ТЕЗИСЫ ДОКЛАДОВ

INTERNATIONAL WORKSHOP

**«Multiscale Biomechanics and Tribology
of Inorganic and Organic Systems»**

МЕЖДУНАРОДНАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ

**«Перспективные материалы с иерархической структурой
для новых технологий и надежных конструкций»**

**VIII ВСЕРОССИЙСКАЯ НАУЧНО-ПРАКТИЧЕСКАЯ
КОНФЕРЕНЦИЯ С МЕЖДУНАРОДНЫМ УЧАСТИЕМ,
ПОСВЯЩЕННАЯ 50-ЛЕТИЮ ОСНОВАНИЯ
ИНСТИТУТА ХИМИИ НЕФТИ**

«Добыча, подготовка, транспорт нефти и газа»

DOI: 10.17223/9785946218412/366

**ТОПОГРАФИЧЕСКИЕ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ СПЛАВА
Ti-Ni-Nb, СФОРМИРОВАННОГО НА TiNi ПОДЛОЖКЕ АДДИТИВНЫМ МЕТОДОМ
С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ЭЛЕКТРОННОГО ПУЧКА**

Гудимова Е.Ю.^{1,2}, Нейман А.А.¹, Шабалина О.И.¹, Мейснер Л.Л.^{1,2}

¹*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физики
прочности и материаловедения СО РАН, Томск, Россия;*

²*Национальный исследовательский Томский государственный университет, Томск, Россия*

В настоящее время создание функциональных миниатюрных изделий размером порядка сотни микрометров является актуальным направлением в промышленности и медицине. В микроэлектронике к таким изделиям относятся актюаторы, в медицине – это имплантаты и инструменты, изготовленные из тонкостенной трубки или проволоки (стенты, корзинки, фильтры, зажимы, захваты, ловушки и пр.). Однако при разработке миниатюрного изделия необходимо учитывать, что объем поверхностной области, испытывающий максимальную деформацию в результате циклических нагрузок, сопоставим с его внутренним объемом, отвечающим за эксплуатационные характеристики конструкции в целом. В связи с этим уделяется повышенное внимание непосредственно свойствам поверхности материала. Эффективными методами улучшения физико-химических и механических свойств поверхности материала являются метод электронно-пучковой модификации, а также объединение этого метода с методами нанесения тонких покрытий из химически чистых элементов и/или композитов. Комбинация таких методов на основе аддитивных технологий позволит сформировать поверхностные сплавы с заданными структурой, морфологией поверхности, химическим составом и физико-механическими свойствами. Цель работы – изучить топографию, элементный состав и свободную энергию поверхности сплавов Ti-Ni-Nb, сформированных на TiNi подложке аддитивным методом с использованием электронного пучка.

В работе исследовались 3 группы плоских образцов TiNi сплава листового проката марки ТН1 (ООО «Промышленный центр МАТЭК-СПФ»). Химический состав сплава (вес. %): 55,54 % Ni, 0,05 % C, 0,045 % O, 0,009 % N, баланс Ti. Первая группа - образцы TiNi с исходной поверхностью после химического травления в растворе кислот 3 ч. HNO₃ + 1 ч. HF, механического шлифования на станке Saphir 550 (ATM GMBH, Германия) до «зеркального блеска» и электрохимической очистки в охлажденном до T = 273 К растворе кислот 3 ч. CH₃COOH + 1 ч. HClO₄. Вторая группа – образцы TiNi^{EB} после обработки низкоэнергетическим сильноточным электронным пучком (НСЭП) в режиме импульсного плавления: U=21 кВ, n=10. Третья группа – образцы (Ti₇₀Nb₃₀/TiNi)^{EB} с Ti-Ni-Nb поверхностным сплавом, сформированным на TiNi путем аддитивного импульсного плавления системы «Ti₇₀Nb₃₀ покрытие /TiNi подложка». Модификацию поверхности TiNi сплава проводили на установке «РИТМ-СП» в ИСЭ СО РАН, г. Томск. Исследования морфологии поверхности, элементного состава и смачиваемости были проведены на оборудовании ЦКП «Нанотех» (ИФПМ СО РАН, г. Томск, Россия) и НИ ТПУ, г. Томск, Россия.

Установлено, что поверхность исходных образцов TiNi после химико-механической очистки содержит дисперсно распределенные частицы 2-х типов: частицы размером 10 мкм соответствуют интерметаллической фазе Ti₂Ni, а частицы размером менее 2-3 мкм – карбооксидам TiC(O). Суммарное содержание кислорода и углерода в поверхностном слое по данным РЭМ/ВДС составляет не более 10 ат. %. Отношение Ti:Ni без учета вклада примесных элементов близко к эквиатомному составу и составляет 50,3:49,7 (ат.%).

НСЭП обработка в режиме импульсного плавления приводит к полному удалению неметаллических включений, однако на поверхности образцов TiNi^{EB} наблюдается наличие типичных микрократеров, формирование которых инициируется частицами второй фазы Ti₂Ni (Ti₄Ni₂O). Подробно механизм формирования кратеров в результате электронно-пучковой

Секция 7. Аддитивные технологии формирования материалов, изделий и конструкций с иерархической структурой

обработки описан в [1]. Значение средней шероховатости поверхности, полученное с площади 15×15 мкм, составляет $R_a(\text{TiNi}^{\text{EB}}) = 7,1 \pm 0,2$ нм, что в ~ 4 раза раз меньше значения для исходной поверхности – $R_a(\text{TiNi}) = 31,1 \pm 0,5$ нм. Концентрация углерода и кислорода в образцах TiNi^{EB} уменьшилась более чем в 2 раза и ниже порога детектирования. Отношение Ti:Ni составляет 53:47 (ат. %). Следует отметить, что обеднение поверхностного слоя толщиной 0,5 мкм по никелю в образцах TiNi^{EB} связано с его селективным испарением в результате электронно-пучковой обработки.

Аддитивное плавление электронным пучком системы «Ti-Nb покрытия/TiNi подложка» приводит к формированию поверхностного сплава, характеризующегося морфологически однородным рельефом с небольшим содержанием единичных микрократеров, которые наследуются в результате предварительной НСЭП обработки. По данным РЭМ/ВДС в поверхностной области образцов $(\text{Ti}_{70}\text{Nb}_{30}/\text{TiNi})^{\text{EB}}$ не выявлено наличие углерода, концентрация кислорода ниже порога детектирования, распределение Ti, Ni и Nb в бескратерных областях однородно по поверхности и соответствуют составу $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{27}\text{Nb}_{20}$ (ат. %).

В таблице 1 представлены значения краевых углов смачивания и свободной энергии поверхности образцов TiNi сплава до и после модификации поверхности. Как видно, для исходных образцов TiNi контактный угол $\theta_w < 90^\circ$, что свидетельствует о гидрофильности поверхности. Значение СЭП составляет $\sigma(\text{TiNi}) = 21,37 \pm 0,64$ мДж/м². Кроме того, полярная составляющая СЭП в данных образцах в 2 раза больше дисперсионной. После НСЭП обработки контактные углы смачивания увеличиваются. Угол $\theta_w(\text{TiNi}^{\text{EB}}) > 90^\circ$, то есть поверхность приобретает гидрофобные свойства. Значение свободной энергии уменьшается относительно значения для исходного образца TiNi. Наблюдается перераспределение вкладов от составляющих СЭП. Формирование Ti-Ni-Nb поверхностного сплава на подложке TiNi привело к существенному изменению величины свободной энергии поверхности. Данная поверхность характеризуется наибольшим значением СЭП $\sigma((\text{Ti}_{70}\text{Nb}_{30}/\text{TiNi})^{\text{EB}}) = 26,82 \pm 0,9$ мДж/м². Важно отметить, что полярный вклад в энергию составляет всего 4% и при контакте жидкости с поверхностью образцов $(\text{Ti}_{70}\text{Nb}_{30}/\text{TiNi})^{\text{EB}}$ будут преобладать силы Ван-дер-Ваальса и другие неспецифические виды взаимодействия.

Таблица 1

Значения краевых углов смачивания и свободной энергии поверхности образцов TiNi сплава до и после модификации поверхности

Образец	θ_w , град.	θ_g , град.	σ , мДж/м ²	σ^D , мДж/м ²	σ^P , мДж/м ²
TiNi	$85,3 \pm 0,9$	$82,6 \pm 1,41$	$21,37 \pm 0,64$	$7,48 \pm 0,32$	$13,89 \pm 0,32$
TiNi^{EB}	$91,7 \pm 1,50$	$84,9 \pm 1,62$	$18,8 \pm 0,78$	$11,18 \pm 0,47$	$7,62 \pm 0,31$
$\text{Ti}_{70}\text{Nb}_{30}/\text{TiNi}$	$89,6 \pm 1,27$	$76,0 \pm 1,69$	$26,82 \pm 0,9$	$22,77 \pm 0,68$	$4,05 \pm 0,22$

Исследования проводились при финансовой поддержке РФФИ, проект №18-19-00198 (от 26.04.2018).

1. Meisner L.L., Markov A.B., Proskurovsky D.I., and et.al. Effect of inclusions on cratering behavior in TiNi shape memory alloys irradiated with a low-energy, high-current electron beam // Surface & Coatings Technology. – 2016. – Vol. 302. – P.495–506