

УДК 533.9: 539.4.015.2

Ю.Ф. ИВАНОВ^{1,2}, А.А. КЛОПОТОВ^{2,3}, А.И. ПОТЕКАЕВ^{2,6}, А.П. ЛАСКОВНЁВ⁴,
А.Д. ТЕРЕСОВ^{1,2}, Н.А. ЦВЕТКОВ³, Е.А. ПЕТРИКОВА^{1,2}, О.В. КРЫСИНА^{1,2}, О.В. ИВАНОВА³,
В.В. ШУТУРОВ¹, А.А. ШЕГИДЕВИЧ⁴, В.В. КУЛАГИНА^{5,6}

ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ПРИ ОБЛУЧЕНИИ СИСТЕМЫ ПЛЕНКА/ПОДЛОЖКА ЭЛЕКТРОННЫМ ПУЧКОМ*

Установлено, что облучение системы «пленка (Zr–Ti–Cu)/(А7) подложка» интенсивным электронным пучком сопровождается формированием многофазного состояния, микротвердость которого примерно в 4.5 раза превышает микротвердость технически чистого алюминия А7, что обусловлено диспергированием зеренной структуры подложки и выделением в поверхностном слое алюминидов циркония.

Ключевые слова: система пленка/подложка, интенсивный электронный пучок, структура, свойства.

Введение

Сплавы на основе алюминия в настоящее время являются широко используемыми конструкционными материалами. Они характеризуются высокой пластичностью, отсутствием хладноломкости, достаточно высокой прочностью и коррозионной стойкостью. Сочетание легкости, прочности и высокой коррозионной стойкости выгодно отличает алюминий и сплавы на его основе. Одним из перспективных способов измельчения зерна в алюминии, существенно повышающим прочность и равномерность свойств материала, являются добавки титана. Однако формирование интерметаллидных фаз, имеющее место при сплавлении титана с алюминием, может привести к охрупчиванию материала [1]. Вероятность образования интерметаллидов и их количество определяются скоростями диффузионного обмена и химической реакции, которые зависят от температурно-временных условий взаимодействия металлов в процессе плавления. Облучение поверхности материала концентрированными потоками энергии позволяет существенно сократить время формирования поверхностного сплава и существенно улучшить эксплуатационные свойства поверхности [2–10].

Для повышения служебных характеристик деталей и механизмов часто используются методы поверхностной модификации, такие, как нанесение твердых, сверхтвердых и износостойких покрытий, обработка поверхности концентрированными потоками энергии, насыщение поверхности атомами металлов и газов с последующим формированием твердых растворов и многофазных систем [1–10].

Целью данной работы является установление закономерностей фазовых превращений, имеющих место при плавлении системы пленка/подложка интенсивным импульсным электронным пучком.

Материал и методики исследования

В качестве модифицируемого материала использовались образцы технически чистого алюминия марки А7. Образцы имели форму пластинок размерами 10×10×5 мм. Перед напылением металлической пленки поверхность образцов механически полировалась. На поверхность образцов напылялась пленка сплава Zr – 5 ат. % Ti – 5 ат. % Cu толщиной 0.5 мкм. Напыление пленки осуществлялось на установке «КВИНТА». Сплав Zr – 5 ат. % Ti – 5 ат. % Cu получался методами порошковой металлургии. Для формирования поверхностного сплава систему «пленка (сплав Zr–Ti–Cu)/(А7) подложка» облучали интенсивным импульсным электронным пучком на установке «СОЛЮ» [11]. Режим облучения: плотность энергии в импульсе – 20 Дж/см²; длительность импульсов – 200 мкс; количество импульсов – 3. Режимы облучения были выбраны исходя из результатов расчета температурного поля, формирующегося в поверхностном слое алюминия при облучении в одноимпульсном режиме обработки электронным пучком. Механические испытания модифицированной

* Работа выполнена при частичной финансовой поддержке гранта РФФИ (проект № 16-58-00075 Бел_а).

поверхности осуществляли, определяя микротвердость (прибор ПМТ-3, метод Виккерса) при нагрузках на индентер 0.2 и 0.5 Н. Трибологические испытания модифицированной поверхности осуществлялись на трибометре «CSEM Tribometer High Temperature S/N 07-142», «CSEM Instruments», Швейцария; скорость износа оценивалась по площади поперечного сечения трека износа, используя 3D-профилометр MICRO MEASURE 3D station французской фирмы «STIL». Дефектная структура материала изучалась методами оптической (микроскоп «Микровизор металлографический μ Vizo-MET-221») и сканирующей электронной (сканирующий электронный микроскоп SEM-515 «Philips») микроскопии. Элементный состав поверхностного слоя определялся методами микрорентгеноспектрального анализа (микроанализатор EDAX ECON IV, являющийся приставкой к электронному сканирующему микроскопу SEM-515 «Philips»). Анализ фазового состава, состояния кристаллической решетки, величины микронапряжений, размера областей когерентного рассеяния поверхностного слоя выполнялся методами дифракции рентгеновских лучей (дифрактометр XRD-7000s, «Shimadzu», Япония).

Результаты исследования и их обсуждение

Выполнен термодинамический анализ фазообразования, имеющего место при равновесных условиях в системе Zr–Ti–Cu (распыляемый катод, напыленная на алюминий пленка). На рис. 1 указаны фазы бинарного состава, образующиеся в сплавах систем Zr–Cu и Ti–Cu. Внутри изотермического треугольника обнаружено существование только одного трехкомпонентного интерметаллического соединения τ_1 (ZrTiCu₂), расположенного в строго локальном месте с узкой областью гомогенности (рис. 1). В то же время в этой системе существует протяженная область соединения со структурой C11_b вдоль сечения Zr₂Cu–Ti₂Cu, в которой происходит изоморфное замещение атомов Ti на атомы Zr (табл. 1).

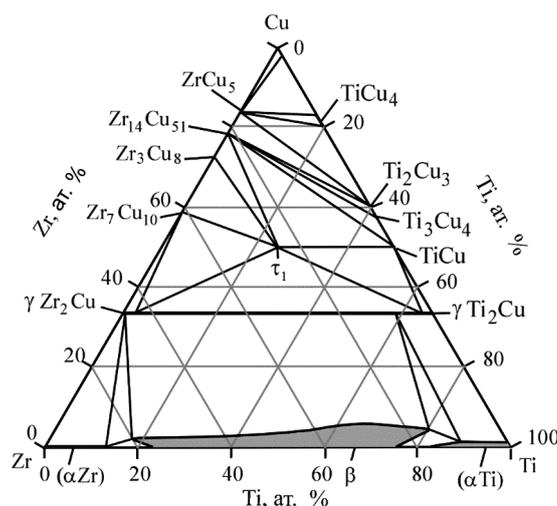


Рис. 1. Изотермическое сечение системы Zr–Ti–Cu при температуре 700 °C [12]

Таблица 1

Составы и кристаллические структуры некоторых тройных интерметаллических соединений, формирующихся в системе Zr–Ti–Cu

Состав и температурная область образования соединений	Символы Пирсона / пространственная группа	Прототип	Параметры элементарной ячейки, нм	Источник
τ_1 , ZrTiCu ₂ < 867 °C	<i>hP12/P6₃/mmc/C14</i>	MgZn ₂	<i>a</i> = 0.513 <i>c</i> = 0.825	[13]
(Zr _{1-x} Ti _x) ₇ Cu ₁₀ < 935 °C	<i>C2ca</i>	Zr ₇ Ni ₁₀	<i>a</i> = 1.26729 <i>b</i> = 0.93163 <i>c</i> = 0.93466	[14]
γ , (Zr _{1-x} Ti _x) ₂ Cu 0 < <i>x</i> < 1	<i>tI6/I4/mmm/C11_b</i>	MoSi ₂	<i>a</i> = 0.3125 <i>c</i> = 0.5915	[15]
TiCu, Zr _x Ti _{1-x} Cu; < 975 °C	<i>tP4/P4/nmm</i>	TiCu		[16]

Перед распылением поверхность катода (сплав Zr–Ti–Cu) обработали интенсивным импульсным электронным пучком с целью формирования покрытия на поверхности алюминия. Облучение поверхности катода интенсивным электронным пучком в режиме плавления и высокоскоростного охлаждения расплавленного слоя привело к формированию многофазного поверхностного слоя, представленного следующими фазами: Zr (50.74 мас. %), $Zr_{0.5}Ti_{0.5}$ (44.03 мас. %) и $CuTi_3$ (5.24 мас. %). Формирование тройных интерметаллических соединений методами рентгенофазового анализа не выявлено.

Формирование системы «пленка (сплав Zr–Ti–Cu)/(A7) подложка» и последующее ее облучение интенсивным импульсным электронным пучком с целью взаимного легирования привело к формированию многокомпонентной системы состава Zr–Ti–Cu–Al. На рис. 2 указаны фазы бинарного состава, а возможное образование в данной системе тройных фаз представлено в табл. 2.

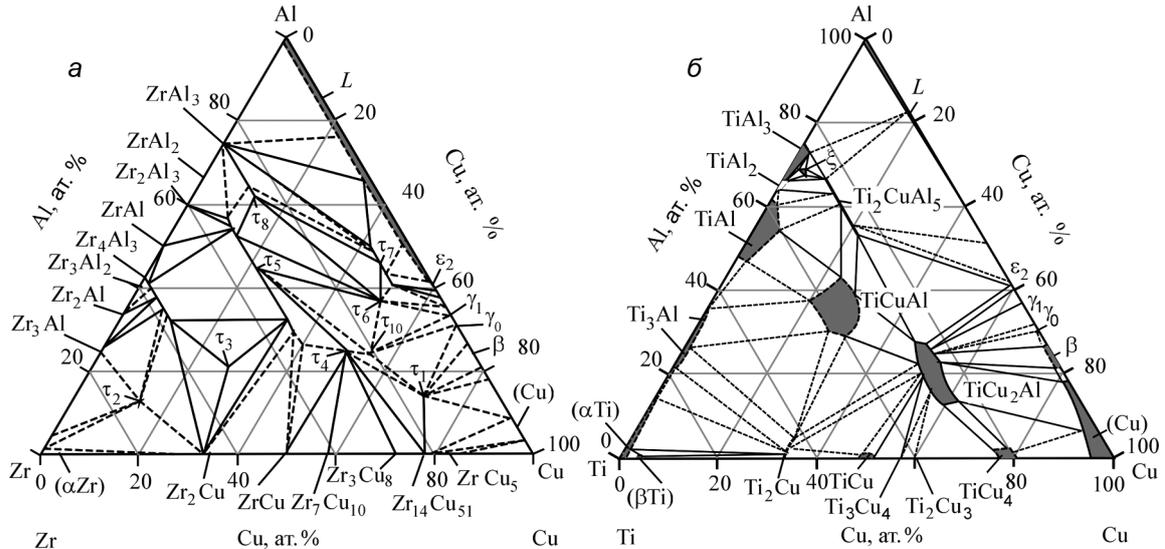


Рис. 2. Изотермические сечения систем Zr–Al–Cu [17] (а) и Ti–Al–Cu [13] (б) при температуре 800 °С

Таблица 2

Составы и кристаллические структуры некоторых тройных интерметаллических соединений, формирующихся в системе Ti–Al–Cu

Состав и температурная область формирования	Символы Пирсона/пространств. группа	Прототип	Параметры элементарной ячейки, нм	Источник
τ_1 , $TiCu_2Al$ ≈ 1125 °С	$cF16/Fm \bar{3} m$	$MnCu_2Al$	$a = 0.601$	[18]
τ_2 , $TiCuAl$ < 1200 °С	$hP12/P6_3/mmc$	$MgZn_2$	$a = 0.5026, c = 0.8084$	[19]
τ_3 , Ti_2CuAl_5 ≈ 1350 °С	$cP4/Pm \bar{3} m/L1_2$	Cu_3Au	$a = 0.3927$	[20]

В тройной системе Ti–Al–Cu интерметаллические соединения выявлены в двойных сплавах Al–Ti, Cu–Ti (рис. 2, б) и Al–Cu. Особенно много интерметаллидных фаз образуется в системе Al–Cu: при затвердевании ниже температуры солидуса алюминий и медь образуют следующие фазы (перечисление в порядке возрастания концентрации алюминия) α , β , χ , γ_1 , ϵ_1 , η_1 , θ и x [20]. При дальнейшем охлаждении ряд фаз теряет стабильность и претерпевает превращение в твердом состоянии. В результате исчезают стабильные только при высоких температурах фазы, а появляются новые стабильные при низких температурах фазы. Внутри изотермического треугольника в тройной системе Ti–Al–Cu обнаружены протяженные области гомогенности (рис. 2, б) следующего состава: τ_1 ($TiCu_2Al$), τ_2 ($TiCuAl$), τ_3 (Ti_2CuAl_5) [15].

В тройной системе Zr–Al–Cu интерметаллические соединения выявлены в двойных сплавах Al–Zr, Cu–Zr (рис. 2, а) и Al–Cu (сведения об образующихся в данном сплаве фазах представлены выше). Внутри изотермического треугольника обнаружено существование с узкими областями

гомогенности десяти интерметаллических соединений (рис. 2, *a*) и выявлено формирование следующих тройных соединений: τ_1 (14Al–71Cu–15Zr), τ_2 (13Al–14Cu–73Zr), τ_3 (21Al–28Cu–51Zr), τ_4 (ZrCu₂Al), ZrCu₂Al, τ_5 (ZrCu_xAl_{2-x}), Zr₂₅Cu₂₅Al₅₀, ZrCuAl, τ_6 (ZrCu₄Al₃), τ_7 (Zr₂CuAl₅), τ_8 (Zr₆Cu₁₆Al₇) (табл. 3).

Таблица 3

Составы и кристаллические структуры некоторых тройных интерметаллических соединений, формирующихся в системе Zr–Cu–Al

Состав и температурная область формирования	Символы Пирсона/пространств. группа	Прототип	Параметры элементарной ячейки, нм	Источник
τ_1 , 14Al–71Cu–15Zr	Не определена			[21]
τ_2 , 13Al–14Cu–73Zr	Не определена			[21]
τ_3 , 21Al–28Cu–51Zr	Не определена			[21]
τ_4 , ZrCu ₂ Al	<i>oF16</i>	MnCu ₂ Al	$a = 0.6215$	[22]
ZrCu ₂ Al; ≈ 600 °C			$a = 0.7381$	[17]
τ_5 , ZrCu _x Al _{2-x} ≈ 800 °C; $0.95 \leq x \leq 0.36$	<i>cF24/Fd $\bar{3} m$</i>	MgCu ₂	$a = 0.7308–0.7440$	[19]
Zr ₂₅ Cu ₂₅ Al ₅₀			$a = 0.7397$	[23]
ZrCuAl			$a = 0.740$	[24]
τ_6 , ZrCu ₄ Al ₃	<i>cI*</i>		$a = 1.730$	[21]
τ_7	<i>tI26</i> <i>I4/mmm/D2_b</i>	ThMn ₁₂	$a = 0.512–0.490$ $c = 0.850–0.856$	[21]
τ_8 , Zr ₂ CuAl ₅	<i>cP4/Pm $\bar{3} m/L1_2$</i>	Cu ₃ Au	$a = 0.402$	[21]
τ_9 < 740 °C	<i>tI*</i>		$a = 0.579$ $c = 0.396$	[25]
τ_{10} , Zr ₆ Cu ₁₆ Al ₇	<i>cF116</i>	Mg ₆ Cu ₁₆ Si ₇	$a = 1.1941$	[26]
Zr ₂ Cu _x Al _{6-x} (давление) $0 \leq x \leq 1$	<i>cP4/Pm $\bar{3} m/L1_2$</i>	Cu ₃ Au	$a = 0.4095–0.4055$	[27]

Облучение системы «пленка (сплав Zr–Ti–Cu)/(A7) подложка» интенсивным импульсным электронным пучком в режиме плавления подложки сопровождается растрескиванием покрытия и выходом на поверхность металла подложки (рис. 3, *a*). Последнее означает впавление покрытия в подложку. Скоростная кристаллизация алюминия приводит к формированию структуры ячеистой кристаллизации с размером ячеек в пределах 0.5–1.5 мкм (рис. 3, *б*).

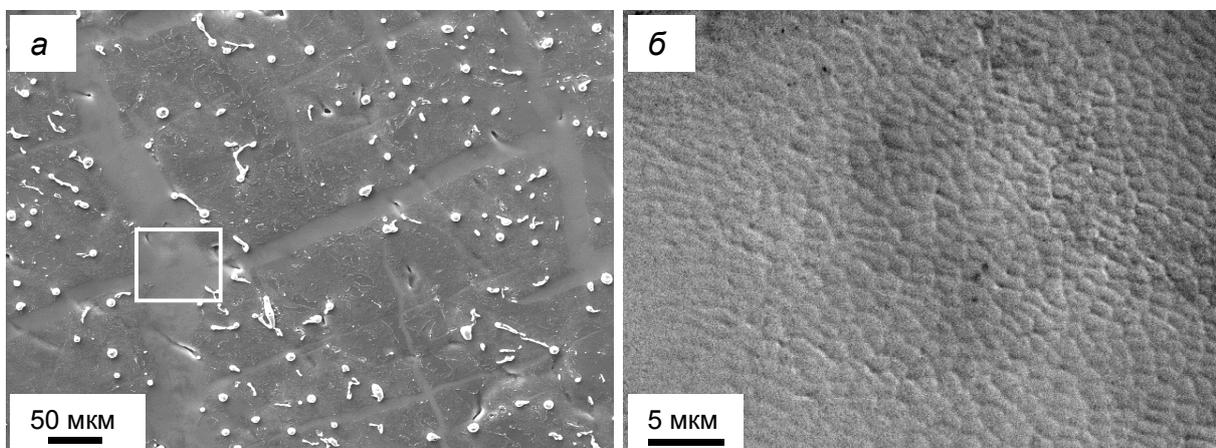


Рис. 3. Структура поверхности, формирующаяся при облучении системы «пленка (сплав Zr–Ti–Cu)/(A7) подложка» интенсивным импульсным электронным пучком в режиме плавления подложки; на (*a*) выделена область, представленная на (*б*)

Облучение системы «пленка (сплав Zr–Ti–Cu)/(А7) подложка» интенсивным импульсным электронным пучком сопровождается изменением фазового состава поверхностного слоя. Наряду с алюминием (87.5 мас. %) и цирконием (α -модификация, 6.8 мас. %) методами рентгенофазового анализа выявлен алюминид циркония состава $ZrAl_3$, относительное содержание которого составляет 5.7 мас. %. Последнее свидетельствует о взаимном легировании пленки и подложки и сплавлении пленки с подложкой в процессе облучения интенсивным электронным пучком.

Проведенные механические испытания системы пленка/подложка до и после облучения электронным пучком показали, что микротвердость системы пленка/подложка в необлученном состоянии увеличивается примерно в 2 раза, а после облучения примерно в 4.5 раза относительно образца технически чистого алюминия А7. Одновременно с этим трибологические испытания выявили снижение износостойкости модифицированной поверхности, что, очевидно, свидетельствует о недостаточно высоком уровне адгезии пленки и подложки.

Заключение

По результатам проведенных исследований установлена возможность формирования системы «пленка (Zr–Ti–Cu)/подложка (Al)» при электродуговом распылении катода соответствующего состава. Показано, что последующее облучение системы пленка/подложка интенсивным электронным пучком сопровождается формированием многофазного состояния, микротвердость которого примерно в 4.5 раза превышает микротвердость технически чистого алюминия А7. Это обусловлено диспергированием зеренной структуры подложки (А7) и формированием частиц алюминидов циркония.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ласковнев А.П., Иванов Ю.Ф., Петрикова Е.А. и др. Модификация структуры и свойств эвтектического силумина электронно-ионно-плазменной обработкой. – Минск: Беларуская навука, 2013. – 283 с.
2. Клименов В.А., Абзаев Ю.А., Потекаев А.И. и др. // Изв. вузов. Физика. – 2016. – Т. 59. – № 7. – С. 53–58.
3. Сакович Г.В., Ворожцов С.А., Ворожцов А.Б. и др. // Изв. вузов. Физика. – 2016. – Т. 59. – № 3. – С. 104–109.
4. Шубин А.Ю., Потекаев А.И., Савостиков В.М. и др. // Актуальные проблемы в машиностроении. – 2016. – № 3. – С. 301–306.
5. Потекаев А.И., Кислицин С.Б., Углов В.В. и др. // Изв. вузов. Физика. – 2016. – Т. 59. – № 1. – С. 83–91.
6. Потекаев А.И., Иванов Ю.Ф., Клопотов А.А. и др. // Изв. вузов. Физика. – 2015. – Т. 58. – № 9/3. – С. 106–110.
7. Потекаев А.И., Морозов М.М., Клопотов А.А. и др. // Изв. вузов. Черная металлургия. – 2015. – № 8. – Т. 58. – С. 589–596.
8. Potekaev A.I., Klopotov A.A., Klopotov V.D. // Appl. Mech. Mater. – 2014. – V. 682. – P. 380–385.
9. Потекаев А.И., Савостиков В.М., Табаченко А.Н. и др. // Изв. вузов. Физика. – 2014. – Т. 57. – № 4. – С. 10–16.
10. Потекаев А.И., Табаченко А.Н., Савостиков В.М. и др. // Изв. вузов. Физика. – 2014. – Т. 57. – № 2. – С. 77–84.
11. Коваль Н.Н., Иванов Ю.Ф. // Изв. вузов. Физика. – 2008. – Т. 51. – № 5. – С. 60–70.
12. Arroyave R., Eagar T.W., and Kaufman L. // J. Alloys Compd. – 2003. – V. 351. – P. 158–170.
13. Teslyuk M.Yu. // Intermetallic Compounds with Structure of Laves Phases. – М.: Nauka, 1969. – P. 1–138.
14. Zeng K.J., Haemaelaenen M., and Lukas H.L. // J. Phase Equilib. – 1994. – V. 15(6). – P. 577–586.
15. Chebotnikov V.N., Molokanov V.V. // Inorg. Mater. (Engl. Trans.). – 1990. – V. 26(5). – P. 808–811.
16. Kumar H., Wollants P., and Delaey L. // J. Alloys Compd. – 1994. – V. 206(1). – P. 121–127.
17. Meyer zu Reckendorf R., Schmidt P.C., and Weiss A. // J. Less-Common Met. – 1990. – V. 159. – P. 277–289.
18. Крупукевич Р.И., Маркив В.Я., and Troyan A.A. // Dop. Akad. Nauk Ukr. RSR. A. Fiz.-Mat. Tekh. Nauki. – 1964. – No. 7. – P. 922–924.
19. Markiv V.Ya. and Крупукевич Р.И. // Sov. Phys. Crystallogr. – 1967. – V. 11. – P. 733–738.
20. Вол А.Е. Структура и свойства двойных металлических систем – М.: ГИФМЛ, 1956. – 755 с.
21. Markiv V.Ya. and Burnashova V.V. // Poroshk. Metall. – 1970. – No. 12. – P. 53–58.
22. Meyer zu Reckendorf R., Schmidt P.C., and Weiss A. // Z. Physik. Chemie, Neue Folge. – 1989. – V. 163. – P. 103–108.

23. Raman A. and Schubert K. // Z. Metallkd. – 1965. – V. 56. – P. 99–104.
24. Schubert K., Raman A., and Rossteutscher W. // Naturwissenschaften. – 1964. – V. 51. – P. 506–507.
25. Soares D.F. and de Castro F.P. // Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem. – 1998. – V. 102. – P. 1181–1184.
26. Arias D. and Abriata J.P. // ASM Materials Park, OH. – 1994. – P. 497–502.
27. Desch P.B., Schwarz R.B., and Nash P. // Mater. Res. Soc. Symp. Proc. – 1991. – V. 186. – P. 439–444.

¹ Институт сильноточной электроники СО РАН, г. Томск, Россия

² Национальный исследовательский Томский государственный университет,
г. Томск, Россия

³ Томский государственный архитектурно-строительный университет,
г. Томск, Россия

⁴ Физико-технический институт Национальной академии наук Беларуси,
г. Минск, Республика Беларусь

⁵ Сибирский государственный медицинский университет, г. Томск, Россия

⁶ Сибирский физико-технический институт им. В.Д. Кузнецова
Томского государственного университета, г. Томск, Россия

Поступила в редакцию 06.06.16,
после доработки – 23.09.16

Иванов Юрий Федорович, д.ф.-м.н., ведущ. науч. сотр. ИСЭ СО РАН, ведущ. науч. сотр. лаб. низкотемпературной плазмы НИ ТГУ, e-mail: yufi55@mail.ru;

Клопотов Анатолий Анатольевич, д.ф.-м.н., профессор, ст. науч. сотр. НИИ медицинских материалов НИ ТГУ, профессор каф. прикладной механики и материаловедения ТГАСУ, e-mail: klopotovaa@tsuab.ru;

Потекаев Александр Иванович, д.ф.-м.н., профессор, профессор НИ ТГУ, директор СФТИ ТГУ, e-mail kanc@spti.tsu.ru;

Ласковнѳ Александр Петрович, д.т.н., академик-секретарь НАН Беларуси, гл. науч. сотр.,
e-mail engine@presidium.bas-net.by;

Тересов Антон Дмитриевич, ведущ. электроник ИСЭ СО РАН, мл. науч. сотр. лаб. низкотемпературной плазмы НИ ТГУ, e-mail: tad514@sibmail.com;

Цветков Николай Александрович, д.т.н., профессор, e-mail nac.tsuab@yandex.ru;

Петрикова Елизавета Алексеевна, мл. науч. сотр. ИСЭ СО РАН, мл. науч. сотр. лаб. низкотемпературной плазмы НИ ТГУ, e-mail elizmarkova@yahoo.com;

Крысина Ольга Васильевна, мл. науч. сотр. ИСЭ СО РАН, мл. науч. сотр. лаб. низкотемпературной плазмы НИ ТГУ, e-mail krysina_82@mail.ru;

Иванова Ольга Викторовна, к.ф.-м.н., доцент, e-mail ivaov@tsuab.ru;

Шугуров Владимир Викторович, мл. науч. сотр., e-mail shugurov@inbox.ru;

Шегидевич Артем Артурович, ст. науч. сотр., e-mail phti@belhost.by;

Кулагина Валентина Васильевна, к.ф.-м.н., доцент, доцент СГМУ, ст. науч. сотр. СФТИ ТГУ, e-mail kanc@spti.tsu.ru.