

## СИНТЕЗ ПОВЕРХНОСТНЫХ СПЛАВОВ ПРИ ОБРАБОТКЕ СИСТЕМЫ ПЛЕНКА/ПОДЛОЖКА ВЫСОКОИНТЕНСИВНЫМ ИМПУЛЬСНЫМ ЭЛЕКТРОННЫМ ПУЧКОМ: СТРУКТУРА И СВОЙСТВА\*

*Иванов Ю.Ф.<sup>1,2</sup>, д.ф.-м.н., доцент (yuf55@mail.ru)*

*Крысина О.В.<sup>1</sup>, младший научный сотрудник*

*Петрикова Е.А.<sup>1</sup>, аспирант*

*Тересов А.Д.<sup>1</sup>, ведущий электроник*

*Клопотов А.А.<sup>3</sup>, д.ф.-м.н., профессор*

<sup>1</sup> Институт сильноточной электроники СО РАН  
(634055, Россия, г. Томск, Академический пр., 2/3)

<sup>2</sup> Национальный исследовательский Томский политехнический университет  
(634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30)

<sup>3</sup> Томский государственный архитектурно-строительный университет  
(634003, Россия, г. Томск, пл. Соляная, 2)

**Аннотация.** Синтезированы, методом импульсного плавления системы пленка/подложка высокоинтенсивным электронным пучком, наноструктурированные многофазные поверхностные легкие сплавы системы Al–Ti–Cu. Выявлены режимы облучения, позволяющие многократно повысить прочностные и трибологические характеристики исходного материала.

**Ключевые слова:** пленка/подложка, электронный пучок, поверхностные сплавы, фазовый состав, структура, свойства.

Как правило, облучение поверхности металлов и сплавов интенсивными импульсными электронными пучками приводит к формированию неравновесных структурно-фазовых состояний, содержащих наноструктурную составляющую. Физическая основа такого процесса заключается в реализации условий сверхвысоких скоростей нагрева (до  $10^9$  К/с) поверхностного слоя до критических температур (расплав, испарение) и формировании предельных градиентов температуры ( $10^7 - 10^8$  К/м), обеспечивающих охлаждение поверхностного слоя за счет теплоотвода в основной объем материала со скоростями ( $10^4 - 10^6$ ) К/с [1]. Цель работы – выявление физических закономерностей синтеза поверхностных сплавов в системе пленка/подложка, подвергнутой обработке высокоинтенсивным импульсным электронным пучком субмиллисекундной длительности.

Синтез пленок состава Ti–Cu толщиной 0,5 и 1,0 мкм осуществляли вакуумно-дуговым методом с плазменным ассистированием на подложки из технически чистого алюминия А7 путем испарения катодов из спеченного материала Ti – 12 % Cu. При синтезе покрытий использовали дуговой испаритель ДИ100 с усиленным охлаждением рабочего катода, что позволило снизить долю капельной фракции в покрытии и уменьшить размер микрочастиц. Непосредственно перед напылением образцы подвергались бомбардировке ионами аргона, в

ходе которой поверхностный слой очищался от адсорбированных газов и диэлектрических включений.

Параметры процесса очистки подбирались таким образом, чтобы не происходило значительного нагрева и травления поверхности образцов: плотность ионного тока на подложку была не больше  $1,5$  мА/см<sup>2</sup>, температура во время ионной бомбардировки не превышала примерно 348 К. Оптимизацию режимов осаждения проводили так, чтобы скорость роста покрытий была высокой, но при этом максимальные размеры микрочастиц, присутствующих в плазменном потоке, не превышали в диаметре толщину покрытий. Соответственно этому синтез пленки Ti–Cu осуществляли при следующих основных параметрах: давление аргона 0,2 Па, ток дугового разряда 60 А, скорость роста покрытий 1,5 мкм/ч. Во время осаждения образцы находились под плавающим потенциалом (–15 В). Температура образцов в течение осаждения покрытий не превышала 393 К.

Плавление системы пленка/подложка осуществляли высокоинтенсивным импульсным электронным пучком субмиллисекундной длительности воздействия на установке «СОЛЮ» [2]. Параметры пучка электронов: энергия электронов  $eU = 18$  кэВ; плотность энергии пучка электронов  $E_s = 10 - 30$  Дж/см<sup>2</sup>; длительность  $\tau$  импульса 20, 50, 100, 200 мкс; количество  $N$  импульсов от 3 до 30, частота  $f$  следования импульсов 0,3 Гц.

Исследования фазового состава поверхностных сплавов проводили методами рентгеноструктурно-

\* Работа выполнена при частичной финансовой поддержке гранта РФФИ (проекты № 13-08-00416 и № 13-08-98084).

го анализа (поверхность облучения, дифрактометр XRD 6000). Структуру поверхности облучения анализировали методами сканирующей электронной микроскопии (прибор SEM-515 «Philips»). Элементный состав поверхностного слоя материала определяли методами микрорентгеноспектрального анализа, используя микроанализатор EDAX ECON IV, являющийся приставкой к электронному сканирующему микроскопу SEM-515 «Philips».

Твердость поверхностного слоя системы пленка/подложка на различных этапах электронно-ионно-плазменного воздействия определяли при нормальных нагрузках на индентор 100, 200 и 500 мН (микротвердомер ПМТ-3) и при нагрузке на индентор, изменяющейся в пределах от 5 до 300 мН (прибор Nano Hardness Tester NHT-S-AX-000X). Исследования коэффициента трения и скорости износа поверхностного слоя проводили в геометрии диск – штифт с помощью трибометра (CSEM, Швейцария) при комнатных температуре и влажности. В качестве контр-тела использовали шарик из сплава ВК8 diam. 3 мм, диаметр трека составлял 4 – 6 мм, скорость вращения 2,5 см/с, нагрузка 1 – 5 Н, дистанция до остановки 50 – 100 м, количество оборотов 3000 – 8000. Объем износа поверхностного слоя определяли после проведения профилометрии образовавшегося трека с помощью лазерного оптического профилометра MicroMeasure 3D Station (Stil, Франция). Скорость износа рассчитывали по формуле

$$V = \frac{2\pi RA}{FL} \text{ мм}^3/(\text{Н} \cdot \text{м}),$$

где  $R$  – радиус трека, мм;  $A$  – площадь поперечного сечения канавки износа, мм<sup>2</sup>;  $F$  – величина приложенной нагрузки, Н;  $L$  – пройденная шариком дистанция, м.

Анализ литературных источников, посвященных исследованию фазовых превращений в системе Al–Ti–Cu, позволил выявить следующие основные закономерности. Диаграмма состояния системы Cu–Ti является сложной и до настоящего времени обсуждаемой. Воспользуемся диаграммой состояния, представленной в работе [3]. В системе Cu–Ti (рис. 1) обнаружено существование шести соединений, два из которых плавятся конгруэнтно:  $\gamma$ -CuTi<sub>2</sub> (прототип MoSi<sub>2</sub>, символ Пирсона *tI6*, пространственная группа (пр. гр.) *I4/mmm*) при температуре 1010 °С,  $\delta$ -CuTi (CuTi, *tP4*, *P4nm*) при 984 °С. Четыре других соединения:  $\beta$ -Cu<sub>4</sub>Ti (ZrAu<sub>4</sub>, *oP20*, *Pnna*),  $\alpha$ -Cu<sub>4</sub>Ti (MoNi<sub>4</sub>, *tI10*, *I4/m*),  $\lambda$ -Cu<sub>2</sub>Ti (VAu<sub>2</sub>, *oC12*, *Amm2*),  $\Theta$ -Cu<sub>3</sub>Ti<sub>2</sub> (Cu<sub>3</sub>Ti<sub>2</sub>, *tP10*, *P4/mnn*) и  $\epsilon$ -Cu<sub>4</sub>Ti<sub>3</sub> (Cu<sub>4</sub>Ti<sub>3</sub>, *tI4*, *I4/mmm*) – образуются по перитектическим реакциям [3]. Соединения  $\lambda$  и  $\Theta$  существуют в узких температурных интервалах и распадаются по эвтектоидным реакциям. Соединения  $\zeta$ ,  $\epsilon$ ,  $\delta$  и  $\gamma$  имеют узкие области гомогенности по составу. Кроме того, в ряде работ обнаружено существование соединения Cu<sub>7</sub>Ti<sub>3</sub>, которое плавится конгруэнтно при температуре

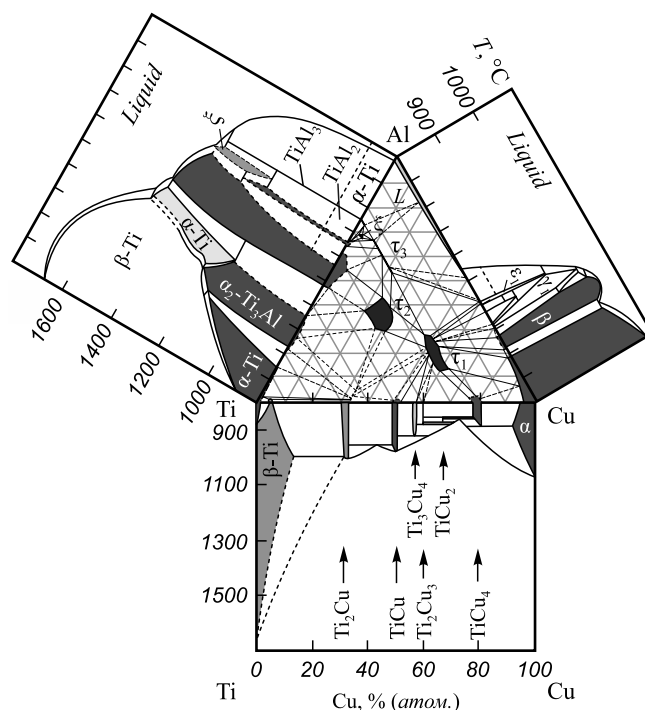


Рис. 1. Бинарные диаграммы систем Al–Cu, Cu–Ti, Al–Ti [3] и изотермическое сечение тройной системы Al–Cu–Ti при 800 °С [4, 6]. Серым и темным цветом выделены однофазные области

905 °С, а при температуре 865 °С распадается по эвтектоидной реакции на Cu<sub>3</sub>Ti<sub>2</sub> и Cu<sub>2</sub>Ti<sub>3</sub>.

Алюминий с медью (система Al–Cu) образуют диаграмму эвтектического типа со стороны алюминия (рис. 1). В системе Al–Cu выявлено 15 фаз. Две фазы (Cu) и (Al) являются твердыми растворами на основе меди и алюминия, шесть фаз:  $\beta$ -фаза (твердый раствор на основе соединения Cu<sub>3</sub>Al),  $\chi$ ,  $\gamma_1$ ,  $\epsilon_1$ ,  $\eta_1$ -CuAl (символ Пирсона *oP16*, пр. гр. *Pban*) и  $\theta$ -CuAl<sub>2</sub> (CuAl<sub>2</sub>, *tI12*, *I4/mcm*) образуются с участием жидкой фазы, остальные фазы –  $\gamma_2$ -Cu<sub>9</sub>Al<sub>4</sub> (*cP52*, *P43m*),  $\alpha_2$  (прототип Al<sub>3</sub>Ti, *tI12*, *I4/mmm*),  $\epsilon_2$ -Cu<sub>1</sub>+<sub>x</sub>Al (AsNi, *hP4*, *P63/mmc*),  $\delta_1$ -Cu<sub>100</sub>-<sub>x</sub>Al<sub>x</sub> ( $38,1 \leq x \leq 40,7$ )(*R3m*),  $\zeta_1$  (*hP4*, *P63/mmm*),  $\zeta_2$ -Cu<sub>11,5</sub>Al<sub>9</sub> (*oI24*- $3,5$ , *Imm2*),  $\eta_2$ -Al<sub>10</sub>Cu<sub>10</sub> (*mC20*, *C2/m*) образуются в результате превращений в твердом состоянии [3].

В системе Al–Ti при термодинамически равновесных условиях обнаружен ряд интерметаллических соединений (рис. 1): Ti<sub>3</sub>Al (прототип Ni<sub>3</sub>Sn, *hP8*, *P63/mmc*); TiAl (AuCu, *tP2*, *P4/mmm*); TiAl<sub>2</sub> (HfGa<sub>2</sub>, *tI24*, *I4/amd*); TiAl<sub>3</sub> (TiAl<sub>3</sub>, *tI8*, *P4/mmm*); Ti<sub>9</sub>Al<sub>23</sub> обладает тетрагональной структурой [3].

Тройная система Al–Cu–Ti характеризуется рядом особенностей (рис. 1). Во-первых, в этой системе все сплавообразующие элементы являются металлами с сильно различающейся электронной структурой (табл. 1). Размеры атомов двух элементов Al и Ti близки, а радиус третьего атома Cu значительно меньше (табл. 1). Во-вторых, области гомогенности фаз, примыкающих к сторонам изотермического треугольника при

## Электронное строение и структура сплавообразующих элементов системы Al–Ti–Cu [3]

Металл	Электронная структура	$R$ , нм	Символ Пирсона	Пр. гр.	Тип структуры в <i>Strukturbericht</i>
Al	[Ne]3s <sup>2</sup> 3p <sup>1</sup>	0,1430	<i>cF4</i>	<i>Fm3m</i>	<u>A1</u>
Ti	[Ar] 3d <sup>2</sup> 4s <sup>2</sup>	0,1462	<i>hP2</i>	<i>P6<sub>3</sub>/mmc</i>	<u>A3</u>
Cu	[Ar] 3d <sup>10</sup> 4s <sup>1</sup>	0,1280	<i>cF4</i>	<i>Fm3m</i>	<u>A1</u>

## Структурные характеристики фаз, формирующихся в тройных системах Al–Ti–Cu

Фаза	Состав	Символ Пирсона	Пр. гр.	Тип структуры	Прототип	Источник
$\tau_1$	TiCu <sub>2</sub> Al	<i>cF16</i>	<i>Fm3m</i>	L2 <sub>1</sub>	MnCu <sub>2</sub> Al	[4]
$\tau_2$	TiCuAl	<i>hP12</i>	<i>P6<sub>3</sub>/mmc</i>	C14	MgZn <sub>2</sub>	[5]
$\tau_3$	Ti <sub>2</sub> CuAl <sub>5</sub>	<i>cP4</i>	<i>Pm3m</i>	L1 <sub>2</sub>	Cu <sub>3</sub> Au	[5]
–	Ti <sub>25</sub> Cu <sub>4</sub> Al <sub>71</sub>	<i>tI16</i>	<i>I4/mmm</i>	<u>D0<sub>23</sub></u>	ZrAl <sub>3</sub>	[4]
$\xi$	Не определен	–	–	–	Ti <sub>2</sub> Al <sub>5</sub>	[4]

температуре 800 °С небольшие, тогда как области гомогенности тройных соединений во внутренних областях фазовой диаграммы значительны (рис. 1). В-третьих, тройные соединения во внутренних областях фазовой диаграммы обладают плотноупакованными структурами с широким спектром сингоний: кубической, тетрагональной и гексагональной (табл. 2).

Таким образом, в термодинамически равновесных условиях в системе Al–Cu–Ti формируется большое число двойных и тройных фаз. Высокоскоростной метод термической обработки существенным образом ограничивает процесс фазообразования вследствие высоких скоростей отвода тепла в интегрально холодный объем подложки.

В качестве обобщающего параметра, характеризующего режим облучения материала импульсным электронным пучком и уровень сплавообразования, используем характеристику вида  $W_S = (E_S N / \tau)$ , учитывая как плотность мощности пучка электронов, так и фоновый нагрев образца при многоимпульсной обработке. Экспериментальным путем установили, что система пленка (TiCu)/подложка (Al) не плавится при  $W_S \leq 0,5 \cdot 10^6$  (Вт/см<sup>2</sup>)·имп. В этом случае покрытие сохраняется, фиксируется множественное трещинообразование, делящее покрытие на фрагменты. Материалом, разделяющий фрагменты покрытия, является, как показал микрорентгеноспектральный анализ, алюминий. В интервале значений  $(1 - 6) \cdot 10^6$  (Вт/см<sup>2</sup>)·имп. наблюдается формирование структуры островкового типа (островки покрытия разделены участками ячеистой кристаллизации системы пленка/подложка) (рис. 2, а, б). При значениях параметра

$W_S = 15 \cdot 10^6$  (Вт/см<sup>2</sup>)·имп. система пленка (TiCu)/подложка (A7) устойчиво плавится (рис. 2, в, з). На поверхности формируется поликристаллическая структура, размер зерен которой изменяется в пределах от 5 до 40 мкм (рис. 2, з). В объеме зерен выявляется структура ячеистой кристаллизации с размером ячеек от 0,4 до 2,0 мкм (рис. 2, з, вставка).

Методами микрорентгеноспектрального анализа выявлено формирование поверхностных сплавов состава Al–Ti–Cu, концентрация элементов в которых существенным образом зависит от параметров облучения. Анализируя результаты, представленные на рис. 3, можно отметить, что концентрация легирующих элементов в поверхностном слое алюминия в зависимости от энергетики пучка электронов может изменяться в весьма широких (от 52 до 2,5 %) пределах. Таким образом, облучая систему пленка/подложка электронным пучком, можно в широких пределах варьировать элементный и, соответственно, фазовый составы поверхностного слоя материала.

Фазовый состав поверхностного слоя системы пленка (TiCu)/подложка (A7) анализировали методами дифракции рентгеновских лучей в геометрии Брегга-Брентано. Выполненные исследования позволили выявить формирование в поверхностном слое толщиной примерно 10 мкм многофазной структуры, качественный и количественный состав которой зависит от режима электронно-пучковой обработки. Установлено, что суммарная объемная доля вторых фаз (Al<sub>3</sub>Ti, Ti<sub>3</sub>Al, Ti<sub>3</sub>Cu) максимальна (примерно 40 %) при облучении системы по режиму:  $E_S = 15$  Дж/см<sup>2</sup>,  $\tau = 100$  мкс,  $N = 20$  имп.,  $f = 0,3$  Гц, т.е. в поверхностном сплаве состава 79 % Al – 16 % Ti – 5 % Cu (рис. 3).

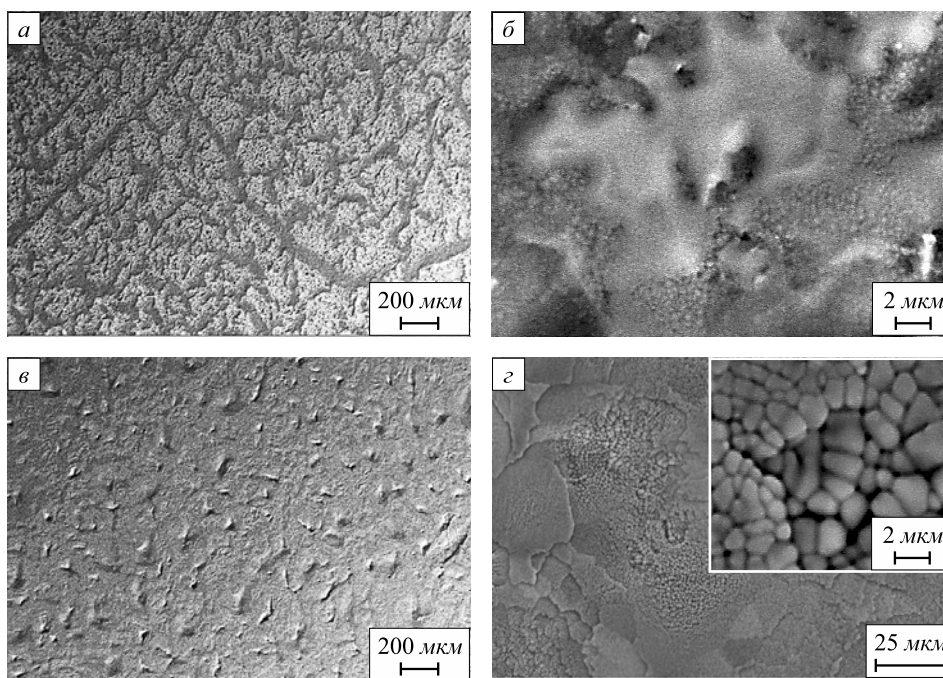


Рис. 2. Структура поверхности облучения системы пленка (TiCu)/подложка (технически чистый алюминий А7); параметры пучка электронов:

а, б –  $E_s = 15 \text{ Дж/см}^2$ ,  $\tau = 50 \text{ мкс}$ ,  $N = 3 \text{ имп.}$ ; в, г –  $E_s = 15 \text{ Дж/см}^2$ ,  $\tau = 20 \text{ мкс}$ ,  $N = 20 \text{ имп.}$  Сканирующая электронная микроскопия

Модификация фазового и элементного составов, дефектной субструктуры поверхностного слоя алюминия должна сказаться на физико-механических и трибологических свойствах материала. Для аттестации свойств поверхностного сплава были выполнены исследования твердости, модуля Юнга и износостойкости системы покрытие/подложка до и после электронно-пучкового воздействия. Результаты анализа твердости поверхностного слоя приведены на рис. 4, а, модуля Юнга – на рис. 4, б. Отчетливо видно, что максимальная твердость 5 – 6 ГПа и максимальный модуль Юнга 200 – 250 ГПа достигаются на поверхности облучения. Учитывая, что модуль Юнга оксида  $\text{Al}_2\text{O}_3$  изменяется в пределах 200 – 400 ГПа, а модуль Юнга алюминия не

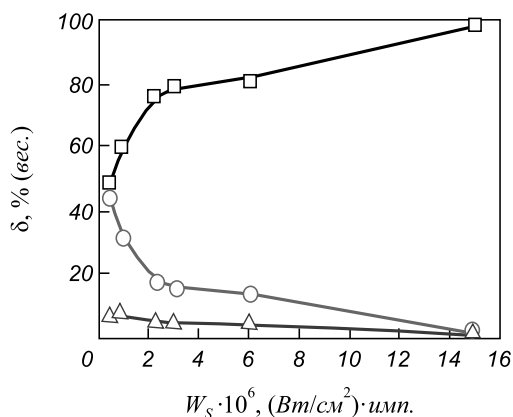


Рис. 3. Зависимость концентрации элементов поверхностного слоя системы пленка (TiCu)/подложка (А7) от параметров облучения импульсным электронным пучком:

□ – концентрация алюминия; ○ – титана; △ – меди

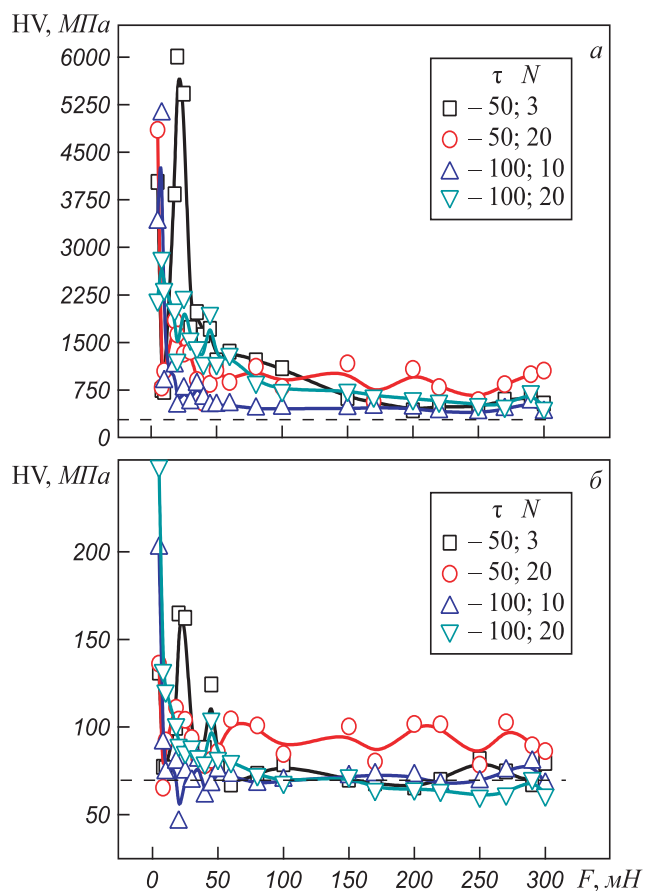


Рис. 4. Зависимость от нагрузки  $F$  на индентор твердости  $HV$  (а) и модуля Юнга  $E$  (б) поверхностных сплавов, сформированных при облучении импульсным электронным пучком системы пленка (TiCu)/подложка (А7);  $E_s = 15 \text{ Дж/см}^2$ ;  $f = 0,3 \text{ Гц}$ ; длительность  $\tau$  импульсов, мкс, и их количество  $N$  указаны на рисунках

превышает 70 ГПа, можно сказать, что на стадии остывания на поверхности образцов формировалась тонкая пленка оксидной фазы. В интервале нагрузок на индентор 20 – 70 мН выявляется некоторый подслои, твердость которого примерно 2 ГПа (почти в 7 раз выше твердости исходного материала), модуль Юнга примерно 110 ГПа (почти в 1,8 раз выше модуля Юнга исходного материала).

При дальнейшем увеличении нагрузки на индентор твердость и модуль Юнга снижаются, приближаясь к характеристикам исходного материала. Следует однако отметить, что при облучении системы пленка/подложка электронным пучком с параметрами  $E_s = 15$  Дж/см<sup>2</sup>,  $f = 0,3$  Гц,  $\tau = 50$  мкс,  $N = 20$  имп. удается сформировать протяженный слой, твердость которого более чем в 3 раза, а модуль Юнга в 1,5 раза превышают значения для исходного алюминия. Увеличение прочностных свойств поверхностного слоя сопровождается повышением износостойкости примерно в 1,2 раза, что фиксируется в системе пленка/подложка, облученной электронным пучком с параметрами  $E_s = 15$  Дж/см<sup>2</sup>,  $f = 0,3$  Гц,  $\tau = 100$  мкс,  $N = 20$  имп.

**Выводы.** Осуществлен синтез высокоинтенсивным импульсным электронным пучком субмиллисекунд-

ной длительности легких поверхностных сплавов на основе алюминия, обладающих высокими значениями твердости, модуля Юнга и износостойкости. Выполнены структурные исследования и показано, что повышение физико-механических характеристик алюминия обусловлено формированием в результате плавления и высокоскоростной кристаллизации системы пленка (TiCu)/подложка (алюминий) многофазного субмикронаноструктурного состояния.

#### БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Rotshtein V., Ivanov Yu., Markov A. In *Materials surface processing by directed energy techniques*. Elsevier, 2006. P. 205 – 240.
2. Коваль Н.Н., Иванов Ю.Ф. // *Изв. вуз. Физика*. 2008. № 5. С. 60 – 76.
3. Диаграммы состояния двойных металлических систем / Под ред. Н.П. Лякишева. – М.: Машиностроение, 1996 – 2000. Т. 1 – 3.
4. Raman A., Schubert K. // *Z. Metallkd.* 1965. Vol. 56. P. 99 – 104.
5. Крыпьякевич П.И., Маркив В.Я., Троян А.А. // *Dop. Akad. Nauk Ukr. RSR, A, Fiz.-Mat. Tekh. Nauki*. 1964. № 7. P. 922 – 924.
6. Murray J.L. // *Int. Met. Rev.* 1985. Vol. 30. P. 211 – 233.

© 2014 г. Иванов Ю.Ф., Крысина О.В.,  
Петрикова Е.А., Тересов А.Д., Клопотов А.А.  
Поступила 14 января 2014 г.

IZVESTIYA VUZOV. CHERNAYA METALLURGIYA = IZVESTIYA – FERROUS METALLURGY. 2014. No. 8. Vol. 57, pp. 37–41.

### SYNTHESIS OF THE SURFACE ALLOYS BY HIGH - INTENSITY PULSED ELECTRON BEAM TREATMENT OF THE FILM/SUBSTRATE SYSTEM: STRUCTURE AND PROPERTIES

**Ivanov Yu.F.**<sup>1,2</sup>, *Dr. Sci. (Eng.), Assist Professor*  
(yuf55@mail.ru)

**Krycina O.V.**<sup>1</sup>, *Junior Researcher*

**Petrikova E.A.**<sup>1</sup>, *Postgraduate*

**Teresov A.D.**<sup>1</sup>, *Reading electronic*

**Klopotov A.A.**<sup>3</sup>, *Dr. Sci. (Eng.), Professor*

<sup>1</sup> **Institute of High Current Electronics SB RAS** (2/3, Akademicheskii pr., Tomsk, 634055, Russia)

<sup>2</sup> **National Research Tomsk Polytechnic University** (30, pr. Lenina, Tomsk, 634050, Russia)

<sup>3</sup> **Tomsk State University of Architecture and Building** (2, Solyanaya sq., Tomsk, 634003, Russia)

**Abstract.** Nano-structured multiphase surface light alloys of Al–Ti–Cu system have been synthesized by pulsed melting of the high-intensity electron beam of the film / substrate. Irradiation modes allowing multiply increase strength and tribological characteristics of the initial material have been identified.

**Keywords:** film/substrate, electron beam, surface alloys, phase composition, structure, properties.

#### REFERENCES

1. Rotshtein V., Ivanov Yu., Markov A. In *Materials surface processing by directed energy techniques*. Elsevier, 2006, pp. 205–240.
2. Koval' N.N., Ivanov Yu.F. Nanostructuring of surfaces of metal-ceramic and ceramic materials by electron-beams. *Russian Physics Journal*. 2008, Vol. 51, no. 5, pp. 505–516.
3. *Diagrammy sostoyaniya dvoynykh metallicheskih sistem* [Diagrams of binary metal systems]. Lyakishev N.P. ed. Moscow: Mashinostroenie, 1996–2000. Vol. 1–3. (In Russ.)
4. Raman A., Schubert K. *Z. Metallkd.* 1965. Vol. 56, pp. 99–104.
5. Крыпьякевич П.И., Маркив В.Я., Троян А.А. *Dop. Akad. Nauk Ukr. RSR, A, Fiz.-Mat. Tekh. Nauki*. 1964, no. 7, pp. 922–924.
6. Murray J.L. *Int. Met. Rev.* 1985. Vol. 30, pp. 211–233.

**Acknowledgements.** This work was partially financially supported by the grant of RFBR (project no.13-08-00416 and no.13-08-98084).

Received January 14, 2014