

На правах рукописи

Виноградов Дмитрий Николаевич

**Структура и свойства массивных композитных изделий на
основе титана, полученных с применением подхода
окислительного конструирования**

Специальность 05.16.01 – Metalловедение и термическая обработка
металлов и сплавов

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание учёной
степени кандидата технических наук

Москва – 2012 г.

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институт Metallургии и Материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук (ИМЕТ РАН)

Научный руководитель: Академик РАН,
Солнцев Константин Александрович

Официальные оппоненты: Доктор физико-математических наук,
Глезер Александр Маркович

Доктор технических наук, профессор
Шляпин Сергей Дмитриевич

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего
профессионального образования
«Московский государственный
индустриальный университет» (МГИУ)

Защита состоится «27» декабря 2012 г. в 14 час. 00 мин.

на заседании диссертационного совета Д 002.060.01

Института металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН

по адресу: 119991, г. Москва, Ленинский проспект, д.49

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИМЕТ РАН

Справки по телефону (499) 135-44-91

Автореферат разослан «19 » ноября 2012 г.

Учёный секретарь
диссертационного совета,
д.т.н., профессор



В.М. Блинов

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы

В последние десятилетия, в связи с расширением областей её применения, интерес в промышленности к технической керамике характеризовался постоянным ростом. Одним из наиболее перспективных методов синтеза керамических изделий является – Окислительное Конструирование Тонкостенной Керамики (ОКТК). Суть подхода ОКТК заключается в предварительном формировании, из отдельных тонкостенных или волокнистых металлических фрагментов (толщина стенки или отдельно взятого волокна не более 1мм), исходных преформ и последующем их прямом окислении, с целью получения монолитного керамического изделия, сохраняющего исходную геометрию заготовок.

Высокая производительность, экологическая чистота, безотходность и технологичность предложенного подхода, выявленные в процессе получения тонкостенных керамических изделий, позволяют рассчитывать на успешное использование данного метода для изготовления массивного керамического продукта с толщиной стенки свыше 1 мм, в условиях одностадийного высокотемпературного синтеза.

Возможность использования в качестве исходных преформ массивных металлических заготовок в рамках подхода ОКТК даёт возможность для получения широкого спектра изделий с разнообразными физико-химическими свойствами и фазовой композицией, которые будут зависеть от используемых материалов, реакционной среды и температурно-временного режима синтеза.

Цель работы

Целью настоящей диссертационной работы являлось установление оптимальных условий высокотемпературного синтеза, в рамках подхода окислительного конструирования, для получения массивных композитных изделий на основе титана с заданными структурой и свойствами.

Задачи исследования

1. Выявление особенностей изменения фазового состава массивных титановых преформ в зависимости от срока выдержки в печи.

2. Динамика развития газонасыщенного слоя (толщина, фазовый состав) и его роль в процессе высокотемпературного окисления.

3. Изучение механических свойств синтезированных композитных изделий на основе титана.

4. Исследование микроструктуры массивных титановых преформ на различных этапах окисления.

5. Разработка режима высокотемпературного синтеза массивных титановых изделий заданного фазового состава, с высокой степенью адгезии керамики к не окисленной титановой основе.

Научная новизна

1. В рамках подхода окислительного конструирования, выявлены основные особенности формирования структуры остаточной титановой основы массивных композитных изделий (формирование текстуры в объёме окисляемого металла и зависимость активности диффузионных процессов от продолжительности окисления).

2. На основании данных исследования микроструктуры, количественного спектрального анализа и РФА показана динамика изменения фазового состава газонасыщенного слоя титановой основы композитного изделия, в зависимости от продолжительности синтеза.

3. Предложена модель образования оксидного слоя на поверхности поликристаллической титановой преформы, которая позволяет прогнозировать морфологию конечного покрытия изделия, а также вносить корректировки в режим термообработки.

4. Установлен ряд температурно-временных параметров высокотемпературного синтеза композитных изделий с различной величиной распределения степени пористости и высоким показателем адгезии оксида титана к не окисленной титановой основе.

Практическая ценность и теоретическая значимость

Разработаны режимы высокотемпературного синтеза изделий с высокой степенью адгезии керамики к неокисленной основе. Предложена методика получения керамических материалов различной фазовой композиции.

Создана модель формирования оксидной керамики на поверхности поликристаллической массивной титановой преформы.

Основные положения, представляемые к защите

1. Взаимосвязь формирования структуры массивных окисленных титановых преформ с этапами окисления, определяемым согласно кинетической кривой процесса.

2. Результаты комплексного исследования микроструктуры, количественного спектрального анализа, распределения микротвёрдости в объёме, применительно к массивным титановым преформам, полученным с применением подхода окислительного конструирования.

3. Методика синтеза массивных керамических изделий с высокой степенью адгезии керамики к металлической основе.

Достоверность научных положений, результатов и выводов

Достоверность научных положений и выводов подтверждена согласованностью полученных данных с результатами других исследований, установленных с помощью других методик, и признанием их на Российских конференциях.

Личный вклад автора

Представленные в диссертации результаты получены автором самостоятельно или совместно с соавторами опубликованных работ. Автор принимал непосредственное участие в проведении экспериментов, расчетов, а также анализе полученных результатов и формулировке выводов.

Апробация работы и публикации

По результатам исследований опубликованы 4 статьи в рецензируемых журналах, рекомендованных ВАК РФ.

Основные результаты работы доложены и обсуждены на семи научных мероприятиях: VI, VII и VIII «Российская ежегодная конференция молодых научных сотрудников и аспирантов» (г. Москва, 2009, 2010 и 2011 г.); XIII и XIV международный симпозиум «Упорядочение в металлах и сплавах» (г. Ростов-на-Дону; 2010 и 2011г.); XI Российско-Китайский симпозиум (г. Санкт-Петербург, 2011 г.).

Структура и объем диссертации

Диссертация состоит из введения, трёх глав, основных выводов по работе и библиографии. Диссертация изложена на 139 страницах, содержит 58 рисунков, 6 таблиц и список цитируемой литературы (суммарно 98 пунктов).

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обоснована актуальность темы диссертационного исследования, сформулирована цель и задачи работы.

В **первой главе** представлен критический обзор отечественной и зарубежной литературы, в котором рассмотрены физико-химические представления современной теории окисления. Приведены особенности кинетики окисления титановых преформ, выявленные в рамках подхода окислительного конструирования, сделано их сравнение с существующими моделями высокотемпературного окисления. Рассмотрены основные методы синтеза оксидной керамики на основе TiO_2 и проведено их сопоставление с подходом ОКТК.

На основании обобщения и анализа литературных данных сформулирована важность изучения закономерностей процессов структурных и фазовых изменений массивных титановых преформ в рамках подхода окислительного конструирования.

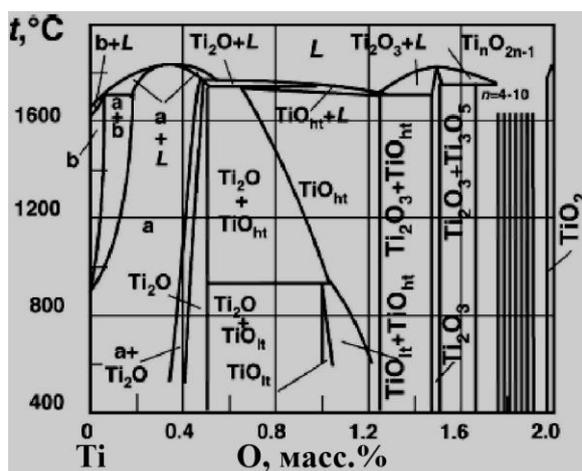
Во **второй главе** содержится описание материалов и методики высокотемпературного синтеза оксидной керамики в рамках подхода окислительного конструирования, а также способов исследования конечного керамического продукта.

В качестве материала использовался титан марки ВТ-1-0, который благодаря комбинации физико-химических свойств, позволяет достигать высоких показателей технологичности и продуктивности получения технической керамики в рамках подхода окислительного конструирования.

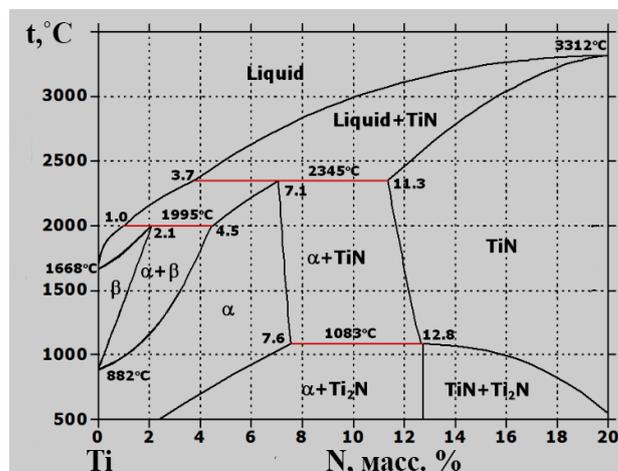
Отработка методики высокотемпературного синтеза оксидной керамики, в рамках подхода окислительного конструирования, была осуществлена с таким расчётом, чтобы получаемые образцы равномерно распределялись по этапам, выделяемым на кинетической кривой окисления. Для достоверности получаемых результатов серия синтезированных образцов была повторена с соблюдением

температурно-временных параметров процесса. В ходе эксперимента, как эталонные, были отобраны образцы со сроком выдержки равном 2, 4, 6, 7, 13, 20 и 55 суткам. Температура процесса синтеза равная 875°C предложена на основании результатов экспериментов проведённых на тонкостенных преформах, отмеченных высокой продуктивностью синтеза.

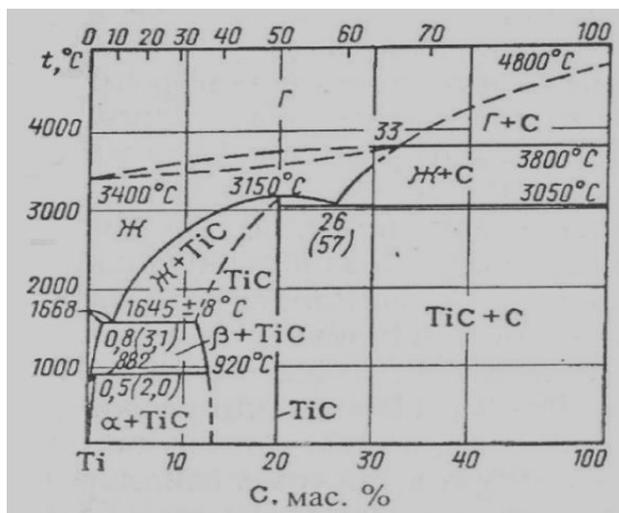
При анализе экспериментальных данных выявлены изменения фазового состава массивных титановых образцов, которые были сопоставлены с известными диаграммами состояния (рис. 1) компонентов, участвующих в процессе высокотемпературного синтеза в среде неосушенного воздуха.



(a)



(б)



(в)

Рис. 1 - Диаграммы состояний систем Ti-O (a)[1], Ti-N (б)[2], Ti-C(в)[3]

В качестве основного метода исследования в данной работе был использован РФА. Для его проведения из центральной области окисленных преформ, после отделения керамики были вырезаны образцы в форме куба с гранью в 10 мм.

Геометрические размеры вырезаемых кубов выбраны с учетом площади поверхности стеклянной кюветы держателя, в целях исключения влияния аморфной поверхности стеклянного держателя на качество получаемых дифрактограмм исследуемых образцов. Исследование фазового состава проводили послойно. Погрешность при выполнении двухстороннего среза составляла порядка 10 %. Шлифовка образцов осуществлялась до момента совпадения фазового состава на обеих поверхностях исследуемых образцов.

РФА исследование проведено с помощью дифрактометра XRD-6000 фирмы «Shimadzu» с использованием трубки CuK α излучения в интервале углов от 15 до 80°. Идентификацию дифрактограмм проводили по банку JCPDS.

Исследование распределения микротвёрдости в объёме массивных окисленных преформ проведено на твердомере WOLPERT GROUP MICROHARDNESS TESTER 402 MVD при нагрузке в 490 мН и временем выдержки равным 10 с.

Послойный количественный спектральный анализ на примесные элементы поверхности окисленных титановых преформ проводили на установке LECO GDS 850A.

Микроструктуру остаточной металлической основы окисленных преформ, изучали при помощи оптического микроскопа Zeiss Axiovert 40 MAT и растрового электронного микроскопа (РЭМ) марки Zeiss LEO 1420.

В третьей главе приведены результаты исследования и их обсуждение.

РФА анализ окисленных образцов, отобранных на **экспоненциальном этапе**, выявил очевидное изменение фазового состава их поверхности, по сравнению с исходной титановой преформой, в зависимости от срока выдержки в печи (рис.2). Основной фазой в анализируемом слое, является оксид титана в форме рутила TiO $_2$ (JCPDS, № 21-1276), кроме рутила также обнаруживается Ti $_2$ O (JCPDS, № 11-0218) в подчинённом количестве. Идентификация соединений на основе кислорода и титана, на поверхности окисляемой преформы, свидетельствует о том, что слой оксида, образующийся на поверхности образца, является достаточно плотным и экранирует массив металла от проникновения рентгеновских лучей.

Интенсивность пиков TiO_2 , на всём анализируемом временном интервале окисления, является практически неизменной, это свидетельствует о высокой степени однородности по фазовому составу покрытия поверхности преформы слоем оксидной керамики на экспоненциальном этапе окисления.

После снятия шлифованием с поверхности преформы слоя толщиной 200 мкм и последующего проведения РФА анализа было выявлено значительное изменение фазового состава. Главной фазовой составляющей на данном участке титановой преформы является $\text{TiN}_{0,3}$ (JCPDS, № 41-1352), также в подчинённом количестве фиксируется $\text{TiN}_{0,26}$ (JCPDS, № 44-1095).

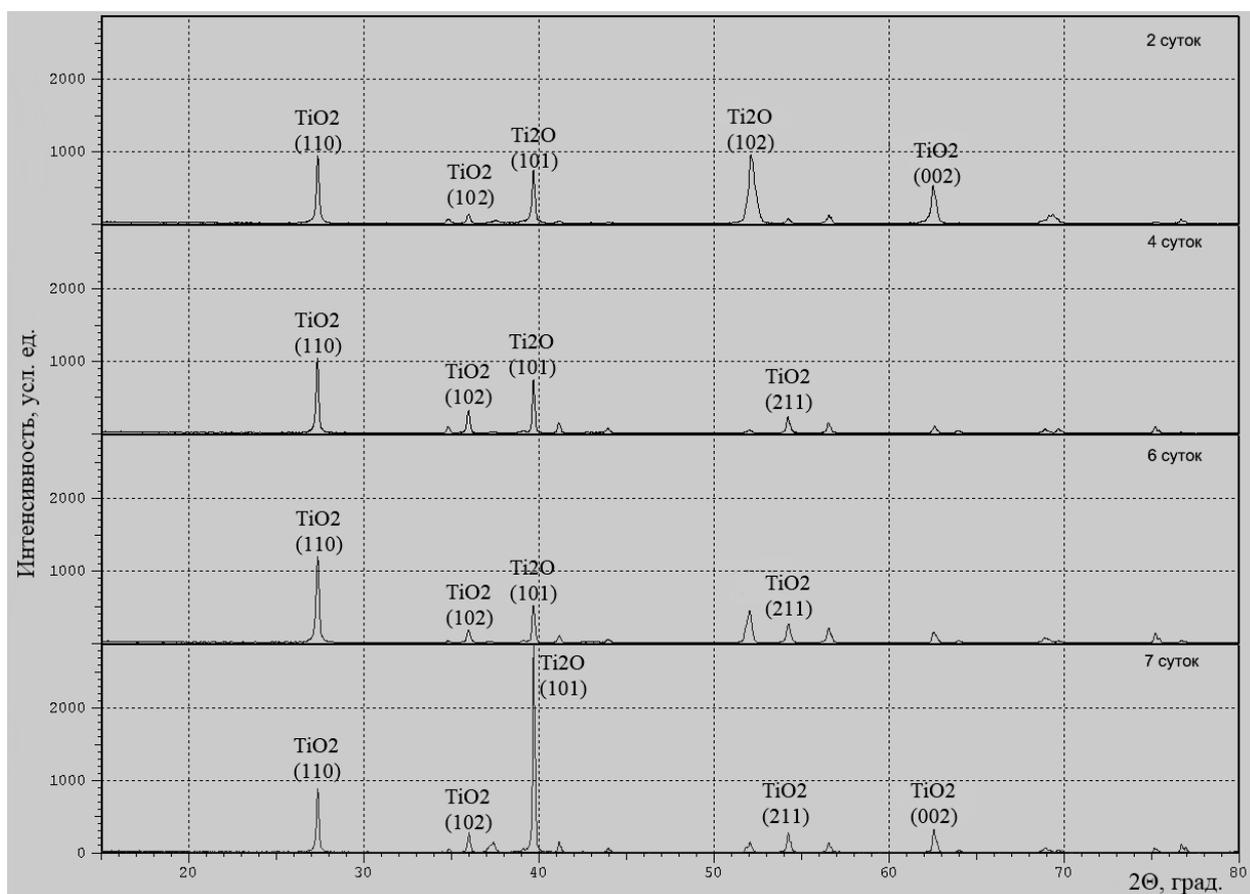


Рис. 2 - Дифрактограмма поверхности остаточной титановой основы преформ после отделения керамики в зависимости от времени выдержки в печи

После снятия шлифованием с поверхности преформы слоя толщиной 200 мкм и последующего проведения РФА анализа было выявлено значительное изменение фазового состава. Главной фазовой составляющей на данном участке титановой преформы является $\text{TiN}_{0,3}$ (JCPDS, № 41-1352), также в подчинённом количестве фиксируется $\text{TiN}_{0,26}$ (JCPDS, № 44-1095).

Факт обнаружения фаз нестехиометрического состава, являющихся твёрдыми растворами внедрения азота в титане, позволяет предположить, что в процессе окисления, помимо кислорода, активное участие принимает азот, который активно проникает в объём окисляемого металла. При этом одновременное сосуществование нитридных и оксидных фаз свидетельствует об избирательном характере взаимодействия титана, в условиях исследуемого температурного режима синтеза и реакционной среды.

Исходя из сопоставления дифрактограмм изменения фазового состава поверхности (рис. 2) и приграничных слоёв (рис. 3) остаточной металлической основы преформ, можно предположить что кислород, в данных условиях является поверхностно активным элементом, в то время как азот проникает в объём образца. Учитывая вышесказанное, можно сделать вывод: несмотря на то, что в объёме преформы происходит образование слоя твёрдого раствора внедрения азота в титане, кислород, за счёт более высокой стабильности в условиях используемого режима синтеза и термодинамической вероятности образования, будет вытеснять азот из занятых им вакантных мест кристаллической решётки титана.

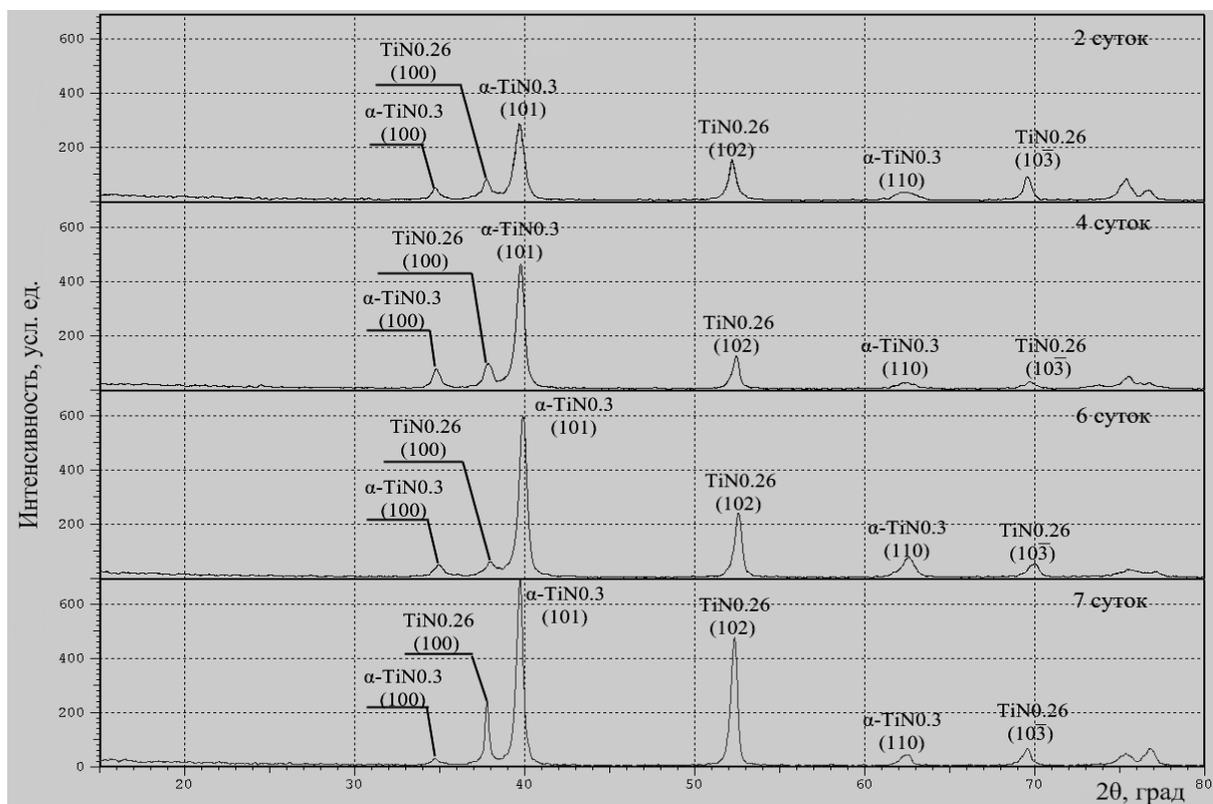


Рис. 3 – Дифрактограмма поверхности остаточной титановой основы преформ после снятия шлифованием слоя толщиной 200 мкм

При анализе изменения фазового состава центральной области остаточной металлической основы преформ, представленном на рис.4, становится очевидным, что единственной фазой в указанной области является титан. Существенных отличий от месторасположений пиков и величины их интенсивностей по сравнению с исходным материалом образца не обнаружено.

Таким образом, можно предположить, что на экспоненциальном этапе процесса, окисление преформы происходит преимущественно с поверхности образца. При этом параллельно с процессом формирования оксидного слоя на поверхности образцов, протекает диффузия атомов азота в массив преформы.

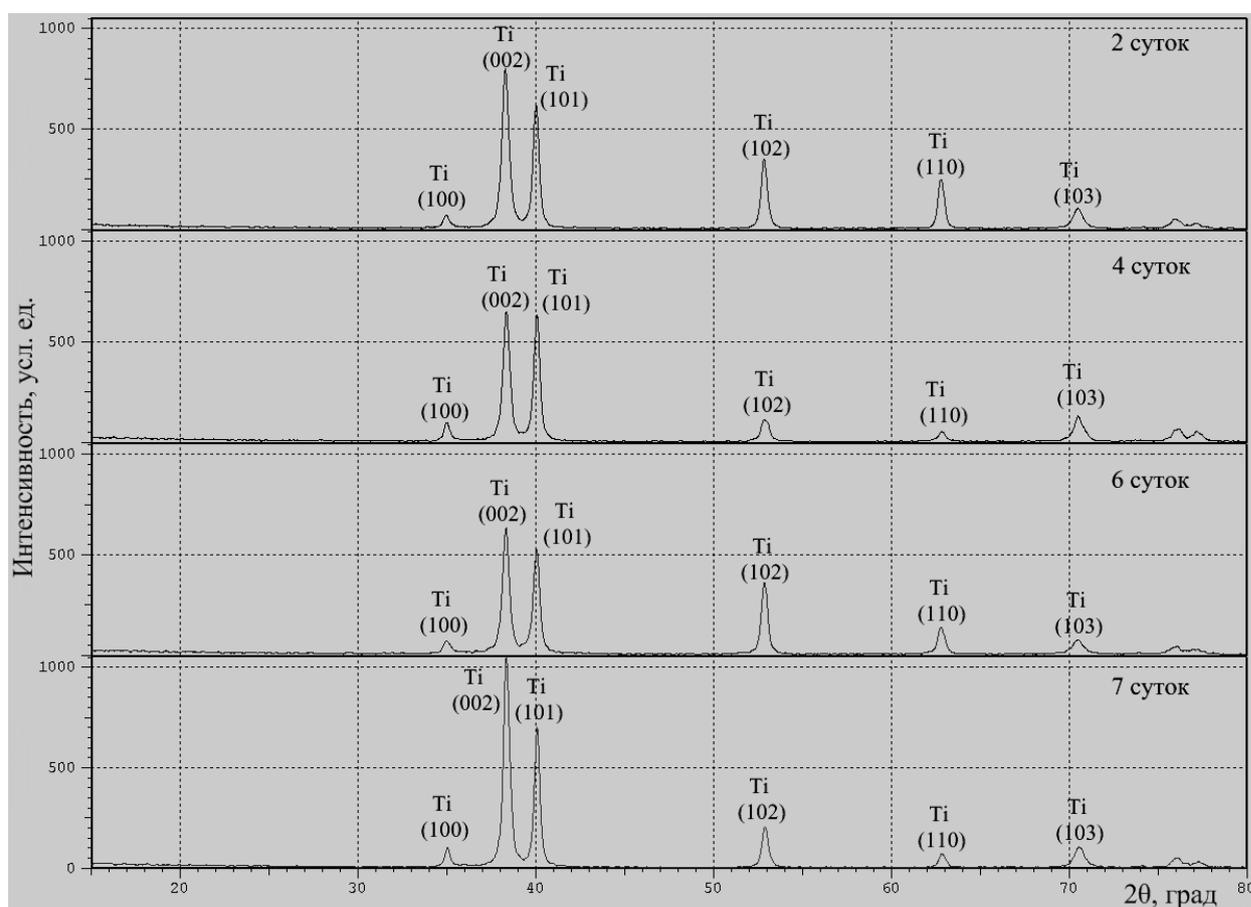


Рис. 4 - Дифрактограмма центральной области остаточной титановой основы преформ на экспоненциальном этапе

РФА анализ поверхности окисленных образцов, отобранных на **линейном этапе**, выявил очевидное изменение фазового состава в зависимости от срока выдержки образца в печи. Основной фазой на поверхности образцов является оксид титана в форме рутила TiO_2 (JCPDS, № 21-1276), кроме того, на образцах термообработанных, в течение 20 и 55 суток, проявляется TiN (JCPDS, № 65-0414) и Ti_2O (JCPDS, № 11-0218). Однако, дальнейшего увеличения интенсивности пиков

TiO_2 , в зависимости от продолжительности окисления не происходит, так как фазовое соотношение начинает смещаться в сторону увеличения количества TiN . Кажущееся противоречие легко устраняется, если предположить, что при выдержке в течение 13 суток образуется более однородный и плотный слой рутила, который экранирует проникновение рентгеновских лучей вглубь металла.

Образование фаз TiN , и TiO_2 , на более поздних этапах окисления, является следствием того, что слой рутила становится более рыхлым и фазы находящиеся под ним регистрируются РФА, причём при увеличении времени окислительного процесса содержание TiN по отношению к рутилу резко возрастает (рис.5).

Образование нитридных фаз в преформах в процессе термообработки, подтверждается при проведении анализа рентгенограмм снятых после осуществления первого среза (снято шлифованием 200 мкм) со стороны окисленной поверхности титановых преформ (рис.6).

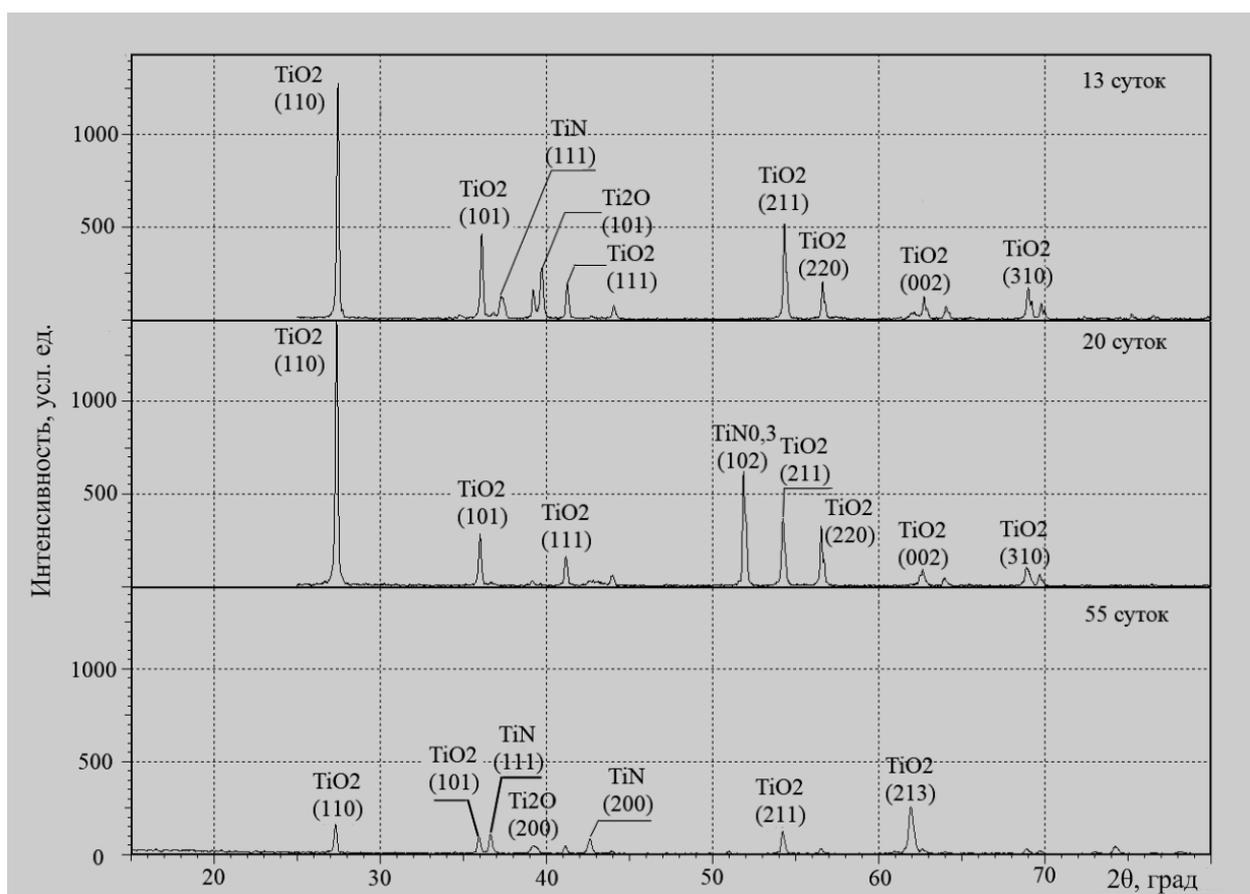


Рис. 5 - Дифрактограмма поверхности остаточной титановой основы преформ на линейном этапе

На рис. 6 видно, что количество TiN по отношению к TiO_2 растёт с увеличением времени выдержки и становится соизмеримым по количеству с

рутилом на поверхности анализируемых образцов. Кроме того на некоторых дифрактограммах фиксируются фазы со структурой $TiN_{0.3}$ (JCPDS, № 41-1352) и Ti_2O , которые при последующем движении в глубь массива металла становятся преобладающими для всех исследуемых образцов. Структурный мотив образованных фаз Ti_2O и $TiN_{0.3}$ идентичен с титаном в гексагональной модификации и отличается от исходного металла смещением межплоскостных расстояний (d) в область меньших углов, что особенно заметно в области $69,5-71^\circ(2\theta, \text{град})$.

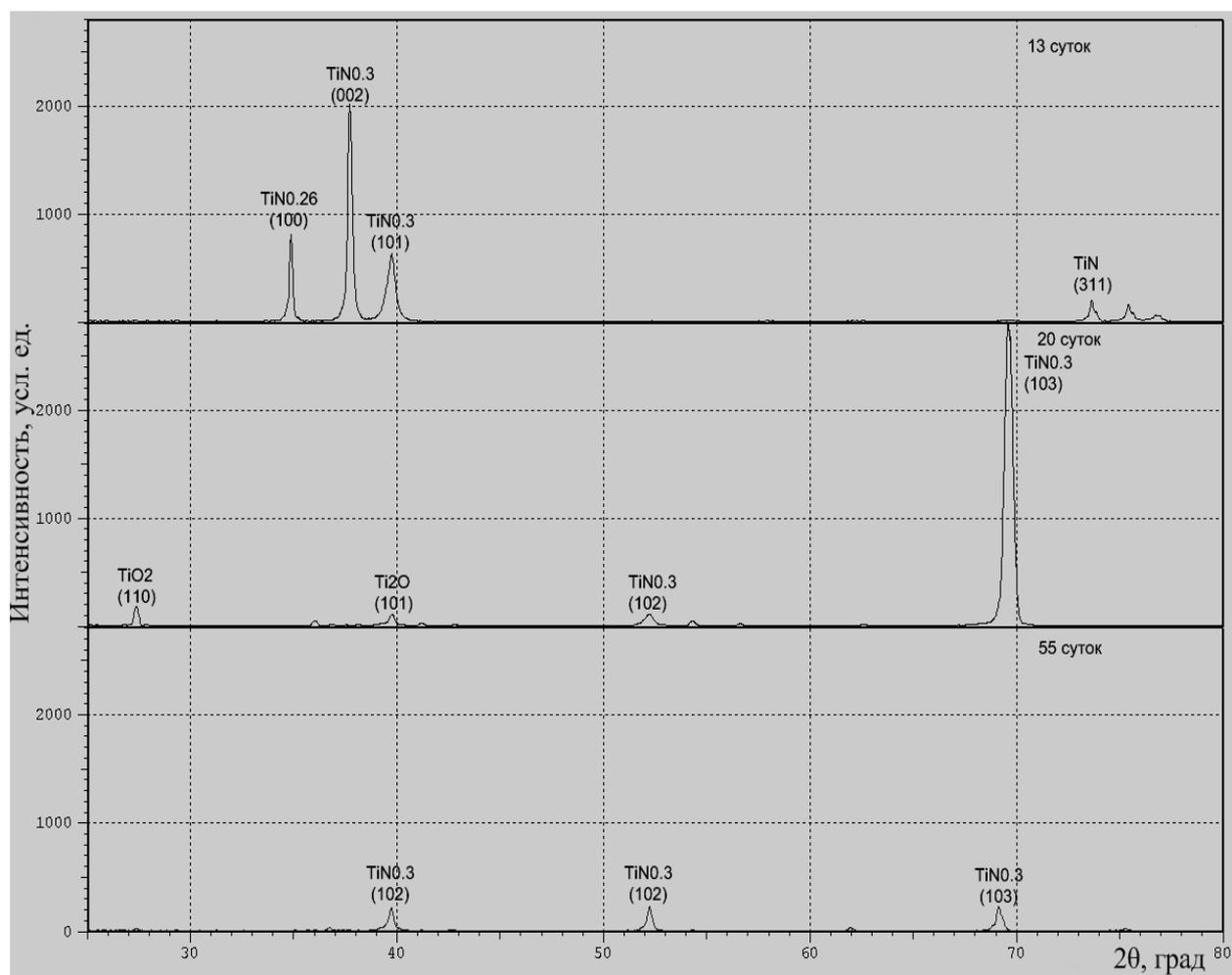


Рис. 6 - Дифрактограмма поверхности остаточной титановой основы преформ на линейном этапе, после снятия шлифованием слоя толщиной 200 мкм

Из вышесказанного можно сделать вывод, что атомы азота в процессе окисления наравне с атомами кислорода формируют свои собственные кристаллические образования в массиве титановой преформы. При этом одновременное сосуществование нитридных и оксидных фаз свидетельствует об избирательном характере взаимодействия титана (рис.6).

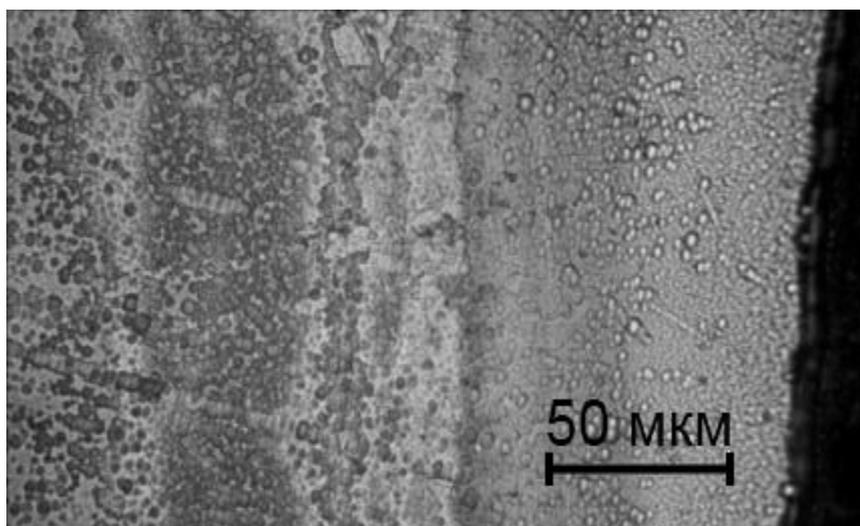


Рис 7 – Микроструктура поперечного шлифа приповерхностного слоя остаточной титановой основы преформы со сроком выдержки в печи 20 суток

На дифрактограмме образца, выдержанного в печи 20 суток видна текстура отличная от текстуры исходного металла, что проявляется в виде многократного усиления отражения (103) (рис.6). Это связано с образованием направленных препятствий в виде макро-дефектов (пор и трещин), обуславливающих направленный рост формирующихся частиц новой фазы (рис.7).

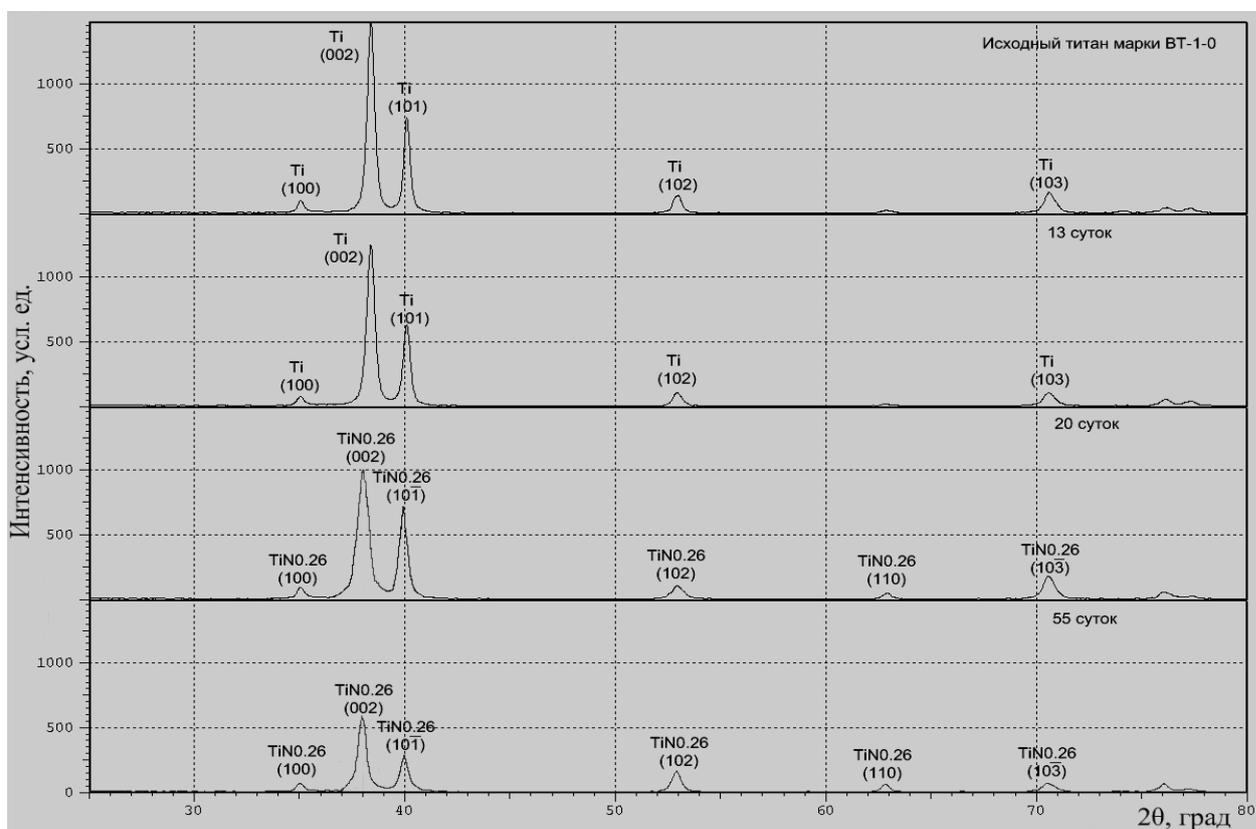


Рис. 8 – Дифрактограмма центральной области остаточной титановой основы преформ на линейном этапе

Анализ данных РФА массива окисленных титановых преформ выявил снижение величины интенсивности пиков на рентгенограммах как в центре образцов при увеличении времени выдержки в печи, так и в объёме отдельно взятого образца в зависимости от величины среза по направлению от центра образца к границе раздела металл-оксид (рис.8-9).

Данный факт может свидетельствовать о том, что в процессе окисления образуется большое количество дефектов (включая трещины и поры), а также о формировании частиц новой фазы, размер которых составляет порядка нескольких нм. При этом структурный мотив неизменённого титана был получен только в центре образца, выдержанного в печи 13 суток (протяжённость выявленной области составляла порядка 400 мкм). У образцов, со временем окисления 20 и 55 суток, данная область состояла из нитридной фазы со структурной формулой близкой к $TiN_{0.26}$ (JCPDS, № 44-1095).

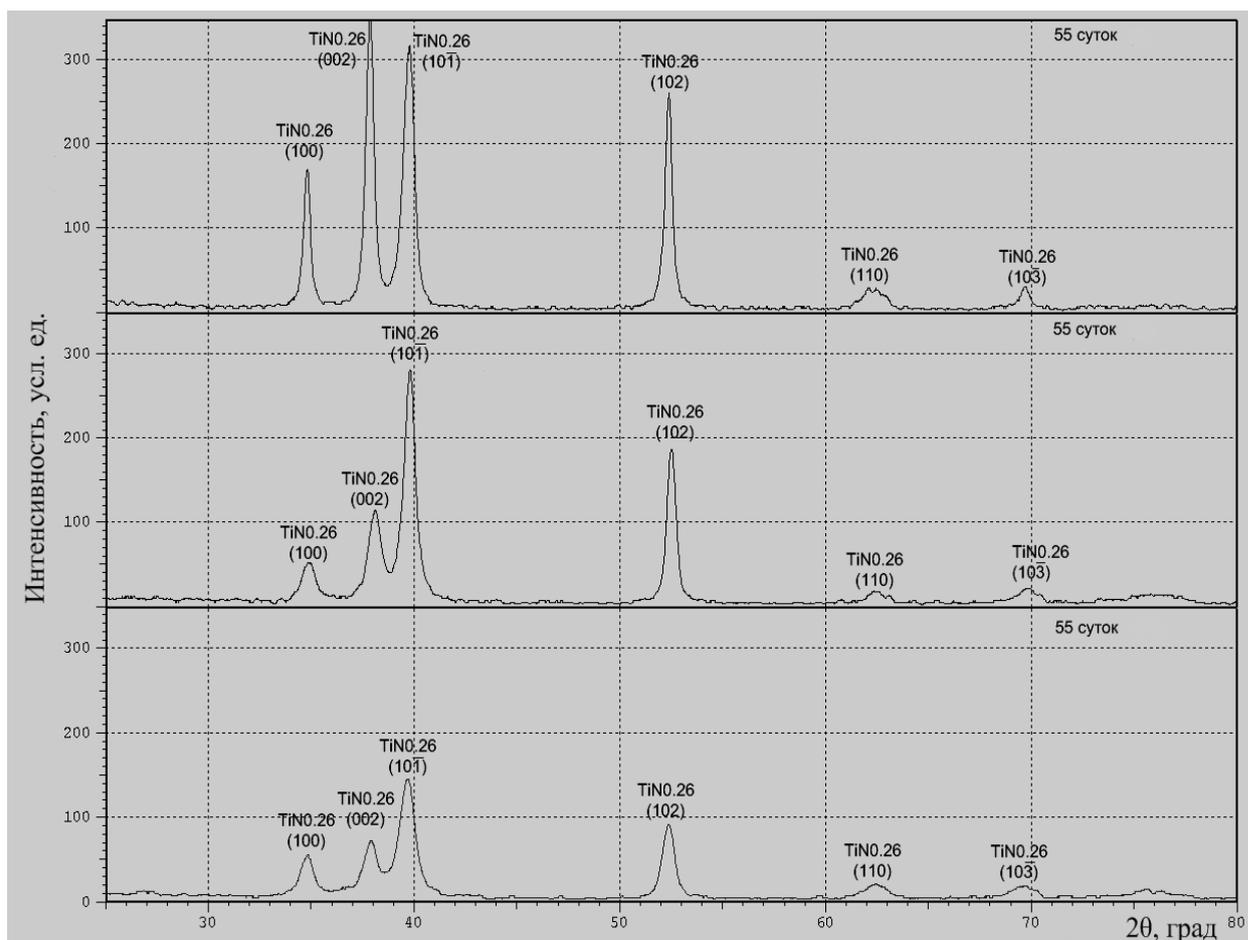


Рис. 9 – Дифрактограмма остаточной титановой основы преформы, со сроком выдержки 55 суток

Таким образом, формирование нитридной фазы в виде $TiN_{0,3}$, обладающей большим количеством дефектов структуры атомарного порядка, приводит к появлению значительного количества вакантных незанятых узлов (дырок) и внедрённых междоузельных атомов для продолжения процесса окисления.

По результатам рентгенографического исследования были построены **графики изменения параметров кристаллической решётки** в зависимости от глубины среза.

Для определения элемента, являющегося причиной искажения решётки на протяжении участка металлической преформы, сохраняющего решётку титана, было принято решение провести дополнительное исследование. Для данного эксперимента был изготовлен образец, представляющий из себя диск, с внутренней герметично закрытой полостью. В качестве материала был выбран титан марки ВТ-1-0, идентичный материалу преформ описание которых приведено выше. Продолжительность высокотемпературного отжига составила 25 суток.

Вся поверхность окисленной преформы, после извлечения из печи, была покрыта сплошным слоем диоксида титана (IV) в форме рутила, который легко отделялся от металла. Для исследования изменений, произошедших внутри закрытой полости и массиве металла, преформа была разрезана на две половины. Внутренняя поверхность полости была покрыта сплошным плотным слоем окисла фиолетового цвета.

Распределение фаз от поверхности металл-оксид к центру для остаточной металлической основы оказалось схожим с фазовым составом окисленных титановых преформ, описание которых приведено выше.

Фиолетовый слой на поверхности закрытой полости по результатам проведения РФА был идентифицирован, как TiN (65-0414) следов оксидных соединений обнаружено не было. Дальнейшее распределение фаз в объёме, по направлению к границе металл-оксид, аналогично с предыдущим опытом. Таким образом, можно сделать вывод, что глубина проникновения азота однозначно превосходит глубину проникновения кислорода по объёму металлической преформы.

Проведение **количественного спектрального анализа** поверхности окисленных массивных титановых преформ, после отделения керамики позволило

собрать статистическую информацию, касаемо динамики изменения фазового состава приповерхностных слоёв остаточной металлической основы в процессе высокотемпературного синтеза, в зависимости от времени выдержки образца в печи.

Данные таблицы 1, позволяют сделать вывод, что поверхностный слой окисленных при 875 °С массивных титановых преформ представляет собой ряд твёрдых растворов внедрения на основе азота, углерода и кислорода. Причём содержание азота в приповерхностных слоях образцов является наиболее значительным по сравнению с другими анализируемыми элементами. В приповерхностном слое остаточной неокисленной металлической основы количество азота достигает чрезвычайно высоких значений, на поверхности раздела металл-оксид. Содержание азота в этом слое таково, что он не может находиться в состоянии устойчивого химического соединения или твёрдого раствора.

Удовлетворительное объяснение порядка величины полученных экспериментальных данных было найдено в процессе микроскопического исследования структуры приповерхностного газонасыщенного слоя преформы на границе раздела металл-оксид.

Таблица 1

Результаты спектрального анализа на примесные элементы газонасыщенного слоя образцов, окисленных при 875° С

Продолжительность испытаний, суток	Химический состав газонасыщенного слоя, %		
	C _(max)	O _(max)	N _(max)
2	0.3907	0.5565	9.874
4	0.5556	0.7559	44.65
6	0.3086	1.048	53.45
7	0.5522	0.4075	5.082
13	0.3737	1.037	58.37
20	0.5479	0.3174	15.67
55	2.688	2.508	59.23

Выявленное высокое содержание азота и углерода может быть связано с эффектом Френкеля: вследствие разности коэффициентов диффузии на границе двух твёрдых тел в слоях, близких к зоне контакта, могут образовываться поры, трещины и другие дефекты (рис. 7). Вполне вероятно, что внутреннее пространство данных пор может быть заполнено молекулами окислителя, в данном случае преимущественно азота.

Если представить экспериментальные данные, приведённые в таблице 1, в графическом виде, становится очевидным периодичность накопления и уменьшения концентрации азота в приповерхностном газонасыщенном слое окисленной преформы. (рис. 10) Причём количество двух других анализируемых элементов, а именно кислорода и углерода остаётся практически неизменным на протяжении всего срока выдержки образцов в печи.

Согласно экспериментальным данным распределения указанных выше элементов на протяжении всего исследуемого слоя толщиной 20 мкм, которые представлены в Таблице 1, становится очевидным накопление и последующее перераспределение азота по объёму преформы.

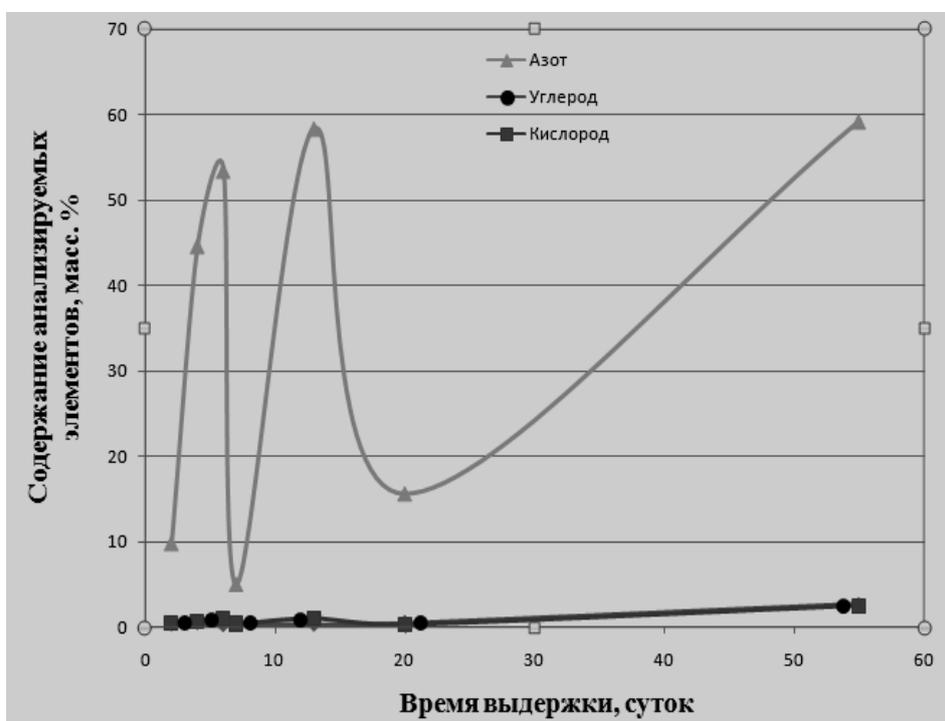


Рис. 10 – Влияние длительности нагрева на содержание азота, углерода и кислорода в газонасыщенном слое титановой основы окисленных преформ

Периодичность процесса накопления и последующего перераспределения элементов в объёме преформы составляет порядка 6-7 суток. Данный факт

объясняет формирование градиента концентрации элементов окислителей в объёме образцов, который был выявлен в результате проведения РФА исследования. Результатом этого процесса является образование в объёме преформ слоёв с преимущественным содержанием фаз нестехиометрического состава на основе азота. Причём степень стехиометрии, фаз составляющих слой, уменьшается от поверхности к центру образца.

Полученные экспериментальные данные образования газонасыщенного слоя с высоким содержанием азота согласуются с термодинамическими расчётами зависимостей изобарного потенциала ΔZ° образования нитрида, оксида и карбида титана в зависимости от температуры.[4] Эти данные позволяют считать, что основной причиной обогащения преформы азотом является взаимодействие титана с азотом воздуха. Высокое содержание углерода в поверхностном слое металла может быть связано не только с термодинамически возможным накоплением, но и, вероятно, с взаимодействием титана с находящейся в воздухе двуокисью углерода.

Изучение **распределения микротвёрдости** в объёме массивных титановых преформ в процессах окислительного конструирования даёт возможность для получения сведений относительно изменения величины данного показателя в зависимости от времени выдержки образцов в печи. Переменное значение величины микротвёрдости позволяет судить о характере изменения фазовой структуры массивных титановых преформ, в зависимости от срока выдержки в печи, и сопоставлять полученные результаты с данными других методов фазового анализа.

Анализ изменения величины микротвёрдости в объёме преформ показывает, что значительное увеличение твёрдости в процессе окисления может быть связано с рекристаллизационными и диффузионными процессами, протекающими в массиве образцов. Данные выводы подтверждают предположения, относительно образования твёрдых растворов внедрения азота в α -Ti, приведённые выше.

При анализе **динамики изменения микроструктуры** неокисленной металлической основы становится очевидным, что в объёме металла наблюдается значительный рост размера зерна, что приводит к общему огрублению структуры и является следствием протекания процессов собирательной рекристаллизации, проявляющейся в уменьшении степени дисперсности частиц в объёме образца.

(рис. 12 (а)-(ж)). В приповерхностном слое наблюдали формирование пластинчатой структуры с преимущественным содержанием α -фазы, обогащенной в основном азотом (согласно данным количественного спектрального анализа образцов). Указанный тип структуры характерен для титановых сплавов с малым количеством легирующих элементов, в число которых входят кислород, азот и углерод.

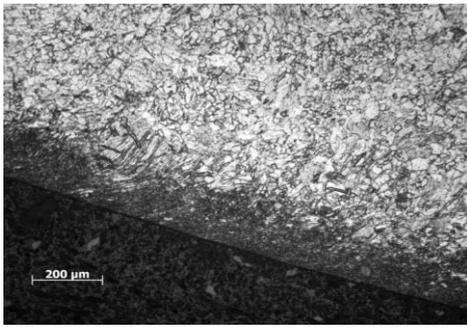
Учитывая параметры технологического режима получения исходных образцов и последующего процедуры изотермического отжига в атмосфере воздуха, можно полагать, что рекристаллизация массива образца является статической.

При увеличении срока выдержки в печи становится очевидным нарушение целостности газонасыщенного слоя, которое проявляется в появлении трещин совпадающих с направлением его роста, что свидетельствует о появлении значительных напряжений в анализируемой области преформы.

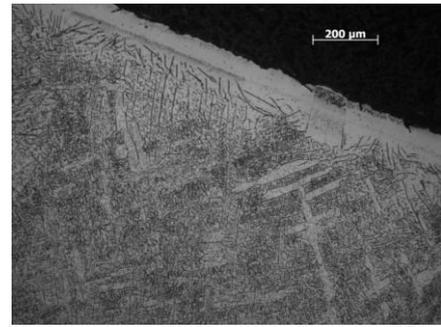
В пределах отдельного «блока», растущие зёрна обладают неправильной округлой формой, причём прослеживается различие в их размере в зависимости от степени удалённости от поверхности раздела металл-оксид. Чем ближе к данной границе располагаются сформированные зёрна, тем меньше их размер.

Данный факт может быть связан с встречной диффузией примесных атомов из объёма преформы, что зафиксировано при исследовании изменения параметров кристаллической решётки титана в рамках проведения РФА. Процесс встречной диффузии приводит к формированию градиента концентраций по содержанию элементов участвующих в процессе окисления, что является причиной формирования, отличных по структуре, участков, образовавшихся по причине различной скорости рекристаллизационных процессов в анализируемых областях.

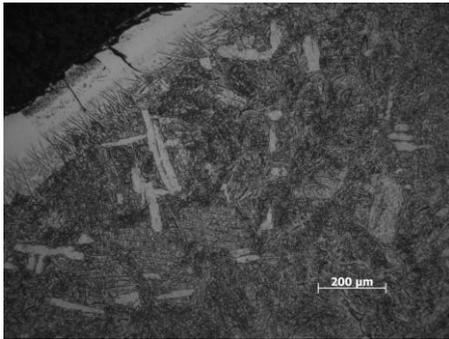
Выявленная на образцах со сроком выдержки в печи 13 и 20 суток тенденция к формированию в объёме преформы «блочной» структуры состоящей из зёрен схожей ориентации, а также увеличения протяженности приповерхностного газонасыщенного слоя находит своё отражение и для образца со сроком выдержки равном 55 суткам. Сформировавшиеся в объёме преформы «блоки», образованные зёрнами схожей ориентации, образуют между собой чётко различимую границу. Размер частиц в пределах одного «блока» приблизительно одинаков.



(a)



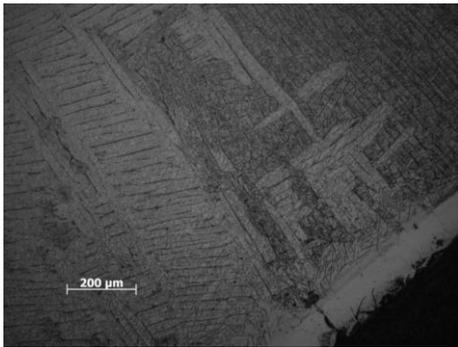
(б)



(в)



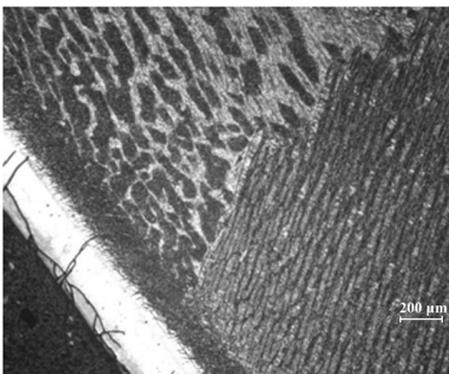
(г)



(д)



(е)



(ж)



(з)

Рис. 12 - Микроструктура остаточной циановой основы преформы: а)исходный BT-1-0,б)2 суток, в)4 суток, г)6 суток, д)7 суток, е)13 суток, ж)20 суток,з)55 суток

Данный факт может быть связан с встречной диффузией примесных атомов из объёма преформы, что зафиксировано при исследовании изменения параметров кристаллической решётки титана в рамках проведения РФА. Процесс встречной диффузии приводит к формированию градиента концентраций по содержанию элементов участвующих в процессе окисления, что является причиной формирования, отличных по структуре, участков, образовавшихся по причине различной скорости рекристаллизационных процессов в анализируемых областях.

Выявленная на образцах со сроком выдержки в печи 13 и 20 суток тенденция к формированию в объёме преформы «блочной» структуры состоящей из зёрен схожей ориентации, а также увеличения протяженности приповерхностного газонасыщенного слоя находит своё отражение и для образца со сроком выдержки равном 55 суткам. Сформировавшиеся в объёме преформы «блоки», образованные зёрнами схожей ориентации, образуют между собой чётко различимую границу. Размер частиц в пределах одного «блока» приблизительно одинаков.

Исходя из анализа приведённых микроструктур, а также данных РФА и количественного спектрального анализа, указанных выше, можно сделать вывод, что диффузия атомов окислителя в объёме преформы, для случая высокотемпературного окисления, идёт не сплошным фронтом, а по отдельным направлениям, с образованием участков α -твёрдого раствора, обогащенных преимущественно азотом.

Перспективным для практического применения является композитный материал, представляющий из себя металлическую основу с рутильной керамикой на поверхности, которая характеризуется высокой степенью адгезии к ней. Такие композиты могут использоваться при изготовлении костных протезов, по-причине высокой биологической совместимости диоксида титана необходимой для последующей имплантации в живой организм. Использование подхода окислительного конструирования, применительно к вышеуказанному способу использования конечного продукта, позволяет создавать изделия практически любой геометрической конфигурации, что также расширяет область их использования.

К таким материалам предъявляются следующие требования: 1) высокая степень адгезии керамики к поверхности металлической основы; 2) пористость

керамического покрытия, способствующая образованию естественных костных образований и их прочному скреплению с поверхностью протеза; 3) сохранение в процессе высокотемпературного синтеза высоких механических свойств исходной металлической преформы.

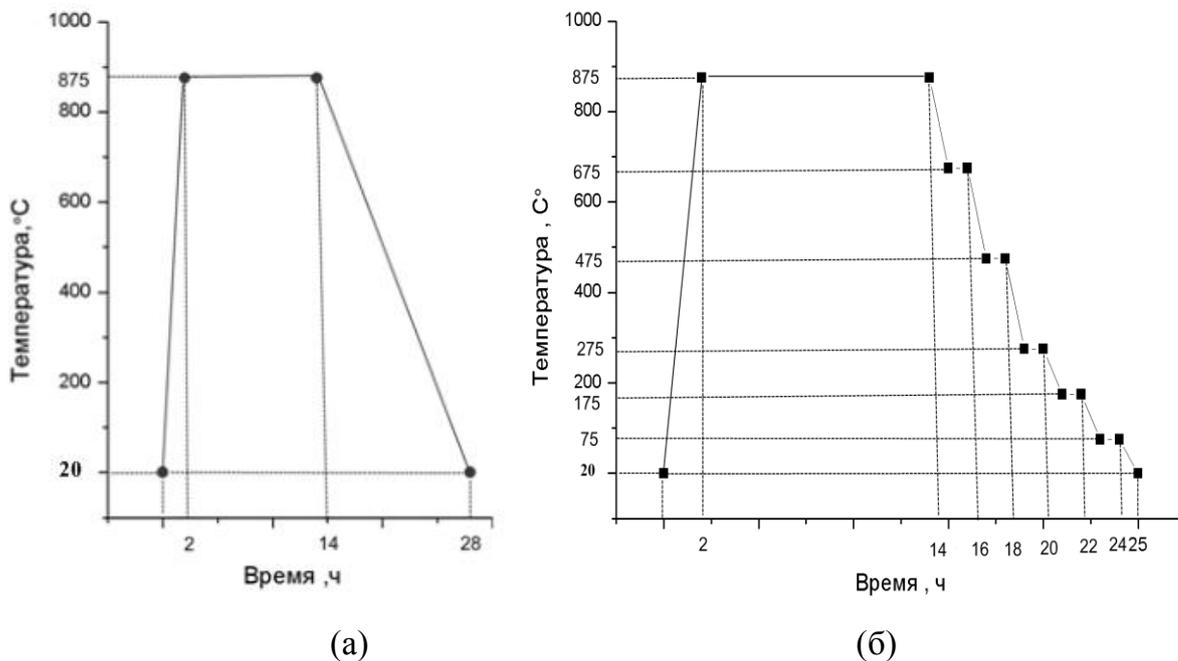


Рис. 13 - Режимы термообработки массивной титановой преформы для получения керамического слоя с толщиной : а) ~ 100 мкм, б) ~200-300 мкм

Данные параметры могут быть достигнуты путём корректировки режима термообработки, применённого к образцам данной серии. Причина изменения условий высокотемпературного синтеза рутила обосновывается рядом требований. Керамика полученная на образцах данной серии обладает достаточно низкой степенью адгезии к поверхности окисляемого металла, вследствие возникновения значительных напряжений возникающих в процессе её роста. Предложенная в данной работе модель роста оксидной керамики позволяет предложить, в целях снижения данного фактора, следующие меры: 1) снижение рабочей температуры в печи до 650-700°C; 2) снижение срока выдержки (временной интервал выдержки образца в печи определяется толщиной керамического слоя на поверхности, необходимого для конкретного изделия индивидуально).

Режимы термообработки, разработанные, в ходе проведения данного исследования, для получения композитного изделия с высокой степенью адгезии керамического слоя к поверхности остаточной металлической основы окисленной преформы, представлены на рис. 13.

ВЫВОДЫ

1) В рамках подхода окислительного конструирования установлено, что в процессе окисления массивных титановых преформ, активная диффузия атомов металла из объёма на поверхность происходит только на линейном этапе. На экспоненциальном этапе этот процесс протекает, преимущественно, за счёт диффузионных процессов в приповерхностных слоях на границе раздела металл-оксид.

2) Газонасыщенный слой, в остаточной металлической основе окисляемой титановой преформы, представляет собой ряд твёрдых растворов внедрения на основе азота, углерода и кислорода.

3) Выявлено формирование текстуры в объёме окисленной массивной титановой преформы, отличной от текстуры исходного металла, что проявляется в виде многократного усиления отражения (101).

4) Показана важная роль азота в диффузионных процессах, при окислении массивных титановых преформ в реакционной среде неосушенного воздуха. Диффузия азота приводит к образованию приповерхностных слоев, на границе раздела металл-оксид, преимущественно состоящих из твёрдого раствора внедрения азота в титане

5) Предложена теоретическая модель формирования оксидной керамики, для случая поликристаллической массивной титановой преформы, которая позволяет прогнозировать морфологию конечного покрытия изделия, а также вносить корректировки в режим термообработки.

6) В рамках подхода окислительного конструирования, разработан ряд температурно-временных параметров высокотемпературного синтеза композитных и керамических изделий, которые позволяют получать продукт с различной величиной распределения степени пористости и высоким показателем адгезии оксида титана к неокисленной металлической основе.

ОСНОВНЫЕ ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1) Виноградов Д.Н., Зуфман В.Ю., Шворнева Л.И., Чернявский А.С., Шокодько А.В., Солнцев К.А. Рентгенографическое исследование фазовых изменений массивных титановых преформ, использованных для синтеза рутила в процессах Окислительного Конструирования Тонкостенной Керамики // Перспективные материалы. 2010. № 5. С.57-62.

2) Виноградов Д.Н., Зуфман В.Ю., Шворнева Л.И., Солнцев К.А. Исследование изменений массивных титановых преформ, использованных для синтеза рутила, в процессах Окислительного Конструирования Тонкостенной Керамики, по данным рентгенофазового анализа // Перспективные материалы. 2011. № 3. С.72-77.

3) Виноградов Д.Н., Зуфман В.Ю., Шашкеев К.А., Шворнева Л.И., Солнцев К.А. Исследование фазовых изменений массивных титановых преформ в процессах окислительного конструирования // Перспективные материалы. 2011. № 6. С.59-64.

4) Vinogradov D.N., Zufman V.Yu., Shashkeev K.A., Shvorneva L.I. and Solntsev K.A. Investigation of phase changes in massive titanium performs in the process of oxidative constructing // Inorganic materials. 2012. V.3. № 2. p. 162-165