

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 5**

**ТВЕРЬ 2013**

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 пьезо-  
и сегнетоэлектриков 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, к.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, 2013. – Вып. 5. –  
440 с.

ISBN 978-5-7609-0877-3

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 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 978-5-7609-0877-3

ISSN 2226-4442

© Коллектив авторов, 2013

© Тверской государственный  
университет, 2013

УДК 621.793

## ВЫСОКОИНТЕНСИВНЫЕ МЕТОДЫ ФОРМИРОВАНИЯ МАХ - ФАЗ В СПЛАВАХ НА ОСНОВЕ АЛЮМИНИЯ И ТИТАНА

Е.А. Кнестяпин<sup>1</sup>, Е.А. Петрикова<sup>2</sup>, Ю.Ф. Иванов<sup>2,3</sup>, А.А. Клопотов<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Томский государственный архитектурно-строительный университет

634003, Томск, пл. Соляная, 2

klopotovaa@tsuab.ru

<sup>2</sup>Институт сильноточной электроники Сибирского отделения РАН

634055, Томск, пр. Академический, 2/3

<sup>3</sup>Национальный исследовательский Томский политехнический университет

634050, Томск, пр. Ленина, 30

yufi55@mail.ru

**Аннотация:** Представлены результаты анализа структуры и свойств титанового сплава ВТ6 и силумина эвтектического состава после электровзрывного легирования и облучения высокоинтенсивным электронным пучком. Выявлено формирование МАХ - фаз состава  $Ti_3SiC_2$  и  $Ti_3AlC$ .

**Ключевые слова:** силумин и титановый сплав ВТ6, электровзрывное легирование, электронно-пучковая обработка, МАХ - фазы.

В последние годы наметилась тенденция при анализе структурно-фазовых состояний металлических и металлокерамических систем использовать подход, основанный на представлении материала как сложной иерархической системы. Данный подход основан на использовании принципов минимума диссипации энергии [1], минимума производства энергии [2] и иерархической термодинамики [3]. В настоящее время активно разрабатываются материалы на основе МАХ - фаз, обладающих специфическими свойствами, сочетающими достоинства металлов и керамики, и занимающих особое место среди большого семейства тройных карбидов [4]. МАХ - фазы можно описывать как моноиерархические (однотипные) объекты, представимые в виде чередующихся определенным образом слоев. В литературе такой подход называют «модулярным принципом материаловедения» [5]. В нашем случае применение такого подхода означает, что структуры образуются последовательно из «блоков» разного уровня. При этом блоки организованы таким образом, что сами состоят из элементов меньшего масштаба и служат «элементами-кирпичиками» для блоков более высокого уровня. При образовании таких структур на каждом из иерархических уровней изменяются силы взаимодействия, которые, в конечном счете, определяют структуру материала. Разнообразное чередование слоев приводит к образованию широкого спектра элементарных ячеек МАХ – фазы с общей формулой  $M_{n+1}AX_n$ . МАХ – фазы представляют собой слоистую гексагональную структуру с пространственной группой

$D_{6h}^4 - P6_3/mmc$  с двумя формульными единицами в элементарной ячейке (см. рис. 1).  $MAX$  - фазы классифицируют в соответствии со значениями числа  $n$ : «211» для  $M_2AX(n=1)$ , «312» для  $M_3AX_2(n=2)$ , и «413» для  $M_4AX_3(n=3)$ . В системе  $Ti-Si-C$  синтезированы сразу несколько  $MAX$  - фаз с составами  $M_{n+1}AX_n$  и  $M_{n+1}A_nX_n$  [4].

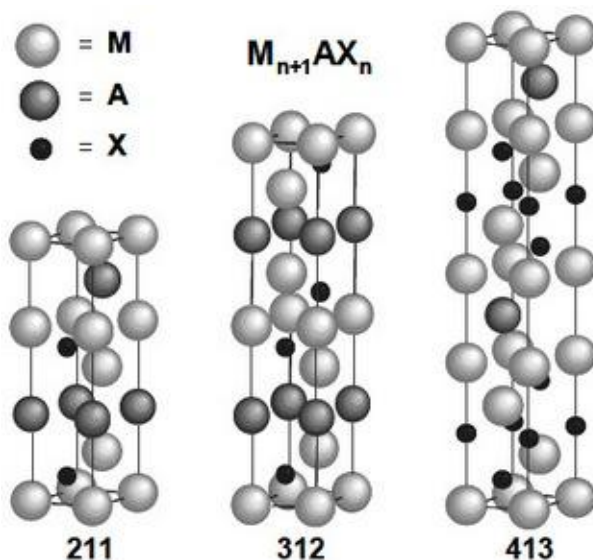


Рис. 1. Кристаллическая структура  $MAX$  - фаз карбидов (нитридов) с переходными металлами ( $M$ ) со слоями из элементов  $A$  из групп  $III A$  и  $IV A$  [4].

Целью настоящей работы является анализ на различных структурно-масштабных уровнях условий и закономерностей образования структурно-фазовых состояний в материалах на основе алюминия и титана, упрочненных  $MAX$  - фазами.

В качестве материалов для исследования использовали сплав на основе титана  $BT6$  и силумин эвтектического состава ( $Al-12\%Si$ ). Синтез  $MAX$  - фаз осуществляли при комбинированной обработке выбранных материалов, сочетающей легирование поверхности плазмой, формирующейся при электрическом взрыве фольги титана и углеграфитового волокна (силумин) или углеграфитового волокна с навеской порошка карбида кремния (сплав  $BT6$ ), и последующее облучение модифицированной поверхности высокоинтенсивным электронным пучком субмиллисекундной длительности. Электровзрывное легирование осуществляли на кафедре физики СибГИУ (Новокузнецк), облучение электронным пучком проводили в ИСЭ СО РАН (Томск) на установке «СОЛО». Фазовый состав и дефектную субструктуру модифицированного слоя изучали методами рентгеноструктурного анализа и дифракционной электронной микроскопии тонких фольг.

В результате исследований образцов силумина, выполненных методами рентгеноструктурного анализа, выявлено присутствие в модифицированном слое наряду с основными фазами ( $Al$  и  $Si$ ), вторых фаз, объемная доля которых составляет  $\sim 71\%$ . Преобладающей второй фазой является карбид титана  $TiC$ . Наряду с карбидом титана выявлено формирование МАХ - фаз состава  $Ti_3SiC_2 \sim 5\%$  и  $Ti_3AlC \sim 3\%$ .

При рентгенофазовом анализе сплава  $BT6$  установлено, что основными фазами модифицированного слоя являются  $\alpha-Ti$ ,  $TiC$ ,  $SiC$ ,  $TiSi_2$  и  $Ti_3SiC_2$ . После электровзрывного легирования суммарная объемная доля вторых фаз  $\sim 35\%$ , объемная доля  $\alpha-Ti \sim 65\%$ . Последующая электронно-пучковая обработка приводит к увеличению суммарного содержания вторых фаз до  $\sim 73\%$ . Одновременно с этим с ростом плотности энергии пучка электронов возрастает объемная доля МАХ - фазы  $Ti_3SiC_2$ , достигая при плотности энергии пучка электронов  $60 \text{ Дж/см}^2$  ( $100 \text{ мкс}$ ,  $10 \text{ имп.}$ ,  $0,3 \text{ с}^{-1}$ )  $\sim 28\%$  (см. рис. 2). Отметим, что после электровзрывного легирования объемная доля МАХ - фазы составляла  $\sim 10\%$ .

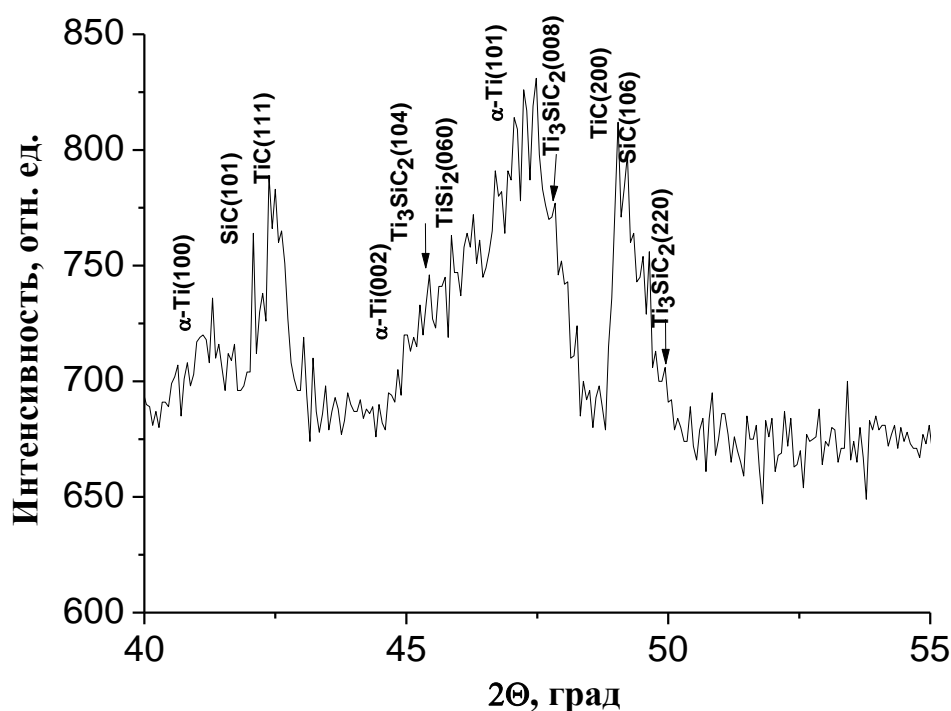


Рис. 2. Участок рентгенограммы модифицированного слоя титанового сплава  $BT6$ , подвергнутого электровзрывному легированию и последующей электронно-пучковой обработке ( $60 \text{ Дж/см}^2$ ,  $100 \text{ мкс}$ ,  $10 \text{ имп.}$ ,  $0,3 \text{ с}^{-1}$ ).

Электронно-микроскопические исследования поверхностного слоя образца сплава  $BT6$ , подвергнутого обработке плазмой, формирующейся при электрическом взрыве углеграфитового волокна с навеской порошка

карбида кремния и последующем облучении электронным пучком ( $60 \text{ Дж/см}^2$ ,  $100 \text{ мкс}$ ,  $10 \text{ имп.}$ ,  $0,3 \text{ с}^{-1}$ ), выявили формирование сложного структурно-фазового состояния модифицированного слоя. Характерное электронно-микроскопическое изображение структуры модифицированного слоя сплава *ВТ6* приведено на рис. 3. На светлопольных изображениях структуры (см. рис. 3, а, б) выявляется крапчатый контраст с размером элементов контраста от  $5 \text{ нм}$  до  $8 \text{ нм}$ . Характерная микроэлектроннограмма, соответствующая такой структуре, представлена на рис. 3, в. Отчетливо видно, что микроэлектроннограмма имеет сложное квазиколецевое строение с высоким уровнем азимутального и радиального размытия рефлексов. Последнее может свидетельствовать и о нанокристаллическом состоянии анализируемого объема материала, и о высоком уровне упругих искажений кристаллической решетки матрицы, и о присутствии на данном участке фольги некоторого набора фаз, и о вариации параметра кристаллической решетки матрицы.

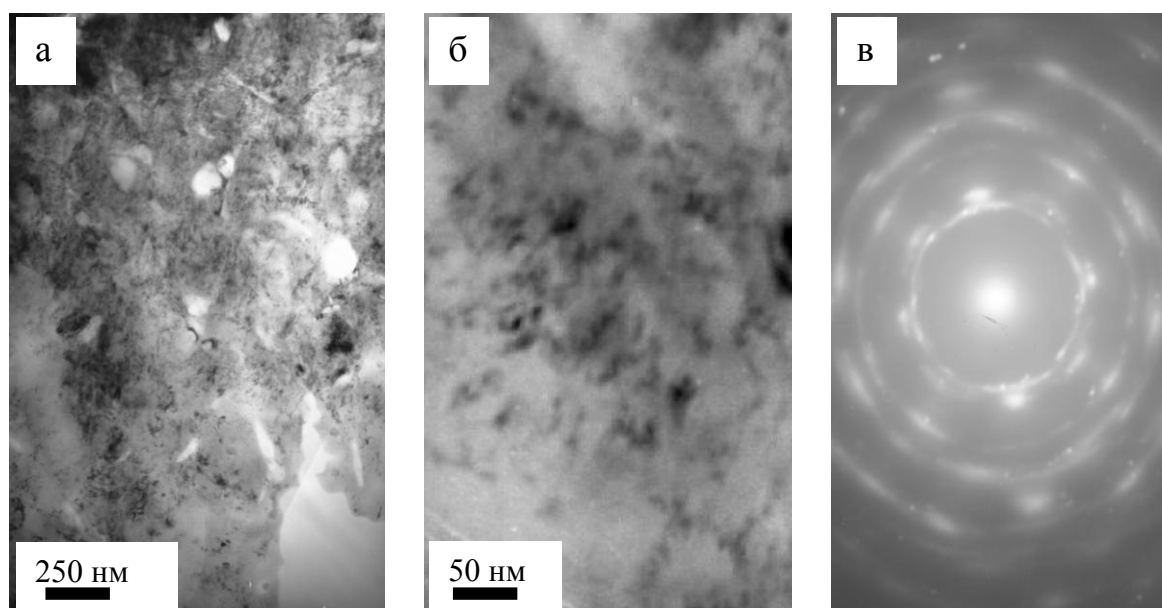


Рис. 3. Электронно-микроскопическое изображение структуры, формирующейся в поверхностном слое титанового сплава *ВТ6*, подвергнутого электровзрывному науглероживанию с навеской порошка карбида кремния и последующему облучению электронным пучком: а, б – светлые поля, в – микроэлектроннограмма, соответствующая данному участку фольги.

Таким образом, комплексная обработка сплавов на основе алюминия (силумин) и титана (*ВТ6*), заключающаяся в облучении поверхности образцов плазмой, формирующейся при электрическом взрыве фольги титана и/или углеродистого волокна с навеской порошка карбида кремния и последующем облучении высокоинтенсивным импульсным

электронным пучком, сопровождается формированием многофазной наноразмерной структуры. Наряду с другими, в исследованных материалах выявлено формирование МАХ - фаз состава  $Ti_3SiC_2$  и  $Ti_3AlC$ . Относительное содержание МАХ-фазы состава  $Ti_3SiC_2$  в сплаве ВТ6 достигает ~28 %, в сплаве  $Al-12\%Si$  ~5 %. Можно предположить, что одной из причин столь существенного различия в относительном содержании в исследуемых сплавах МАХ фазы состава  $Ti_3SiC_2$  обусловлено присутствием в модифицированном слое сплава ВТ6 SiC-кластеров. Последнее означает, что в системе  $Ti-Si-C$  возможен синтез карбидокремниевых фаз, аналогов МАХ-фаз, в результате создания неравновесных условий при обработке материала концентрированными потоками энергии (потоки плазмы, формирующиеся при электрическом взрыве проводников, высокоинтенсивные электронные пучки, компрессионные потоки плазмы и т.д.).

*Работа выполнена при частичной финансовой поддержке грантов РФФИ (проекты № 13-08-00416 и №13-04-98084), программы Президиума РАН №24 (проект №17), а также государственного задания «Наука» Минобрнауки РФ.*

### **Библиографический список:**

1. **Моисеев, Н.Н.** Алгоритмы развития / Н.Н. Моисеев. – М.: Наука. – 1987. – 303 с.
2. **Пригожин, И.** Порядок из хаоса: Новый диалог человека с природой / И. Пригожин, И. Стенгерс. – М.: Прогресс. – 1986. – 432 с.
3. **Гладышев, Г.П.** Термодинамика и макрокинетика природных иерархических процессов / Г.П. Гладышев. – М.: Наука. – 1989. – 290 с.
4. **Palmquist, J-P.** Carbide and MAX-phase engineering by thin film synthesis / J-P. Palmquist // Comprehensive Summaries of Uppsala. Dissertations from the Faculty of Science and Technology. – Uppsala: Acta Universitatis Upsaliensis, 2004. – № 930. – 70 p.
5. **Мошников, В.А.** Исследование свойств наноматериалов с иерархической структурой, полученных золь-гель методом / В.А. Мошников, И.Е. Грачева, М.Г. Анычков // Физика и химия стекла. – 2011. – Т. 37. – № 5. – С. 38-50.