

УДК 533.9:539.4.015.2

*А.А. КЛОПОТОВ***, Ю.Ф. ИВАНОВ****, А.Д. ТЕРЕСОВ***, А.И. ПОТЕКАЕВ**, О.Г. ВОЛОКИТИН*,
В.Д. КЛОПОТОВ*****

ИНИЦИИРОВАННОЕ ВЫСОКОЭНЕРГЕТИЧЕСКИМИ МЕТОДАМИ ФОРМИРОВАНИЕ СИЛИЦИДОВ И КАРБИДОВ В ПОВЕРХНОСТНОМ СЛОЕ ТИТАНА¹

Выполнен анализ двойных и тройной диаграмм фазовых состояний и выявлена возможность образования широкого спектра метастабильных соединений, реализующихся в результате создания неравновесных условий при обработке материала концентрированными потоками энергии. Методами рентгеноструктурного анализа и электронной дифракционной микроскопии выполнены исследования фазового состава поверхностного слоя технически чистого титана ВТ1-0, подвергнутого обработке концентрированными потоками энергии (облучение плазмой электрического взрыва проводящего материала и высокоинтенсивным импульсным электронным пучком) и выявлено формирование частиц силицидов и карбидов титана нано- и субмикронного размера.

Ключевые слова: титан, силициды и карбиды титана, диаграмма состояний, высокоэнергетические методы воздействия, структура, свойства.

Введение

Недостатками титана и его сплавов, существенно сужающими сферу промышленного применения данных перспективных материалов, являются сравнительно низкая жаропрочность, относительно невысокий модуль упругости, низкие трибологические свойства [1]. Эффективным способом улучшения данных служебных характеристик является поверхностное легирование, при котором специальные свойства поверхности достигаются сплошным или локальным формированием на ней сравнительно тонких легированных слоев, свойства которых соответствуют эксплуатационным требованиям [2]. Перспективным направлением развития метода поверхностного легирования является использование в качестве модифицирующего инструмента концентрированных потоков энергии (мощные ионные и электронные пучки, потоки плазмы, лучи лазера и т.д.), позволяющих формировать в поверхностных слоях металлов и сплавов многоуровневые многофазные неравновесные структуры, обладающие повышенной способностью к релаксации упругих напряжений при высоких физических и прочностных свойствах [3].

Цель работы – анализ особенностей и закономерностей формирования структуры и свойств технически чистого титана, подвергнутого поверхностному легированию высокоэнергетическими методами.

Материал и методики исследования

В качестве материала исследования использовали технически чистый титан марки ВТ1-0 (0.18Fe, 0.07C, 0.1Si, 0.04N, 0.12O, 0.01H, остальное Ti, вес. %). Синтез частиц вторых фаз в поверхностном слое технически чистого титана осуществляли следующими методами. Во-первых, комбинированным методом, сочетающим легирование поверхностного слоя (слоя толщиной до 30 мкм) плазмой, формирующейся при электрическом взрыве углеграфитового волокна, на поверхность которого наносили навески порошков карбида кремния [2], и дополнительное облучение модифицированного слоя высокоинтенсивным импульсным электронным пучком [4]. Недостатком метода является нарушение вакуума при смене метода воздействия. Во-вторых, методом, использующим широкие возможности электронно-пучковой установки «СОЛЮ», а именно, на поверхность образцов ВТ1-0 наносили пленку кремния толщиной ~ 1.0 мкм методом распыления кремния пучком электронов, генерируемым электронно-пучковой установкой «СОЛЮ» [4]. После осаждения кремниевой плёнки образцы с помощью шагового двигателя перемещали в область воздействия импульсного электронного пучка и облучали в высокоинтенсивном режиме, соответствующем жидкофазному легированию титана атомами кремния. Таким образом, легирование титана кремнием осуществлялось в едином вакуумном цикле по схеме пленка (Si)/подложка (Ti).

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект № 13-08-98084-р_сибирь_а, проект Министерства образования и науки Российской Федерации.

Исследования фазового состава поверхностных сплавов проводили методами рентгеноструктурного анализа (поверхность модифицирования, дифрактометр XRD 6000). Структуру, элементный и фазовый состав поверхности облучения и приповерхностного слоя анализировали методами сканирующей (прибор SEM-515 «Philips») и просвечивающей дифракционной электронной микроскопии (прибор ЭМ-125).

Результаты исследования и их обсуждение

Анализ литературных источников показывает, что силициды переходных металлов по комплексу физико-механических свойств следует относить к металлическим соединениям с высокой электропроводностью; имеющим температурные зависимости термоэдс в парах с металлами, подобные для пар металлов [5]. Силициды титана не следует относить к соединениям типа фаз внедрения, поскольку они не удовлетворяют условию Хэгга и значительно превышают хегговское критическое отношение 0.59. Это приводит к тому, что в бинарных системах Ti–Si замещение атомов титана атомами кремния приводит к образованию металлических структур при отношении $R_{Si}:R_{Me} > 0.9$ и содержаниях кремния в силицидах до 50 ат. %. При более высоких содержаниях кремния замещение металлических атомов кремнием приводит к образованию сложных кристаллических структур и увеличению роли ковалентной связи между атомами кремния [6] (рис. 1).

Анализируя бинарные диаграммы состояний, представленные на рис. 1, можно отметить следующее. В системе Si–C ряд соединений образуется только в области стехиометрического состава SiC. Эти соединения обладают преимущественно ковалентным типом химической связи и обычно классифицируются как ряд различных политипных разновидностей (модификаций) SiC: β -SiC (или 3C–SiC) с кубической кристаллической структурой (стабильная до 2000 °C); α -SiC-фазы, стабильные при более высоких температурах с гексагональной и ромбоэдрической сингониями (например, 2H-SiC, 4H-SiC, 6H-SiC и nH-SiC, 15R, 21R и др.) [9]. Важно отметить, что структура фаз SiC подобна структуре фаз ряда соединений, которые в основном обладают ковалентным типом связей – алмазоподобным, кремниевым и др. [9]. В этом случае для алмазоподобных фаз существует ряд структурных разновидностей, которые нельзя отнести к политипным [10]. Получение новых карбидокремниевых фаз возможно из SiC-кластеров. Следовательно, в системе Ti–Si–C возможен синтез карбидокремниевых фаз, аналогов МАХ-фаз в результате высокоинтенсивных воздействий. В системе Ti–C (рис. 1) существует одно соединение – карбид состава TiC(δ) со структурой B1 (прототип NaCl, символ Пирсона cF8, пр. гр. $Fm\bar{3}m$). Соединение TiC(δ) плавится конгруэнтно при 3073 ± 25 °C и содержании ~44 ат. % C. Область гомогенности фазы TiC вблизи солидуса занимает от 32 до ~50 ат. % C. Углерод понижает температуру плавления Ti от 1663 до (1653 ± 7) °C – температуры эвтектической кристаллизации $\beta\text{Ti} + \text{TiC}(\delta)$; в эвтектике содержится 1.5 ат. % [7] (рис. 1). Со структурной точки зрения соединение TiC(δ) является твердым раствором атомов неметалла в октамеждоузлиях ГЦК-решетки металла [7]. Вследствие этого в литературе карбид TiC(δ) часто обозначают как TiC_x . В системе Ti–Si существует восемь соединений, пять из которых (Ti_3Si , Ti_5Si_3 , TiSi , Ti_3Si_4 , TiSi_2) указаны на рис. 1.

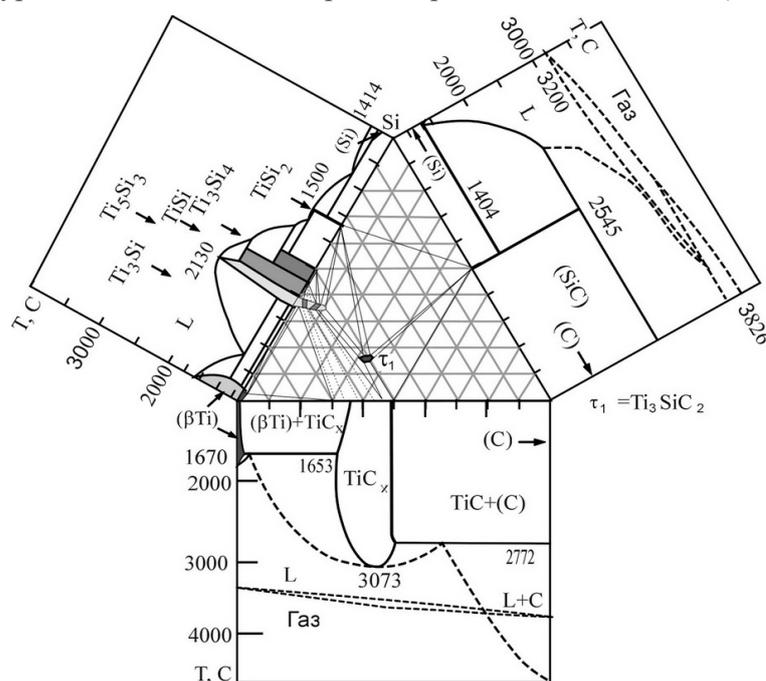


Рис. 1. Бинарные диаграммы систем Ti–Si, Ti–C, Si–C [7] и изотермическое сечение тройной системы Ti–Si–C при 900 °C

Изотермическое сечение системы Ti–Si–C при 900 °C приведено на рис. 1 [8]. На представленной диаграмме показана небольшая область гомогенности соединения Ti_3SiC_2 (τ_1 -фаза), кристаллическая решетка которой имеет сложную слоистую структуру. Наличие соединений, которые принадлежат к МАХ-фазам с составами Ti_2SiC и Ti_5SiC_4 на этой диаграмме не приведены, хотя, согласно литературным данным [11], эти соединения были синтезированы.

Выполнены экспериментальные исследования и показано, что при комбинированном методе обработки на первом этапе (легирование плазмой электрического взрыва (ЭВЛ) углеграфитового волокна, на поверхность которого наносили навески порошков карбида кремния) в поверхностном слое титана формируется ряд вторых фаз, основными из которых являются TiC, SiC, $TiSi_2$. Суммарная объемная доля вторых фаз (δ) после ЭВЛ составляет 57 % (остальное α -Ti). Последующее облучение модифицированного слоя высокоинтенсивным электронным пучком приводит к снижению величины δ до 41 % (при оптимальном режиме облучения). Преобладающей второй фазой модифицированного слоя, независимо от режима обработки, является карбидная фаза. Соотношение карбидов и силицидов (TiC + SiC) : $TiSi_2$ = 3 : 1.

Второй метод, как было показано выше, позволял проводить легирование поверхностного слоя титана в едином вакуумном цикле при облучении электронным пучком сформированную при распылении мишени систему пленка (кремний)/подложка (BT1-0). Выполненные методами сканирующей электронной микроскопии исследования позволили установить, что электронно-пучковая обработка системы пленка (кремний) / подложка (BT1-0) приводит к образованию легированного слоя, концентрация кремния в котором изменяется в пределах от 15 до 7.5 вес. % при увеличении плотности энергии пучка электронов от 20 до 40 Дж/см² (200 мкс, 3 имп., 0.3 Гц). При оптимальном режиме облучения (20 Дж/см², 200 мкс, 3 имп., 0.3 Гц) формируется многослойная субмикронаноразмерная композитная структура (рис. 1, а–в), основной фазой (58 мас. %) поверхностного слоя которой является высокотемпературный ($T_{пл} = 2400$ К) силицид титана состава Ti_5Si_3 (рис. 1, з). Твердость формируемого слоя примерно в 2.5 раза превышает твердость основы.

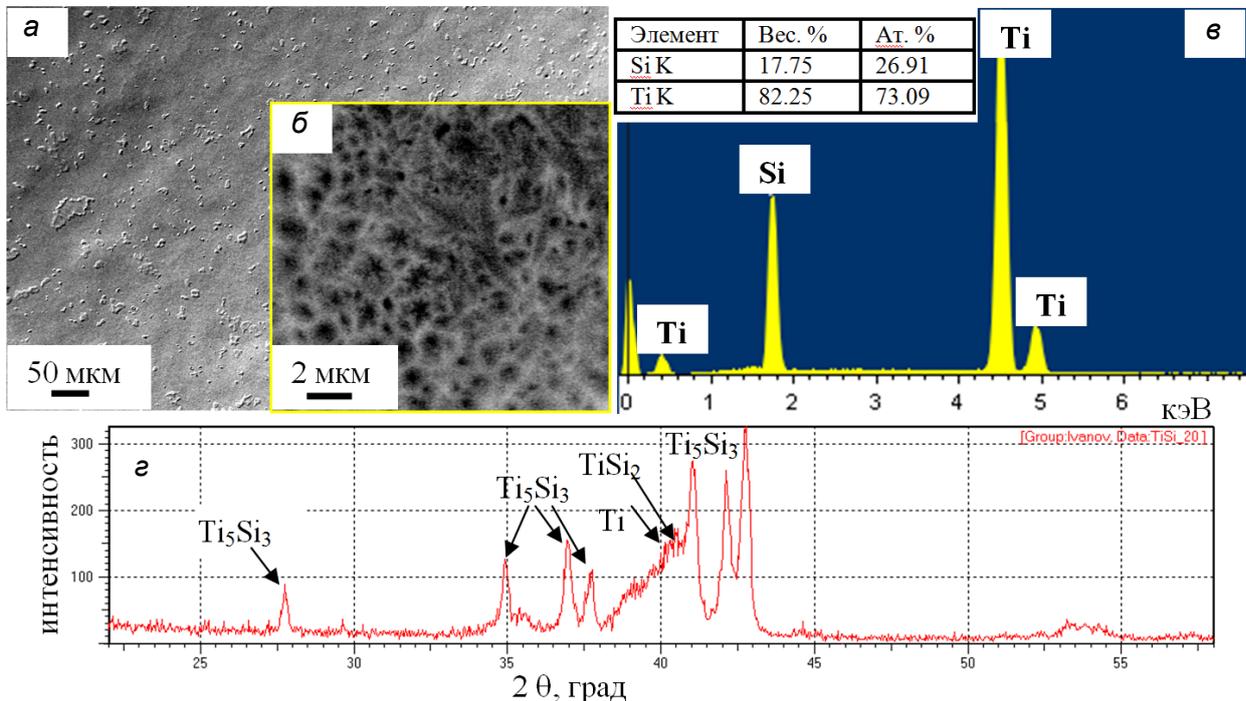


Рис. 2. Электронно-микроскопическое изображение поверхности легирования (а, б), результаты анализа элементного (в) и фазового (z) состава поверхностного слоя системы пленка (Si) / подложка (BT1-0), облученной электронным пучком (20 Дж/см², 200 мкс, 3 имп., 0.3 Гц). На (z) стрелками указаны дифракционные линии фаз, присутствующих в поверхностном слое (толщиной ≈ 10 мкм) исследуемого материала

Заклучение

Выполнен анализ и выявлена возможность образования широкого спектра метастабильных соединений, получаемых в результате создания неравновесных условий при обработке материала

концентрированными потоками энергии. Методами рентгеноструктурного анализа, электронной сканирующей и дифракционной микроскопии выполнены исследования фазового состава поверхностного слоя технически чистого титана VT1-0, подвергнутого обработке концентрированными потоками энергии (облучение плазмой электрического взрыва проводящего материала и высокоинтенсивным импульсным электронным пучком субмиллисекундной длительности воздействия) и выявлено формирование частиц карбидов и силицидов титана нано- и субмикронного размера.

REFERENCES

1. Полмеар Я. Легкие сплавы: от традиционных до нанокристаллов. – М.: Техносфера, 2008. – 468 с.
2. Багаутдинов А.Я., Будовских Е.А., Иванов Ю.Ф., Громов В.Е. Физические основы электровзрывного легирования металлов и сплавов. – Новокузнецк: СибГИУ, 2007. – 301 с.
3. Модифицирование и легирование поверхности лазерными, ионными и электронными пучками / под ред. Дж. Поута, Г. Фоти, Д. Джекобсона. – М.: Машиностроение, 1987. – 424 с.
4. Коваль Н.Н., Иванов Ю.Ф. // Изв. вузов. Физика. – 2008. – Т. 51. – № 5. – С. 60–70.
5. Самсонов Г.В. Силициды и их использование в технике. – Киев: АН УССР, 1959. – 204 с.
6. Самсонов Г.В., Уманский Я.С. Твердые соединения тугоплавких металлов. – М.: Metallurgy, 1957.
7. Диаграммы состояния двойных металлических систем / под ред. Н.П. Лякишева. – М.: Машиностроение, 1996–2000. – Т. 1–3.
8. Palmquist J.-P., Li S., and Persson P.O.A. // Phys. Rev. (b). – 2004. – V. 70. – P. 165401-1–165401-13.
9. Верма А., Кришна П. Полиморфизм и политипизм в кристаллах. – М.: Мир, 1969. – 216 с.
10. Грешняков В.А., Беленков Е.А. // ЖЭТФ. – 2011. – Т. 140. – № 1. – С. 99–111.
11. Sun M. // International Materials Reviews. – 2011. – V. 56. – No. 3. – P. 143–166.

*Томский государственный архитектурно-строительный университет,
г. Томск, Россия

Поступила в редакцию 01.10.14.

**Национальный исследовательский Томский государственный университет,
г. Томск, Россия

***Институт сильноточной электроники СО РАН, г. Томск, Россия

****Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
г. Томск, Россия

E-mail: klopotovaa@tsuab.ru

Клопотов Анатолий Анатольевич, д.ф.-м.н., профессор;

Иванов Юрий Федорович, д.ф.-м.н., ведущ. науч. сотр. ИСЭ СО РАН, ведущ. науч. сотр. НИ ТГУ;

Тересов Антон Дмитриевич, ведущ. электроник ИСЭ СО РАН, мл. науч. сотр. НИ ТГУ;

Потекаев Александр Иванович, д.ф.-м.н., профессор, директор СФТИ;

Волокитин Олег Григорьевич, к.т.н., доцент;

Клопотов Владимир Дмитриевич, к.ф.-м.н., доцент.

A.A. KLOPOTOV, YU.F. IVANOV, A.D. TERESOV, A.I. POTEKAEV, O.G. VOLOKITIN, V.D. KLOPOTOV

FORMATION OF SILICIDES AND CARBIDES IN THE SURFACE LAYER OF TITANIUM, INITIATED USING HIGH-ENERGY METHODS

The analysis of binary and ternary diagrams of phase states has been carried out, and a possibility of formation of a wide range of metastable compounds implemented as a result of creation of non-equilibrium conditions in material processing by concentrated energy flows has been revealed. The studies of the elemental and the phase composition, the states of the defect substructure of the surface layer of the commercially pure titanium VT1-0 subjected to processing by concentrated energy flows (exposure to plasma of electrical explosion of the conductive material and by a high-intensity pulsed electron beam) have been carried out using methods of the X-ray diffraction analysis and the electron scanning and the diffraction microscopy, and formation of particles of silicides and carbides of titanium of the nano and the submicron size has been revealed. It has been established that using the combined method of processing, combining doping of the surface layer (the layer with a thickness of up to 30 mm) by plasma formed during the electric explosion of the graphitized carbon fiber, on the surface of which samples of silicon carbide powders were deposited, and an additional irradiation of the modified layer by a high-intensity pulsed electron beam, a multiphase structure (TiC, SiC, TiSi₂) is formed in the surface layer of titanium. The ratio of carbides and silicides (TiC + SiC): TiSi₂ = 3: 1. A disadvantage of this combined method is the vacuum failure when changing the exposure mode. Mechanical and tribological tests of the modified material has been carried out. It has been shown that the applied combined processing allows to obtain relatively smooth surface layers characterized by a high level of microhardness, ~9 times exceeding the

value of the microhardness of the initial state (with a thickness of the hardened layer of ~ 80 microns) and the wear resistance, ~ 7.7 times exceeding the wear resistance of titanium in the initial state, as well as the friction coefficient, the value of which is ~ 1.15 times lower than the friction coefficient of titanium in the initial state. It is obvious that the main factors responsible for formation of the high-strength state of the surface layer are formation of the structure of the cellular crystallization (the size of cells ranges from 300 nm up to 500 nm) with a nanoscale plate-like substructure (the transverse sizes of ~ 40 nm) of α - titanium, as well as allocation of second phase particles (TiC, SiC, TiSi₂) of the nano and the submicron range, the volume fraction of which exceeds 40%.

The technique has been developed, and the possibility of titanium doping with silicon with formation of a multilayer composite Ti (base) / Ti₅Si₃ (surface layer), which is of particular interest as a high-temperature light material due to formation of a high-temperature ($T_{\text{melting}} = 2400$ K) titanium silicide of the composition Ti₅Si₃ synthesized in a single vacuum cycle under the exposure to a high-intensity electron beam of the submillisecond duration on the system film (silicon) / substrate (titanium) formed by spraying of silicon by an electron beam, has been demonstrated. It has been shown that under the optimal mode of exposure (20 J/cm², 200 microseconds, 3 pulses, 0.3 Hz) the volume fraction of titanium silicide of the composition Ti₅Si₃ exceeds 58 wt. %) The hardness of the formed layer is ~ 2.5 times higher than the hardness of the base.

Keywords: titanium, silicides and carbides of titanium, state diagram, high-energy methods, exposure, structure, properties.

REFERENCES

1. Polmear Ya. *Light alloys: from traditional to nanocrystals*. Moscow, Technosphere Publ., 2008, 468 p.
2. Bagautdinov A.Ya., Budovskikh E.A., Ivanov Yu.F., Gromov V.E. *Physical basis of electroexplosive doping of metals and alloys*. Novokuznetsk, SibGIU, 2007, 301 p.
3. Pout J., Foti G., Jacobson D., eds. *Modification and doping of surfaces by laser, ion, and electron beams*. Moscow, Mechanical Engineering Publ., 1987, 424 p.
4. Koval N.N., Ivanov Yu.F. (2008) *Proceedings of the universities. Physics*, 5, 60–70.
5. Samsonov G.V. *Silicides and their application in engineering*. Kiev: Ukrainian Academy of Sciences, 1959, 204 p.
6. Samsonov G.V., Umanskiy Ya.S. *Solid compounds of refractory metals*. Moscow, Metallurgy Publ., 1957.
7. Lyakisheva N.P., ed. *State diagrams of binary metallic systems*. Moscow: Mechanical Engineering Publ., 1996–2000, v. 1–3.
8. Palmquist J.-P., Li S., Persson P.O.A. (2004) *Physical Review (b)*, 70, 165401-1–165401-13.
9. Verma A., Krishna P. *Polymorphism and polytypism in crystals*. Moscow, World Publ., 1969, 216 p.
10. Greshnyakov B.A., Belenkov E.A. (2011) *JETP*, 140(1), 99–111.
11. Sun M. (2011) *International Materials Reviews*, 56(3), 143–166.