

УДК 669.14.08:621.785

**Ю.Ф. Иванов<sup>1,2</sup>, А.Д. Тересов<sup>1</sup>, Е.А. Петрикова<sup>1</sup>, С.В. Райков<sup>3</sup>,  
В.Ф. Горюшкин<sup>3</sup>, Е.А. Будовских<sup>3</sup>**

<sup>1</sup> Институт сильноточной электроники СО РАН (г. Томск)

<sup>2</sup> Национальный исследовательский Томский политехнический университет

<sup>3</sup> Сибирский государственный индустриальный университет

## **СТРУКТУРА, ФАЗОВЫЙ СОСТАВ И СВОЙСТВА ПОВЕРХНОСТНОГО СЛОЯ ТЕХНИЧЕСКИ ЧИСТОГО ТИТАНА VT1-0, ПОДВЕРГНУТОГО ЭЛЕКТРОВЗРЫВНОМУ ЛЕГИРОВАНИЮ И ПОСЛЕДУЮЩЕЙ ОБРАБОТКЕ ИМПУЛЬСНЫМ ВЫСОКОИНТЕНСИВНЫМ ЭЛЕКТРОННЫМ ПУЧКОМ\***

**Аннотация.** Рассмотрены результаты анализа структуры и фазового состава, механических, трибологических и коррозионных свойств технически чистого титана VT1-0, подвергнутого комбинированной обработке, сочетающей электровзрывное легирование и последующее облучение высокоинтенсивным электронным пучком. Выявлены режимы обработки, позволяющие кратно увеличить контролируемые свойства материала; рассмотрены физические причины, способствующие этому.

**Ключевые слова:** технически чистый титан, электровзрывное легирование, электронный пучок, структура, свойства.

## **STRUCTURE, PHASE COMPOSITION AND PROPERTIES OF CP TITANIUM VT1-0 SURFACE LAYER, SUBJECTED TO ELECTROEXPLOSIVE ALLOYING AND SUBSEQUENT TREATMENT BY HIGH-INTENSITY PULSED ELECTRON BEAM**

**Abstract.** The results of the analysis of the structure and phase composition, mechanical, tribological and corrosion properties of commercially pure titanium VT1-0 subjected to a combined treatment that combines electroexplosive alloying and subsequent irradiation by high-intensity electron beam are considered. Identified modes of treatment, allowing to multiple increases controlled properties of the material and discusses the physical reasons contributing to this.

**Keywords:** commercially pure titanium, electroexplosive alloying, electron beam, structure, properties.

Титановые сплавы занимают одно из ведущих мест среди материалов, обеспечивающих прогресс авиакосмической техники, судостроения, машиностроения и медицины [1 – 3]. Эти сплавы характеризуются высокой пластичностью, отсутствием хладноломкости, высокой прочностью и коррозионной стойкостью (особенно в окислительных и хлорированных средах). Несмотря на многочисленные исследования, направленные в первую очередь на решение конкретных производственных задач, потенциальные возможности сплавов на основе титана реализованы далеко не полностью. Это обусловлено рядом недостатков титановых сплавов, существенно ограничивающих их применение (низкая износостойкость, высокая склонность к налипанию, большой коэффициент трения в паре практически со всеми материалами) [4].

Для защиты поверхности изделий из титана и его сплавов широко используются различного рода покрытия [5], применяются различные методы их нанесения [6]. Общим недостатком покрытий состоит в формировании на границе с основой термомеханических напряжений, которые приводят к разрушению этих покрытий.

Перспективным является использование поверхностного легирования, позволяющего модифицировать сравнительно тонкие поверхностные слои материала, при этом остаются неизменными структура и фазовое состояние объема. Одним из перспективных методов легирования поверхности является обработка материала потоками плазмы, в том числе формируемой при электрическом взрыве токопроводящих фольг или волокон (ЭВЛ) [7, 8].

Дополнительное повышение свойств поверхностного слоя и образца в целом достигается при комбинированной обработке, сочетающей ЭВЛ и последующую термическую обработку, осуществляемую высокоинтенсивными импульсными низкоэнергетическими электронными пучками [9, 10]. По сравнению с широко распространенной лазерной электронно-пучковой технологией обладает большими возможностями контроля и регулирования количества подводимой энергии, отличается локальностью распределения энергии в приповерхностном слое обрабатываемого материала и высоким коэффициентом полезного действия [11, 12]. Сверхвысокие ( $10^8 - 10^{10}$  К/с) скорости нагрева до температур плавления и последующего охлаждения тонкого ( $10^{-7} - 10^{-6}$  м) приповерхностного слоя материала, весьма малое ( $10^{-6} - 10^{-3}$  с) время воздействия высоких тем-

\* Работа выполнена при частичной финансовой поддержке грантов РФФИ (проекты № 13-08-00416 и № 13-02-12009 офи\_м), а также в рамках государственного задания «Наука» Минобрнауки РФ.

ператур, формирование предельных (до  $10^7 - 10^8$  К/м) градиентов температуры, обеспечивающих охлаждение приповерхностного слоя за счет теплоотвода в основной объем материала со скоростью  $10^4 - 10^9$  К/с, создают условия для образования в приповерхностном слое аморфной, нано- и субмикроструктур. Столь существенные изменения структуры и фазового состояния поверхностных слоев приводят к значительному улучшению физико-химических и прочностных свойств материала, недостижимому при использовании традиционных методов поверхностной обработки.

Целью настоящей работы является выявление закономерностей эволюции структуры и свойств поверхностного слоя технически чистого титана BT1-0, подвергнутого обработке, сочетающей электровзрывное легирование и последующее облучение электронным пучком.

В качестве модифицируемого материала выбран технически чистый титан BT1-0, содержащий до 0,25 % Fe, до 0,07 % C, до 0,1 % Si, до 0,04 % N, до 0,2 % O, до 0,01 % H, остальное титан (по массе) [13]. Исследовали образцы в форме шайб толщиной 10 и диам. 15 мм.

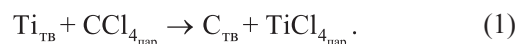
Легирование поверхностного слоя осуществляли путем воздействия плазмы, формирующейся при электрическом взрыве углеродного волокна (УВ), на поверхность которого в область взрыва помещали навеску порошка карбида кремния SiC. Режим электровзрывного легирования: поглощаемая плотность мощности  $5,5 \text{ ГВт/м}^2$  (зарядное напряжение 2,2 кВ), диаметр сопла и расстояние образца от среза сопла 20 мм, масса углеродных волокон 70 мг, масса порошковой навески карбида кремния 50 мг. Дополнительное импульсное плавление модифицированного слоя осуществляли высокоинтенсивным электронным пучком на установке «СОЛО». Режимы импульсной обработки: энергия электронов 18 кэВ, плотность  $E_s$  энергии пучка электронов  $40 - 60 \text{ Дж/см}^2$ , длительность  $\tau$  импульсов 100 и 200 мкс, количество  $N$  импульсов воздействия 1 – 20, частота  $f$  следования импульсов  $0,3 \text{ с}^{-1}$ ; облучение проводили в аргоне при остаточном давлении 0,02 Па. Такие режимы обеспечивали нагрев поверхностного слоя толщиной приблизительно 30 мкм до температуры плавления и закалку из расплава со скоростями примерно  $10^6 \text{ К/с}$ .

Исследования фазового состава и дефектной субструктуры поверхностного слоя осуществляли методами оптической, сканирующей и электронной дифракционной микроскопии, рентгеноструктурного анализа (геометрия Брега-Брентано, кобальтовое  $K_\alpha$ -излучение). Изучали физико-механические свойства поверхностного слоя (микротвердость, износостойкость, коэффициент трения).

Коррозионные испытания осуществляли в среде хлорагента, в качестве которого применяли тетрахлорид углерода  $\text{CCl}_4$  «ХЧ» (химически чистый, содержание примесей менее 0,01 %). В изотермических условиях и при непрерывном потоке паров  $\text{CCl}_4$  образцы выдерживали в реакторе в течение 4 ч, а затем печь отключали,

подачу хлорагента прекращали, образцы охлаждали вместе с печью до комнатной температуры. Испытания осуществляли в интервале температур  $573 - 773 \text{ К}$ . В предварительных экспериментах с образцами технически чистого титана было установлено, что в этом интервале температуры изменяются механизм реакции хлорагента с титаном и состав продуктов газовой коррозии. В интервале  $573 - 623 \text{ К}$  титан устойчив к хлорагенту. После выдержки в реакторе менее 5 ч на образцах образуются пленки, дающие цвета побежалости, которые затем, при более длительной выдержке, становятся темно-фиолетовыми. Такие пленки хорошо удерживаются на поверхности металла и не счищаются скальпелем (остаются царапины). Масса образцов в опытах при этой температуре практически остается постоянной (изменения составляют десятые доли миллиграмма). Предположительно такие пленки могут быть образованы хлоридами  $\text{TiCl}_2$ ,  $\text{TiCl}_3$ , их смесями или оксихлоридами титана.

При температуре  $673 \text{ К}$  и выше механизм реакции резко изменяется: на образцах образуется рыхлая пленка преимущественно из рентгеноаморфного углерода, в которой достаточно много двухмерноупорядоченного углерода (межплоскостные расстояния  $d_{002} = 0,351 \text{ нм}$ ;  $L_c = 1,82 \text{ нм}$ ). Такая пленка легко расслаивается (как слюда) и отделяется от поверхности металла. При открывании пробки реактора после изотермической выдержки образцов при  $673 \text{ К}$  появляется молочно-белый густой дым, который в вытяжном шкафу медленно поднимается вверх. Появление этого дыма указывает на то, что продуктом взаимодействия металла с хлорагентом является тетрахлорид титана  $\text{TiCl}_4$ . Схема реакции взаимодействия титана с тетрахлоридом углерода  $\text{CCl}_4$  в интервале температур  $673 - 773 \text{ К}$  следующая:



В опытах по газовой коррозии титана в тетрахлориде углерода в интервале температур  $673 - 773 \text{ К}$  в течение 1 – 5 ч происходит существенное уменьшение массы образцов. Поэтому именно этот интервал температур выбрали для установления стойкости модифицированного поверхностного слоя технически чистого титана к хлорагенту. Результаты коррозии оценивали по массовому показателю коррозии

$$K_m = \frac{\Delta m}{S\tau} = \frac{m_2 - m_1}{S\tau}, \quad (2)$$

где  $m_1$  – масса образцов до опыта, г;  $m_2$  – масса образцов после опыта и удаления твердого углерода с поверхности, г;  $S$  – площадь поверхности образцов,  $\text{мм}^2$ ;  $\tau$  – время опыта, ч.

Масса образцов во всех опытах уменьшалась, поэтому массовый показатель коррозии принимает отрицательные значения.

При подстановке в формулу (2) данных по немодифицированным образцам из титана ВТ1-0 (образцы-свидетели) получены массовые показатели коррозии  $K_{Ti}$  для этого материала. При подстановке в формулу (2) данных по модифицированным образцам получен усредненный массовый показатель коррозии материала ( $K_{cp}$ ). При усреднении учитывали как показатель коррозии титана  $K_{Ti}$  (немодифицированные участки поверхности образца), так и показатель коррозии модифицированного образца  $K_m$ . Для одного и того же образца все три показателя связаны между собой зависимостью

$$K_{cp} = \left( \frac{S_{Ti}}{S} \right) K_{Ti} + \left( \frac{S_m}{S} \right) K_m, \quad (3)$$

где  $\frac{S_m}{S}$  и  $\frac{S_{Ti}}{S}$  – доля модифицированной и немодифицированной поверхности образца.

Результаты опытов оценивали как «хорошие», если они укладывались в схему: все три показателя коррозии ( $K_{cp}$ ,  $K_{Ti}$ ,  $K_m$ ) – отрицательные величины;  $K_m$  по модулю меньше  $K_{Ti}$ ; отношение  $\frac{K_m}{K_{Ti}}$  – положительная величина, меньше единицы. Оценку коррозионной стойкости модифицированного слоя осуществляли на основании величины отношения показателей коррозии  $\frac{K_{cp}}{K_{Ti}}$ .

Комбинированная обработка образцов технически чистого титана, сочетающая электровзрывное легирование при использовании углеродного волокна и карбида кремния и последующее облучение электронным пучком, приводит при указанных выше режимах воздействия к формированию относительно гладкой поверхности, на которой выявляется зеренная структура с размером кристаллитов 1,5 – 12,0 мкм (рис. 1, а). В объеме зерен фиксируется субструктура высокоскоростной кристал-

лизации, размер ячеек которой изменяется в пределах 300 – 500 нм (рис. 1, б). Анализ поперечных шлифов (рис. 1, в) выявил многослойную структуру, представленную собственно легированным слоем (слой I), тонким (3 – 7 мкм) переходным слоем (слой II, вставка) и слоем термического влияния (слой III), плавно переходящим в основной объем материала.

Толщина легированного слоя практически не зависит от режима электронно-пучковой обработки и изменяется в пределах 25 – 30 мкм. Анализируя структуру поперечного шлифа, можно отметить, что легированный слой структурно неоднороден: слой, примыкающий к поверхности легирования, и слой, отделяющий зону термического влияния от слоя жидкофазного легирования, имеют глобулярное строение и являются более дисперсными по сравнению с центральной зоной слоя легирования. Увеличение плотности энергии пучка электронов от 45 до 60 Дж/см<sup>2</sup>, а также увеличение количества импульсов воздействия пучка электронов от 10 до 20 способствуют повышению степени структурной однородности слоя жидкофазного легирования.

Рентгенофазовый анализ модифицированного слоя выявил присутствие наряду с  $\alpha$ -Ti вторых фаз составов TiC, SiC, TiSi<sub>2</sub>, суммарная объемная доля которых изменяется в пределах 10 – 41 % и достигает максимального значения при режиме облучения  $E_s = 50$  Дж/см<sup>2</sup>,  $\tau = 100$  мкс,  $N = 10$  имп.,  $f = 0,3$  с<sup>-1</sup>. Основной из упрочняющих фаз является карбид титана TiC. Частицы карбида титана, как показали исследования тонких фольг, выполненные методами просвечивающей электронной дифракционной микроскопии, присутствуют в двух морфологически различных состояниях: во-первых, в виде глобул; во-вторых, в виде прослоек, разделяющих ячейки кристаллизации  $\alpha$ -Ti (рис. 2, а, б). Частицы карбида кремния состава  $\alpha$ -SiC имеют преимущественно

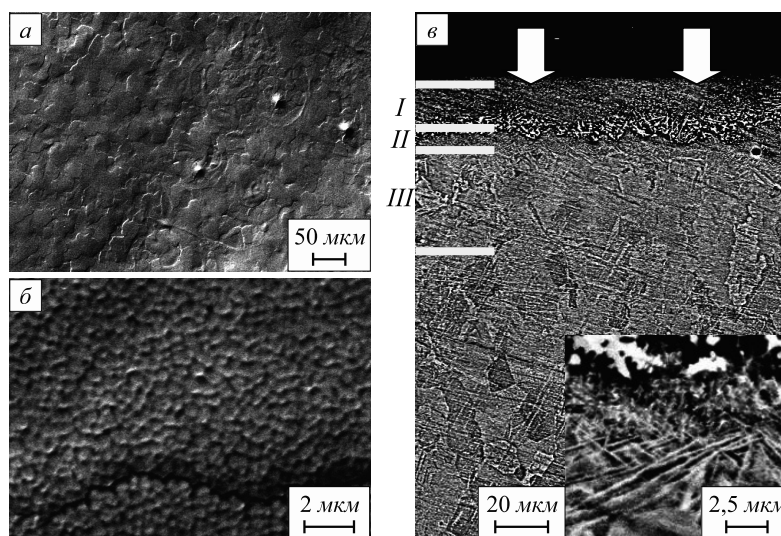


Рис. 1. Структура (сканирующая электронная микроскопия) поверхности (а, б) и поперечного сечения (в) образцов технически чистого титана, подвергнутых электровзрывному легированию и последующей электронно-пучковой обработке при  $E_s = 50$  Дж/см<sup>2</sup>,  $\tau = 100$  мкс,  $N = 10$  имп.,  $f = 0,3$  с<sup>-1</sup> (стрелками на поз. в указана поверхность модифицирования)



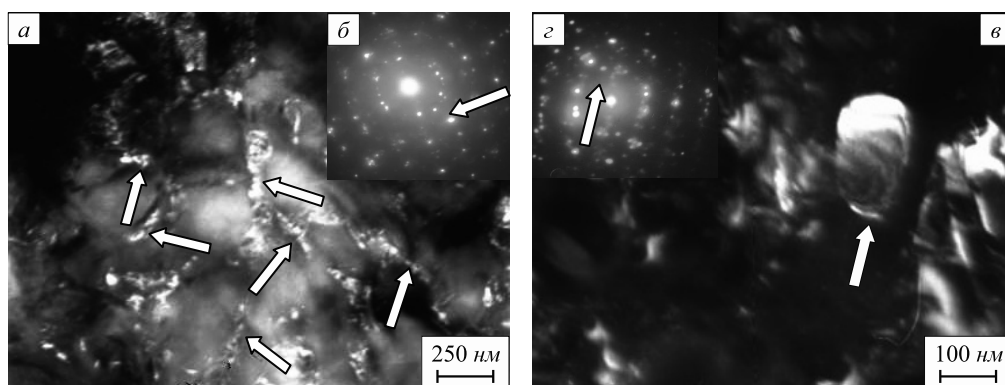


Рис. 2. Электронно-микроскопическое изображение структуры расположенного на глубине приблизительно 10 мкм слоя сплава BT1-0, подвергнутого комбинированной обработке:

*a* и *в* – темное поле, полученное в рефлексе [111]TiC и [101] $\alpha$ -SiC; *б*, *г* – микроэлектронограммы с поз. *a* и *в* (стрелкой указан рефлекс, в котором получено темное поле). На поз. *a* стрелками указаны прослойки TiC, разделяющие области  $\alpha$ -Ti; на поз. *в* – частицы  $\alpha$ -SiC

глобулярную форму и распределены по объему материала хаотически (рис. 2, *в*, *г*).

В настоящей работе выполнены испытания и выявлены зависимости прочностных (микротвердость) и трибологических (износостойкость и коэффициент трения) характеристик модифицированного путем электровзрывного легирования поверхностного слоя образцов технически чистого титана от параметров электронно-пучкового облучения (плотности энергии пучка электронов и длительности импульса воздействия). Установлено, что максимальная микротвердость, достигаемая в приповерхностном слое (слое толщиной примерно 10 мкм, включая поверхность облучения), превышает микротвердость основы почти в десять раз (рис. 3, *a*, кривая 2). Толщина поверхностного слоя, микротвердость которого превышает микротвердость основы в шесть раз, достигает 70 мкм (рис. 3, *a*, кривая 2). Износостойкость поверхностного слоя увеличивается (по отношению к износостойкости исходного материала) примерно в 7,5 раз (рис. 3, *б*). Коэффициент

трения снижается (по отношению к коэффициенту трения исходного материала) приблизительно в 1,15 раза (рис. 3, *б*).

Результаты испытаний на коррозионную стойкость образцов представлены на рис. 4. Можно отметить, что комбинированная обработка сопровождается увеличением коррозионной стойкости материала. Устойчивый защитный эффект, приобретаемый титаном после комбинированной обработки, выявляется при температуре испытания 773 К (рис. 4, кривая 1). Выявленный эффект снижается с увеличением плотности энергии пучка электронов, воздействующего на материал. При температуре испытания 673 К защитный эффект неустойчив, что может быть связано с изменением механизма реакции взаимодействия тетрахлорида углерода с титаном.

**Выводы.** Проведена комплексная обработка поверхности образцов технически чистого титана BT1-0, заключающаяся в электровзрывном легировании (науглероживании с добавками порошка карбида кремния)

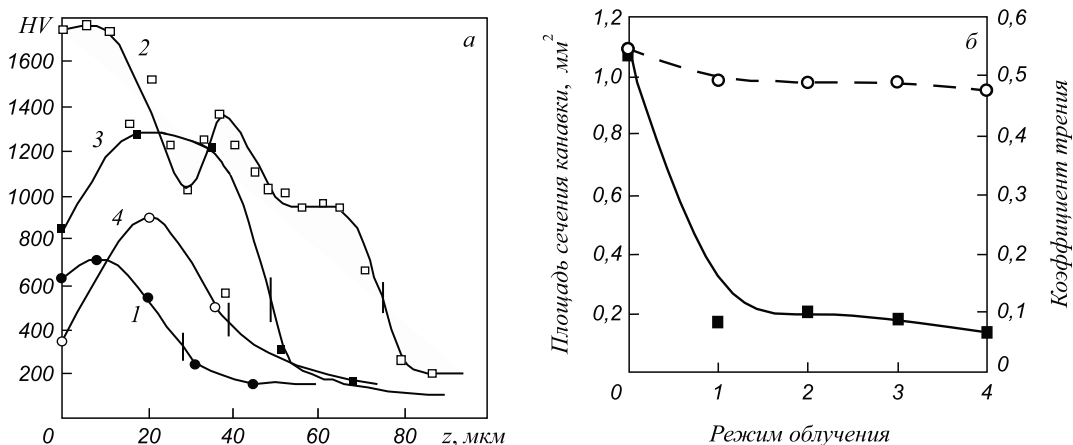


Рис. 3. Распределение микротвердости по глубине поверхностного слоя (*a*), а также площадь поперечного сечения канавки износа (*S*) (—) и коэффициент трения (---) (*б*) технически чистого титана BT1-0 после электровзрывного науглероживания совместно с порошковой навеской карбида кремния SiC и последующей электронно-пучковой обработки в различных режимах:

1 –  $E_s = 45$  Дж/см²,  $\tau = 100$  мкс,  $N = 10$  имп.,  $f = 0,3$  с⁻¹; 2 –  $E_s = 50$  Дж/см²,  $\tau = 100$  мкс,  $N = 10$  имп.,  $f = 0,3$  с⁻¹; 3 –  $E_s = 60$  Дж/см²,  $\tau = 100$  мкс,  $N = 10$  имп.,  $f = 0,3$  с⁻¹; 4 –  $E_s = 60$  Дж/см²,  $\tau = 200$  мкс,  $N = 20$  имп.,  $f = 0,3$  с⁻¹; 0 – исходное состояние

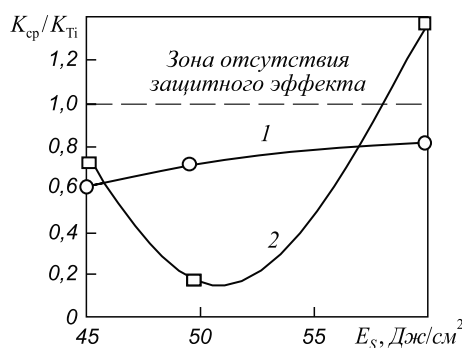


Рис. 4. Зависимость показателя коррозии  $K_{\text{сп}}/K_{\text{т}}$  технически чистого титана ВТ1-0, подвергнутого комбинированной обработке при  $\tau = 100 \text{ мкс}$ ,  $N = 10 \text{ имп}$ ,  $f = 0,3 \text{ с}^{-1}$ , длительности испытания 4 ч, от плотности энергии пучка электронов при температуре испытания: 1 – 773 К; 2 – 673 К

и последующем облучении высокоинтенсивным электронным пучком. Выполнены исследования и выявлено многослойное многофазное ( $\alpha\text{-Ti}$ ,  $\text{TiC}$ ,  $\alpha\text{-SiC}$ ,  $\text{TiSi}_2$ ) строение модифицированного материала. Установлено, что максимальная микротвердость, достигаемая в приповерхностном слое, превышает микротвердость основы приблизительно в десять раз; толщина поверхностного слоя, микротвердость которого превышает микротвердость основы примерно в шесть раз, достигает 70 мкм. Износостойкость поверхностного слоя увеличивается (по отношению к износостойкости исходного материала) приблизительно в 7,5 раз; коэффициент трения снижается примерно в 1,15 раза. Показано, что увеличение прочностных и трибологических свойств поверхностного слоя технически чистого титана обусловлено формированием многофазной субмикро- и наноразмерной структуры пластинчатого типа на основе  $\alpha\text{-Ti}$ , упрочненной наноразмерными выделениями вторых фаз. Комбинированная обработка поверхности технически чистого титана способствует повышению его коррозионной стойкости при температуре испытания 673 К более чем в шесть раз ( $E_s = 50 \text{ Дж/см}^2$ ,

$\tau = 100 \text{ мкс}$ ,  $N = 10 \text{ имп}$ ,  $f = 0,3 \text{ с}^{-1}$ ); при температуре испытания 773 К – примерно в 1,6 раза ( $E_s = 45 \div 50 \text{ Дж/см}^2$ ,  $\tau = 100 \text{ мкс}$ ,  $N = 10 \text{ имп}$ ,  $f = 0,3 \text{ с}^{-1}$ ).

#### БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Ильин А.А. Механизм и кинетика фазовых и структурных превращений в титановых сплавах. – М.: Наука, 1994. – 304 с.
2. Колачев Б.А., Елагин В.И., Ливанов В.А. Металловедение и термическая обработка цветных металлов: Учебник для вузов. – М.: «МИСИС», 2001. – 416 с.
3. Вульф Б.К. Термическая обработка титановых сплавов. – М.: Металлургия, 1969. – 376 с.
4. Полмеар Я. Легкие сплавы: от традиционных до нанокристаллов. – М.: Техносфера, 2008. – 464 с.
5. Бобров Г.В., Ильин А.А. Нанесение неорганических покрытий. Теория. Технология. Оборудование: Учеб. пособие для вузов. – М.: Интермет Инжиниринг, 2004. – 626 с.
6. Хокинг М., Васантасри В., Сидки П. Металлические и керамические покрытия. – М.: Мир, 2000. – 516 с.
7. Физические основы электровзрывного легирования металлов и сплавов / А.Я. Багаутдинов, Е.А. Будовских, Ю.Ф. Иванов, В.Е. Громов. – Новокузнецк: изд. СибГИУ, 2007. – 301 с.
8. Основы технологии обработки поверхности материалов импульсной гетерогенной плазмой / Е.А. Будовских, В.Д. Сарычев, В.Е. Громов и др. – Новокузнецк: изд. СибГИУ, 2002. – 170 с.
9. Структура, фазовый состав и свойства титана после электровзрывного легирования и электронно-пучковой обработки / С.В. Карпий, М.М. Морозов, Ю.Ф. Иванов, В.Е. Громов – Новокузнецк: Изд-во НПК, 2010. – 173 с.
10. Структура, фазовый состав и свойства поверхностных слоев титановых сплавов после электровзрывного легирования и электронно-пучковой обработки / Под ред. В.Е. Громова, Ю.Ф. Иванова, Е.А. Будовских. – Новокузнецк: Интер-Кузбасс, 2012. – 435 с.
11. Иванов Ю.Ф., Коваль Н.Н. – В кн.: Структура и свойства перспективных металлических материалов / Под ред. А.И. Потекаева. – Томск: Изд-во НТЛ, 2007. С. 345 – 382.
12. Коваль Н.Н., Иванов Ю.Ф. // Изв. вуз. Физика. 2008. № 5. С. 60 – 70.
13. Ильин А.А., Колачев Б.А., Полькин И.С. Титановые сплавы. Состав, структура, свойства. Справочник. – М.: ВИЛС-МАТИ, 2009. – 520 с.

© 2013 г. Ю.Ф. Иванов, А.Д. Тересов, Е.А. Петрикова,  
С.В. Райков, В.Ф. Горюшкин, Е.А. Будовских  
Поступила 17 декабря 2012 г.