

05.3;10

Влияние условий импульсного электронно-пучкового плавления систем Al (пленка)/Ti (подложка) на фазообразование и свойства поверхностных сплавов Ti–Al

© В.П. Ротштейн, Ю.А. Колубаева, Х. Меi, А.Б. Марков,
Е.П. Найден, К.В. Оскомов, Е.Л. Прядко, А.Д. Тересов,
И.А. Шулепов, В.А. Шулов

Институт сильноточной электроники СО РАН, Томск
Dalian University of Technology, China
Томский государственный университет
Томский политехнический университет
Московский авиационный институт
E-mail: rvp@lve.hcei.tsc.ru

Поступило в Редакцию 12 марта 2012 г.

Представлены результаты сравнительных исследований закономерностей фазообразования, характеристик упрочнения, трибологических свойств и жаростойкости интерметаллидных поверхностных сплавов Ti–Al, формируемых путем многократного чередования операций осаждения пленки Al ($0.1\text{--}1\ \mu\text{m}$) на подложку Ti и импульсного жидкофазного перемешивания Al и Ti интенсивными низкоэнергетическими ($\sim 15\ \text{keV}$) электронными пучками микросекундной ($\sim 3\ \mu\text{s}$) и субмиллисекундной ($100\ \mu\text{s}$) длительности. Установлено, что микросекундный синтез эффективен для формирования жаростойких поверхностных сплавов на основе $\gamma(\text{TiAl})$. В свою очередь, субмиллисекундный синтез позволяет формировать поверхностные сплавы основе Ti_3Al с повышенной износостойкостью.

Сплавы на основе $\gamma(\text{TiAl})$ и $\alpha_2(\text{Ti}_3\text{Al})$ обладают повышенным модулем упругости, высокой жаропрочностью и хорошей жаростойкостью по сравнению с обычными сплавами Ti [1]. В связи с этим алюминиды титана представляют интерес в качестве материала защитных покрытий на подложках из титана и титановых сплавов [2]. В последнее десятилетие для создания таких покрытий используются различные методы,

в том числе осаждение тонких пленок [3], ионная имплантация [4] и лазерная наплавка порошков [5].

В [6,7] для формирования интерметаллидных поверхностных сплавов Ti–Al был использован метод циклического жидкофазового перемешивания системы Al (пленка, 100 nm)/Ti (подложка) ($eU \sim 15$ keV) сильноточным электронным пучком микросекундной длительности ($\tau \sim 3$ μ s). Целью данной работы является сравнительное исследование закономерностей фазообразования, характеристик упрочнения, трибологических свойств и жаростойкости поверхностных сплавов Ti–Al, формируемых при импульсном плавлении систем Al (пленка)/Ti (подложка) микросекундным [6,7] и субмиллисекундным ($\tau = 100$ μ s) электронными пучками.

Для субмиллисекундного синтеза в качестве подложек использовали механически полированные образцы размером $18 \times 18 \times 1$ (mm) из титана VT1-0. Перед осаждением пленки Al, как и в экспериментах по микросекундному синтезу [6,7], подложки предварительно облучали электронным пучком ($\tau \sim 3$ μ s) с целью улучшения адгезии пленки. Пленку Al осаждали на подложке Ti с помощью вакуумно-дугового испарителя с плазменным ассистированием и сепарацией капельной фракции. После осаждения пленки Al ($0.3\text{--}1$ μ m) образцы подвергали импульсному плавлению в безмасляном вакууме ($\sim 10^{-2}$ Pa) на установке „SOLO“ [8] при следующих условиях: $eU = 15$ keV, $\tau = 100$ μ s, плотность энергии $11\text{--}13$ J/cm², число импульсов $n = 3\text{--}5$, частота их следования 11 Hz, число циклов осаждение пленки–импульсное плавление $N = 1\text{--}7$. Часть образцов после синтеза подвергали многократному ($n \leq 50$) импульсному плавлению на этой же установке.

Образцы после синтеза, как и в [6], исследовали методами растворовой электронной микроскопии (РЭМ), рентгеновского микроанализа (РМА), атомной силовой микроскопии (АСМ) и рентгеноструктурного анализа (РСА). Наноиндентирование проводили на поперечных шлифах с помощью прибора Nano Test 600 при пиковой нагрузке 10 mN. Трибологические свойства определяли при сухом трении и комнатной температуре по схеме диск-шарик на трибометре THT-S-AX0000, CSEM. Контртелом (индентором) служил шарик диаметром 3 mm из твердого сплава WGSco. Условия испытаний: нормальная нагрузка на индентор 1 N, скорость скольжения 31.4 mm/s, диаметр дорожки 5 mm, число оборотов (циклов) 200, 500 и 1000. Объемный износ определяли путем измерения профиля канавки износа 3D-профилометром MICRO

MEASURE 3D Station, STIL. Испытания на жаростойкость проводили в атмосфере при изотермической выдержке ($750 \pm 25^\circ\text{C}$, 50 h) путем определения удельного прироста массы.

Согласно расчетам, при $\tau = 100 \mu\text{s}$ порог плавления Ti достигается при $\sim 10 \text{ J/cm}^2$, что совпадает с экспериментом. Аналогичные расчеты для системы Al ($1 \mu\text{m}$)/Ti показали, что при 12 J/cm^2 плавится только пленка Al. При 13 и 14 J/cm^2 плавится и подложка Ti; толщина расплава и время жизни Al и Ti в жидком состоянии составляют 1.2 и $2.65 \mu\text{m}$ и ~ 5 и $\sim 20 \mu\text{s}$ соответственно. При этом испарение пленки Al пренебрежимо мало. Из расчетов также следует, что при $\tau = 3$ и $100 \mu\text{s}$ характерные значения скорости охлаждения на фронте кристаллизации составляют: для подложки Ti — $2 \cdot 10^9$ и 10^8 , для пленки Al — $4 \cdot 10^8$ и 10^7 K/s соответственно.

Для однородного перемешивания системы Al/Ti необходимо, чтобы диффузионная длина атомов Al в жидком Ti заметно превышала толщину пленки Al. Исходя из этого субмиллисекундный синтез проводили при числе импульсов в каждом цикле $n = 3-5$.

На рис. 1 приведены концентрационные профили Al и Ti в поверхностных сплавах, сформированных при $\tau \sim 3$ и $100 \mu\text{s}$, в том числе с использованием последующего многократного импульсного плавления. Максимальная концентрация Al вблизи поверхности ($\sim 75 \text{ at.}\%$) достигается в микросекундном режиме ($\tau \sim 3 \mu\text{s}$, $N = 20$) [6]; при этом толщина легированного слоя составляет $\sim 4 \mu\text{m}$ (рис. 1, а, кривая 1). Дополнительное импульсное плавление ($\tau = 100 \mu\text{s}$, $n = 9$) приводит к уменьшению доли Al в легированном слое и размытию исходного концентрационного профиля (рис. 1, а, кривая 3). Эти эффекты связаны с частичным испарением Al и ростом толщины расплава за счет увеличения длительности импульса.

В субмиллисекундных режимах синтеза ($\tau = 100 \mu\text{s}$) максимальная концентрация Al, достигаемая вблизи поверхности, составляет $40-55 \text{ at.}\%$ и сравнительно слабо зависит от числа циклов синтеза. В свою очередь, толщина легированного слоя монотонно увеличивается с ростом числа циклов синтеза, достигая $\sim 6 \mu\text{m}$ при $N = 7$ (рис. 1, б, кривая 1). Последующее импульсное плавление ($\tau = 50-100 \mu\text{s}$, $n = 45$) приводит к увеличению толщины легированного слоя до $\sim 9 \mu\text{m}$ (рис. 1, б, кривая 3), что связано с увеличением толщины расплава за счет повышения начальной (фоновой) температуры образца.

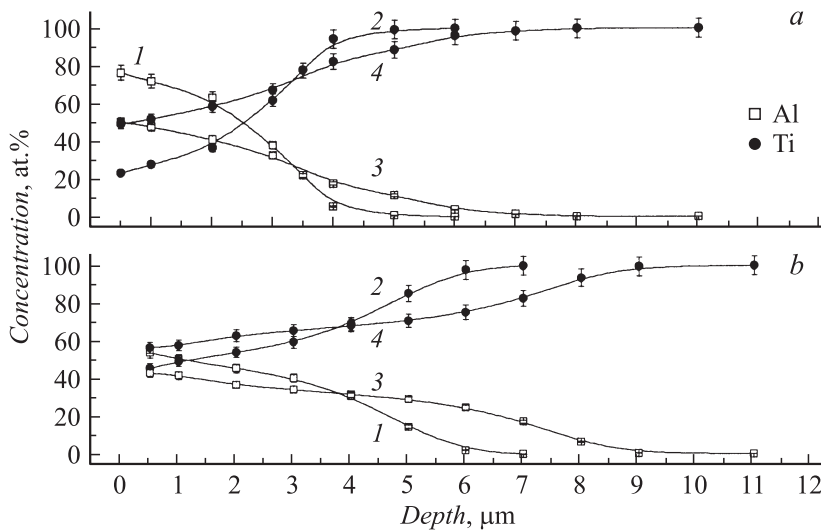


Рис. 1. Концентрационные профили Al и Ti в поверхностных сплавах в зависимости от режима синтеза: *a* — $\tau \sim 3 \mu\text{s}$, 3.5 J/cm^2 ; $\{[\text{Al}(100 \text{ nm})/\text{Ti}] \times 20\}$ (кривые 1, 2); $\tau \sim 3 \mu\text{s}$, 3.5 J/cm^2 ; $\{[\text{Al}(100 \text{ nm})/\text{Ti}] \times 40\} + (\tau = 100 \mu\text{s}, 13 \text{ J/cm}^2, n = 9)$ (кривые 3, 4); *b* — $\tau = 100 \mu\text{s}$, 12 J/cm^2 ; $\{[\text{Al}(1 \mu\text{m})/\text{Ti}] \times 7\}$ (кривые 1, 2); $\tau = 100 \mu\text{s}$, 12 J/cm^2 ; $\{[\text{Al}(1 \mu\text{m})/\text{Ti}] \times 7\} + (50-100 \mu\text{s}, 11-12 \text{ J/cm}^2, n = 45)$ (кривые 3, 4).

На рис. 2 представлены рентгенограммы поверхностных сплавов Ti–Al, концентрационные профили которых приведены на рис. 1. В микросекундном режиме формируется поверхностный сплав на основе γ (TiAl)-фазы (рис. 2, *a*). В свою очередь, в субмиллисекундных режимах, как следует из рентгенограмм (рис. 2, *b*, *c*), формируется поверхностный сплав на основе α_2 (Ti₃Al) с небольшой (до $\sim 5 \text{ vol.}\%$) долей γ (TiAl)-фазы. При использовании геометрии Брегга–Брентано наряду с Ti₃Al (56 vol.%) регистрируется подложка (α -Ti) (рис. 2, *c*).

Согласно данным РСА (рис. 2, *b*), решетка Ti₃Al имеет параметры: $a = 0.5675$, $c = 0.4564 \text{ nm}$, что на 1.8 и 1.4% соответственно меньше, чем для упорядоченной гексагональной фазы Ti₃Al [1]. Сжатие решетки этой же фазы наблюдалось и в микросекундных режимах синтеза [6]. Оно согласуется с наличием остаточных растягивающих напряжений, формируемых после импульсного электронно-пучкового плавления ме-

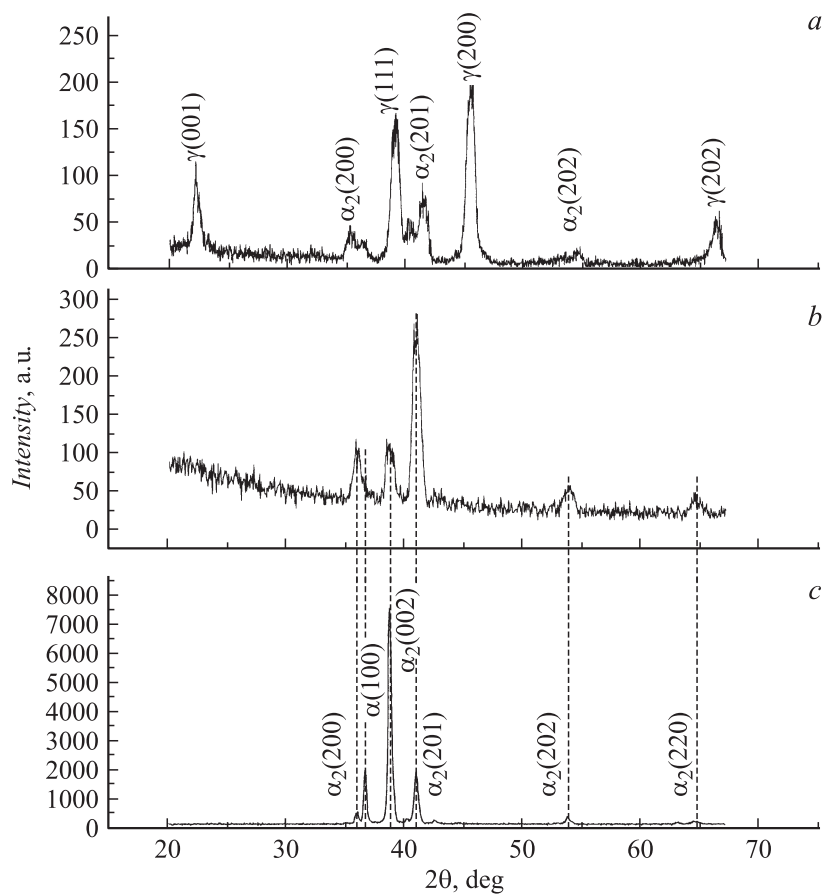


Рис. 2. Рентгенограммы поверхностных сплавов Ti–Al в зависимости от режима синтеза: *a* — $\tau \sim 3 \mu\text{s}$, 3.5 J/cm^2 ; $\{[\text{Al} (100 \text{ nm})/\text{Ti}] \times 20\}$; *b* — $\tau = 100 \mu\text{s}$, 12 J/cm^2 ; $\{[\text{Al} (1 \mu\text{m})/\text{Ti}] \times 7\}$; *c* — $\tau = 100 \mu\text{s}$, 12 J/cm^2 ; $\{[\text{Al} (1 \mu\text{m})/\text{Ti}] \times 7\} + (50\text{--}100 \mu\text{s}, 11\text{--}12 \text{ J/cm}^2, n = 45)$. Рентгенограммы (*a, b*) сняты: *a, b* — при угле падения рентгеновского луча 5° ; *c* — в геометрии Брегга–Брентано.

таллов и сплавов [9]. Указанные напряжения сохраняются в Ti_3Al -фазе и после многократного импульсного плавления ($\tau = 50\text{--}100 \mu\text{s}$, $n = 45$), о чем свидетельствует наличие микротрещин на поверхности. Отметим, что, несмотря на уменьшение скорости закалки из расплава более чем

на порядок по сравнению с микросекундным синтезом [6], средний размер областей когерентного рассеяния фазы Ti_3Al по-прежнему составляет ~ 15 nm.

Согласно данным АСМ, поверхностные сплавы $Ti-Al$, независимо от условий синтеза, имеют ячеистую структуру. Минимальный средний размер ячеек ($d \sim 70$ nm) имеет поверхностный сплав на основе $\gamma(TiAl)$, сформированный при $\tau \sim 3 \mu s$, $N = 20$ [7], когда скорость закалки из расплава достигает $\sim 10^9$ K/s. Аналогичную структуру имел поверхностный сплав на основе твердого раствора $\alpha-Ti_{70}Zr_{30}$, полученный путем импульсного плавления многослойной структуры $[Zr(20\text{ nm})/Ti(20\text{ nm})]_{12}$ на подложке из сплава ВТ6 [10]. Дополнительное импульсное плавление приводит к превращению $\gamma(TiAl) \rightarrow Ti_3Al$ и увеличению d до ~ 250 nm [7]. Последнее связано с уменьшением скорости закалки из расплава до $\sim 10^8$ K/s. Такой же средний размер ячеек имеет поверхностный сплав на основе Ti_3Al , сформированный в субмиллисекундном режиме при $N = 7$. Дополнительное многократное ($\tau = 50-100 \mu s$, $n = 45$) импульсное плавление приводит к увеличению размера ячеек d до ~ 450 nm, а также образованию сравнительно крупных ($d \sim 1 \mu m$) ячеек. Последнее может быть связано с динамической рекристаллизацией, поскольку после каждого дополнительного импульса вновь формируемая ячеистая структура подвергается одновременному воздействию повышенных температур и квазистатических термоупругих напряжений [9].

Наноиндентирование поверхностных сплавов $Ti-Al$ показало, что нанотвердость монотонно уменьшается от максимальных значений (7–9.5 GPa), достигаемых на поверхности, до значений, соответствующих подложке (~ 3 GPa). В случае поверхностных сплавов на основе $\gamma(TiAl)$ и Ti_3Al , сформированных в микросекундных режимах, профили нанотвердости согласуются с соответствующими профилями концентрации Al (рис. 1, *a*, *b*). Для поверхностных сплавов на основе Ti_3Al , сформированных в субмиллисекундных режимах ($N = 7$ и $N = 7 +$ многократное импульсное плавление), толщина упрочненных слоев возрастает до ~ 11 и $\sim 20 \mu m$ соответственно, что почти в 2 раза больше толщины легированного слоя (рис. 1, *c*, *d*). Это может быть связано с ростом толщины зоны теплового влияния и со снижением остаточных растягивающих напряжений [9] за счет повышения фоновой температуры образца.

Синтез алюминидов титана приводит к увеличению износостойкости поверхностных слоев по сравнению с Ti и уменьшению разброса

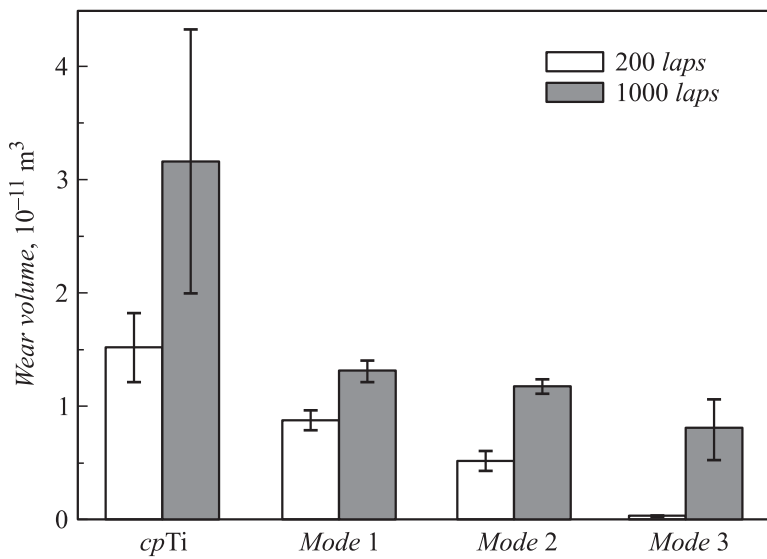


Рис. 3. Объемный износ титана ВТ1-0 и поверхностных сплавов Ti–Al в зависимости от режима синтеза: 1 — $\tau \sim 3 \mu\text{s}$, 3.5 J/cm^2 ; $\{[\text{Al}(100 \text{ nm})/\text{Ti}] \times 20\}$; 2 — $\tau \sim 3 \mu\text{s}$, 3.5 J/cm^2 ; $\{[\text{Al}(100 \text{ nm})/\text{Ti}] \times 40\} + (\tau = 100 \mu\text{s}, 13 \text{ J/cm}^2, n = 9)$; 3 — $\tau = 100 \text{ ns}$, 12 J/cm^2 ; $\{[\text{AL}(1 \mu\text{m})/\text{Ti}] \times 7\} + (50\text{--}100 \mu\text{s}, 11\text{--}12 \text{ J/cm}^2, n = 45)$. Контртело: WC–Co.

величины износа (рис. 3). Максимальную износостойкость имеет поверхностный сплав на основе Ti_3Al (режим 3): при 200 и 1000 циклов объемный износ почти на 2 порядка и в ~ 4 меньше, чем для подложки, соответственно. Этот эффект связан с тем, что именно в данном режиме достигается максимальная твердость вблизи поверхности (9.5 GPa), а также максимальная толщина упрочненного слоя ($\sim 20 \mu\text{m}$), превышающая в несколько раз глубину канавки износа. Минимальный износ в режиме 3 согласуется также с наличием протяженной (~ 400 циклов) стадии с низким (0.16–0.25) и стабильным коэффициентом трения, в то время как в случае титана ВТ1-0 коэффициент трения на первых же циклах достигает ~ 0.5 и далее с учетом флуктуаций сохраняется в пределах 0.45–0.65.

Испытания на жаростойкость (50 h) показали, что удельный прирост массы для поверхностного сплава на основе $\gamma(\text{TiAl})$, сформированного при $\tau = 3 \mu\text{s}$, $N = 20$ (рис. 1, а и 2, а), в ~ 7 раз меньше, чем для титана.

Уменьшение скорости окисления связано с тем, что в процессе изотермической выдержки приповерхностный слой $\gamma(\text{TiAl})$ трансформируется во внешний слой стабильного оксида Al_2O_3 [2]. Аналогичные испытания образцов с поверхностными сплавами на основе Ti_3Al показали, что по жаростойкости они занимают промежуточное положение между Ti и поверхностным сплавом на основе $\gamma(\text{TiAl})$, что согласуется с литературными данными для объемных алюминидов титана [1].

Таким образом, установлено, что для синтеза поверхностных сплавов на основе $\gamma(\text{TiAl})$ и Ti_3Al методами импульсного электронно-пучкового плавления систем Al (пленка)/ Ti (подложка) оптимальными являются микросекундные и субмиллисекундные режимы соответственно. Формируемые поверхностные сплавы обладают комплексом свойств, характерных для объемных сплавов на основе алюминидов титана, а именно повышенными по сравнению с Ti значениями твердости, жаростойкости и износостойкости при комнатной температуре.

Работа поддержана грантом РФФИ (проект № 10-08-91152-ГФЕН).

Список литературы

- [1] Froes FH, Suryanarayana C, Eliezer D. // J. Mater. Sci. 1992. V. 27. P. 5113–5140.
- [2] Leyens C. // Leyens C., Peters M. (eds). Titanium and Titanium Alloys. Fundamentals and Applications. Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2003.
- [3] Kim H.C., Theodore N.D., Gadre K.S. et al. // Thin Solid Films. 2004. V. 460. P. 17–24.
- [4] Tsyganov I, Wieser E., Matz W. et al. // Thin Solid Films. 2002. V. 376. P. 188–197.
- [5] Guo B., Zhou J., Zhang S. et al. // Surf. Coat. Technol. 2008. V. 202. P. 4121–4129.
- [6] Ротштейн В.П., Иванов Ю.Ф., Колубаева Ю.А. и др. // Письма в ЖТФ. 2001. Т. 37. В. 5. С. 72–80.
- [7] Rotshtein V.P., Shulov V.A. // J. Metallurgy. 2011. Art. ID 673685. 15 p. Hindawi Publishing Corporation.
- [8] Teresov A.D., Astrelin V.T., Devjatkov V.N. et al. // Proc. 16th Intern. Symp. on High Current Electronics. Tomsk, 2010. P. 92–95.
- [9] Proskurovsky D.I., Rotshtein V.P., Ozur G.E. et al. // Surf. Coat. Technol. 2000. V. 125. P. 49–56.
- [10] Ротштейн В.П., Марков А.Б., Шевченко Н. и др. // Письма в ЖТФ. 2008. Т. 34. В. 20. P. 65–72.