

УДК 669.018.6

Ю.Ф. Иванов^{1,2}, А.А. Клопотов³, Е.А. Петрикова¹, Э.В. Козлов³,
В.Е. Громов⁴, Е.А. Будовских⁴

¹ Институт сильноточной электроники СО РАН (г. Томск)

² Национальный исследовательский Томский политехнический университет

³ Томский государственный архитектурно-строительный университет

⁴ Сибирский государственный индустриальный университет

МАХ-ФАЗЫ В СПЛАВАХ НА ОСНОВЕ ТИТАНА И АЛЮМИНИЯ*

Аннотация. Рассмотрены результаты анализа кристаллических структур в системах Ti – Al – C и Ti – Si – C и экспериментальных исследований сплава ВТ6 и силумина эвтектичного состава Al – 12 % Si, подвергнутых электровзрывному легированию и электронно-пучковой обработке. Методами дифракционного анализа выявлено образование в модифицированном слое исследуемых сплавов МАХ-фаз составов Ti_3SiC_2 и Ti_3AlC .

Ключевые слова: МАХ-фазы, сплавы на основе титана, сплавы на основе алюминия, кристаллическая структура, электровзрывное легирование, электронно-пучковая обработка.

MAX-PHASES IN THE TITANIUM-BASED AND ALUMINUM-BASED ALLOYS

Abstract. The results of analysis of crystal structures in the Ti – Al – C and Ti – Si – C systems and experimental investigations of VT6 alloy and silumin eutectoid composition Al – 12 % Si, subjected to electroexplosive alloying and electron-beam treatment, have been studied. Formation of MAX-phases Ti_3SiC_2 and Ti_3AlC has been revealed in modified layer by the X-ray diffraction methods.

Keywords: MAX-phases, titanium-based alloys, aluminum-based alloys, crystal structures, electroexplosive alloying, electron-beam treatment.

МАХ-фазы с общей формулой $M_{n+1}AX_n$ (M – переходный металл; A – элемент из групп III А и IV А; X – С и/или N) обладают специфическими свойствами, сочетающими достоинства металлов и керамики, и занимают особое место среди большого семейства тройных карбидов (нитридов) [1]. МАХ-фазы имеют слоистую гексагональную структуру с пространственной группой с двумя формульными единицами в элементарной ячейке. МАХ-фазы классифицируют в соответствии со значениями их числа n : «211» для M_2AX ($n = 1$), «312» для M_3AX_2 ($n = 2$) и «413» для M_4AX_3 ($n = 3$). Особое внимание заслуживают соединения из семейства МАХ-фаз, которые образуются в системах Ti – Si – C и Ti – Al – C. Это обусловлено, прежде всего, тем, что сплавы на основе титана нашли широкое применение в различных отраслях промышленности; кроме этого, в этих системах синтезированы сразу несколько МАХ-фаз с составами $M_{n+1}AX_n$ и $M_{n+1}A_mX_n$ (табл. 1, 2).

Приведенные двойные и тройные диаграммы систем Ti – Si – C (рис. 1, а) и Ti – Al – C (рис. 1, б) фазовых состояний демонстрируют возможность образования широкого спектра как стабильных, так и метастабильных соединений, полученных в результате создания неравновесных условий при обработке материала, в том числе и концентрированными потоками энергии.

Цель настоящей работы – выявление возможности формирования МАХ-фаз в поверхностных слоях спла-

вов на основе титана (ВТ6) и алюминия (Al – 12 % Si) в результате воздействия импульсных потоков плазмы и электронных пучков.

В качестве модифицируемых материалов были выбраны сплавы на основе алюминия (силумин эвтектичного состава: Al – 12 % Si) [6] и титановый сплав ВТ6 [7]. Образцы имели форму цилиндра толщиной 10 и диам. 15 мм. Легирование поверхностного слоя силумина на первом этапе осуществляли плазмой электрического взрыва углеродного волокна (УВ) (масса УВ 140 мг, поглощаемая плотность мощности

Таблица 1

Структурные характеристики МАХ-фаз системы Ti – Si – C [2] (сингония – гексагональная, пространственная группа – $D_{6h}^4 - P6_3/mmc$)

Состав	Параметры элементарной ячейки, нм	Объем элементарной ячейки, нм ³
Ti_2SiC	$a = 0,3216$ $c = 1,2873$	0,1153035
Ti_3SiC_2	$a = 0,306$ $c = 1,765 \div 1,777$	0,143126 – 0,144099
Ti_4SiC_3	$a = 0,305$ $c = 2,267 \div 2,273$	0,182634 – 0,183117
Ti_5SiC_4	–	–
$Ti_5Si_2C_3$	$a = 0,306$ $c = 3,042$	0,246679
$Ti_7Si_2C_5$	$a = 0,306$ $c = 4,037 \div 4,045$	0,327365 – 0,328014

* Работа выполнена в рамках государственного задания «Наука», а также при частичной финансовой поддержке Программы президиума РАН № 24 (проект № 17), гранта РФФИ (проект №13-08-00416) и госзадания Минобрнауки № 2.4807.2011.

Таблица 2

Структурные характеристики МАХ-фаз системы Ti – Al – C

Состав	Сингония	Символы Пирсона / Пространств. группа	Прототип	Параметры элементарной ячейки, нм	Источник
H, $\text{Ti}_2\text{AlC}_{1-x}$	Гексагональная	$hP8 - P6_3/mmc$	МАХ фаза Cr_2AlC	$a = 0,3056$ $c = 1,3623$	[3, 4]
P, $\text{Ti}_3\text{AlC}_{1-x}$	Орторомбическая	$oP20 - Pnma$	Перовскит CaTiO_3	–	[3, 4]
H, Ti_3AlC_2	Гексагональная	$hP12 - P6_3/mmc$	МАХ фаза Ti_3SiC_2	$a = 0,30753$ $c = 1,8578$	[5]

$W_s = 11,2 \text{ ГВт/м}^2$), на втором – плазмой электрического взрыва фольги титана (масса и толщина фольги 80 мг и 20 мкм соответственно, $W_s = 10 \text{ ГВт/м}^2$). Легирование поверхностного слоя титанового сплава ВТ6 осуществляли плазмой электрического взрыва ($W_s = 6,5 \text{ ГВт/м}^2$) углеродных волокон массой 140 мг, в области взрыва которых размещали навеску порошка карбида кремния SiC массой 50 мг.

Модифицированные методом электровзрывного легирования (ЭВЛ) образцы сплава ВТ6 дополнительно подвергали термической обработке высокоинтенсивным электронным пучком на установке «СОЛЮ» [8]. Плотность энергии пучка электронов (E_s) составляла 45 и 60 Дж/см² при длительности τ и количестве N импульсов воздействия пучка 100 мкс, 10 имп. и 200 мкс, 20 имп. соответственно; облучение проводили в среде аргона при остаточном давлении 0,02 Па. Указанные режимы обеспечивали нагрев поверхностного слоя толщиной приблизительно 30 мкм до температуры плавления и закалку из расплава со скоростями до 10^6 К/с [9].

Исследования элементного и фазового составов, дефектной субструктуры поверхностного слоя осуществляли методами сканирующей и электронной дифракционной микроскопии, рентгеноструктурного анализа (геометрия Брегга-Брентано, кобальтовое K_α -излучение). Изучены механические свойства поверхностного слоя (микротвердость поверхности модифицирования).

Исследования структуры поперечных шлифов модифицированных ЭВЛ образцов, выполненные методами сканирующей электронной микроскопии, показали, что толщина зоны легирования вследствие высокого уровня шероховатости поверхности изменяется в пределах от 20 до 50 мкм. Дополнительная электронно-пучковая обработка (ЭПО) материала сопровождается существенным сглаживанием поверхности модифицирования и выравниванием толщины модифицированного слоя.

После электровзрывного легирования микротвердость поверхности модифицированного слоя силумина в четыре – пять раз превышает микротвердость основы; микротвердость поверхности модифицированного слоя

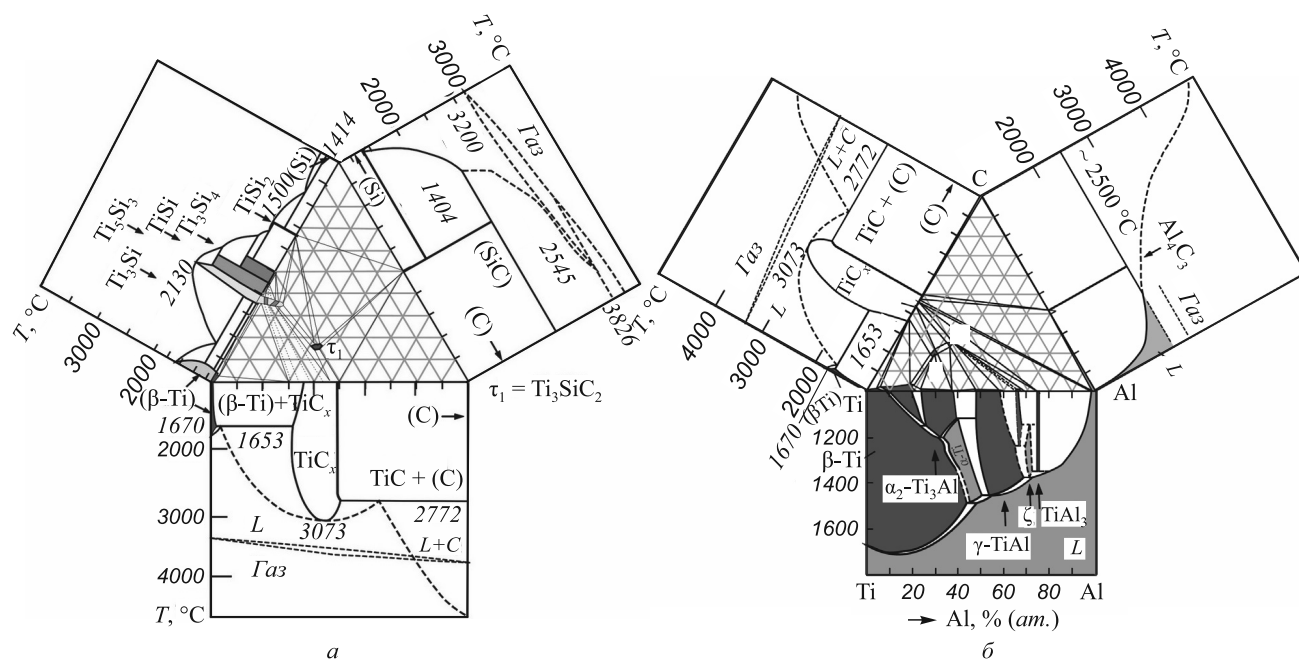


Рис. 1. Бинарные диаграммы систем Ti – Si, Ti – C, Si – C [4] и изотермическое сечение тройной системы Ti – Si – C при 900 °C [2] (а), а также бинарные диаграммы систем Ti – Al, Ti – C, Al – C [4] и изотермическое сечение тройной системы Ti – Al – C при 1000 °C [5, 6] (б)

титанового сплава ВТ6 превышает микротвердость объема в 5,5 – 6,0 раз. Дополнительная обработка зоны легирования сплава ВТ6 высокоинтенсивным электронным пучком сопровождается, прежде всего, существенным снижением микротвердости поверхностного слоя по сравнению с микротвердостью поверхности образцов после ЭВЛ. Максимальная микротвердость поверхности облучения, достигаемая при обработке по режиму $E_s = 60$ Дж/см², $\tau = 100$ мкс, $N = 10$ имп., частота следования импульсов $f = 0,3$ с⁻¹, примерно в 3,5 раза превышает микротвердость сердцевины образца. Толщина упрочненного слоя при этом увеличивается приблизительно до 80 мкм, что почти в два раза превышает толщину упрочненного слоя после ЭВЛ.

Методами рентгеноструктурного анализа силумена выявлено присутствие в зоне легирования наряду с основными фазами (Al и Si), вторых фаз, объемная доля которых составляет приблизительно 71 %. Преобладающей второй фазой является карбид титана TiC. Наряду с карбидом титана выявлено формирование МАХ-фаз: приблизительно 5 % Ti₃SiC₂ и 3 % Ti₃AlC. При рентгенофазовом анализе сплава ВТ6 установлено, что основными фазами модифицированного слоя являются α -Ti, TiC, SiC, TiSi₂ и Ti₃SiC₂. После ЭВЛ суммарная объемная доля вторых фаз составляет 35 %, объемная доля α -титана – 65 %. Последующая ЭПО титанового сплава ВТ6 приводит к увеличению суммарного содержания вторых фаз примерно до 73 %. Одновременно с этим с ростом плотности энергии пучка электронов возрастает объемная доля МАХ-фазы Ti₃SiC₂, дости-

гая при плотности энергии пучка электронов 60 Дж/см² (при $\tau = 100$ мкс, $N = 10$ имп., $f = 0,3$ с⁻¹) 28 % (после ЭВЛ объемная доля МАХ-фазы составляла приблизительно 10 %). Участки рентгенограмм, на которых показаны дифракционные максимумы, соответствующие МАХ-фазе состава Ti₃SiC₂, приведены на рис. 2.

Микродифракционный анализ структуры зоны легирования выявил микроэлектронограммы, содержащие наряду с точечными рефлексами диффузные дуги (рис. 3, б, г). Формирование диффузных сегментов на микроэлектронограммах может быть обусловлено многими факторами: квазиаморфным состоянием кристаллической решетки исследуемого слоя, высоким уровнем внутренних полей напряжений, наличием наноразмерных фаз либо фаз с относительно большим параметром кристаллической решетки, к которым относятся и МАХ-фазы (табл. 2).

Выводы. Выполнен анализ кристаллических структур в системах Ti – Al – C и Ti – Si – C; продемонстрированы возможности образования в них широкого спектра стабильных и метастабильных соединений. Осуществлена комплексная модификация поверхности образцов сплавов на основе титана ВТ6 и алюминия (Al – 12 % Si, силумин), заключающаяся в электровзрывном легировании и последующем импульсно-периодическом облучении высокоинтенсивными электронными пучками. Увеличение микротвердости поверхностного слоя сплава ВТ6 достигает шести раз. Выявлено формирование МАХ-фаз составов Ti₃SiC₂ и Ti₃AlC, объемная доля которых в сплаве ВТ6, подвергнутом электровзрывно-

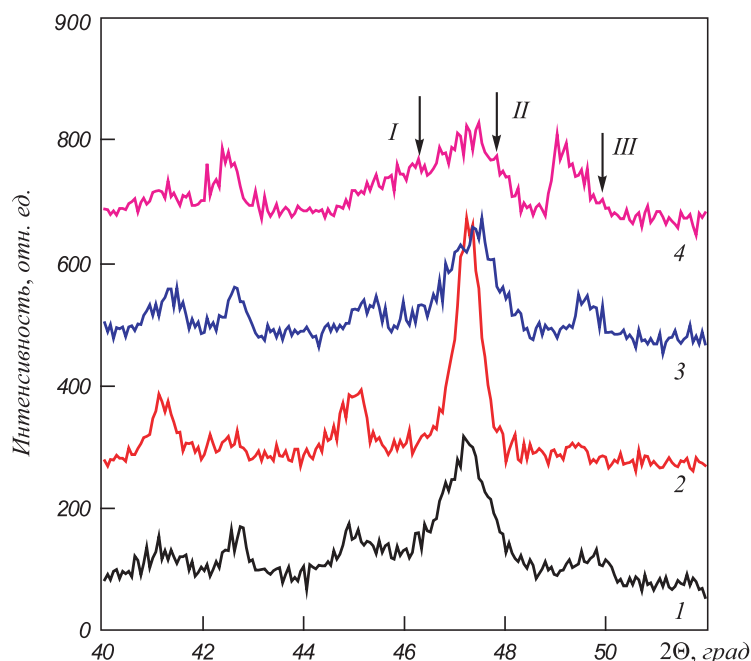


Рис. 2. Участок рентгенограммы сплава титана ВТ6, подвергнутого электровзрывному легированию и последующему облучению электронным пучком по режимам:

1 – $E_s = 45$ Дж/см², $\tau = 100$ мкс, $N = 10$ имп.; 2 – $E_s = 45$ Дж/см², $\tau = 200$ мкс, $N = 20$ имп.; 3 – $E_s = 50$ Дж/см², $\tau = 100$ мкс, $N = 10$ имп.; 4 – $E_s = 60$ Дж/см², $\tau = 100$ мкс, $N = 10$ имп. (частота следования импульсов 0,3 с⁻¹) (на рентгенограммах указаны положения дифракционных максимумов I – (104) Ti₃SiC₂, II – (008) Ti₃SiC₂, III – (105) Ti₃SiC₂)

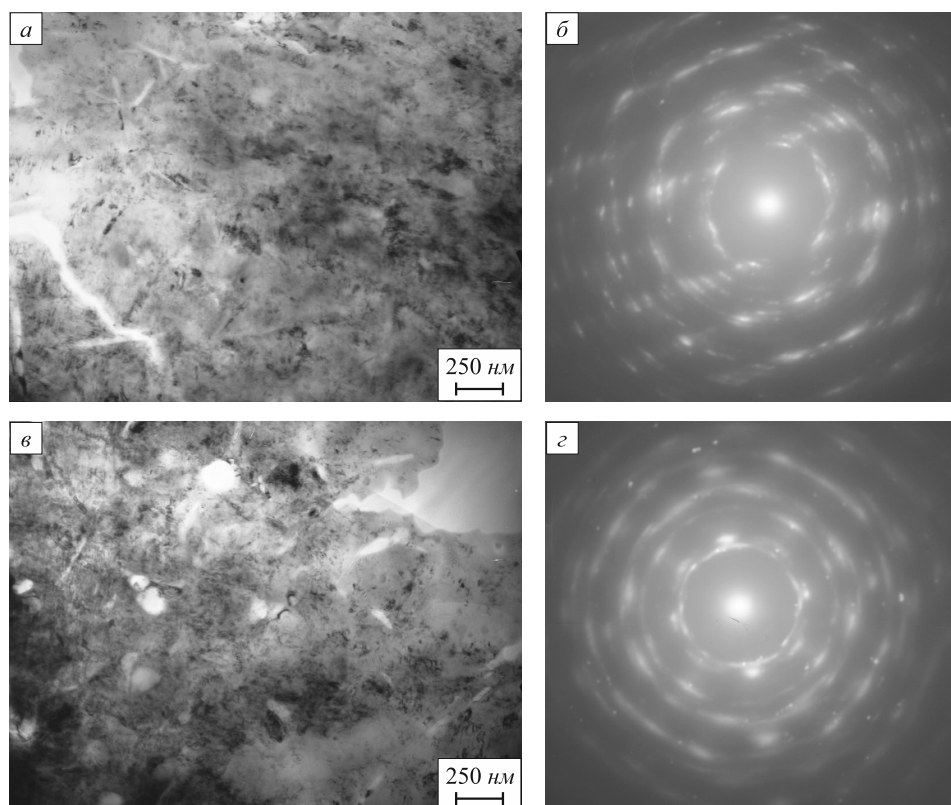


Рис. 3. Электронно-микроскопическое изображение структуры, формирующейся в поверхностном слое титанового сплава ВТ6, подвергнутого электровзрывному науглероживанию с навеской порошка карбида кремния и последующему облучению электронным пучком при $E_s = 60 \text{ Дж/см}^2$, $\tau = 100 \text{ мкс}$, $N = 10 \text{ имп}$, $f = 0,3 \text{ с}^{-1}$:
а, в – светлое поле; б, г – микроэлектронграмма

му легированию и последующей электронно-пучковой обработке, достигает приблизительно 73 %. Показано, что увеличение микротвердости поверхностных слоев сплавов, подвергнутых комбинированной обработке, обусловлено формированием многофазной структуры, упрочненной субмикро- и наноразмерными выделениями вторых фаз.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Palmquist J-P. // Acta Universitatis Upsaliensis. Comprehensive Summaries of Uppsala Dissertations from the Faculty of Science and Technology. 2004. Vol. 930. P. 70.
2. Sun M. // International Materials Reviews. 2011. Vol. 56. № 3. P. 143 – 166.
3. Cam G., Flower H.M., West D.R.F. // Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 1989. Vol. 133. P. 663 – 668.
4. Cam G., Flower H.M., West D.R.F. // Proc. Euromat '89. Aachen. 1989. P. 1 – 6.
5. Pietzka M.A., Schuster J.C. // J. Phase Equilib. 1994. 15 (4). P. 392 – 400.
6. Поршневые силумины: Учебное пособие / Под ред. В.К. Афанасьева. – Кемерово: Полиграф, 2005. – 161 с.
7. Ильин А.А., Колачев Б.А., Полькин И.С. Титановые сплавы. Состав, структура, свойства: Справочник. – М.: ВИЛС-МАТИ, 2009. – 520 с.
8. Коваль Н.Н., Иванов Ю.Ф. // Изв. вуз. Физика. 2008. Т. 51. № 5. С. 60 – 70.
9. Rotshtein V., Ivanov Yu., Markov A. – In book “Materials surface processing by directed energy techniques” / Ed. by Y. Pauleau. – Oxford: Elsevier, 2006. P. 205 – 240.

© 2013 г. Ю.Ф. Иванов, А.А. Клопотов, Е.А. Петрикова,
Э.В. Козлов, В.Е. Громов, Е.А. Будовских
Поступила 3 декабря 2012 г.