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

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ИЗУЧЕНИЯ КЛАСТЕРОВ, НАНОСТРУКТУР И НАНОМАТЕРИАЛОВ

МЕЖВУЗОВСКИЙ СБОРНИК НАУЧНЫХ ТРУДОВ

выпуск 9

ТВЕРЬ 2017

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

Рецензирование статей осуществляется на основания Положения об рецензировании статей и материалов для опубликования в Межвузовском сборнике научных трудов «Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов».

Официальный сайт издания в сети Интернет: www.physchemaspects.ru

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, 2017. – Вып. 9. – 592 с.

ISBN 978-5-7609-1275-6

Зарегистрирован Федеральной службой по надзору в сфере связи, информационных технологий и массовых коммуникаций, свидетельство о регистрации СМИ ПИ № ФС 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 инженернотехнических работников, преподавателей ВУЗов, студентов и аспирантов. Издание подготовлено на кафедре общей 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 978-5-7609-1275-6 ISSN 2226-4442

© Коллектив авторов, 2017
 © Тверской государственный университет, 2017

УДК 669.25.36

ОБРАЗОВАНИЕ МАХ-ФАЗ ЭЛЕКТРОННО-ИОННО-ПЛАЗМЕННЫМИ МЕТОДАМИ

А.А. Клопотов^{1,2}, Ю.Ф. Иванов^{3,4}, А.Д. Тересов³, Е.С. Марченко², В.Д. Клопотов⁴ ¹ ФГБОУ ВО «Томский государственный архитектурно-строительный университет» 634003, Россия, Томск, пл. Соляная, 2 ² ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский государственный университет» 634050, Россия, Томск, пр. Ленина, 36 ³ ФГБУН «Институт сильноточной электроники Сибирского отделения РАН» 634055, Россия, Томск, Академический пр., 2/3 ⁴ ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет», 634050, Россия, Томск, пр. Ленина, 30 89138641814@mail.ru, klopotovaa@tsuab.ru, yufi55@mail.ru

DOI: 10.26456/pcascnn/2017.9.236

Аннотация: Представлены результаты структурных исследований формирования *МАХ* -фаз на поверхности титановых сплавов, синтезированных в результате комбинированной обработки, сочетающей электровзрывное легирование и облучение высокоинтенсивным импульсным электронным пучком.

Ключевые слова: MAX -фаза, диаграмма состояния, тройные слоистые соединения, электровзрывное легирование, высокоинтенсивный импульсный электронный пучок.

1. Введение

В настоящее время большие усилия ученых И технологов направлены на создание материалов на основе слоистых тройных карбидов и нитридов *d* – и *p* – элементов (*MAX* - фазы) природных нано-ламинатов. Это связано с тем, что МАХ - фазы обладают высокими электро- и теплопроводностью, низким коэффициентом трения и другими полезными свойствами. МАХ - фазы относятся к уникальному семейству тройных слоистых соединений с общей формулой $M_{n+1}AX_n$ (n=1,2,3...), где M – переходный *d*-металл; *A* - *p*-элемент; *X* - углерод или азот. *MAX* -фазы имеют слоистую гексагональную структуру с пространственной группой по Шенфлису D_{6h}^4 (*P*6₃ / *mmc* пространственная группа по Герману-Могену) с двумя формульными единицами в элементарной ячейке (см. рис. 1). Классификация МАХ - фаз основана на значениях числа *n* и отражает слоевой характер данных соединений. При *n*=1 МАХ -фазы имеют стехиометрию M₂AX или, в соответствии с формальным обозначением, в виде «211»; при n = 2 стехиометрическая формула *MAX* - фазы M_3AX_2 и формальное обозначение «312»; при n=3 МАХ -фазу представляют в виде M_3AX_3 или «413» [1-4]. Согласно библиографии в [3, 4] MAX - фаз наиболее перспективными к настоящему времени с точки зрения их свойств являются *MAX* -фазы на основе титана Ti_2AlC , Ti_2AlN , Ti_3AlC_2 , Ti_3SiC_2 .

Особое внимание заслуживают соединения из семейства *MAX*-фаз, которые образуются в системах Ti-Si-C и Ti-Al-C. В данных системах синтезированы сразу несколько *MAX*-фаз с составами $M_{n+1}AX_n$ и $M_{n+1}A_mX_n$ (см. Таблицу 1).

Фаза, состав	Символы Пирсона – Пространственная группа	Параметры элементарной ячейки, нм	Источник
H , Ti_2AlC_{1-X}	$hP8 - P6_3 / mmc$	a = 0,3056, c = 1,3623	[5]
P , Ti_3AlC_{1-X}	cP5–Pm-3m	<i>a</i> = 0,4156	[5]
N , Ti_3AlC_2	$hP12 - P6_3 / mmc$	a = 0,30753, c = 1,8578	[5]
Ti ₂ AlC	$hP8 - P6_3 / mmc$	a = 0,3051, c = 1,3637	[4]
$ au_1, Ti_3AlN$	cP5–Pm-3m	<i>a</i> = 0,4112	[6]
$ au_2$, Ti_2AlN	$hP8 - P6_3 / mmc$	a = 0,2989, c = 1,3614	[7, 4]
$ au_3, Ti_4AlN_3$	$hP12 - P6_3 / mmc$	a = 0,29905, c = 2,338	[8]
$\tau_{1}, \left(Ti_{1-X}Al_{X}\right)_{8}Al_{Y}Si_{1-Y}\right)_{16}$	$tI24 - I4_1 / amd$	$a = 3,576 \div 3,645,$ $c = 2,715 \div 2,865$	$x \approx 0.12,$ $0,06 \le y \le 0.25$ [9, 10]
$ au_2$, $Ti(Al_XSi_{1-X})_2$	oC12-Cmcm	$a = 0,359 \div 0,3618$, $c = 0,359 \div 0,3618$, b = 1,3517	$0,15 \le x \le 0,3$ [11]
Ti ₂ SiC	$P8 - P6_3 / mmc$	a = 0,3052, c = 1,2873	[4]
$ au_1, Ti_3SiC_2$	$hP12 - P6_3 / mmc$	a = 0,306557, c = 1,7630	[12]
Ti_3SiC_2	$hP12 - P6_3 / mmc$	a = 0,30665, c = 1,76711	[4]
Ti ₄ SiC ₃	$P6_3 / mmc$	a = 3,05, c = 2,2674	[4]
Ti_5SiC_4	$P6_3 / mmc$	a = 3,04, c = 2,724	[4]
$Ti_5Si_2C_3$	$P6_3 / mmc$	a = 0,306, c = 4,563	[13]
$Ti_7Si_2C_5$	<i>P</i> 6 ₃ / <i>mmc</i>	a = 0,306, c = 6,052	[13]

Таблица 1. Структурные данные тройных соединений в системах Ti - Al - C, Ti - Al - N, Ti - Al - Si и Ti - Si - C



Рис. 1. Кристаллическая структура *MAX* -фаз карбидов (нитридов) с переходными металлами (*M*) со слоями из элементов *A* из групп *IIIA* и *IVA* [1].

Для синтеза *MAX* -фаз используются следующие методы порошковой металлургии: метод горячего изостатического прессования (ГИП), метод плазменно-искрового спекания (ПИС), самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС) и процесс механической активации (MA).

Целью настоящей работы является поиск закономерностей образования МАХ - фаз в поверхностном слое титановых сплавов, подвергнутых комбинированной обработке, сочетающей электровзрывное легирование и последующее облучение высокоинтенсивным импульсным электронным пучком субмиллисекундной длительности В режиме последующей плавления высокоскоростной И кристаллизации модифицируемого слоя.

2. Материал и методика эксперимента

В качестве материала исследования использовали технически чистый титан BT1-0 (0,01Al-0,002Si-0,12Fe-0,004C-0,143O-0,003N-0,0008H, Ti-остальное, вес.%) и титановый сплав BT6 (до 0,3Zr, (5,3-6,8)Al, (3,5-5,5)V, до 0,15Si, до 0,3Fe, до 0,1C, до 0,2O, до 0,05N, до 0,015H, Ti-остальное, вес.%) [14]. Образцы имели форму цилиндра толщиной 10 мм и диаметром 15 мм. Режим электровзрывного легирования: 1) для обоих сплавов: масса порошковой навески карбида кремния 50 мг, d сопла 20 мм, расстояние образца от среза сопла 20 мм; 2) для BT1-0 – поглощаемая плотность мощности 5,5 ГВт/м² (зарядное напряжение 2,2 кВ), масса углеграфитовых волокон 70 мг; 3) для ВТ6 – поглощаемая плотность мощности 6,5 ГВт/м² (зарядное напряжение 2,4 кВ), масса Электронно-пучковую углеграфитовых волокон 140 мг. обработку поверхности легирования осуществляли на лабораторной установке «SOLO» [15]: энергия электронов 18 кэВ, плотность энергии пучка электронов 45-60 Дж/см², длительность импульсов воздействия 100 мкс и 200 мкс, количество и частота следования импульсов - 10 и 20 имп. и 0,3 с⁻¹; облучение проводили в аргоне при остаточном давлении 0,02 Па. Предварительные тепловые расчеты показали, что порог плавления сплавов на основе *Ti*, облучаемых электронным пучком с указанными выше параметрами, достигается при ≈11 Дж/см². Исследования структуры сформировавшегося поверхностного слоя, В результате данной комбинированной обработки, проводили методами рентгенофазового анализа (геометрия Брегга-Брентано, *Сок*, –излучение), сканирующей и просвечивающей дифракционной электронной микроскопии.

3. Диаграммы состояний тройных соединений на основе титана с МАХ-фазами

Система Ti - Al - C. На рис. 2 а приведено изотермическое сечение тройной системы *Ti-Al-C*. В этой системе не существует заметных областей твердых растворов. Только на стороне *Al-Ti* изотермического треугольника Ti - Al - C есть очень ограниченные области твердых растворов. Тройные соединения на основе бинарных соединений на сторонах изотермического треугольника вырождены В точки. Bo области Ti - Al - Cустановлено внутренней существование трех трехкомпонентных фаз с ограниченными областями гомогенности: *H*, *P* и N (см. Таблицу 1).

Система Ti - Al - N. Представленное в работе [6] на рис. 2 б изотермическое сечение тройной системы Ti-Al-N отражает наличие только трех трехкомпонентных фаз: т₁, т₂ и т₃ (см. Таблицу 1). Области соединений существования тройных BO внутренней области изотермического треугольника на основе бинарных соединений на сторонах изотермического треугольника вырождены в точку. В этой системе на диаграмме состояния существуют хорошо выраженные области твердых растворов в титановом углу. Форма кривой, ограничивающей области твердого раствора в титановом углу, является вогнутой. Такая форма кривой отражает явление увеличения искажений третьим элементом кристаллической решетки твердого раствора [17].

Система Ti - Al - Si. Для системы Ti - Al - Si (рис. 2 в) тройные

соединения на основе бинарных начинаются на сторонах изотермического треугольника в виде узких областей гомогенности и со строго определенными стехиометрическими составами: Ti_5Si_3 , Ti_5Si_4 , TiSi, $TiSi_2$ и $TiAl_3$. Установлено существование двух трехкомпонентных соединений внутри изотермического треугольника: фазы τ_1 и τ_2 (см. Таблицу 1). Область существования фазы τ_2 вырождена в узкую линию. На стороне Al - Ti изотермического треугольника Ti - Al - Si области твердых растворов ограничены узкими линиями.



Рис. 2. Изотермические сечения тройных систем: a) Ti - Al - C при T = 1000 °C [16]; б) Ti - Al - N при T = 900 °C[6]; в) Ti - Al - Si при T = 1000 °C [9]; г) Ti - Si - C при T = 1100 °C [12].

Система Ti-Si-C. На рис. 2 г приведено изотермическое сечение системы Ti-Si-C при 900°С [12]. Характерным свойством данного

изотермического треугольника является практически полное отсутствие областей твердых растворов. На представленной диаграмме приведена небольшая область гомогенности тройного соединения Ti_2SiC_2 (τ_1 -фаза), кристаллическая решетка которой имеет сложную слоистую структуру (см. рис. 1). Месторасположение МАХ - фаз на изотермическом сечении системы Ti - Si - C выделено в отдельную область (см. рис. 2 г). Среди рассмотренных тройных систем, гле одним ИЗ основных сплавообразующих элементов является титан, особое внимание заслуживает система Ti-Si-C. Это связано с тем, что в этой системе существует предрасположенность к образованию широкого набора соединений из семейства МАХ -фаз (см. Таблицу 1).

4. Результаты исследований и их обсуждение

Фазовый состав поверхностного слоя образцов технически чистого титана BT1-0 и титанового сплава BT6, подвергнутых комбинированной обработке (электровзрывное легирование и последующее облучение интенсивным импульсным электронным пучком), изучали методами рентгенофазового анализа. Характерные рентгенограммы, полученные с титанового сплава BT6, приведены на рис. 3.

Выявлено присутствие, наряду с $\alpha - Ti$, вторых фаз, объемная доля которых в технически чистом титане BT1-0 изменяется в пределах от 10% до 41%, а при модифицировании сплава BT6 – в пределах от 69% до 73% и достигает максимального значения в обоих сплавах при режиме облучения 50 Дж/см²; 100 мкс; 10 имп.; 0,3 с⁻¹. Очевидно, что основной причиной формирования большей объемной доли вторых фаз в сплаве ВТ6, по сравнению с ВТ1-0, является режим ЭВЛ (большая масса углеграфитового волокна, использованного при модифицировании сплава ВТ6). Основной из упрочняющих фаз в обоих материалах является карбид *ТіС*. Рентгенофазовый анализ сплава титана BT6выявил также МАХ -фазы состава формирование Ti_3SiC_2 , объемная доля которой изменяется в пределах от 1% до 3% и достигает максимального значения при режиме облучения 50 Дж/см²; 100 мкс; 10 имп.; 0,3 с⁻¹ (см. рис. 3).

Методами электронной дифракционной микроскопии тонких фольг выполнены исследования фазового состава и состояния дефектной субструктуры модифицированного слоя образцов технически чистого титана BT1-0 и титанового сплава BT6. Установлено, что и в BT1-0, и в BT6 в поверхностном слое формируется поликристаллическая структура на основе $\alpha - Ti$. В объеме зерен выявляется субзеренная структура (структура ячеистой кристаллизации; размеры ячеек кристаллизации изменяются в пределах 150–250 нм). В объеме ячеек кристаллизации $\alpha - Ti$ формируется преимущественно пластинчатая структура (толщина пластин изменяется в пределах от 50 нм до 150 нм). По границам субзерен и в стыках границ располагаются частицы второй фазы в виде протяженных прослоек или глобул (см. рис. 4).



Рис. 3. Участки рентгенограмм сплава титана *BT*6, подвергнутого электровзрывному легированию и последующей электронно-пучковой обработке по режиму: $1 - 45 \text{ Дж/см}^2$, 100 мкс, 10 имп., 0,3 с⁻¹; $2 - 45 \text{ Дж/см}^2$, 200 мкс, 20 имп., 0,3 с⁻¹; $3 - 50 \text{ Дж/см}^2$, 100 мкс, 10 имп., 0,3 с⁻¹; $4 - 60 \text{ Дж/см}^2$, 100 мкс, 10 имп., 0,3 с⁻¹.

Микродифракционный анализ позволяет сказать, что данные частицы являются карбидом титана *TiC*. Наряду с частицами *TiC* методами дифракционной микроскопии выявлен карбид кремния *SiC* и силицид титана *TiSi*₂. Частицы имеют глобулярную форму, размеры их изменяются в пределах от 20 нм до 100 нм. В отдельных случаях в модифицированном слое сплава *BT*6 при анализе состояния кристаллической структуры материала выявлены микроэлектронограммы весьма сложного строения (см. рис. 4 б, 4 г). В настоящий момент данные микроэлектронограммы не расшифрованы. Учитывая тот факт, что в модифицированном слое технически чистого титана *BT*1–0 подобные микроэлектронограммы не обнаружены, и сопоставляя фазовый состав образцов *BT*1–0 и *BT*6, выявленный методами рентгенофазового анализа, можно предположить, что формирование данных микроэлектронограмм (см. рис. 4 б, 4 г) может быть обусловлено присутствием частиц *MAX* -фазы.



Рис. 4. Электронно-микроскопическое изображение структуры сплава *BT*6 после комбинированной обработки. Слой, расположенный на глубине ≈ 20 мкм; а, в – светлые поля; б, г – микроэлектронограммы, полученные с данных участков фольги.

5. Заключение

Проведен анализ диаграмм состояний тройных соединений на основе титана с точки зрения возможности формирования в материале МАХ -фаз. Показано, что среди рассмотренных тройных систем, где одним из основных сплавообразующих элементов является титан, особое внимание заслуживает система Ti-Si-C. Это связано с тем, что в данной системе образованию существует предрасположенность К широкого набор соединений ИЗ семейства *МАХ* -фаз. Выполнена комбинированная обработка поверхности образцов технически чистого титана марки BT1-0 и сплава на основе титана марки *BT*6, заключающаяся в электровзрывном легировании и последующем облучении высокоинтенсивным импульсным электронным пучком В режиме плавления поверхностного слоя. Проведены дифракционные исследования и выявлено формирование многофазного состояния, основной фазой которого (кроме α -титана) модифицированном является TiC. В слое сплава BT6выявлены микроэлектронограммы, имеющие весьма сложное строение. Формирование подобных микроэлектронограмм может быть обусловлено присутствием в материале частиц МАХ -фазы.

Авторы выражают благодарность профессору СибГИУ В.Е. Громову и профессору СибГИУ Е.А. Будовских за предоставленные образцы сплавов BT1-0 и BT6, подвергнутые электровзрывному легированию. Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (грант № 14-29-00091).

Библиографический список:

1. **Ивановский, А.Л.** Графеноподобные нанокарбиды и нанонитриды переходных металлов / А.Л. Ивановский, А.Н. Еняшин // Успехи химии. – 2013. – Т. 82. – № 8. – С. 735-746.

2. Сметкин, А.А. Свойства материалов на основе МАХ-фаз / А.А. Сметкин, Ю.К. Майорова // Вестник ПНИПУ. Машиностроение, материаловедение. – 2015. – Т. 17. – № 4. – С. 120-138.

3. **Barsoum, M.W.** The $M_{N+1}AX_N$ phases: a new class of solids: thermodynamically stable nanolaminates / M.W. Barsoum // Progress in Solid State Chemistry. – 2000. – V. 28. – I. 1-4. – P. 201-281.

4. Sun, Z.M. Progress in research and development on MAX phases: a family of layered ternary compounds / Z.M. Sun // International Materials Reviews. – 2011. – V. 56. – I. 3. – P. 143-166.

5. **Villars, P.** Pearson's handbook of crystallography data for intermetallic phases / P. Villars, L.D. Calvert. – Ohio: Metals Park. – 1985. – V. 1- 3. – 3258 p.

6. **Schuster, J.C.** The ternary system titanium – aluminum – nitrogen / J.C. Schuster, J.J. Bauer // Journal of Solid State Chemistry. – 1984. – – V. 53. – I. 2. – P. 260-265.

7. **Barsoum, M.W.** Processing and characterization of Ti_2AlC , Ti_2AlN and $Ti_2AlC_{0.5}N_{0.5}$ /

M.W. Barsoum, T. El-Raghy, M. Ali // Metallurgical and Materials Transactions A. - 2000. - V. 31. - I. 7. - P. 1857-1865.

8. **Barsoum, M.W.** Thermal properties of Ti_4AlN_3 / M.W. Barsoum, C.J. Rawn, T. El-Raghy et al. // Journal of Applied Physics. – 2000. – V. 87. – I. 12. – P. 8407-8414.

9. **Raman, A.** On the constitution of some alloy series related to $TiAl_3$. II. Investigation on some systems Ti - Al - Si / A. Raman, K. Schubert // Zeitschrift für Metallkunde. – 1965. – V. 56. – P. 44-52.

10. **Schubert, K.** Einige Strukturdaten metallischer Phasen (8) / K. Schubert, K. Frank, R. Gohle et al. // Naturwissenschaften. – 1963. – V. 50. – I. 2. – P. 41.

11. **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. – No. 92. – P. 781-788.

12. **Barsoum, M.W.** Thermal properties of Ti_3SiC_2 / M.W. Barsoum, T. El-Raghy, C.J. Rawn et al. // Journal of Physics and Chemistry of Solids. – 1999. – V. 60. – I. 4. – P. 429-439.

13. **Palmquist, J.-P.** Carbide and MAX-phase engineering by thin film synthesis: Comprehensive summaries of Uppsala dissertations from the Faculty of Science and Technology / J.-P. Palmquist. – Uppsala: Acta Universitatis Upsaliensis, 2004. – 70 p.

14. **Сорокин, В.Г.** Марочник сталей и сплавов / В.Г. Сорокин. – М.: Машиностроение, 1989. – 640 с.

15. **Иванов, Ю.Ф.** Структура и свойства перспективных металлических материалов / Ю.Ф. Иванов; под ред. А.И. Потекаева. – Томск: Изд-во НТЛ, 2007. – С. 345-382.

16. **Hayes, F.** (Al - C - Ti (Aluminium – Carbon – Titanium)» / F. Hayes // MSIT Ternary Evaluation Program / MSIT Workplace; ed. G. Effenberg; MSI. – Stuttgart: Materials Science International Services GmbH, 1998. – (Document ID: 10.14870.1.20).

17. **Вульф, Б.К.** Тройные металлические фазы в сплавах / Б.К. Вульф. – М.: Металлургия, 1964. – 222 с.