

05;10

Синтез поверхностных сплавов на основе Ti_3Al и $TiAl$ путем импульсного электронно-пучкового плавления системы Al (пленка)/ Ti (подложка)

© В.П. Ротштейн, Ю.Ф. Иванов, Ю.А. Колубаева, Х. Меi,
А.Б. Марков, Е.П. Найден, Г.Е. Озур, К.В. Оскомов, С.А. Попов,
Е.Л. Прядко, А.Д. Тересов, В.А. Шулов

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

Поступило в Редакцию 6 октября 2010 г.

Исследованы характеристики фазообразования и поверхностного упрочнения в системе Al (пленка, 100 nm)/ Ti (подложка), подвергнутой импульсному электронно-пучковому плавлению (~ 15 keV, ~ 3 μ s, $3-4$ J/cm²), в зависимости от числа циклов осаждение пленки–плавление. Реализован синтез субмикронных и нанокристаллических поверхностных сплавов толщиной ≥ 3 μ m на основе интерметаллидов Ti_3Al и $TiAl$.

Сплавы на основе интерметаллидов Ti_3Al и $TiAl$ имеют ряд преимуществ по сравнению с обычными Ti -сплавами: больший модуль упругости, меньшую плотность, лучшие механические свойства при высоких температурах, повышенную жаростойкость [1]. Эти свойства алюминидов титана можно использовать для создания защитных покрытий на деталях из конструкционных сплавов. Для решения этой задачи используются такие методы, как осаждение тонких пленок [2,3], ионная имплантация [4], лазерная наплавка порошков [5]. В [6,7] показано, что эффективным методом формирования поверхностных сплавов является жидкофазное перемешивание систем пленка–подложка микросекундным низкоэнергетическим (~ 20 keV) сильноточным электронным пучком (НСЭП). Целью данной работы является синтез поверхностных

сплавов на основе Ti_3Al и $TiAl$ с помощью импульсного плавления системы Al (пленка)/Ti(подложка).

Синтез осуществляли в едином вакуумном цикле на установке, содержащей источник НСЭП [7], высокоточный импульсный вакуумно-дуговой испаритель [8] и общую вакуумную камеру, откачиваемую турбомолекулярным насосом до $\sim 10^{-4}$ Па. Подложками служили механически полированные образцы размером $18 \times 18 \times 1$ (mm) из титана ВТ1-0. Для предотвращения локального отслоения пленки из-за кратерообразования [6] подложки предварительно облучали НСЭП: длительность импульса $\tau = 3 \mu s$, плотность энергии $E_s = 5-6 J/cm^2$, число импульсов $n = 10$. После осаждения Al-пленки (100 nm) образец облучали НСЭП: $E_s = 3.5 \pm 0.5 J/cm^2$; число циклов синтеза $N = 10-50$; таким образом, толщина „наплавленной“ Al-пленки достигала $5 \mu m$. Отдельные образцы после синтеза при $N = 15$ и 20 отжигали ($680^\circ C$, 1 h) в безмасляном вакууме ($\sim 10^{-4}$ Па). Часть образцов ($N = 40$) подвергали дополнительному импульсному плавлению НСЭП при $\sim 700^\circ C$ или субмиллисекундным ($100 \mu s$, 15 keV) электронным пучком.

Топографию поверхности изучали с помощью атомной силовой микроскопии (АСМ, Solver P47), а также растровой электронной микроскопии (РЭМ) на приборе Philips SEM-515, снабженном детектором EDAX ECON IV для рентгеновского микроанализа (РМА). Толщина анализируемого поверхностного слоя для Ti при ускоряющем напряжении 15 и 30 kV составляла ~ 1 и $\sim 3 \mu m$ соответственно. Рентгеноструктурный анализ (РСА) проводили с помощью дифрактометра Shimadzu 6000 с использованием CuK_α -излучения при угле падения рентгеновского луча $\omega = 2$ и 5° ; толщина анализируемого слоя в Ti составляла ~ 1 и $\sim 3 \mu m$ соответственно. Механические свойства оценивали с помощью наноиндентора Nano Test 600 при пиковой нагрузке 5–500 mN.

Расчеты показали, что порог плавления поверхности Ti и Al мишеней достигается в интервале $2-3 J/cm^2$, что согласуется с экспериментом. Для системы Al (100 nm)/Ti, облученной при $3.5 J/cm^2$, толщина расплава, время жизни Ti-подложки и Al-пленки в жидком состоянии составляют $2.2 \mu m$, 2.2 и $\sim 15 \mu s$ соответственно. При этом испарение Al-пленки пренебрежимо мало. При $5 J/cm^2$ толщина расплава возрастает до $3.7 \mu m$, но почти вся Al-пленка испаряется, что подтверждается экспериментально. Исходя из этого, синтез проводили при $E_s = 3.5 \pm 0.5 J/cm^2$. В случае электронного пучка с $\tau = 100 \mu s$

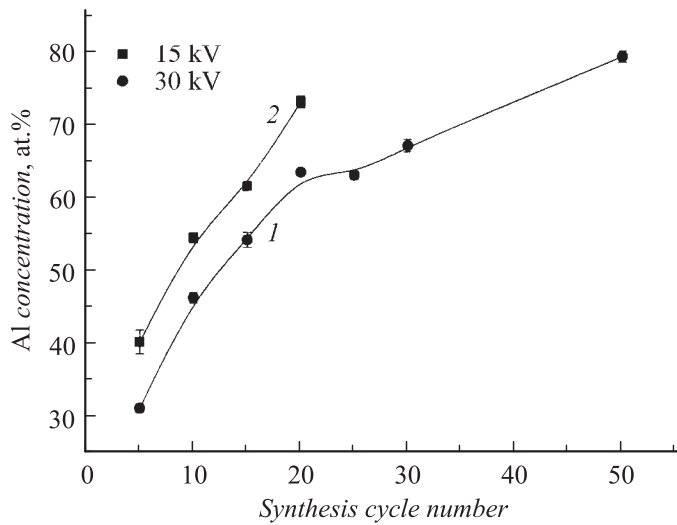


Рис. 1. Зависимость концентрации Al в поверхностном сплаве Ti–Al от числа циклов синтеза.

порог плавления Ti достигался при 10 J/cm^2 . Характерные значения скорости охлаждения на фронте кристаллизации для Ti составляют $\sim 10^9$ и $\sim 10^6 \text{ K/s}$ при $\tau = 3$ и $100 \mu\text{s}$ соответственно.

Для однородного перемешивания системы Al/Ti необходимо, чтобы $l_D \gg d_{Al}$, где l_D и d_{Al} — диффузионная длина атомов Al в жидком Ti и толщина пленки Al соответственно. Учитывая, что $l_D \approx (2D\tau_m)^{0.5}$, где D — коэффициент диффузии Al в жидком Ti, τ_m — время жизни расплава, и принимая $D = 5 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$, $\tau_m = 2 \cdot 10^{-6} \text{ s}$, получим $l_D \approx 140 \text{ nm}$. Отсюда следует, что при $d_{Al} = 100 \text{ nm}$ условие $l_D \gg d_{Al}$ можно выполнить путем многократного плавления системы в каждом цикле синтеза. Поэтому число импульсов в каждом цикле было выбрано $n = 5$.

Увеличение числа циклов синтеза от 5 до 50 приводит к росту средней концентрации Al C_{Al} в поверхностном слое толщиной $\sim 3 \mu\text{m}$ от ~ 30 до $\sim 80 \text{ at.}\%$ (рис. 1, кривая 1). Поверхностный слой толщиной $\sim 1 \mu\text{m}$ обогащен Al на 8–10 at.% по сравнению со средней концентрацией (рис. 1, кривая 2). Это согласуется с диаграммой состояния Ti–Al [9], согласно которой Al в процессе кристаллизации

должен вытесняться из растущего кристалла и накапливаться вблизи поверхности.

Рост концентрации Al в поверхностном слое сопровождается изменением его структурно-фазового состояния. Рентгенограммы поверхностных сплавов Ti–Al представлены на рис. 2. В зависимости от концентрации Al, определяемой числом циклов синтеза (рис. 1), рентгенограммы содержат рефлексы твердого раствора α -Ti и интерметаллидов Ti_3Al , TiAl, $TiAl_3$, что согласуется с диаграммой состояния Ti–Al.

При $N = 5$ формируется поверхностный сплав Ti–31 at.% Al на основе α -Ti (~ 70 vol.%) без микротрещин. Второй фазой является гексагональный Ti_3Al (рис. 2, *a*). При $N = 10$ образуется поверхностный сплав Ti–43 at.% Al на основе Ti_3Al (~ 85 vol.%). Эта фаза имеет параметры решетки $a = 0.5729$, $c = 0.4574$ nm, что в среднем на $\sim 1\%$ меньше, чем для упорядоченной гексагональной фазы Ti_3Al ($a = 0.5782$ nm, $c = 0.4629$ nm [1]), а средний размер областей когерентного рассеяния (ОКР) составляет ~ 10 nm. Второй фазой является α -Ti (~ 13 vol.%). При $2\theta \approx 45^\circ$ появляется новый, не перекрывающийся с другими, рефлекс, соответствующий тетрагональной фазе TiAl (γ) (рис. 2, *b*). Появление γ -фазы сопровождается возникновением микротрещин.

При $N = 15$ поверхностный сплав обогащается Al до ~ 55 at.% (рис. 1). Интенсивность рефлекса γ -фазы при $2\theta \approx 45^\circ$ заметно увеличивается (рис. 2, *c*). Ее объемная доля, как и Ti_3Al , составляет ~ 40 vol.%; присутствуют также α -Ti и $TiAl_3$ в небольших количествах. Последующий вакуумный отжиг ($\sim 700^\circ C$, 1 h) приводит к росту доли γ -фазы до ~ 50 vol.% (рис. 2, *d*). Параметры решетки γ -фазы после отжига составляют $a = 0.3984$ и $c = 0.4011$ nm, что на $\sim 1.8\%$ меньше табличных значений для TiAl ($a = 0.4005$ nm, $c = 0.4070$ nm [1]). Тетрагональное расщепление рефлекса при $2\theta \approx 45^\circ$, свойственное стехиометрической γ -фазе, по-прежнему отсутствует (рис. 2, *d*), поэтому отношение c/a близко к 1. В приповерхностном слое толщиной $\sim 1 \mu m$ ($\omega = 2^\circ$), обогащенном Al до ~ 62 at.% (рис. 1, кривая 2), доля γ -фазы увеличивается до ~ 75 vol.% (рис. 2, *e*).

При $N = 20$ формируется поверхностный сплав Ti–63 at.% Al, содержащий ~ 74 vol.% γ -фазы (рис. 2, *f*). Вторыми фазами являются α -Ti (~ 9 vol.%) и Ti_3Al (~ 17 vol.%). Параметры решетки γ -фазы составляют $a = 0.4017$ и $c = 0.4023$ nm, что заметно ближе к равновесному состоянию по сравнению с синтезом при $N = 15$. Средний размер ОКР,

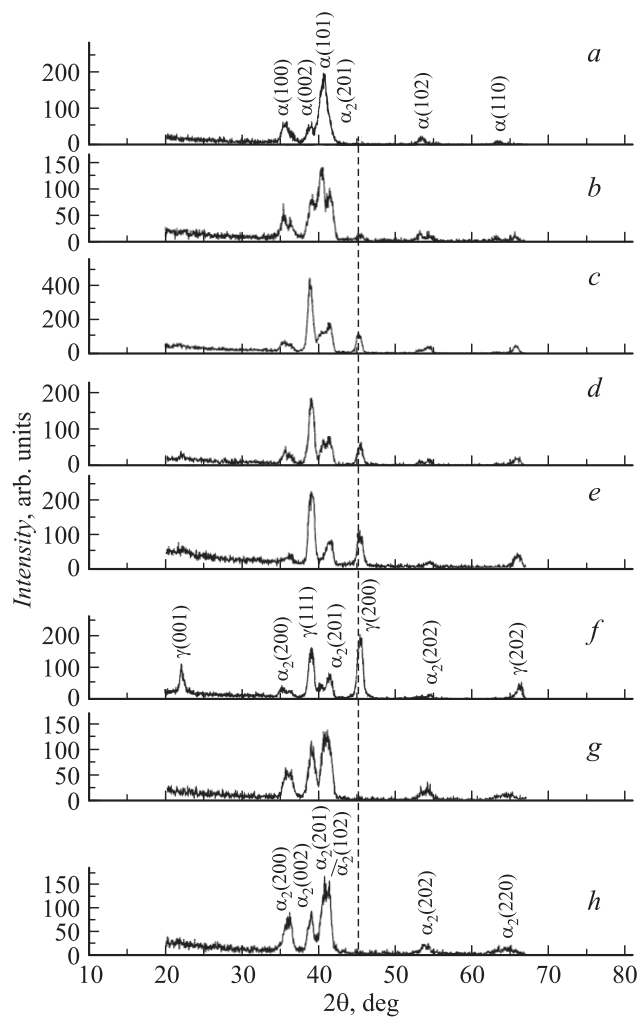


Рис. 2. Рентгенограммы поверхностных сплавов Ti–Al, сформированных в различных режимах: *a* — $N = 5$; *b* — $N = 10$; *c* — $N = 15$; *d*, *e* — $N = 15$ + вакуумный отжиг (700°C , 1 h); *f* — $N = 20$; *g* — $N = 40$ + импульсное плавление ($3\ \mu\text{s}$, $4\text{--}5\ \text{J}/\text{cm}^2$, $n = 3$, $T_0 = 680^\circ\text{C}$); *h* — $N = 40$ + импульсное плавление ($100\ \mu\text{s}$, $13\ \text{J}/\text{cm}^2$, $n = 9$). Рентгенограммы *d* и *e* сняты при угле $\omega = 2^\circ$, остальные — при $\omega = 5^\circ$.

как и при $N = 15$, составляет ~ 15 nm. Отношение c/a остается близким к 1, что может быть связано с отклонением формируемой γ -фазы от стехиометрии и/или сравнительно высоким уровнем остаточных напряжений, сохраняющимися даже после отжига.

Таким образом, при $N = 10$ –20 формируются поверхностные сплавы Ti –(41–63 at. % Al) толщиной $\geq 3 \mu m$ на основе Ti_3Al и $TiAl$. Верхний предел концентрации Al, соответствующий образованию сплава на основе γ -фазы, на ~ 10 at. % выше наблюдаемого в равновесных условиях. Из диаграммы состояния Ti –Al следует, что такой сдвиг может быть связан с высокоскоростной закалкой γ -фазы при высоких (1300–1400°C) температурах. Отметим, что с ростом N в данном интервале общая протяженность микротрещин снижается.

Трещинообразование связано с формированием остаточных растягивающих напряжений в поверхностных слоях мишеней, облученных НСЭП [6], и низкой вязкостью γ -фазы при комнатной температуре [1]. Для снижения напряжений и формирования более однородной микроструктуры образцы после синтеза при $N = 40$ (~ 70 at. % Al) подвергали дополнительно импульсному плавлению в двух режимах: 1) $\tau = 3 \mu s$, $E_s = 3$ –5 J/cm², $n = 3$, начальная температура $T_0 = 680^\circ C$; 2) $\tau = 100 \mu s$, $E_s = 12$ –14 J/cm², $n = 3$ –9, $T_0 = 20^\circ C$. Такая комбинированная обработка позволяла также уменьшить концентрацию Al и соответственно долю хрупкой γ -фазы в поверхностном сплаве за счет увеличения времени жизни расплава.

Согласно РМА (30 keV), при комбинированной обработке микротрещины появляются при $C_{Al} \approx 34$ –35 at. Al, что соответствует нижней границе двухфазной области $Ti_3Al + TiAl$ на диаграмме состояния Ti –Al. Рентгенограммы поверхностных сплавов без микротрещин представлены на рис. 2, *g, h*. В обоих режимах они имеют состав Ti –(34–35) at. % Al, а матричной фазой является Ti_3Al (76 и 96 vol. % соответственно), что согласуется с диаграммой состояния Ti –Al. По сравнению с равновесной фазой параметры решетки Ti_3Al в среднем меньше на 0.8 и 0.7% для режимов 1 и 2 соответственно, т.е. отклонение от табличных значений на 20–30% меньше, чем при первичном синтезе при $N = 10$ (рис. 2, *b*). Это связано с меньшими скоростями закалки из жидкого состояния, реализуемыми в этих режимах. Однако несмотря на пониженный уровень термических напряжений, фаза Ti_3Al характеризуется малым размером ОКР (15–20 nm), о чем свидетельствует значительное уширение линий этой фазы. В режиме 1

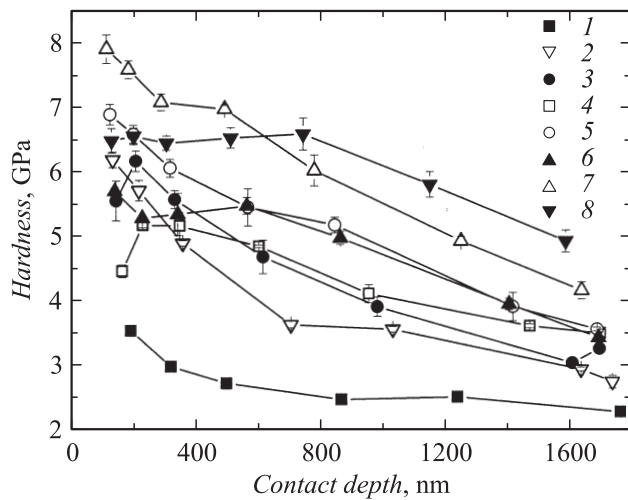


Рис. 3. Профили нанотвердости для Ti-подложки (1) и поверхностных сплавов Ti–Al, сформированных в различных режимах: 2 — $N = 5$; 3 — $N = 10$; 4 — $N = 15$; 5 — $N = 15$ + вакуумный отжиг (700°C , 1 h); 6 — $N = 20$; 7 — $N = 40$ + импульсное плавление ($3\ \mu\text{s}$, $4\text{--}5\ \text{J}/\text{cm}^2$, $n = 3$, $T_0 = 680^{\circ}\text{C}$); 8 — $N = 40$ + импульсное плавление ($100\ \mu\text{s}$, $13\ \text{J}/\text{cm}^2$, $n = 9$).

вторыми фазами являются $\alpha\text{-Ti}$ и TiAl_3 (~ 10 и $\sim 12\ \text{vol.}\%$) соответственно. В обоих режимах присутствуют 2–3 vol.% TiAl.

По данным АСМ средний размер зерна в поверхностных сплавах на основе TiAl ($N = 20$) и на основе Ti_3Al ($N = 40+$ импульсное плавление в режиме 2) составляет ~ 70 и $\sim 250\ \text{nm}$ соответственно. Увеличение размера зерна при переходе от режима прямого синтеза к комбинированной обработке связано с уменьшением скорости закалки из расплава от $\sim 10^9$ до $\sim 10^6\ \text{K}/\text{s}$.

На рис. 3 представлены профили нанотвердости по глубине для поверхностных сплавов Ti–Al, полученных в различных режимах. Видно, что синтез приводит к поверхностному упрочнению. При $N = 5\text{--}15$ толщина упрочненных слоев ($\alpha\text{-Ti}/\text{Ti}_3\text{Al}/\text{TiAl}$) не превышает $1.5\text{--}2\ \mu\text{m}$. Монотонное уменьшение твердости по глубине связано с влиянием мягкой Ti-подложки. Сравнение профилей нанотвердости, полученных при $N = 10, 15$ и 20 , с учетом данных РСА, показывает, что фазы Ti_3Al

и $TiAl$ дают сопоставимый вклад в повышение твердости. Вакуумный отжиг ($\sim 700^\circ C$) после синтеза при $N = 15$ приводит к дополнительному росту твердости и сглаживанию профиля твердости. Первое связано со снижением остаточных растягивающих напряжений, формируемых в процессе синтеза, второе — с более однородным распределением Al по глубине за счет диффузии.

Максимальное увеличение твердости (в ~ 2.5 раза) и толщины упрочненного слоя (до $\sim 2 \mu m$) достигается при комбинированной обработке: синтез при $N = 40$ с последующим импульсным плавлением НСЭП или субмиллисекундным электронным пучком. Такая обработка позволяет формировать поверхностные сплавы $Ti - 34 \text{ at.}\% Al$ на основе Ti_3Al без микротрещин. Профиль нанотвердости, соответствующий субмиллисекундному плавлению, имеет плато, свидетельствующее о формировании однородной по глубине микроструктуры. Толщина слоя составляет $\sim 1 \mu m$, что согласуется с оценкой длины диффузии атомов Al в жидком Ti при времени жизни расплава $\sim 100 \mu s$. Модули упругости поверхностных слоев толщиной $\sim 1 \mu m$, оцененные из результатов наноиндентирования для комбинированных режимов обработки (основная фаза Ti_3Al) и синтеза при $N = 20$ (основная фаза $TiAl$), составляют 130–150 и 145–170 ГПа, что согласуется с данными [1].

Таким образом, с помощью импульсного плавления системы пленка (Al)/подложка (Ti) осуществлен контролируемый синтез поверхностных сплавов толщиной $\geq 3 \mu m$ на основе Ti_3Al и $TiAl$ субмикро- и нанокристаллической структурой соответственно. Для повышения вязкости и подавления трещинообразования в поверхностных сплавах на основе $TiAl$ можно, по аналогии с объемными материалами, использовать микролегирование третьим элементом (Nb , Cr и др.) [1].

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

Список литературы

- [1] Froes F.H., Suryanarayana C., Eliezer D. // J. Mater. Sci. 1992. V. 27. P. 5113–5140.
- [2] Leyens C., Peters M., Kaysser W.A. // Surf. Coat. Technol. 1997. V. 94–95. P. 3440.
- [3] Hampshire J., Kelly P.J., Teer D.G. // Thin Solid Films. 2002. V. 420–421. P. 386–391.
- [4] Tsyganov I., Wieser E., Matz W. et al. // Thin Solid Films. 2002. V. 376. P. 188–197.

- [5] *Qu H.P., Wang H.M.* // Mater. Sci. Eng. A. 2007. V. 466. P. 187–194.
- [6] *Proskurovsky D.I., Rotshtein V.P., Ozur G.E.* et al. // Surf. Coat. Technol. 2000. V. 125. P. 49–56.
- [7] *Ozur G.E., Proskurovsky D.I., Rotshtein V.P.* et. al. // Laser and Particle Beams. 2003. V. 21. P. 157–174.
- [8] *Popov S.A., Proskurovsky D.I., Pryadko E.L.* et al. // IEEE Trans. Plasma Sci. 2009. V. 37. N 8 (1). P. 1504–1510.
- [9] *Phase diagrams of binary titanium alloys* / Ed. by Murray J.L. 2nd ed. ASM Intern., Metals Park, Ohio, 1987. P. 12.