнее обусловлено формированием в модифицированных поверхностных слоях наноразмерных гидридов титана сферической формы, которые играют роль распределенных концентраторов напряжений, обуславливая зарождения в процессе пластической деформации коротких и частых трещин. При насыщении водородом в течение 30 минут независимо от предварительной обработки электронным пучком во всем объеме образцов титана формируются пластинчатые гидриды, которые приводят к максимальному повышению прочности, однако вызывают их хрупкое разрушение без пластической деформации.

ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ

1. Облучение образцов ВТ1-0 тремя электронными импульсами с плотностью энергии в пучке $W = 12\text{--}24 \text{ Дж/см}^2$ и длительностью импульсов 50 мкс приводит к формированию в их поверхностном слое многослойной структуры, состоящей из зерен нанометрового диапазона, нижележащих субмикронных зерен и крупных зерен с пластинчатой α -фазой. С увеличением плотности энергии электронного пучка от 12 до 24 Дж/см^2 возрастают толщина модифицированного слоя, а также размеры поверхностных зерен и мартенситных пластин в приповерхностных зернах, образующихся в результате $\beta \rightarrow \alpha'$ превращения по бездиффузионному мартенситному механизму.

2. Облучение электронными пучками приводит к двукратному уменьшению концентрации водорода в рекристаллизованных образцах ВТ1-0. При последующем насыщении водородом из газовой фазы в течение 5-10 минут при температуре 600°C и давлении 0,6 атм. образцы ВТ1-0, подвергнутые предварительной электронно-пучковой обработке, характеризуются более высоким содержанием водорода по сравнению с рекристаллизованными образцами, наводороженными в аналогичных условиях.

3. Предварительная электронно-пучковая обработка оказывает влияние на состояние водорода в титане ВТ1-0 при его наводороживании. При насыщении водородом в течение 5 минут в поверхностном слое рекристаллизованных образцов ВТ1-0 происходит образование твердого раствора водорода в α -Ti и наночастиц δ -гидридов. В случае предварительной обработки электронным пучком вдоль границ пластинчатой α -фазы выделяются сферические частицы гидроксида титана. При наводороживании в течение 15 минут и более, независимо от предварительной электронно-пучковой обработки, во всем объеме образцов ВТ1-0 формируются пластины δ -гидридов.

4. Наличие модифицированного слоя, твердость которого на 30% превышает твердость исходного материала, затрудняет развитие дислокационных механизмов деформации в поверхностных зернах образцов ВТ1-0, подвергнутых

электронно-пучковой обработке и последующему одноосному растяжению, и инициирует механизмы зернограничного скольжения, а также приводит к распространению в поверхностных зернах некристаллографических полос сдвига. Последнее обуславливает хрупкое разрушение упрочненного поверхностного слоя образцов ВТ1-0.

5. Формирование твердого раствора водорода в поверхностных слоях рекристаллизованных образцов ВТ1-0, подвергнутых водородному насыщению в течение 5 и 10 минут, обуславливает повышение их прочности при одноосном растяжении и снижение их пластичности. В случае предварительной обработки электронным пучком повышение прочностных характеристик технического титана оказывается более существенным. При этом снижения их пластичности не происходит вследствие наличия в поверхностных слоях образцов ВТ1-0 мелкодисперсных частиц гидридной фазы, которые являются распределенными концентраторами напряжений, предотвращающими локализацию деформации.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Zhang, X. D. Surface modification of pure titanium by pulsed electron beam / X. D. Zhang, S. Z. Hao, X. N. Li, C. Dong, T. Grosdidier // *Applied surface science*, 2011. – P. 5899-5902.
2. Фадиян, А. Р. Процессы модификации поверхности алюминиевых сплавов с легкоплавкими микродобавками при лазерной обработке их мощными вдвоенными лазерными импульсами / А. Р. Фадиян, М. П. Патапович // *Вестник БГУ*, 2010. – Сер. 1. – № 3 – С. 51-56.
3. Markov, A. B. Pulsed Electron-Beam Irradiation Followed by Nitriding of Ti-6Al-4V Titanium Alloy / A. B. Markov, R. Ghnzel, H. Reuther, N. Shevchenko, Yu. Kh. Akhmadeev, P. M. Schanin, N. N.Koval, V. P. Rotshtein, D. I.Proskurovsky. // *Modification of material properties*, 2010. – №1. – P. 276-279.
4. Коршунов, Ф. П. Радиационные технологии / Ф. П. Коршунов // *Наука народному хозяйству*, 2000. – №1 – С. 236-254.
5. Коновалов, С. В. Электронно-пучковая модификация упрочненного слоя, сформированного на стали Hardox 450 электроконтактной наплавкой проволоки системы Fe-C-V-Cr-Nb-W / С. В. Коновалов, В. Е. Кормышев, Ю. Ф. Иванов, А. Д. Тересов // *Письма о материалах*, 2016. – Т.6. – №4. – С.350-354
6. Ворогушин, М. Ф. Пучковые и ионно-плазменные технологии / М. Ф. Ворогушин, В. А. Глухих, Г. Ш. Манукян, Д. А. Карпов, М. П. Свиньин, В. И. Энгелько, Б. П. Яценко // *Вопросы атомной науки и техники*, 2002. – №3. – С.101-109.
7. Либенсон, М. Н. Учебное пособие: Взаимодействие лазерного излучения с веществом (силовая оптика) Часть II Лазерный нагрев и разрушение материалов / М. Н. Либенсон, Е. Б. Яковлев, Г. Д. Шандыбина. – Издательство : Санкт–Петербургский национальный исследовательский университет информационных технологий, механики и оптики, 2014. – 181 с.
8. Пайкин, А. Г. Повышение эксплуатационных свойств лопаток ГТД обработкой концентрированными импульсными потоками энергии / А. Г. Пайкин,

- А. Б. Белов, В. И. Энгелько // Конверсия в машиностроении, 2004. – №4. – С. 59-69.
9. Белов, А. Б. Разработка технологии модификации поверхности лопаток КВД из жаропрочных $\alpha+\beta$ -титановых сплавов с применением сильнотоочных импульсных электронных пучков: автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата технических наук: спец.: 05.07.05 / А.Б. Белов –Московский авиационный институт; Москва, 2005. – 24 с.
10. Tsellernaer, I. B. Forming Structural-phase state of the surface layer of steel by electron-beam treatment / I. B. Tsellernaer, Yu. F. Ivanov, S. V. Komolov, V. E. Gromov // Steel in translation, 2007. – Vol.37. – № 8. – P. 670-672.
11. Иванов, Л. И. Взаимодействие мощных импульсных потоков энергии с материалами / Л. И. Иванов, В. Н. Пименов, В. А. Грибков // Физика и химия обработки материалов, 2009. – №1. – С. 23-37.
12. Погребняк, А. Д. Структурно-фазовые переходы в поверхностных слоях и свойства металлических материалов после импульсного воздействия пучков частиц / А. Д. Погребняк, О. П. Кульментьева // ФИП, 2003. - №2. – Т.1. – С. 108-136.
13. Zenker, R. Structure and properties as a result of electron beam surface treatment / R. Zenker. // Advanced engineering materials, 2004. – №7. – P. 581-588.
14. Zou, J. X. Mechanism of hardening, wear and corrosion improvement of 316L stainless steel by low energy high current pulsed electron beam surface treatment / J. X. Zou, K. M. Zhang, S. Z. Hao, C. Dong, T. Grosdidier // Thin solid films, 2010. – № 519. – P. 1414-1415.
15. Нолфи, Ф. В. Фазовые превращения при облучении / под ред. Ф. В. Нолфи. – Челябинск: Металлургия. Челябинское отделение, 1989. – 312 с.
16. Шулов, В. А. Перспективные технологии обработки поверхности деталей машин с применением мощных импульсных ионных и электронных пучков / В. А. Шулов, А. Г. Пайкин, А. Б. Белов, А. Н. Петухов и др. // Конверсия в машиностроении, 2005. – №1-2. – С. 39-47.

17. Шулов, В. А. Применение сильноточных импульсных электронных пучков для модификации свойств деталей из $\alpha+\beta$ -титановых сплавов / В. А. Шулов, А. Г. Пайкин, А. Б. Белов, А. Ф. Львов, В. И. Энгелько, Д. В. Овчинников, Л. В. Проходцева // Упрочняющие технологии и покрытия, 2005. – №11. – С. 9-18.
18. Yu-kui Gao. Surface modification of TC4 titanium alloy by high current pulsed electron beam (HCPEB) with different pulsed energy densities / Yu-kui Gao // Journal of Alloys and Compounds, 2013. – V. 572. – P. 180–185.
19. Захватава, М. В. Влияние импульсного электронно-лучевого воздействия на фольги Cu-Ni / М. В. Захватава, Ф. З. Гильмутдинов, В. Я. Баянкин, Л. И. Паршуков // Физика и химия обработки материалов, 2007. – №5. – С. 10-14.
20. Целлермаер, И. Б. Структурно-масштабные уровни формирования зоны термического влияния стали 65Г при воздействии электронным пучком / И. Б. Целлермаер, Ю. Ф. Иванов, В. Е. Громов // Известия высших учебных заведений. Черная металлургия 6, 2007. – С.35-37.
21. Горбунов, С. В. Формирование градиентных структурно-фазовых состояний при электронно-пучковой обработке стали 08X18H10T / С. В. Горбунов, С. В. Воробьев, С. В. Коновалов, И. А. Комиссарова, В. Я. Целлермаер, Ю. Ф. Иванов, В. Е. Громов // XX Петербургские чтения по проблемам прочности. Санкт-Петербург, 10-12 апреля 2012 г.: сборник материалов. – Ч. 2. – СПб., 2012. – 324 с.
22. Бойко, В. И. Модификация металлических материалов импульсными мощными пучками частиц / В. И. Бойко, А. Н. Валяев, А. Д. Погребняк // Успехи физических наук, 1999. – Т. 169. – №11. – С. 1243-1271.
23. Чистяков, С. А. Исследование формирования упругопластических волн в металлической мишени при воздействии потоков заряженных частиц / С. А. Чистяков, С. В. Халиков, А. П. Яловец // ЖТФ, 1993. – Т.63. -№1. – С. 31-40.
24. Zhang, K. M. Evolution of residual stress states in surface layers of an AISI D2 steel treated by low energy high current pulsed electron beam / K. M. Zhang , J. X. Zou, B. Bolle, T. Grosdidier // Vacuum, 2013. –87. – P. 60-68.
25. Иванов, Ю. Ф. Модификация поверхностного слоя стали при электронно-лучевой обработке / Ю. Ф. Иванов, Ю. А. Колубаев, С. В. Коновалов, Н. Н.

- Коваль, В. Е. Громов // *Металловедение и термическая обработка металлов*, 2008. – №12 (642). – С. 10-16.
26. Zhang, X. D. Surface modification of light alloys by low-energy high-current pulsed electron beam [электронный ресурс] / X. D. Zhang, S. Z. Hao, T. Grosdidier, J. X. Zou, B. Gao, B. Bolle, N. Allain-Bonasso, Y. Qin, X. N. Li, C. Dong // *Journal of metallurgy*, 2012. – V. 2012. Article ID 762125. 10 pages. – Режим доступа: <http://dx.doi.org/10.1155/2012/762125>
27. Красников, В. С. Формирование полей напряжений и пластических деформаций при радиационной обработке материалов / В. С. Красников, А. П. Яловец, А. Е. Майер // 10 международная конференция «Взаимодействие излучений с твердым телом», 24-27 сентября 2013 г., Минск, Беларусь. – С. 114-116.
28. Белов, А. Б. Перспективы применения концентрированных импульсных потоков энергии при изготовлении и ремонте деталей машин / А. Б. Белов, А. В. Крайников, А. Ф. Львов, А. Г. Пайкин, В. А. Шулов, В. И. Энгелько, К. И. Ткаченко, Г. Е. Ремнев // *Двигатель*, 2006. – №2(44). – С. 8-11.
29. Новиков, А. С. Перспективные технологии поверхностной обработки при изготовлении и ремонте лопаток ГТД / А. С. Новиков, А. Г. Пайкин, А. Ф. Львов, В. А. Шулов // *Двигатель*, 2004. – №2(32). – С. 18-19.
30. Пайкин, А. Г. Перспективные технологии обработки поверхности при изготовлении и ремонте лопаток ГТД из титановых сплавов с применением мощных ионных и сильнотоочных электронных пучков / А. Г. Пайкин, В. А. Шулов, А. В. Крайников, А. Д. Теряев, Г. Е. Ремнев, В. И. Энгелько // *ФХОМ*, 2007. – №3. – С. 44-56.
31. Шулов, В. А. Влияние импульсно-дуговой имплантации ионов лантана и бора на усталостную прочность и коррозионную стойкость деталей из титановых сплавов / В. А. Шулов, А. И. Рябчиков, А. Б. Белов // *ФХОМ*, 2007. – №2. – С. 33-36.
32. Detsik, V. N. Mechanical properties of steel 20Kh13 after electron-beam treatment / V. N. Detsik // *Met. Sci. Heat Treatment*, 2007. – Т. 38. – №1. – P.75-77.

33. Децик, В. Н. Механические свойства стали 20Х13 после электронно-лучевой обработки / В. Н. Децик // *Металловедение и термическая обработка металлов*, 1996. – №2. – С. 25-27.
34. Шулов, В. А. Перспективные технологии обработки поверхности деталей машин с применением мощных импульсных ионных и электронных пучков / В. А. Шулов, А. Г. Пайкин, А. Б. Белов, А. Н. Петухов и др. // *Конверсия в машиностроении*, 2005. – №1-2. – С. 39-47.
35. Samih, Y. Microstructure modifications and associated hardness and corrosion improvements in the AISI 420 martensitic stainless steel treated by high current pulsed electron beam (HCPEB) / Y. Samih, G. Marcos, N. Stein, N. Allain, E. Fleury, C. Dong, T. Grosdidie // *Surface & Coatings Technology*, 2014. – V. 259 – Part C. – P. 737–745.
36. Kolubaeva, Yu. A. Pulsed-periodic electron-beam treatment of quenched steel / Yu. A. Kolubaeva, Yu. F. Ivanov, V. N. Devyatkov, N. N. Koval // *Steel in translation*, 2007. – Volume 37. - № 8. – P. 662-665.
37. Максимкин, О. П. Материаловедческие исследования структурно-градиентных материалов, созданных облучением заряженными частицами / О. П. Максимкин, А. В. Яровчук, К. В. Цай, Л. Г. Турубарова // *Физика и химия обработки материалов*, 2007. – №2. – С. 5-11
38. Ivanov, Yu. F. Electron Beam Nanostructurization of Titanium Alloys Surface / Yu. F. Ivanov, Yu. A. Kolubaeva, A. D. Teresov, N. N. Koval, Lu Feng, Liu Guangxun, Gao Yukui, Zhang Xiaoyun, Tang Zhihui, and Wang Qiang // *Fundamentals of Modification Processes*, 2008 – P. 143-146.
39. Shulov, V. A. Mechanisms of operating property alterations of $\alpha+\beta$ -titanium alloy blades modified by intense pulsed electron beams / V. A. Shulov, V. I. Engelko, K. I. Tkachenko, A. G. Paikin, A. V. Kraynikov, A. F. Lvov, A. D. Teryaev // *Известия вузов. Физика*, 2006. – №8. – P. 251-254.
40. Dongwoo Suh. Microstructural Modification of Plain Carbon Steels Irradiated by High-Energy Electron Beam / Dongwoo Suh, Sunghak Lee, and Yangmo Koo // *Metallurgical and materials trasactions A*, March 1997 – Volume 28A.– P. 637-646.

41. Лапшин, К. Э. Формирование наноструктур на поверхности нитрида кремния под воздействием излучения F₂-лазера / К. Э. Лапшин, А. З. Обидин, В. Н. Токарев, В. Ю. Хомич, В. А. Шмаков, В. А. Ямщиков // Физика и химия обработки материалов, 2008. – №1. – С. 43-49.
42. Иванов, Ю. Ф. Закономерности эволюции структуры стали 65Г при электронно-пучковой обработке / Ю. Ф. Иванов, И. Б. Целлермаер, В. Е. Громов // Деформация и разрушение материалов, 2008. – №2. – С.21-27.
43. Мачурин, Е. С. Расчет терморежимов обработки металлических материалов мощным электронным пучком / Е. С. Мачурин, Г. М. Лончин, Б. П. Молин и др. // ФХОМ, 1987. – №2. – С. 32-36.
44. Мачурин, Е. С. Влияние мощного электронного пучка на структуру и свойства сталей и сплавов / Е. С. Мачурин, Г. И. Алексеев, А. Г. Фаробин и др. // ФХОМ, 1986. – №5. – С. 26-29.
45. Сергеев, В. П. Влияние ионно-пучковой обработки на структуру и трибомеханические свойства покрытий TiN / В. П. Сергеев, М. В. Федорищева, О. В. Сергеев // ФХОМ, 2008. – №2. – С. 10-13.
46. Пайкин, А. Г. Технологические основы модифицирования поверхности деталей из жаропрочных никелевых сплавов с жаростойким NiCrAlY покрытием с применением сильноточных импульсных электронных пучков / А. Г. Пайкин, А. В. Крайников, В. А. Шулов, О. А. Быщенко, В. И. Энгелько, К. И. Ткаченко, А. В. Чикиряка. // Физика и химия обработки материалов, 2008. – №3. – С. 56-60.
47. Блейхер, Г. А. Массоперенос в твердом теле под действие мощных пучков заряженных частиц / Г. А. Блейхер, В. П. Кривобоков, О. В. Пашенко. – Новосибирск : Наука, 1999. – 176 с.
48. Блейхер, Г. А. Диссипации энергии мощных импульсных пучков заряженных частиц в твердом теле / Г. А. Блейхер, В. П. Кривобоков, О. В. Пашенко // Известия вузов. Физика, 1997. – №2. – С. 67–89.
49. Федун, В. И. Динамика фазовых превращений при поверхностной модификации металлов и сплавов электронным пучком / В. И. Федун,

- Ю. Е. Коляда // Вопросы атомной науки и техники, 2010. – № 4. – Серия: Плазменная электроника и новые методы ускорения (7). – С. 316-320.
50. Арефьев, К. П. Аннигиляция позитронов в насыщенном водородом титане / К. П. Арефьев, О. В. Боев, О. Н. Имас, А. М. Лидер, А. С. Сурков, И. П. Чернов // Физика твердого тела, 2003. – Т. 45. – Вып. 1. – С. 3-7.
51. Скрыбина, Н. Е. Механическая неустойчивость как следствие квазижидкого состояния сплавов система металл-водород / Н. Е. Скрыбина, Л. В. Спивак // Труды третьей международной конференции «Водородная обработка материалов». Донецк. 14-18 мая 2001 г. – Ч. 1. – С. 132-134.
52. Баумбах, Х. Неравновесные системы металл-водород титан, нержавеющая сталь / Х. Баумбах, М. Кренинг, Ю. И. Тюрин, И. П. Чернов, Ю. П. Черданцев. – Томск : Издательство Том. ун-та. – 2002. – 349 с.
53. Локощенко, А. М. Экспериментально-теоретическое исследование влияние водорода на ползучесть и длительную прочность титанового сплава ВТ6 / А. М. Локощенко, А. А. Ильин, А. М. Мамонов, В. В. Назаров // Металлы, 2008 – №2 – С. 60-66.
54. Чернов, И. П. Методы исследования систем металл-водород / И. П. Чернов, Ю. П. Черданцев, Ю. И. Тюрин. – Томск: Энергоатомиздат, 2004. – 268 с.
55. Louthan, M. R. Jr. hydrogen embrittlement of metals: A primer for the failure analyst/ M. R. Louthan // Journal of Failure Analysis and Prevention, 2008. - Volume 8. - Issue 3. – P. 289-307.
56. Кудияров, В. Н. Особенности накопления и распределения водорода при насыщении титанового сплава ВТ1-0 электролитическим методом и из газовой среды / В. Н. Кудияров, А. М. Лидер, Н. С. Пушилина, Н. А. Тимченко // Журнал технической физики, 2014. – том 84. – вып. 9. – С. 117-121.
57. Мороз, С. Насыщения водородом металлов / С. Мороз. Т. Э. Мингин // Сб. Металловедение. – Вып.2. – Судпромгиз, 1958. – С. 3-24.
58. Ливанов, В. И. Водород в титане / В. И. Ливанов, А. А. Буханова, Б. А. Колачев. – М. : Metallurgizdat, 1962. – 248 с.

59. Charles, C. Brown and Robert E. Buxbaum. Kinetics of Hydrogen Absorption in Alpha Titanium / C. Charles // Metallurgical transactions A, 1988. – P. 1424-1427.
60. Tal-Gutalmacher, E. Hydrogen cracking in titanium-based alloys / E. Tal-Gutalmacher, D. Eliezer // Journal of alloys and compounds, 2005. – P. 621-625.
61. Fukai, Y. The metal-hydrogen system: basic bulk properties / Y. Fukai // Springer, N.Y., 2009. – 507 p.
62. Кулабухова, Н. А. Исследование диффузии атома водорода в кристаллах ГЦК-металлов методом молекулярной динамики / Н. А. Кулабухова, Г. М. Полетаев, М. Д. Старостенко, В. В. Кулагина, А. И. Потекаев. // Известия высших учебных заведений. Физика, 2011. – №12. – С. 86-91
63. Ажажа, В. М. Накопление и удержание водорода и дейтерия в сплавах циркония и низкоэнергетических сталях с добавками гетерных сплавов / В. М. Ажажа, П. Н. Вьюгов, И. Е. Копанец, С. Д. Лавриненко, Н. Н. Пилипенко, В. В. Ружицкий, А. П. Свиначенко, Г. Д. Толстолуцкая, А. П. Пальцевич, И. К. Походня, С. Н. Степанюк, В. И. Швачко // Вопросы атомной науки и техники, 2006. – № 1. – Серия: Вакуум, чистые материалы, сверхпроводники (15) – С.41-48.
64. Кукулина, А. Ю. Положения атомов и пути диффузии H и He в решетке α -Ti / А. Ю. Кукулина, А. С. Рохманенко, В. В. Стегайлов // Физика твердого тела, 2013. – Т. 55. – №2. – С. 326-331.
65. Галактионова, Н. А. Водород в металлах / Н. А. Галактионова. – М. : Металлургиздат. – 1958. – 450 с.
66. Коттерилл, П. В. Водородная хрупкость металлов / П. В. Коттерилл. – М.: Металлургиздат, 1963. – 245 с.
67. San-Martin A. The H-Ti (Hydrogen-titanium) system / A. San-Martin, F. D. Manchester // Bulletin of alloy phase diagrams, 1987. – Volume 8. - №1. – P. 30-42.
68. Цвиккер, У. Титан и его сплавы / У. Цвиккер. – Пер. с нем. О.П. Елютина, С.Г. Глазунова — М. : Металлургия, 1979. — 512 с.

69. Власов, Н. М. Водородная проницаемость металлов при наличии внутренних напряжений / Н. М. Власов, И. И. Федик // Международный научный журнал «Альтернативная энергетика и экология», 2006. – №12(44). – С. 39-43.
70. Гапонец, А. В. Диффузия водорода в неупорядоченных металлах и сплавах / А. В. Гапонец, В.В. Кондратьев // Успехи физических наук, 2003. – Т. 173. – №10. – С. 1107-1129.
71. Грабовецкая, Г. П. Диффузия водорода в субмикроструктурном титане / Г. П. Грабовецкая, Н. Н. Никитенков, И. П. Мишин, И. В. Душкин, Е. Н. Степанова, В. С. Сыпченко // Известия Томского политехнического университета, 2013. – Т. 322. – № 2. – С. 55-59.
72. Андриевский, Р. А. Водород в металлических наноматериалах / Р. А. Андриевский // Успехи химии, 2011. – Т. 80 – №9. – С. 890-904,
73. Tal-Gutelmacher, E. The effect of residual on hydrogenation behavior of titanium thin films / E. Tal-Gutelmacher, A. Pundt, R. Kirchheim // Scripta materialia, 2010. – №62. – P. 709-712.
74. Tal-Gutelmacher, E. The hydrogen embrittlement of titanium based alloys / Ervin Tal-Gutelmacher, Dan Eliezer // JOM, 2005. – P. 46-49.
75. Синюк, В. С. Экспериментальное исследование механизма водородной хрупкости металлов с оцк решеткой / В. С. Синюк, И. К. Походня, А. П. Пальцевич, А. В. Игнатенко // Автоматическая сварка, 2012. – № 5 – С. 12-16.
76. Игнатенко, А. В. Дислокационная модель водородной локализации пластичности металлов с ОЦК решеткой / А. В. Игнатенко, И. К. Походня, А. П. Пальцевич, В. С. Синюк // Автомат, сварка, 2012. – № 3. – С. 22-27.
77. Gerberich, W. W. Coexistent view of hydrogen / W. W. Gerberich, D. D. Stauffer, P. A Sofronis // Effects on mechanical behavior of crystals: HELP and HEDE effects of hydrogen on materials: Proc. Intern. hydrogen conf., Wyoming, Sept. 7–10, 2008 / Eds B. Somerday, P. Sofronis, R. Jones. – Ohio, USA: ASM Intern. Materials Park, 2009. – P. 38–45.
78. Владимиров, В. И. Физическая природа разрушения металлов / В. И. Владимиров. – М. : Металлургия, 1986. – 280 с.

79. Robertson, I. M. Dislocation mobility and hydrogen / I. M. Robertson, H. K. Birnbaum // A brief rev. intern. conf. on fracture (ICF11), Turin, Italy, March 20–25, 2005. – P. 1-6.
80. Афонин, В. Е. Исследование закономерностей пластической деформации титанового сплава ВТ1-0, легированного водородом / В. Е. Афонин, А. В. Овчинников, Т. Ю. Мурзина, Е. В. Зайцева // Материаловедение и технология материалов, 2000. – №12. – С. 21-26.
81. Изотов, В. И. Влияние исходной структуры на особенности разрушения наводороженной малоуглеродистой стали / В. И. Изотов, В. А. Позняков, Г. А. Филиппов // Физика металлов и металловедение, 2002. – Т. 93. – №6. – С. 101-107.
82. Nishikawa, H. Hiroshi Noguchi. Effects of internal hydrogen on fatigue strength of commercially pure titanium / Hideaki Nishikawa, Yasuji Oda, Hiroshi Noguchi // Memoirs of the faculty of engineering, Kyushu University, 2007. – №4. – Vol.67. – P. 181-189.
83. Мамонов, А. М. Влияние водородной технологии на структуру и свойства жаропрочного титанового сплава ВТ25У при изготовлении изделий / А. М. Мамонов, А. А. Ильин, А. В. Овчинников, А. А. Дмитриев // Металловедение и термическая обработка металлов, 2002. – №5. – С. 21-25.
84. Тюрин, Ю. И. Радиоционно-стимулированный выход водорода из металлов / Ю. И. Тюрин, И. П. Чернов, М. Крёнинг, Х. Баумбах. – Томск : Издательство Томского университета, 2000. – 206 с.
85. Louthan, M. R. Hydrogen Embrittlement of Metals: A Primer for the Failure Analyst / M. R. Louthan // Materials Science and Technology, 2008. – P. 3-23.
86. Скрипчук, Г. А. Водородная хрупкость / Г. А. Скрипчук // Молодой ученый, 2009. – №11. – С. 13-15.
87. Гаркунов, Д. Н. Научные открытия в триботехнике: Эффект безызносности при трении. Водородное изнашивание металлов / Д. Н. Гаркунов. – Москва. Издательство МСХА, 2004. – С. 383.
88. Гаркунов, Д. Н. Водородное изнашивание деталей машин / Д. Н. Гаркунов, Г. И. Суранов, Ю. А. Хрусталева. – Ухта: УГТУ, 2003. – 199 с.

89. Абрамов, К. А. Связь акустической эмиссии с водородопроницаемостью и степенью повреждаемости стали 08КП при электролитическом наводороживании / К. А. Абрамов, И. Н. Бурнышев // Химическая физика и мезоскопия, 2000. – Том 10. – №4. – С. 475-481.
90. Горицкий, В. М. Диагностика металлов / В. М. Горицкий. – М.: Металлургиздат, 2004. – 408 с.
91. Судзуки, К. Аморфные металлы / К. Судзуки, Х. Фудзимори, К. Хасимото. Под. ред. Мацумото Ц. Пер. с япон, 1987. – 328 с.
92. Утевский, Л. М. Обратимая отпускная хрупкость стали и сплавов железа / Л. М. Утевский, Е. Э. Гликман, Г. С. Карк.– М. : Металлургия, 1987. – 222 с.
93. Скрыбина, Н. Е. Влияние водорода на свойства аморфного сплава Fe₇₈Nb_{3,5}Cu₁B₄Si_{13,5} / Н. Е. Скрыбина, Л. В. Спивак, В. П. Вылежнев, В. А. Хоминский // Письма в ЖТФ, 1996. – Т. 22. – Вып. 23. – С. 36-39.
94. Власов, Н. М. Водородное охрупчивание наноматериалов / Н. М. Власов, С. Д. Иванов, И. И. Федик // Нанотехнологии: наука и производство, 2009. – №2(3). – С.27-30.
95. Murzinova, M. A. Effect of decrease of hydride-induced embrittlement in nanocrystalline titanium / M. A. Murzinova, G. A. Salischev // Advanced engineering materials, 2010. – №8. – P. 765-768.
96. Bao-guo, Y. Effect of hydrogen content and stress state on room-temperature mechanical properties of T-6Al-4V alloy / Yuan Bao-guo, Li Chun-feng, Yu Hai-ping, Sun Dong-li // Transactions of nonferrous metals society of china, 2009. – P. s423-s428.
97. Xu, J. J. Mechanical properties of hydride/ J. J. Xu, H. Y. Cheung, S.Q. Shi // Journal of alloys and compounds, 2007. – P. 82-85.
98. Wipf, H. Hydrogen diffusion in titanium and zirconium hydrides / H. Wipf, B. Kappesser, R. Werner // Journal of alloys and compounds, 2000. – P. 190-195.
99. Elizer, D. E. Positive effects of hydrogen in metals / D. E. Elizer, N. Eliaz, O. N. Senkov, F.H. Froes // Materials science and Engineering, 2000. – A280. – P. 220-224.

100. Скрыбина, Н. Е. Влияние водорода на свойства аморфных сплавов на основе железа и кобальта / Н. Е. Скрыбина, Л. В. Спивак, М. А. Хоминский, В. П. Вылежнев, В. И. Ладьянов // ФММ, 1997. – Т. 83. – № 3. – С. 139-144.
101. Суранов Г. И. Водород: разрушение, изнашивание, смазка деталей машин [Текст] : монография / Г. И. Суранов. – Ухта : УГТУ, 2015. – 224 с.
102. Ильин, А. А. Влияние термической обработки и легирование водородом на структуру и деформируемость титановых сплавов при нормальной температуре / А. А. Ильин, М. Ю. Коллеров, В. К. Носов // Металловедение и термическая обработка металлов, 2002. – №5 – С. 17-25.
103. Полоцкий, И. Г. Водородное охрупчивание / И. Г. Полоцкий, Д. Е. Овсиенко, З. Л. Ходов и др. // ФММ, 1966. - Т. 21.- № 5. – С. 727-735.
104. Sofronis, P. Hydrogen Effects on Material Behavior and Corrosion Deformation Interactions / P. Sofronis et al. // Warrendale, 2003. – P. 537–548.
105. Christ, H-J. Effect of hydrogen on mechanical properties of β -titanium alloys H-J. Christ, A Senemmar, M. Decker and K. Pru // Sadhana, June/August 2003 – Volume 28 – Parts 3 & 4 – P. 453–465.
106. Колачев, Б. А. Обратимое легирование титановых сплавов водородом / Б. А. Колачев // Металловедение и термическая обработка металлов, 1993. – №10. – С. 28-31.
107. Полянский, В. М. Оценка хрупкости титановых сплавов по механическим свойствам и рельефу поверхности излома / В. М. Полянский, В. Ю. Кляцкина, М. И. Силис // Металловедение и термическая обработка металлов, 2003. – Т.6. – №2. – С. 20-23.
108. Николаева, Е. А. Сдвиговые механизмы пластической деформации монокристаллов Учебное пособие / Е. А. Николаева. – Издательство Пермского государственного технического университета, 2011. – 50 с.
109. Yoo, M. H. Slip, twinning, and fracture in hexagonal close-packed metals / M. H. Yoo. // Metall. Mater. Trans, A 12, 1981. – P. 409-418.

110. Bridier, F. Analysis of the different slip systems activated by tension in a α/β titanium alloy in relation with local crystallographic orientation / F. Bridier, P. Villechaise, J. Mendez // *Acta Mater.* 53, 2005. – P. 555-567.
111. Tan, X. Munroe. Cyclic deformation behavior of high-purity titanium single crystals: Part I. Orientation dependence of stress-strain response / X. Tan, H. Gu, C. Laird, N. D. H. Munroe // *Metall. Mater. Trans. A* 29, 1998. – P. 507-512.
112. Williams, J. C. Deformation behavior of HCP Ti-Al alloy single crystals / C. Williams, R. G. Baggerly, N. E. Paton // *Metall. Mater. Trans. A* 33, 2002. – P. 837-850.
113. Dunne, F. P. E. A systematic study of hcp crystal orientation and morphology effects in polycrystal deformation and fatigue / F. P. E. Dunne, A. Walker, D. Rugg // *P. Roy. Soc. Lon. A* 463, 2007. – P. 1467-1489.
114. Yoo, M. H. Nonbasal deformation modes of HCP metals and alloys: Role of dislocation source and mobility / M. H. Yoo, J. R. Morris, K. M. Ho, S. R. Agnew // *Metall. Mater. Trans. A* 33, 2002. – P. 813-822.
115. Salem, A. A. Strain hardening of titanium: role of deformation twinning / A. A. Salem, S. R. Kalidindi, R. D. Doherty // *Acta Mater*, 2003. – V. 51 – P. 4225-4237.
116. Григорович, В. К. Металлическая связь и структура металлов / В. К. Григорович. – М. : «Наука», 1988. – 296 с.
117. Камышанченко, Н. В. Особенности образования механических двойников в закаленном титане / Н. В. Камышанченко, И. С. Никулин, Д. П. Кузнецов, М. С. Кунгурцев, И. М. Неклюдов, О. И. Волчок // *Физика и химия обработки материалов*, 2010. – №4. – С. 84-89
118. Stoney, G. G. The Tension of Metallic Films Deposited by Electrolysis / G. G. Stoney // *Proceedings of the Royal Society of London. A*, 1909. – V. 82. – P. 172–175.
119. Oliver, W. An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments / W. Oliver, G. Pharr // *J. Mater. Res.*, 1992. – V. 7. – No. 6. – P. 1564–1583.

120. Kretova, O.M. The effect of electron beam treatment on hydrogen sorption ability of commercially pure titanium / Alexey V. Panin, Marina S. Kazachenok, Oksana M. Kretova et al. // *Applied Surface Science*. 2013. – V. 284. – №1. – P. 750-756.
121. Krivobokov, V. Erosion yield of metal surface under ion pulsed irradiation / V. Krivobokov, O. Stepanova, A. Yuryeva // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 2013. – 315. – P. 261-264.
122. Кретьова, О.М. Changes in the structure and mechanical properties of commercially pure titanium under the influence of electron-beam processing / O. M. Kretova, A. V. Panin, M. S. Kazachenok et al // *Известия высших учебных заведений. Физика*. 2012. – Т.55. – № 12-2. – С. 173-175.
123. Borodovitsina, O. M. Thermal effect of low-energy high-current pulsed electron beam on titanium alloy structure / O. M. Stepanova, A. V. Panin, M. S. Kazachenok, O. M. Borodovitsina // *ICOPS/BEAMS 2014 - 41st IEEE International Conference on Plasma Science and the 20th International Conference on High-Power Particle Beams* 41. 2015. – С. 7012752.
124. Panin, A. V. Surface modification of structural materials by low-energy high-current pulsed electron beam treatment / A. V. Panin, M. S. Kazachenok, O. M. Borodovitsina, E. A. Sinyakova, Yu. F. Ivanov, M. V. Leontieva- Smirnova // *AIP Conf. Proc*, 2014. – P. 467-470.
125. Перевалова, О. Б. Влияние наводороживания на зеренную структуру и параметры твердого раствора технического титана, подвергнутого предварительной электронно-пучковой обработке / О. Б. Перевалова, А. В. Панин, О. М. Кретьова, А. Д. Тересов // *Известия РАН. Серия Физическая*. 2014. – №78(8). – С. 933-936.
126. Азаренков, Н. А. Наноматериалы, нанопокрывтия, нанотехнологии: Учебное пособие / Н. А. Азаренков, В. М. Береснев, А. Д. Погребняк, Л. В. Маликов, П. В. Турбин. – Х.: ХНУ имени В.Н. Каразина, 2009. – 209 с.
127. Головин, Ю. И. Наноиндентирование и его возможности / Ю. И. Головин. – М.: Машиностроение, 2009. – 312 с.

128. Milman, Yu. V. Indentation size effect in nanohardness / Yu. V. Milman, A. A. Golubenko, S. N. Dub // *Acta Materialia*, 2011. – № 59. – P. 7480–7487.
129. Saha, R. Effects of the substrate on the determination of thin film mechanical properties by nanoindentation / R. Saha, W. D. Nix // *Acta Materialia*, 2002. – Volume 50. – P. 23–38.
130. Шугуров, А. Р. Особенности определения механических характеристик тонких пленок методом наноиндентирования / А. Р. Шугуров, А. В. Панин, К. В. Оскомов // *ФТТ*, 2008. – Т. 50. – Вып. 6. – С. 1007–1012.
131. Grinfeld, M. A. Instability of interface between nonhydrostatically stressed elastic body and melts / M. A. Grinfeld // *Dokl. Acad. Nauk. SSSR*. 1986. – P. 1358–1363.
132. Asaro, R. J. Surface morphology development during stress corrosion cracking: Part I: via surface diffusion / R. J. Asaro, W. A. Tiller // *Metall. Trans*, 1972. – № 3. – P. 1789–1796.
133. Мейснер, Л. Л. Анализ методами рентгеновской дифрактометрии градиента внутренних напряжений в никелиде титана после электронно-пучковой обработки поверхности / Л. Л. Мейснер, А. И. Лотков, М. Г. Остапенко, Е. Ю. Гудимова // *Физическая мезомеханика*, 2012. – Т. 15. – Вып. 3. – С. 79–89.
134. Yan, L. Surface microstructure and stress characteristics in pure titanium after high-current pulsed electron beam irradiation / Li Yan, Cai Jie, Lü Peng et al // *Acta Phys. Sin.* 2012. – Volume 61. – Iss.5. – P. 056105-1–056105-7.
135. Бородовицина, О.М. Изменение структуры поверхностных слоев технического титана ВТ1-0 в процессе обработки низкоэнергетическими сильноточными электронными пучками / А.В. Панин, М.С. Казаченок, О.М. Бородовицина, О.Б. Перевалова, О.М. Степанова, Ю.Ф. Иванов // *ФММ*. 2016. – Т. 117. – № 6. – С. 571-582.
136. Тюрин, Ю. И. Эффективность передачи энергии адсорбции и рекомбинации атомов твердому телу при различных механизмах возбуждения / Ю. И. Тюрин, В. Д. Хоружий, С. Х. Шигалугов, Ю. А. Сивов, Т. В. Смекалина // *Известия*

Томского политехнического университета [Известия ТПУ] / Томский политехнический университет (ТПУ), 2008. – Т. 312. – № 2. – С. 55-65.

137. Proskurovsky, D. I. Physical foundations for surface treatment of materials with low energy, high current electron beams / D. I. Proskurovsky, V. P. Rotshtein, G. E. Ozur, Yu. F. Ivanov, A. B. Markov // Surface and coating technology, 2000. – № 125(2000). – P. 49-56.

138. Markov, A. B. Pulsed electron-beam Irradiation followed by Nitriding of Ti-6Al-4V Titanium Alloy / A. B. Markov, R. Gunzel, H. Reuther, N. Shevcenko, Yu. Kh. Akhmadeev, P. M. Schanin, N. N. Koval, V. P. Rotshtein, D. I. Proskurovsky // Proceedings of the 8th International Conference on Modification of Materials with Particle Beams and Plasma Flows (8th CMM). – P. 276-279.

139. Грабовецкая, Г. П. Диффузия в субмикрористаллическом титане / Г. П. Грабовецкая, Н. Н. Никитенков, И. П. Мишин, И. В. Душкин, Е. Н. Степанова, В. С. Сыпченко // Известия Томского политехнического университета, 2013. – Т. 322 – №2. – С. 55-59.

140. Чернов, И. П. Свойства и структурное состояние поверхностного слоя циркониевого сплава, модифицированного импульсным электронным пучком и насыщенного водородом / И. П. Чернов, С. В. Иванова, Х. М. Крёнинг, Н. Н. Коваль, В. В. Ларионов, А. М. Лидер, Н. С. Пушилина, Е. Н. Степанова, О. М. Степанова, Ю. П. Черданцев // ЖТФ, 2012. – Т. 82 – Вып. 3. – С. 81-87.

141. Чернов, И. П. Исследование влияния водорода на свойства, модифицированного импульсным электронным пучком циркониевого сплава Zr1%Nb / И. П. Чернов, Н. С. Пушилина, Е. В. Березнеева, А. М. Лидер, С. В. Иванова // ЖТФ, 2013. – Т. 83. – Вып. 9. – С. 38-42.

142. Chernov, I. P. Structure and Properties of Zirconium Alloy after Modification by Pulse Ion Beam / I. P. Chernov, E. V. Chernova, N. S. Pushilina, D. V. Berezneev, A. M. Lider, K. V. Kryoning // Applied Mechanics and Materials, 2013. – Volume 302. – P. 82-85.

143. Акользин, П. А. Коррозия конструкционных материалов ядерных и тепловых энергетических установок / П. А. Акользин, В. В. Герасимов. – М.: Высшая школа, 1963. – 376 с.
144. Чернов, И. И. Влияние легирования и термической обработки на структуру и свойства циркония. Учебное пособие / И. И. Чернов, Б. А. Калинин, С. Ю. Бинюкова, М. С. Стальцов. – М.: МИФИ, 2007. – 84 с.
145. Чернов, И. П. Физико-механические свойства модифицированной поверхности циркониевого сплава импульсным ионным пучком / И. П. Чернов, Е. В. Березнеева, П. А. Белоглазова, С. В. Иванова, И. В. Киреева, Г. Е. Ремнёв, Н. С. Пушилина, А. М. Лидер, Ю. П. Черданцев // ЖТФ, 2014. – Т. 84. – Вып. 4. С. 68-72.
146. Domizzi, G. Microstructural features of the hydrogenation process in Ti grade 2 / G. Domizzi, M. I. Luppò, G. Vigna // Journal of alloys and compounds. – 2006. – Volume 424. – Issues 1-2. – P. 193-198.
147. Sizov, V. V. The evolution of the grain structure of the surface layer of steel 20H23N18 subjected to electron-beam processing and high-cycle of loading / V. V. Sizov, V. E. Gromov, Y. F. Ivanov, S. V. Vorobiev, S. V. Konovalov // Izvestiya Visshikh Uchebnykh Zavedenii. Chernaya Metallurgiya = Izvestiya. Ferrous Metallurgy, 2012. – №55 (10). – P. 56-60.
148. Surmeneva, M. A. Effect of pulsed electron beam treatment on the physico-mechanical properties of hydroxyapatite-coated titanium / M. A. Surmeneva, E. A. Chudinova, I. Yu Grubova, O. S. Korneva, I. A. Shulepov, A. D. Teresov, N. N. Koval, J. Mayer, C. Oehr, R. A. Surmenev // B: Ceramics International, 2016. – Т. 42. – № 1. – P. 1470-1475.
149. Иванов, Ю. Ф. Структурно-масштабные уровни деформации стали 20Х23Н18, подвергнутой усталостному разрушению после электронно-пучковой обработки / Ю. Ф. Иванов, В. Е. Громов, В. В. Сизов // Физическая мезомеханика. 2013. – № 1. – Т. 16. – С. 85-90.
150. Panin, V. E. Plastic distortion as a fundamental mechanism in nonlinear mesomechanics of plastic deformation and fracture / V. E. Panin, V. E. Egorushkin,

A.V. Panin, A. G. Chernyavskii // *Physical Mesomechanics*. 2016. – № 19(3). – P. 255-268.

151. Panin, V. E. Fundamental role of crystal structure curvature in plasticity and strength of solids / V. E. Panin, A. V. Panin, T. F. Elsukova, Y. F. Popkova // *Physical Mesomechanics*. 2015. – № 18(2). – P. 89-99.

152. Balokhonov, R. Numerical study of stress-strain localisation in titanium surface modified by an electron beam treatment / R. Balokhonov, V. Romanova, A. Panin, S. Martynov, M. Kazachenok // *Facta universitatis. Series: Mechanical Engineering*. 2016. – Volume 14. – № 3. – P. 329-334.