

Формирование твердых растворов в системе “цирконий – титан” под воздействием компрессионных плазменных потоков и сильноточных электронных пучков

Н. Н. Черенда, В. И. Шиманский, В. В. Углов, В. М. Асташинский,
А. М. Кузьмицкий, Н. Н. Коваль, Ю. Ф. Иванов, А. Д. Тересов

Рассмотрено формирование твердых растворов на основе титана при его легировании атомами циркония воздействием компрессионных плазменных потоков (КПП) и сильноточных электронных пучков (СЭП). Установлено, что воздействие КПП и СЭП с плотностью поглощенной энергии до 30 Дж/см² приводит к образованию твердого раствора замещения α -Ti(Zr) на основе низкотемпературной фазы титана. Показано, что увеличение числа импульсов воздействия так же, как и плотности поглощенной энергии приводит к более однородному распределению циркония в модифицированном слое. Образование α -Ti(Zr) обуславливает увеличение микротвердости поверхностного слоя до 5 ГПа.

Ключевые слова: компрессионные плазменные потоки, сильноточные электронные пучки, титан, цирконий, твердый раствор, микротвердость.

The solid solutions formation in the titanium after its alloying with zirconium during compression plasma flows and high-current electron beams influence is considered in the work. These types of influence with absorbed energy density up to 30 J/cm² results in substitution solid solution α -Ti(Zr) formation on the base of the low-temperature titanium phase. Increase of both pulse number and absorbed energy density provide more uniform zirconium distribution in the modified layer. Microhardness of the modified layers of titanium is up to 5 GPa.

Key words: compression plasma flows, high-current electron beams, titanium, zirconium, solid solution, microhardness.

Введение

Титановые сплавы, несмотря на их широкое использование в различных отраслях промышленности, обладают механическими характеристиками, которые не позволяют расширить область их практического применения. В связи с этим актуальным является направление современного материаловедения, связанное с модификацией структуры титановых сплавов, приводящей к увеличению их твердости и износостойкости, при сохранении их пластических свойств [1–4]. Одним из таких методов является легирование атомами элементов, формирующих твердые растворы с титаном.

Многие эксплуатационные характеристики материалов определяются в основном свойствами их поверхностных слоев. В связи с этим перспективной для модификации свойств является группа методов, основанных на воздействии концентрированными потоками энергии, позволяющих сообщать материалу высокие плотности энергии за относительно короткие промежутки времени. В этом случае происходит импульсный нагрев поверхностного слоя и его последующее сверхскоростное охлаждение [5]. Ряд проведенных исследований показал, что компрессионные плазменные потоки [6] и низкоэнергетические сильноточные электронные пучки [7], характеризующиеся высокой плотностью заряженных

частиц и длительным временем существования ($\sim 10^2$ мкс), могут быть эффективно использованы для легирования и формирования широкого круга сплавов в поверхностных слоях материалов. Помимо этого компрессионные плазменные потоки позволяют осуществлять легирование поверхностного слоя атомами плазмообразующего вещества, что может приводить к дополнительному упрочнению.

Цель данной работы — установление основных закономерностей формирования твердых растворов в поверхностных слоях титана, легированных цирконием, при воздействии компрессионных плазменных потоков и высокоэнергетических электронного пучков с близкими энергетическими параметрами. В качестве легирующего элемента был выбран цирконий, благодаря его способности образовывать непрерывный ряд твердых растворов, как на основе низкотемпературной, так и на основе высокотемпературной фазы титана. Кроме того, сплавы титана с цирконием характеризуются биосовместимостью, что позволяет их использовать в современном биоматериаловедении [8, 9].

Методика эксперимента

Для исследований был выбран титановый сплав ВТ1-0 высокой чистоты (состав в вес. %: 0,18 Fe; 0,12 O; 0,07 C; 0,04 N; 0,01 H) с целью минимизировать влияние примесей на структурные изменения легированного слоя. На поверхность образцов наносили покрытие циркония вакуумно-дуговым методом со следующими параметрами осаждения: ток дуги катоды 100 А, напряжение смещения на подложке –120 В, время осаждения 10 мин (толщина покрытия 2 мкм).

Сформированные таким образом системы подвергали воздействию КПП, генерацию которых осуществляли в камере магнитоплазменного компрессора в среде остаточного газа — азота, давление которого составляло 400 Па [10]. Образцы располагали на расстоянии от 16 до 6 см от среза электрода, что позволяло изменять плотность поглощенной образцом энергии за один импульс от 9 до 35 Дж/см² при постоянном напряжении на системе конденсаторов 4,0 кВ. Воздействие осуществляли тремя последовательными импульсами с интервалом около 20 с.

Вторую часть образцов после нанесения покрытия циркония обрабатывали СЭП на ускорителе SOLO, разработанном в Институте сильноточной электроники СО РАН [11, 12]. Плотность поглощенной энергии в данных экспериментах варьировали от 15 до 30 Дж/см², число импульсов — от 3 до 10,

длительность импульсов воздействия пучка электронов ~ 100 мкс.

Исследование элементного состава модифицированных слоев титанового сплава осуществляли с помощью рентгеноспектрального микроанализа с использованием энергодисперсионного микроанализатора Rontec. Относительная погрешность определения концентрации титана и циркония составляла ≈ 15 %. Фазовый состав исследовали с помощью рентгеноструктурного анализа на дифрактометре ДРОН-4 в медном излучении ($\lambda = 0,154178$ нм) в геометрии Брэгга-Брентано. Механические свойства поверхностных слоев определяли при измерении микротвердости по методике Виккерса в диапазоне нагрузок 0,025 – 0,200 Н на микротвердомере MVD фирмы Wilson Instruments.

Результаты экспериментов и их обсуждение

Как было показано ранее [6, 7], воздействие КПП и СЭП на титан с предварительно нанесенным металлическим покрытием в используемом диапазоне режимов приводит к плавлению как покрытия, так и поверхностного слоя подложки. С увеличением плотности поглощенной энергии толщина расплава, определяемая по поперечному сечению как слой, содержащий цирконий, увеличивается от 10 до 17 мкм в случае воздействия СЭП и от 10 до 20 мкм — при воздействии КПП. Из характера распределения циркония по глубине, о котором можно судить по распределению соответствующего характеристического рентгеновского излучения (рис. 1), следует, что имеет место недиффузионный механизм массопереноса, обеспечивающий легирование поверхностного слоя титана цирконием. Это связано с тем, что время термически активируемой диффузии циркония при достаточно высоких температурах составляет, согласно проведенным оценкам [13], $10^{-3} - 10^{-2}$ с. В этом случае глубина проникновения легирующего элемента — $\sim 1 - 3$ мкм, а его концентрация снижалась с увеличением глубины. Глубокое проникновение циркония и его равномерное распределение по расплавленному слою обеспечивается процессами, происходящими в жидкой фазе в течение времени существования расплава ($\sim 10^{-4}$ с), в частности конвективным массопереносом под действием высокого градиента температуры и сил поверхностного натяжения расплава [14]. На рис. 2 представлены изображения поперечного сечения поверхностного слоя образцов после воздействия КПП и СЭП, которые позволяют выявить особенности каждого из этих методов. В случае воздействия СЭП глубина слоя, содержащего цирконий, не постоянна

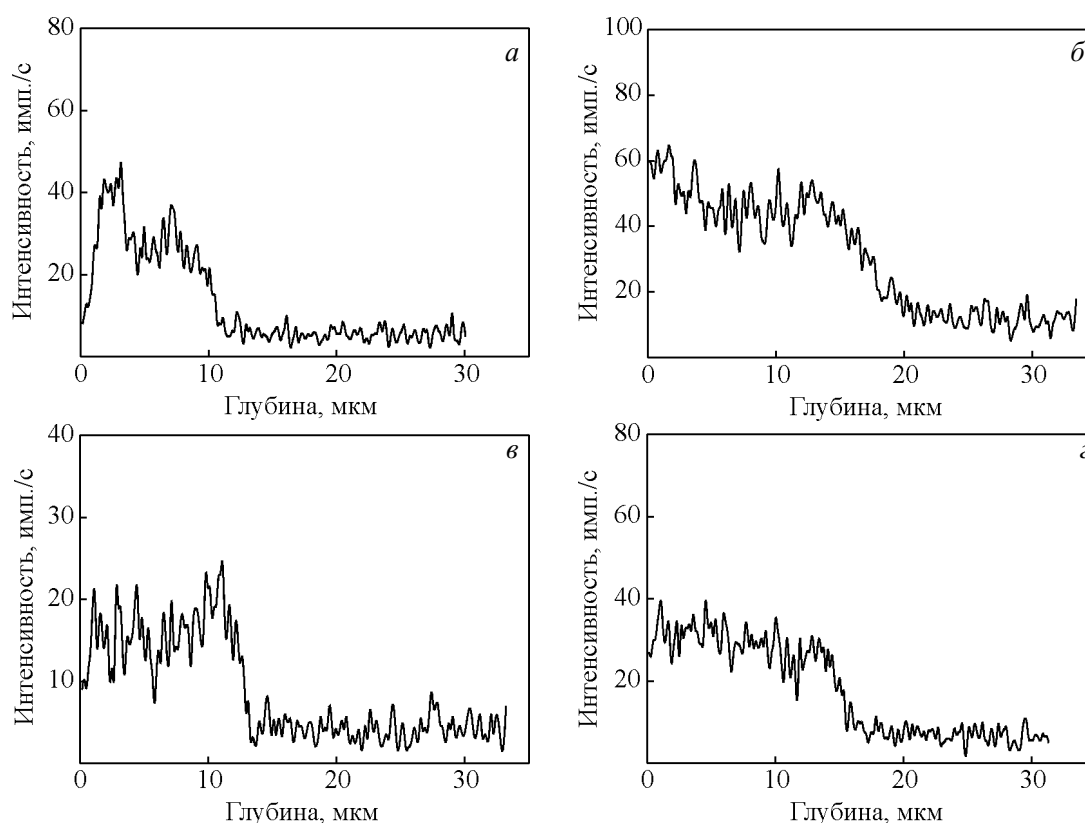


Рис. 1. Распределение характеристического рентгеновского излучения циркония вдоль поперечного сечения при воздействии СЭП с плотностью энергии: а – 15 Дж/см², б – 30 Дж/см² и КПП с плотностью поглощенной энергии: в – 13 Дж/см², з – 23 Дж/см².

по всему сечению образца, существуют области с поперечным размером 30 – 40 мкм более глубокого проникновения циркония, то есть конвективное движение расплава, обеспечивающее легирование поверхностного слоя цирконием, осуществляется в пределах этих объемов. При воздействии КПП подобные области не наблюдаются, и толщина легированного цирконием слоя остается постоянной по всему сечению образца. По-видимому, выявленная разница в характере распределения циркония после воздействия КПП и СЭП обусловлена, во-первых, филаментацией электронного пучка (при воздействии СЭП), приводящей к более интенсивному испарению участков покрытия, с чем связано неравномерное его распределение уже на этапе существования расплава, во-вторых, наличием касательной составляющей скорости компрессионного плазменного потока, которая связана с его расширением при удалении от электрода, а также с обтеканием поверхности образца плазменным потоком, что приводит к макроконвективному движению расплава.

Повышение плотности поглощенной энергии как при воздействии КПП, так и при воздействии СЭП, способствующее увеличению глубины расплава, а

также интенсивности испарения части покрытия, приводит к снижению поверхностной концентрации циркония, которая представлена в таблице. Следует также отметить, что при увеличении числа импульсов до 10 при воздействии СЭП также происходит снижение содержания циркония почти в два раза, что может быть обусловлено удалением части модифицированного слоя при каждом последующем импульсе воздействия.

Таблица

Концентрация циркония в модифицированном слое титана при воздействии КПП и СЭП

КПП (N = 3)		СЭП (N = 3)		СЭП (Q = 25 Дж/см ²)	
Q, Дж/см ²	C _{Zr} , ат. %	Q, Дж/см ²	C _{Zr} , ат. %	N, импульсов	C _{Zr} , ат. %
9	22,6	15	28,6	3	19,5
13	13,6	20	20,1	5	19,2
19	7,9	25	19,3	10	8,4
23	5,3	30	13,4		
35	2,3				

При воздействии КПП с плотностью поглощенной энергии 9 – 35 Дж/см² на титан с нанесенным покрытием циркония происходит формирование

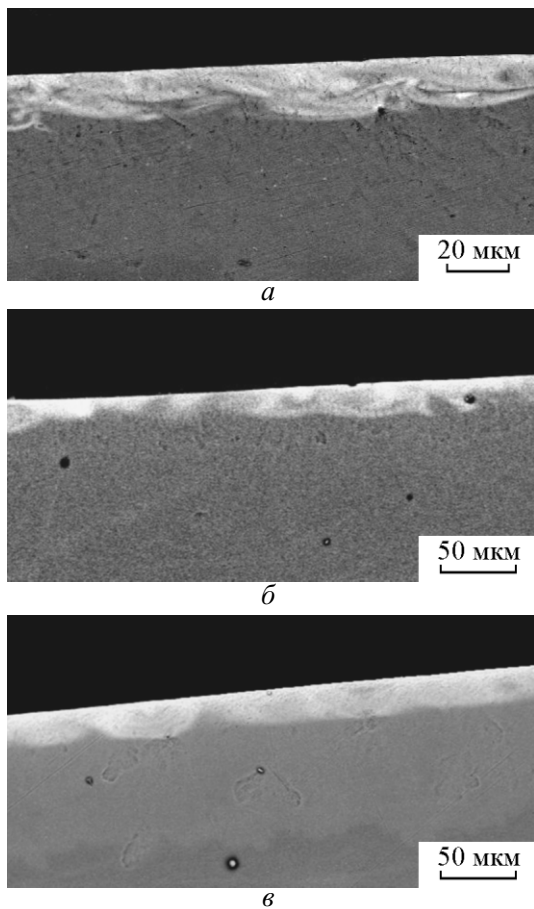


Рис. 2. РЭМ-изображение поперечного сечения поверхностного слоя титана после воздействия: *a* – КПП (13 Дж/см², 3 импульса); *б* – СЭП (25 Дж/см², 3 импульса); *в* – СЭП (25 Дж/см², 10 импульсов).

твердого раствора замещения α -Ti(Zr), обладающего ГПУ-структурой (рис. 3). Проведенный рентгеноструктурный анализ показал, что весь модифицированный слой представляет собой твердый раствор на основе низкотемпературной α -фазы титана. Согласно равновесной диаграмме состояния двойной системы “цирконий – титан” [15], цирконий неограниченно растворим, как в кубической решетке высокотемпературной фазы титана, так и в гексагональной решетке низкотемпературной фазы. Формирование твердого раствора α -Ti(Zr) происходит также при воздействии СЭП на систему “цирконий – титан” в интервале плотности поглощенной энергии от 15 до 30 Дж/см² (рис. 4*a*), однако в данном случае фиксируется не содержащая цирконий (или с малой его концентрацией) фаза α -Ti, проявляющаяся в образовании плеча дифракционных линий твердого раствора со стороны больших углов дифракции. Это может быть обусловлено присутствием локальных

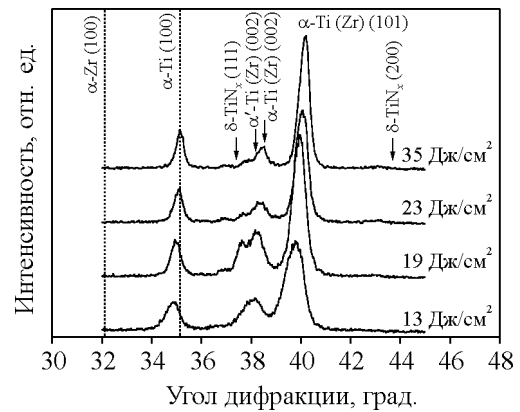


Рис. 3. Участки рентгенограмм титана, легированного атомами циркония воздействием КПП при различной плотности поглощенной энергии.

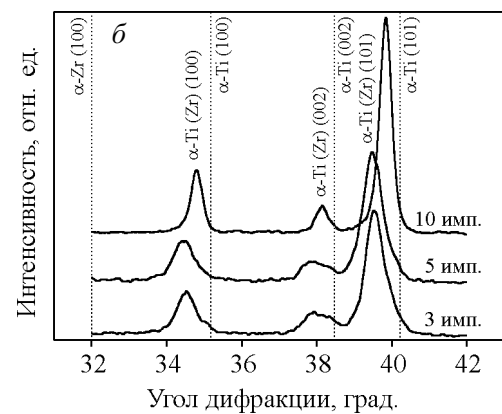
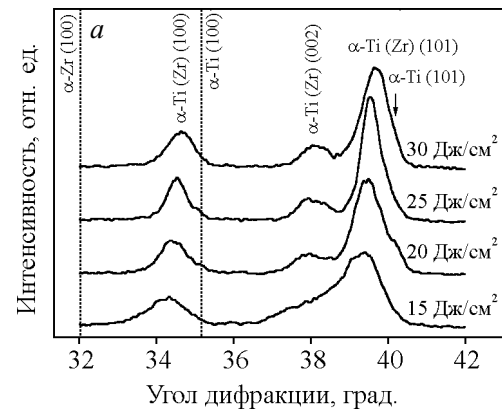


Рис. 4. Участки рентгенограмм титана, легированного атомами циркония воздействием СЭП: *a* – при различной плотности поглощенной энергии, *б* – при различном числе импульсов.

областей в модифицированном слое с неоднородным распределением циркония. Необходимо отметить, что с увеличением числа импульсов воздействия СЭП до 10 относительное содержание не содержащей цирконий фазы α -Ti снижается, что является доказательством более равномерного перемешивания циркония по всему модифицированному слою (рис. 4*б*).

С увеличением плотности поглощенной энергии наблюдается сдвиг дифракционных максимумов твердого раствора α -Ti(Zr) в сторону больших углов дифракции, что вызвано изменением параметров гексагональной решетки из-за снижения средней концентрации циркония в твердом растворе. Несмотря на увеличение параметров c и a , их отношение c/a остается практически постоянным при концентрации циркония ниже 15 ат. % и составляет 1,58. Более высокая концентрация циркония в случае воздействия КПП ведет к увеличению этого отношения до 1,602. В случае воздействия СЭП на систему цирконий – титан концентрация циркония находится в диапазоне 13 – 28 ат. % в зависимости от плотности поглощенной энергии (таблица) и отношение c/a в этом случае составляет 1,58.

Увеличение параметров решетки твердого раствора, вызванное легированием атомами циркония, является источником внутренних напряжений, связанных с несоответствием атомных радиусов титана и циркония. Для оценки уровня остаточных напряжений σ в твердом растворе было применено соотношение:

$$\sigma = E \frac{a - a_0}{a_0}, \quad (1)$$

где E — модуль Юнга, a_0 — параметр решетки нелегированного титана, a — параметр решетки твердого раствора α -Ti(Zr). Расчеты по формуле (1) показали (рис. 5), что уровень остаточных напряжений в поверхностном слое при воздействии СЭП выше, чем в случае воздействия КПП. Это является следствием формирования при воздействии СЭП локальных областей различного элементного и фазового состава. При более равномерном распределении циркония, достигаемом при увеличении количества импульсов СЭП до 10, величина остаточных напряжений снижается до 0,81 ГПа.

Особенностью воздействия КПП является насыщение поверхностного слоя атомами плазмообразующего вещества, в данном случае — азотом, с последующим формированием нитрида титана δ -TiN_x, о чем свидетельствует появление дифракционных линий при углах дифракции $2\theta \approx 37^\circ$ и 43° (рис. 3). Некоторое смещение отмеченных дифракционных линий в сторону увеличения угла дифракции, по-видимому, обусловлено формированием твердого раствора (Ti,Zr)N. В случае легирования титана цирконием наблюдается увеличение относительной интенсивности дифракционных линий азотсодержащей фазы с увеличением плотности поглощенной энергии, что указывает на увеличение азота в поверхностном слое.

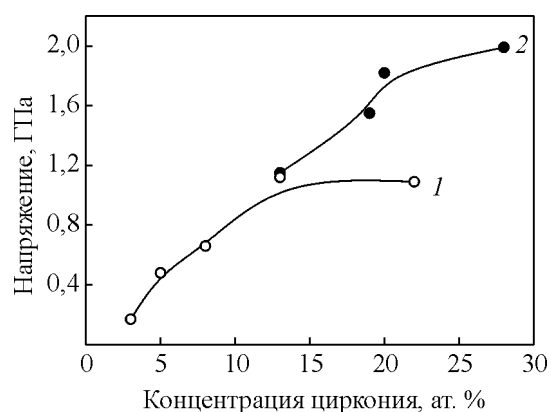


Рис. 5. Зависимость остаточных напряжений в решетке твердого раствора α -Ti(Zr) от концентрации циркония при воздействии: 1 – КПП, 2 – СЭП.

С присутствием азота в поверхностном слое, помимо нитрида δ -TiN_x, связано формирование мартенситной фазы α' -Ti, представляющей собой твердый раствор внедрения примесных атомов в решетке α -Ti. Дифракционная линия, соответствующая мартенситной фазе, располагается при угле дифракции $2\theta \approx 37,8^\circ$. Вследствие того, что данная фаза выявлена лишь при воздействии КПП, есть основания полагать, что она представляет собой преимущественно твердый раствор α' -Ti(N).

При исследовании морфологии поверхности исследуемых образцов, формирующейся в результате высокоскоростной кристаллизации расплава, обнаружено образование пластинчатой структуры (рис. 6). Как известно [16], фазовый переход в титане из высокотемпературной фазы в низкотемпературную (ОЦК \rightarrow ГПУ) осуществляется по сдвиговому (мартенситному) механизму. Такого рода переход сопровождается образованием на поверхности материала характерного рельефа.

В результате формирования твердого раствора α -Ti(Zr) при воздействии КПП и СЭП происходит увеличение микротвердости поверхностного слоя (рис. 7), которая составляла 2 ГПа в исходном состоянии. При воздействии КПП максимальная микротвердость поверхностного слоя толщиной 1 мкм достигается при плотности поглощенной энергии 13 Дж/см² и составляет 5,5 ГПа. При увеличении плотности поглощенной энергии до 35 Дж/см² происходит снижение микротвердости до 4,5 ГПа в слое толщиной 1 мкм и до 2,0 – 2,5 ГПа на глубине 6 мкм. В случае воздействия СЭП микротвердость поверхностного слоя увеличивается до 4,5 ГПа при плотности поглощенной энергии 15 Дж/см², повышение которой приводит к снижению микротвердости поверхностного слоя до 3,3 ГПа, при

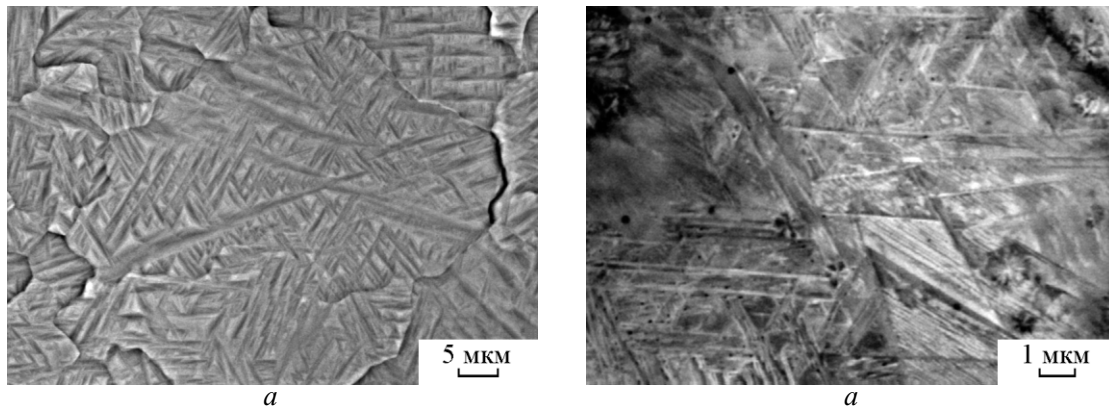


Рис. 6. РЭМ-изображение поверхности образцов после воздействия: а – СЭП, б – КПП.

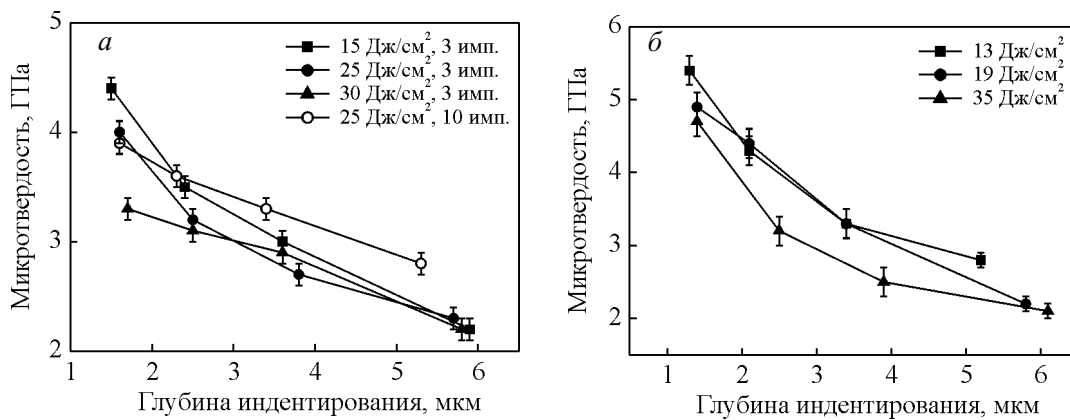


Рис. 7. Зависимость микротвердости от глубины индентирования для образцов титана после воздействия: а – СЭП, б – КПП.

этом микротвердость на глубине индентирования 6 мкм практически не зависит от энергетических параметров воздействия СЭП.

Увеличение микротвердости поверхностного слоя титана, легированного цирконием при воздействии КПП и СЭП, в первую очередь определяется формированием твердого раствора α -Ti(Zr). Более высокие значения микротвердости при низких плотностях поглощенной энергии, обеспечивающих повышенную концентрацию циркония в твердом растворе, могут быть связаны с неравномерным распределением циркония, приводящего к деформации кристаллической решетки, которая, в свою очередь, влияет на увеличение отношения c/a , вследствие чего уменьшается число систем наилучшего скольжения в гексагональной решетке твердого раствора [17]. На увеличение микротвердости поверхностного слоя будет также оказывать влияние диспергирование структуры, происходящее в результате сверхбыстрой закалки расплава. Следует также заметить, что более высокие значения микротвердости в случае воздействия КПП обусловлены

формированием нитридного слоя, характеризующегося повышенной твердостью.

Заключение

Воздействие компрессионных плазменных потоков и сильнофокусированных электронных пучков на титан с предварительно нанесенным покрытием циркония приводит к формированию в поверхностном слое твердого раствора замещения α -Ti(Zr) на основе низкотемпературной фазы титана, средняя концентрация циркония в котором уменьшается от 22,6 до 2,6 ат. % при повышении плотности поглощенной энергии от 13 до 35 Дж/см² (КПП) и от 28,6 до 13,4 ат. % при повышении плотности поглощенной энергии от 15 до 35 Дж/см² (СЭП). Глубина проникновения циркония составляет 10–20 мкм. Выявлено, что воздействие компрессионных плазменных потоков приводит к более равномерному распределению циркония за счет макроконвективного движения расплава. Формирование твердого раствора с неравномерным распределением циркония обеспе-

чивает образование остаточных механических напряжений и деформацию кристаллической решетки, приводящих к увеличению микротвердости до 4,5–5,5 ГПа.

Литература

1. Камышанченко Н. В., Никулин И. С., Неклюдов И. М., Волчок О. И. Влияние режимов отжига при механико-термической обработке титана на особенности его механического поведения и физико-механические свойства. Перспективные материалы, 2009, № 6, с. 30 – 35.
2. Ando T., Nakashima K. et al. Microstructure and mechanical properties of high nitrogen titanium alloys. Materials Science and Engineering A, 2008, v. 486, p. 228 – 234.
3. Абдуллин И.Ш., Кашапов Н.Ф., Кудинов В.В. Изменение структуры и состава поверхности сталей и титановых сплавов под действием высокочастотного разряда низкого давления. Перспективные материалы, 2000, № 1, с. 56 – 63.
4. Копылова И.В., Попов Е.Г. Упрочнение сплавов титана газовым взрывом. Физика и химия обработки материалов, 1998, № 6, с. 66 – 69.
5. Rotshtein V.P., Ivanov Yu.F. et al. Microstructure of the near-surface layers of austenitic stainless steels irradiated with a low-energy, high-current electron beams. Surface and Coatings technology, 2004, v. 180 – 181, p. 382 – 386.
6. Углов В.В., Черенда Н.Н., Шиманский В.И., Шостак Н.В., Асташинский В.М., Кузьмицкий А.М. Структурно-фазовые превращения в титане, легированном атомами хрома и молибдена при воздействии компрессионных плазменных потоков. Перспективные материалы, 2010, № 1, с. 24 – 32.
7. Черенда Н.Н., Шиманский В.И., Углов В.В., Коваль Н.Н., Иванов Ю.Ф., Тересов А.Д. Влияние энергии и длительности импульса электронных пучков на структурно-фазовое состояние системы “молибден-титан”. Физика и химия обработки материалов, 2011, № 1, с. 14 – 21.
8. Hsu H.C., Wu S.C., Sung Y.C., Ho W.H. The structure and mechanical properties of as-cast Zr-Ti alloys. Journal of alloys and compounds, 2009, v. 488, p. 279 – 283.
9. Thibon I., Ansel D., Gloriant T. Interdiffusion in beta-Ti-Zr binary alloys. Journal of alloys and compounds, 2009, v. 470, p. 127 – 133.
10. Асташинский В.М., Баканович Г.И. и др. Ввбор режимов работы и параметры плазмы магнитоплазменного компрессора. Инженерно-физический журнал, 1992, т. 62, с. 386 – 390.
11. Коваль Н.Н., Щанин П.М., Девятков В.Н., Толкачев В.С., Винтизенко Л.Г. Установка для обработки поверхности металлов электронным пучком. Приборы и техника эксперимента, 2005, № 1, с. 135 – 140.
12. Devyatkov V.N., Koval N.N., Schanin P.M., Grigoryev V.P., Koval T.B. Generation and propagation of high-current low-energy electron beams. Laser and particle beams, 2003, v. 21, p. 243 – 248.
13. Uglov V.V., Anishchik V.M., Cherenda N.N. et al. Compression plasma flow interaction with titanium-on-steel system: structure and mechanical properties. High technology plasma processing, 2004, v. 8, p. 605 – 615.
14. Будовских Е.А. О конвективном механизме жидко-фазного легирования поверхности металлов при импульсном плазменном воздействии. Физика и химия обработки материалов, 1993, № 1, с. 59 – 66.
15. Лякишев Н. П. Диаграммы состояния двойных металлических систем. Т. 3, кн. 2. М.: Машиностроение, 2000, 448 с.
16. Капырин Г.И. Титановые сплавы в машиностроении. Л.: Машиностроение, 1977, 248 с.
17. Золоторевский В.С. Механические испытания и свойства материалов. М.: Металлургия, 1974, 304 с.

Статья поступила в редакцию 06.06.2011 г.

Черенда Николай Николаевич — Белорусский государственный университет, физический факультет (г. Минск, Беларусь), кандидат физико-математических наук, доцент. Специалист в области взаимодействия ионно-плазменных потоков с веществом и радиационного материаловедения. E-mail: Cherenda@bsu.by.

Шиманский Виталий Игоревич — Белорусский государственный университет, физический факультет (г. Минск, Беларусь), аспирант. Специалист в области взаимодействия ионно-плазменных потоков с веществом. E-mail: shymanskiv@mail.ru.

Углов Владимир Васильевич — Белорусский государственный университет, физический факультет (г. Минск, Беларусь), доктор физико-математических наук. Специалист в области взаимодействия ионно-плазменных потоков с веществом, защитных покрытий и радиационного материаловедения. E-mail: Uglov@bsu.by.

Асташицкий Валентин Миронович — Институт физики им. Б.И. Степанова НАН Беларуси (г. Минск, Беларусь), доктор физико-математических наук, заведующий сектором. Специалист в области физики плазмы и плазменных ускорителей. E-mail: ast@imaph.bas-net.by.

Кузьмицкий Антон Михайлович — Институт физики им. Б.И. Степанова НАН Республики Беларусь (г. Минск, Беларусь), кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник. Специалист в области физики плазмы и плазменных ускорителей.

Коваль Николай Николаевич — Институт сильноточной электроники СО РАН (г. Томск), доктор технических наук, профессор, заместитель директора по научной работе, заведующий лабораторией, профессор Томского государственного университета. Специалист в области электронно-пучковых систем и плазменных ускорителей. E-mail: koval@hcei.tsc.ru.

Иванов Юрий Федорович — Институт сильноточной электроники СО РАН (г. Томск), доктор физико-математических наук, ведущий научный сотрудник, профессор Национального Исследовательского Томского политехнического университета. Специалист в области взаимодействия высокоэнергетических потоков с твердым телом. E-mail: yufi55@mail.ru.

Тересов Антон Дмитриевич — Институт сильноточной электроники СО РАН (г. Томск), аспирант. Специалист в области электронно-пучковых систем и плазменных ускорителей. E-mail: tad514@sibmail.ru.