Министерство образования и науки Российской Федерации Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Тверской государственный университет»

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ИЗУЧЕНИЯ КЛАСТЕРОВ, НАНОСТРУКТУР И НАНОМАТЕРИАЛОВ

МЕЖВУЗОВСКИЙ СБОРНИК НАУЧНЫХ ТРУДОВ

выпуск 6

УДК 620.22:544+621.3.049.77+539.216.2:537.311.322: 530.145 ББК Ж36:Г5+В379 Ф50

Рецензенты:

Доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой прикладной физики Тверского государственного технического университета

А.Н. Болотов

Кандидат физико-математических наук, доцент кафедры физики сегнето-и пьезоэлектриков Тверского государственного университета

Н.Н. Большакова

Редакционная коллегия:

Самсонов Владимир Михайлович — заведующий кафедрой теоретической физики ТвГУ, профессор, д.ф.-м.н. (ответственный редактор);

Созаев Виктор Адыгеевич — заведующий кафедрой физики факультета электронной техники Северо-Кавказского горно-металлургического института, профессор, д.ф.-м.н.; Гафнер Юрий Яковлевич — заведующий кафедрой общей и экспериментальной физики Хакасского государственного университета, профессор, д.ф.-м.н.;

Сдобняков Николай Юрьевич – доцент, к.ф.-м.н. (зам. ответственного редактора, ответственный секретарь);

Базулев Анатолий Николаевич – доцент, к.ф.-м.н.;

Комаров Павел Вячеславович – доцент, д.ф.-м.н.;

Скопич Виктор Леонидович – доцент, к.ф.-м.н.;

Соколов Денис Николаевич – технический редактор.

Ф50 Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов [Текст]: межвуз. сб. науч. тр. / под общей редакцией В.М. Самсонова, Н.Ю. Сдобнякова. – Тверь: Твер. гос. ун-т, 2014. – Вып. 6. – 484 с.

ISBN 978-5-7609-0971-8

Зарегистрирован Федеральной службой по надзору в сфере связи, информационных технологий и массовых коммуникаций, свидетельство о регистрации СМИ ПИ № Φ C 7747789 от 13.12.2011

Сборник составлен из оригинальных статей теоретического и экспериментального характера, отражающих результаты исследований в области изучения физико-химических процессов с участием кластеров, наноструктур и наноматериалов физики, включая межфазные явления и нанотермодинамику. Сборник предназначен для научных и инженерно-технических работников, преподавателей вузов, студентов и аспирантов. Издание подготовлено на кафедре теоретической физики Тверского государственного университета.

УДК 620.22:544+621.3.049.77+539.216.2:537.311.322: 530.145 ББК Ж36:Г5+В379

ISBN 978-5-7609-0971-8 ISSN 2226-4442

- © Коллектив авторов, 2014
- © Тверской государственный университет, 2014

УДК 533.9:539.4.015.2

СТРУКТУРНО-ФАЗОВЫЕ СОСТОЯНИЯ ПОВЕРХНОСТНОГО СЛОЯ СПЛАВА AI-Si ПОСЛЕ ЭЛЕКТРОННО-ИОННО-ПЛАЗМЕННОЙ ОБРАБОТКИ

А.А. Клопотов^{1,2}, Ю.Ф. Иванов^{1,3}, Е.А. Петрикова³, А.Д. Тересов³, В.Е. Громов⁴, Е.А. Будовских⁴

¹Национальный исследовательский Томский государственный университет 634050, Томск, пр. Ленина, 36

²Томский государственно архитектурно-строительный университет 634003, Томск, пл. Соляная, 2

³Институт сильноточной электроники Сибирского отделения РАН 634055, Томск, проспект Академический, 2/3

⁴Сибирский государственный индустриальный университет 654007, Новокузнецк, ул. Кирова, 42 klopotovaa@tsuab.ru

Аннотация: Представлены результаты модифицирования поверхности силумина комбинированным методом, сочетающим облучение плазмой, формирующейся при электрическом взрыве токопроводящего материала с последующей обработкой импульсным электронным пучком. Выявлено формирование многослойной многофазной субмикро- и наноразмерной структуры, обладающей высокими механическими и трибологическими свойствами. Полученные результаты обсуждены с позиций термодинамики.

Ключевые слова: силумин, электровзрывное легирование, высокоинтенсивный импульсный электронный пучок, структура, свойства, диаграмма состояния.

1. Введение

Импульсное оплавление cодновременным насыщением поверхностных слоев материала легирующими элементами с последующей кристаллизацией и образованием упрочняющих фаз, осуществляемое плазмой, формирующейся при электрическом взрыве токопроводящего материала (электровзрывное легирование, ЭВЛ), является одним из перспективных методов модификации структуры и свойств металлов и сплавов [1]. Целью настоящей работы являлся анализ структурно-фазового поверхностного слоя силумина, подвергнутого состояния ЭВЛ последующему облучению импульсным электронным пучком.

2. Материал и методика эксперимента

В качестве материала исследования выбран силумин состава 12,49%Si, 2,36%Mg, 0,6%Cu, 0,35%Ni, 0,3%Fe, ост. Al (в am.%). ЭВЛ (время воздействия $\sim 100~M\kappa c$, поглощаемая плотность мощности на оси струи $7,6~\Gamma Bm/m^2$, давление в ударно-сжатом слое вблизи поверхности $\sim 17,5~M\Pi a$, толщина взрываемой фольги титана $\sim 20~M\kappa M$, масса порошка бора 50~Me) силумина титаном с навеской порошка бора осуществляли на

установке лабораторного типа ЭВУ 60/10. Облучение модифицированного слоя электронным импульсным пучком проводили на установке СОЛО. Параметры электронно-пучковой обработки: длительность импульса воздействия пучка электронов $\tau = 150~\text{мкc}$, число и частота следования импульсов облучения N = 5~имn. и $f = 0.3~\text{c}^{-1}$, плотность энергии пучка электронов $E_s = 15$, 20, 25, 30 Джc/cm^2 . Облучение проводили в среде аргона. Исследование структуры модифицированного слоя осуществляли методами сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии, рентгенофазового анализа.

3. Результаты эксперимента

Выполненные методами электронной микроскопии и дифракции рентгеновских лучей исследования показали, что при ЭВЛ и последующем облучении высокоинтенсивным электронным пучком в поверхностном слое силумина формируется многофазная структура состава Al, Ti, TiAl, Al_2Ti , $AlTi_3$, Al_3Ti , TiB, Ti_5Si_4 , $Ti_7Al_5Si_{12}$.

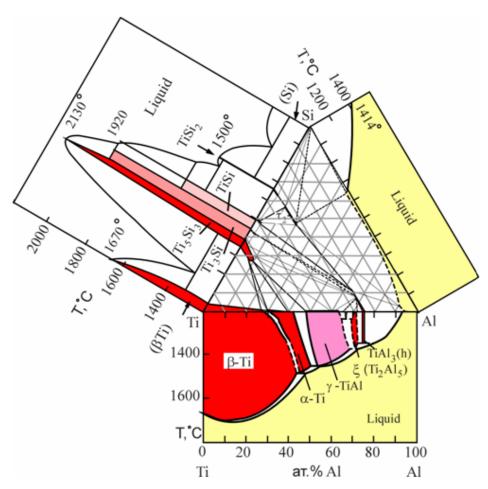


Рис. 1. Фазовые диаграммы бинарных систем Ti-Si, Ti-Al, Al-Si [7] и изотермическое сечение тройной системы Ti-Al-Si [3].

Межвузовский сборник научных трудов Выпуск 6, 2014

На рис. 1, 2 и 3 представлены изотермические сечения тройных систем Al-Si-B [2], Al-Ti-Si [3] и Al-Ti-B [4], демонстрирующие большое число фаз, имеющих возможность образоваться в рассматриваемом сплаве при равновесных условиях.

Отметим, что бориды и силициды переходных металлов, с одной комплексу физико-механических свойств металлическим соединениям с высокой электропроводностью, имеющих температурные зависимости термо-ЭДС в парах с металлами, подобные для пар металлов [5]. С другой стороны, силициды и бориды титана нельзя относить к соединениям типа фаз внедрения, поскольку удовлетворяют условию Хэгга и значительно превышают хегговское критическое отношение 0,59. Это, к примеру, приводит к тому, что в замещение титана системах Ti - Siатомами сопровождается образованием металлических структур при отношении $(R_{Si}/R_{Me}) > 0.9$. Содержание кремния в силицидах может достигать значений порядка 50 ат %. При более высоких содержаниях кремния, замещение металлических атомов кремнием приводит к образованию сложных кристаллических структур и увеличению роли ковалентной связи между атомами кремния [6] (см. рис. 1).

Cистема Ti-Si.

В системе Ti-Si существует пять соединений: Ti_3Si , Ti_5Si_3 , Ti_3Si_4 , TiSi (см. рис. 1) [7]. Изотермическое сечение системы Ti-Si-B при 900°C приведено в [8]. В [9] установлено только одно тройное соединение Ti_6Si_2B , которое образуется из жидкой фазы в результате перитектической реакции $\mathcal{K}+TiB+Ti_5Si_3 \leftrightarrow Ti_6Si_2B$.

Cистема B-Si.

Бинарная фазовая диаграмма состояния B-Si приведена в [7]. Показано, что соединение SiB_6 кристаллизуется по перитектической реакции ($X+SiB_n \leftrightarrow SiB_6$) при температуре $1850^{\circ}C$. Область гомогенности фазы SiB_n не установлена, она образуется по перитектической реакции ($X+B\leftrightarrow SiB_n$) при температуре $2020^{\circ}C$. Соединение SiB_3 образуется по перитектоидной реакции ($Si+SiB_6\leftrightarrow SiB_3$). Согласно данным [7] полагают, что причиной образования фазы SiB_6 является углерод, и ее состав следует описывать формулой $Si_3B_{20}C_2$ (пространственная группа Pnnm, a-1,4346 hm, b-1,8226 hm, c=0,9848 hm). С высоким содержанием бора фаза (SiB_{14} или SiB_n) в действительности является твердым раствором Si в (B) с составом SiB_{236} параметры решетки a=1,101 hm, c=2,390 hm. Соединение Ti_6Si_2B

образуется из жидкой фазы в результате перитектической реакции $\mathcal{K} + TiB + Ti_5Si_3 \leftrightarrow Ti_6Si_2B$ [9]. С большим содержанием бора фаза (SiB_{14} или SiB_n) в действительности является твердым раствором Si в (B) и ее состав $SiB_{\sim 36}$ [8].

Cистема Ti-B

системе Ti - Bпри кристаллизации формируются промежуточных фазы со стороны B: TiB, Ti_3B_4 , TiB_2 [7] (см. рис. 2). Взаимная растворимость компонентов в твердом состоянии практически отсутствует. При температуре $1540\pm10^{\circ}C$ кристаллизуется эвтектика $(\beta Ti) + TiB$. Соединение TiB_2 плавится конгруэнтно при 3225 ± 25 °C, имеет небольшую область гомогенности. Соединения Ti_3B_4 и TiB образуются по перитектическим реакциям $2200^{\circ}C$ при температурах И соответственно [7].

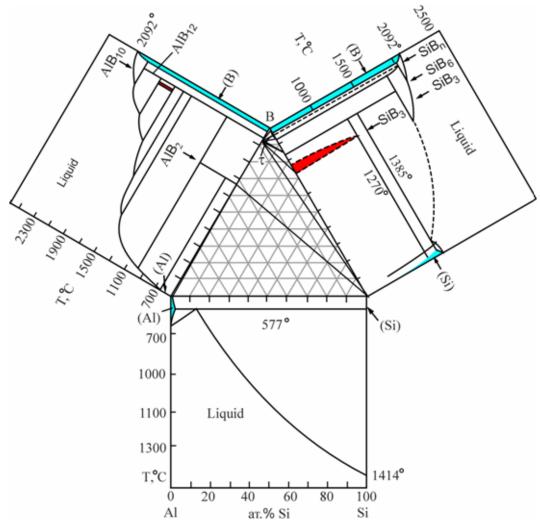


Рис. 2. Фазовые диаграммы бинарных систем Al-Si, Al-B, B-Si [7] и изотермическое сечение тройной системы Al-B-Si при $500^{\circ}C$ [2].

Cистема Al-B.

В системе Al-B образуются два соединения [7]. Соединение AlB_2 образуется по перитектичской реакции $\mathbb{K} + AlB_{12} \Rightarrow AlB_2$. Со стороны Al имеет место эвтектическое превращение при температуре $659^{\circ}C$. Положение эвтектической точки смещено в сторону, богатую Al, и соответствует 0.055% (am.)

Cистема Al-Si.

Диаграмма состояния системы Al-Si относится к простому эвтектическому типу с небольшой растворимостью компонентов друг в друге в твердом состоянии (см. рис. 2) [7]. Максимальная растворимость Si в твердом (Al) составляет 1,5±0,1% (am.) при эвтектической температуре 577°C. Растворимость Al в (Si) носит ретроградный характер, максимальное ее значение равно 0,016±0,003% (am.) при температуре 1190°C. Эвтектическая точка расположена при содержании 12,2±0,1% (am) Si.

Cистема Ti-Al.

В системе Al-Ti образуется целый спектр интерметаллических соединений [7]: два интерметаллических соединения с широкими областями гомогенности (Ti_3Al , TiAl); два — с узкими областями гомогенности ($TiAl_2$ и $TiAl_3$); метастабильные соединения в области составов Ti_5Al_3 , Ti_9Al_{23} и Ti_5Al_{11} (см. рис. 3) [7, 11-17].

Такое многообразие фаз в системе Al-Ti значительно усложняет определение кристаллических структур фаз. Это хорошо видно на примере образования метастабильного соединения проявляется в Ti_5Al_{11} И затруднении определения положения границ фазовой области этого [11-17].Важным моментом является соединения следующее обстоятельство, связанное с электронным фактором. В системе Al-Tiсплавообразующие элементы обладают кардинальным электронных конфигураций: $Al - [Ne]3s^23p^1$ и $Ti - [Ar]4s^23d^2$. Это отражает электронных факторов в проблеме стабильности и интерметаллических соединений. Действительно, образования простая диаграмма показывает сложную эволюцию кристаллических структур и величину их областей гомогенности в системе Ti-Al в зависимости от числа (s+d) электронов на атом. Установлено, что при электронной концентрации меньше 3,5 эл./am в системе Ti - Alсуществуют соединения с узкими областями гомогенности и обладающие длиннопериодическими кристаллическими структурами. При достижении электронной концентрация значений порядка 3,5 эл./ат. области гомогенности соединений в системе Ti-Al становятся широкими и кристаллические структуры этих соединений обладают гексагональной сингонией. Такие изменения в ширине области гомогенности и структуре Ti - Alметаллических фаз системе наглядно отражают специфические особенности металлических соединений:

- (1) координационное число ближайших соседей в структуре больше числа валентных электронов на элементарную ячейку;
- (2) атомы различных компонент по узлам кристаллической решетки могут быть расположены упорядоченным, либо статистическим образом [18]. Оба аспекта свидетельствуют о том, что с ростом электронной концентрации происходит процесс делокализации межатомных связей.

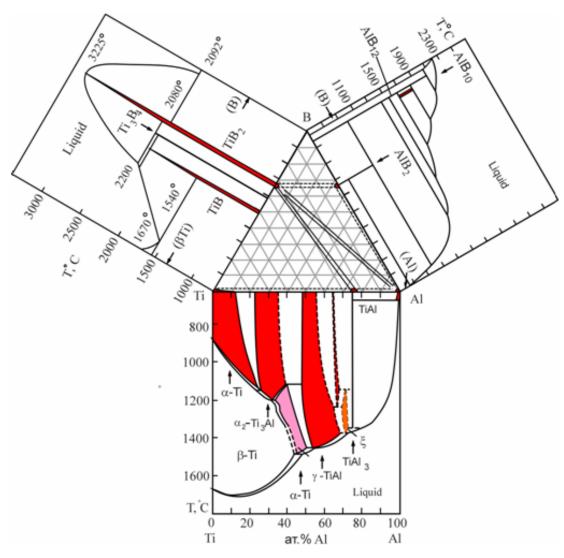


Рис. 3. Фазовые диаграммы бинарных систем Ti-Al, Ti-B, Al-B [7] и изотермическое сечение тройной системы Al-B-Ti при $500^{\circ}C$ [4].

Приведенные двойные бинарные системы на основе B-Ti, B-Si, B-Al, Al-Si, Al-Ti и Ti-Si и тройные диаграммы систем Ti-B-Si, Al - B - Si и Al - Si - Ti (см. рис. 1-3) фазовых состояний показывают, что согласно стабильным равновесным тройным диаграммам не существует тройных соединений с широкими областями гомогенности. Из анализа двойных систем следует, что наиболее низкие температуры образования в наблюдаются реакций соединений результате эвтектических образовании соединений TiB_2 , SiB_6 , Ti_5Si_3 И $TiSi_2$ $(\mathbb{X} \to (\beta Ti) + TiB_2,$ $\mathbb{X} \to (Si) + SiB_6$, $\mathbb{X} \to (\beta Ti) + Ti_5S_3$ $\mathbb{X} \to (Si) + TiS_2$.

Согласно литературным данным по энтальпии образования соединений в системах Ti-B [19], Ti-Al [20], Al-B [21] и Si-B [22] при 298K наибольшими значениями обладают соединения с бором (см. рис. 4).

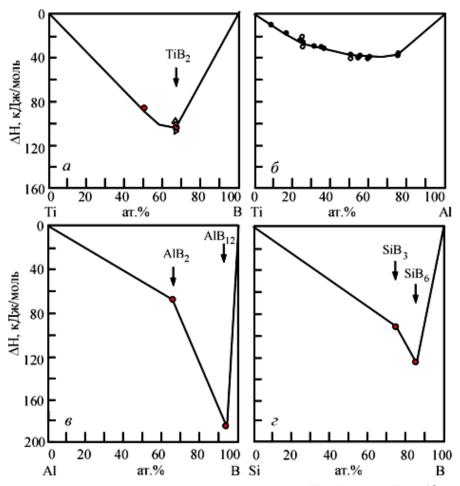


Рис. 4. Энтальпия образования соединений в системах Ti - B [20], Ti - Al [21], Al - B.

Значительно меньшее значение энтальпии образования соединений наблюдается в системе Ti-Al [20]. Это находит отражение в том, что возможно образование ряда соединений на основе тройных соединений

Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов

Al-Si-Ti. Действительно в работе [23] на основании обзора показано, что в тройной системе Al-Si-Ti существует ряд промежуточных фаз: $Ti_7Al_5Si_{12}$, Ti_2AlSi_3 , $Ti_2Al_3Si_2$, $Ti_3Al_2Si_5$ и Ti_3AlSi_5 . Имеющие место большие значения энтальпии образования соединений свидетельствуют о высокой стабильности соединений TiB_2 , SiB_6 и AlB_{12} .

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (гранты№13-08-00416-а и № 13-08-98084-р_сибирь_а), при частичной финансовой поддержке «Программы повышения конкурентоспособности ТГУ» и по проекту Министерства образования и науки Российской Федерации.

Библиографический список:

- 1. **Багаутдинов, А.Я.** Физические основы электровзрывного легирования металлов и сплавов / А.Я. Багаутдинов, Е.А. Будовских, Ю.Ф. Иванов, В.Е. Громов. Новокузнецк: СибГИУ, 2007. 301 с.
- 2. **Yoshikawa, T.** Thermodynamic properties of *B* in molten *Si* and phase relations in the Si-Al-B system / T. Yoshikawa, K. Morita // Materials Transaction. -2005. V. 46. N = 6. P. 1335-1340.
- 3. **Brukl, C.** The crystal structure of TiSi, $Ti(Al,Si)_2$ and $Mo(Al,Si)_2$ / C. Brukl, H. Nowotny, O. Schob, F. Benesovsky // Monatshefte fuer Chemik. 1961. V. 92. P. 781-788.
- 4. **Fjellstedt, J.** Experimental and theoretical study of the Al-rich corner in the ternary Al-Ti-B system and reassessment of the Al-rich side of the binary Al-B phase diagram / J.Fjellstedt, A.E.W. Jarfors // Zeitschrift fur Metallkdunde. 2001. Bd. 92. \mathbb{N} 6. S. 563-571.
- 5. **Самсонов, Г.В.** Силициды и их использование в технике / Г.В. Самсонов. Киев: АН УССР, 1959. 204 с.
- 6. **Серебрякова, Т.И.** Высокотемпературные бориды / Т.И Серебрякова, В.А. Неронов, П.Д. Пешев. М: Металлургия, 1991. 368 с.
- 7. **Лякишев, Н.П.** Диаграммы состояния двойных металлических систем: в 3 т. / Н.П. Лякишев. М.: Машиностроение, 1996. Т. 1. 992 с.; 1997. Т. 2. 1024 с.; 2000. Т. 3. 448 с.
- 8. **Candioto, K.C.** Rapid solidification and phase stability evaluation of Ti Si B alloys / K.C.Candioto, C.A. Nunes, G.C. Coelho // Journal of Alloys and Compounds. -2011. V.509. I.17. P.5263-5268.
- 9. **Alfeu, S.R.** Ti_6Si_2B , a new ternary phase in the Ti-Si-B system / S.R. Alfeu, C.A. Nunes, R. Geovani, P.A. Suzuki, C. Gilberto // Intermetallics. 2004. V. 12. I. 5. P. 487-491.
- 10. **Корнилов И.И.** Металлиды и взаимодействие между ними / И.И. Корнилов. М.: Наука, 1964. 180 с.
- 11. **Xie, Y.Q.** Atomic states, potential energies, volumes, stability and brittleness of ordered FCC Ti Al type alloys / Y.Q. Xie, H.J. Peng, X.B. Liu, K. Peng // Physica B: Condensed Matter. 2005. V. 362. I. 1-4. P. 1-17.

Межвузовский сборник научных трудов Выпуск 6, 2014

- 12. **Kainuma, R.** Phase stability and interdiffusivity of the $L1_0$ based ordered phases in Al rich portion of the Ti Al binary system / R. Kainuma, J. Sato, I. Ohnuma, K Ishida. // Intermetallics. 2005. V. 13. I. 7. P. 784-791.
- 13. **Sahu, P.** Lattice imperfections in intermetallic Ti Al alloys: an X-ray diffraction study of the microstructure by the Rietveld method / P. Sahu // Intermetallics. -2006. -V. 14. -I. 2. -P. 180-188.
- 14. **Hayashi, K.** Metastable region of Al_5Ti_3 single-phase in time-temperature transformation (TTT) diagram of Ti-62.5 at.% Al single crystal / K. Hayashi, T. Nakano, Y. Umakoshi // Intermetallics. -2002. V. 10. I. 8. P. 771-781.
- 15. **Барабаш, О.М.** Кристаллическая структура металлов и сплавов / О.М. Барабаш, Ю.Н. Коваль. Киев: Наукова думка, 1986. 598 с.
- 16. **Stein, F.** Tem and DTA study on the stability of Al_5Ti_3 and $h Al_2Ti$ superstructures in aluminium-rich TiAl alloys / F. Stein, L. C. Zhang, G. Sauthoff, M. Palm // Acta Materialia. 2001. V. 49. I. 15. P. 2919–2932.
- 17. Смитлз, К.Дж. Металлы / К.Дж. Смитлз. М.: Металлургия, 1980. 447 с.
- 18. **Маделунг, О.** Физика твердого тела. Локализованные состояния / О. Маделунг. М.: Мир, 1985. 320 с.
- 19. **Ma, X**. Thermodynamic assessment of the Ti-B system /X. Ma, C. Li, Z. Du, W. Zhang // Journal of Alloys and Compounds. -2004. V. 370. I. 1-2. P. 149-158.
- 20. **Witusiewicz, V.T.** The Al-B-Nb-Ti system III. Thermodynamic re-evaluation of the constituent binary system Al-Ti / V.T. Witusiewicz, A.A. Bondar, U. Hecht, S. Rex, T. Ya. Velikanova // Alloys and Compounds. -2008.-V.465.-I.1-2.-P.64-77.
- 21. **Моисеев,** Г.К. Стандартные энтальпии образования родственных соединений в системах металл бор/ Г.К. Моисеев, А.Л. Ивановский // Известия Челябинского научного центра. -2005. Вып. 3 (29). С. 5-9.
- 22. **Chen, H.M.** Thermodynamic assessment of the B-C-Si system / H.M. Chen, H.Y. Qi, F. Zheng, L.B. Liu, Z.P. Jin. // Journal of Alloys and Compounds. -2009. V. 481. I. 1-2. P. 182-189.
- 23. **Luo, Q.** Experimental investigation and thermodynamic calculation of the Al-Si-Ti system in Al-rich corner / Q. Luo, Q. Li, J.-Y. Zhang, S.-L. Chen, K.-C. Chou // Journal of Alloys and Compounds. -2014.-V.602.-P.58-65.