

УДК 621.785 : 669.14.08

## МОДИФИКАЦИЯ ПОВЕРХНОСТИ СПЛАВА VT6 ПЛАЗМОЙ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ВЗРЫВА ПРОВОДЯЩЕГО МАТЕРИАЛА И ОБЛУЧЕНИЕМ ЭЛЕКТРОННЫМ ПУЧКОМ

© 2013 г. Ю.Ф. Иванов, Т.Ю. Кобзарева, С.В. Райков, В.Е. Громов,  
Н.А. Соскова, Е.А. Будовских

Институт сильноточной электроники (ИСЭ) СО РАН  
Национальный исследовательский Томский политехнический университет (ТПУ)  
Сибирский государственный индустриальный университет (СибГИУ), г. Новокузнецк

Приведены результаты исследования фазового состава, структуры и свойств поверхностного слоя титанового сплава VT6, подвергнутого комбинированной обработке, заключающейся в легировании плазмой электрического взрыва углеграфитового волокна с навеской порошка SiC и последующем облучении высокоинтенсивным электронным пучком. В результате такой обработки формируется многофазный поверхностный слой с субмикро- и наноразмерной структурой, микротвердость которого многократно превышает ее величину в объеме образца.

**Ключевые слова:** титан, электровзрывное легирование, электронно-пучковая обработка, сканирующая и просвечивающая электронная микроскопия, структурно-фазовые состояния.

The results of investigations of phase composition, structure, and properties of VT6 titanium alloy surface layers subjected to combined processing, which consists of alloying by plasma of electric explosion of carbon-graphite fiber with SiC powder specimen and subsequent high-intensity electron-beam irradiation, are given. As a result of such a treatment, a multiphase surface layer with submicro- and nanosized structure the microhardness of which many times exceeds the value in the sample bulk.

**Key words:** titanium, electroexplosive alloying, electron-beam processing, scanning and transmission electronic microscopy, structure-phase states.

### ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время титан и сплавы на его основе являются одними из самых востребованных конструкционных материалов [1], для защиты поверхности изделий из которых широко используются различного рода покрытия [2, 3]. Одним из перспективных методов формирования покрытий является электровзрывное легирование (ЭВЛ) [4, 5]. Дополнительное повышение свойств поверхностного слоя материала и изделия в целом достигается при комбинированной обработке, сочетающей ЭВЛ и последующую электронно-пучковую обработку (ЭПО) модифицированной поверхности [5, 6].

По сравнению с широко распространенной лазерной технологией ЭПО обладает большими воз-

можностями контроля и регулирования количества подводимой энергии, отличается локальностью распределения энергии в поверхностном слое обрабатываемого материала и высоким коэффициентом полезного действия [7]. Сверхвысокие ( $10^6$ – $10^{10}$  К/с) скорости нагрева до температур плавления и последующего охлаждения тонкого ( $10^{-7}$ – $10^{-5}$  м) поверхностного слоя материала, малые ( $10^{-6}$ – $10^{-3}$  с) времена воздействия высоких температур, формирование предельных градиентов температуры (до  $10^7$ – $10^8$  К/м), обеспечивающих охлаждение поверхностного слоя за счет теплоотвода в основной объем материала со скоростью  $10^4$ – $10^9$  К/с, создают условия для образования в нем аморфной, нано- и суб-

**Иванов Ю.Ф.** – докт. физ.-мат. наук, вед. науч. сотр. ИСЭ СО РАН (634055, г. Томск, пр-т Академический, 2/3), доцент ТПУ. Тел.: (3822) 49-19-47. E-mail: yufi55@mail.ru.

**Кобзарева Т.Ю.** – аспирант кафедры физики СибГИУ (654007, г. Новокузнецк, ул. Кирова, 42).

**Райков С.В.** – канд. техн. наук, доцент той же кафедры. Тел.: (3843) 46-22-77. E-mail: vest2002@mail.ru.

**Громов В.Е.** – докт. физ.-мат. наук, проф., заведующий той же кафедрой. E-mail: gromov@physics.sibsui.ru.

**Соскова Н.А.** – инженер той же кафедры. Тел.: (3843) 46-22-77.

**Будовских Е.А.** – докт. техн. наук, профессор той же кафедры. E-mail: budovskih\_ea@physics.sibsui.ru.

микроструктур [8]. Столь существенные изменения структурно-фазового состояния поверхностных слоев приводят к значительному улучшению физико-химических и прочностных свойств материала, не достижимых при традиционных методах поверхностной обработки.

Цель настоящей работы — выявление закономерностей формирования структуры и свойств поверхностного слоя титанового сплава ВТ6, подвергнутого комбинированной обработке, сочетающей электровзрывное легирование и последующее облучение электронным пучком.

## МАТЕРИАЛ, МЕТОДЫ ОБРАБОТКИ И МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

В качестве модифицируемого материала был выбран титановый сплав ВТ6 состава, мас. %:  $\leq 0,6$  Fe,  $\leq 0,1$  C,  $\leq 0,1$  Si, 3,5–5,3 V, 5,3–6,8 Al,  $\leq 0,3$  Zr,  $\leq 0,05$  N,  $\leq 0,2$  O,  $\leq 0,015$  H, остальное — Ti, применяемый для производства крупногабаритных сварных и сборных конструкций летательных аппаратов, а также для изготовления баллонов, работающих под внутренним давлением в широком интервале температур, и целого ряда других конструктивных элементов, относящийся по структуре к классу ( $\alpha + \beta$ )-сплавов [9]. Образцы имели форму шайбы толщиной 10 и диаметром 18 мм.

Легирование поверхностного слоя осуществляли путем воздействия плазмы, формирующейся при электрическом взрыве углеродных волокон (УВ), на поверхность которых в области взрыва помещали навеску порошка карбида кремния (SiC). Режим ЭВЛ был следующим: поглощаемая плотность мощности 6,5 ГВт/м<sup>2</sup>, диаметр сопла ускорителя 20 мм, расстояние от образца до среза сопла 20 мм, масса углеродных волокон 140 мг, а порошковой навески — 50 мг. Данным условиям соответствует средняя толщина расплавленного слоя 30 мкм [5, 6].

Дополнительную обработку модифицированного слоя осуществляли высокоинтенсивным электронным пучком на установке СОЛО [10] по режимам: энергия электронов 18 кэВ, плотность энергии пучка электронов  $E_s = 45 \div 60$  Дж/см<sup>2</sup>, длительность импульсов воздействия  $\tau = 100$  и 200 мкс,

их количество и частота следования  $n = 10$  и 20 имп. и  $f = 0,3$  с<sup>-1</sup>; облучение проводили в аргоне при остаточном давлении 0,02 Па.

Предварительно выполненные тепловые расчеты показали, что порог плавления поверхности сплава при облучении электронным пучком с указанными выше параметрами составляет 11 Дж/см<sup>2</sup>. При дальнейшем увеличении плотности энергии пучка электронов вплоть до 30 Дж/см<sup>2</sup> толщина расплавленного слоя практически линейно увеличивается, достигая максимальной величины 23 мкм. При больших значениях  $E_s$  ее рост замедляется, что связано с активизацией процесса испарения материала.

Исследования элементного и фазового составов, зеренной и внутривзеренной структур поверхностного слоя осуществляли методами сканирующей и электронной дифракционной микроскопии [11–13], рентгеноструктурного анализа (геометрия Брега—Брентано,  $\text{CoK}_{\alpha}$ -излучение). Механические свойства поверхностного слоя оценивали, измеряя микротвердость.

## РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Формирующийся после ЭВЛ поверхностный слой, как и в ранее выполненных исследованиях [5, 6], характеризуется высоким уровнем шероховатости и большим разнообразием структурных элементов (микропоры и микрократеры, микротрещины, наплывы, частицы разрушившихся углеграфитовых волокон). Последующая ЭПО сопровождается существенным снижением его шероховатости (рис. 1, а). На поверхности выявляется поликристаллическая структура, размеры зерен которой достигают 10 мкм. В объеме зерен наблюдается субзеренная структура

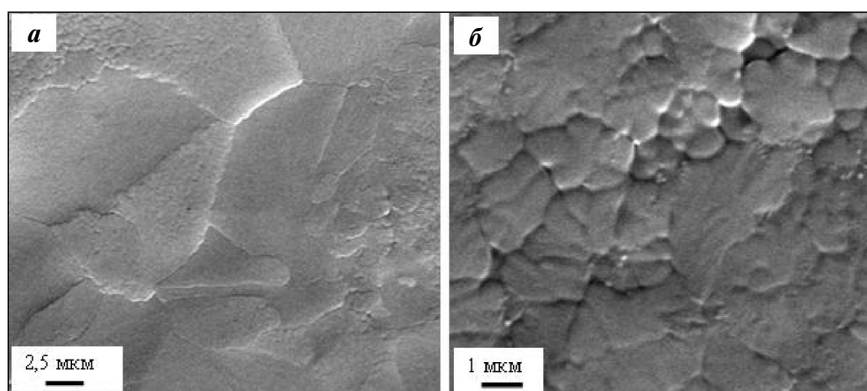


Рис. 1. Электронно-микроскопическое изображение структуры поверхности ЭВЛ (УВ + SiC) и последующей ЭПО (СЭМ)  $E_s = 60$  Дж/см<sup>2</sup>,  $\tau = 100$  мкс,  $z = 10$  мкм,  $f = 0,3$  с<sup>-1</sup>

(ячейки высокоскоростной кристаллизации) с размером субзерен в пределах 0,2–0,8 мкм (рис. 1, б).

Плавление поверхностного слоя электронным пучком и последующая высокоскоростная кристаллизация приводят к формированию многослойной структуры, представленной собственно легированным слоем и слоем термического влияния, плавно переходящим в основной объем материала. Толщина легированного слоя практически не зависит от режима ЭПО и изменяется в пределах от 25 до 30 мкм. В свою очередь, при плотности энергии пучка электронов 45 и 50 Дж/см<sup>2</sup> и длительности импульсов воздействия 100 мкс этот слой по глубине разбивается на 3 явно выраженных подслоя, названных нами поверхностным, приповерхностным и промежуточным, различающихся морфологией и размерами структурных элементов. Так, слой легирования имеет преимущественно структуру глобулярного типа. При обработке с  $E_s = 60$  Дж/см<sup>2</sup> и  $\tau = 100$  мкс или 45 Дж/см<sup>2</sup> и 200 мкс его структура выравнивается и на подслои не разбивается.

Рентгенофазовым анализом поверхности облучения показано, что в зоне упрочнения наряду с  $\alpha$ -Ti присутствуют вторые фазы, объемная доля которых изменяется в пределах от 30 до 50 %; основной из них является карбид титана (TiC).

Анализ прочностных характеристик поверхностного слоя сплава ВТ6, основанный на построении профиля микротвердости, показывает, что после ЭВЛ максимальная величина  $HV$  достигается в приповерхностном слое (рис. 2, а) толщиной 10–12 мкм и превышает этот показатель для основы в 3,5–5,5 раза. Толщина поверхностного слоя, микротвердость которого больше в 3 раза, чем у основы, достигает 35 мкм. Последующая ЭПО приводит к существенному увеличению ее значения до 85–90 мкм (см. рис. 2, б).

Для выяснения физической природы повышения микротвердости легированного слоя методами просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), анализировали фольги, расположенные вблизи поверхности обработки (2–3 мкм) и на глубине 25 мкм, после ЭВЛ и ЭПО по режиму 3 (см. таблицу под рис. 2). Структура данных слоев, определенная методами сканирующей электронной микроскопии поперечного шлифа, приведена на рис. 3, а. На рис. 3, б показано распределение кремния в легированном слое, выявленное методами микрорентгеноспектрального анализа. Отчетливо видно, что концентрация Si на поверхности легирования составляет

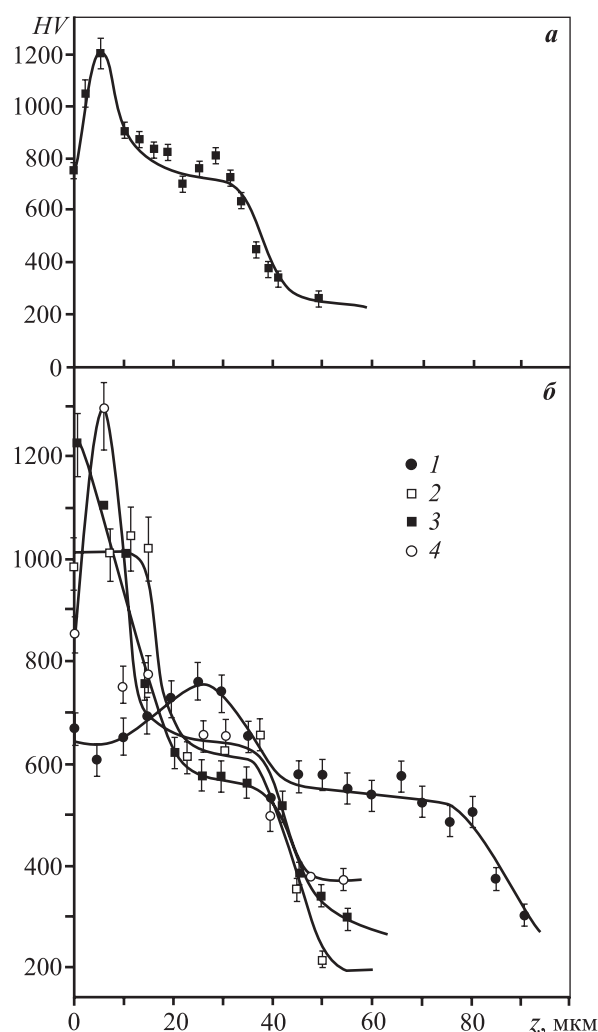


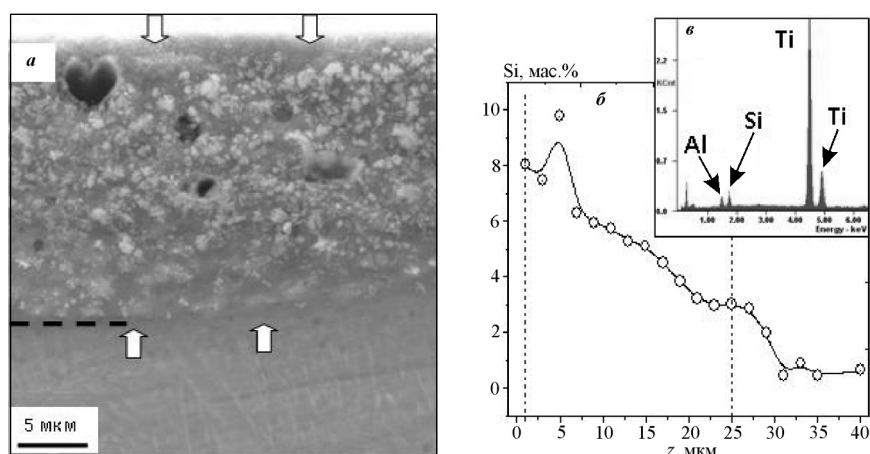
Рис. 2. Распределение микротвердости по глубине после ЭВЛ (а) и последующей ЭПО в различных режимах (б)

Режим	$E_s$ , Дж/см <sup>2</sup>	$\tau$ , мкс	$n$ , имп.	$f$ , с <sup>-1</sup>
1	45	100	10	0,3
2	50	100	10	0,3
3	60	100	10	0,3
4	45	200	20	0,3

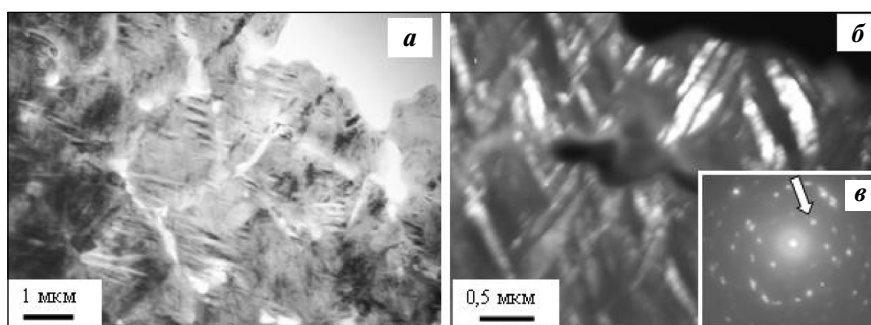
8–10 мас.% и, монотонно снижаясь, обрывается на границе со слоем термического влияния.

В объеме субзерен обнаруживается пластинчатая субструктура  $\alpha$ -Ti, толщина пластин которого изменяется в пределах от 50 до 150 нм. По границам субзерен и в стыках границ располагаются частицы второй фазы в виде протяженных прослоек или глобул (рис. 4). По данным микродифракционного анализа, это карбиды титана (TiC) и кремния (SiC). Частицы SiC имеют глобулярную форму, а их размеры изменяются в пределах от 50 до 100 нм (рис. 5).

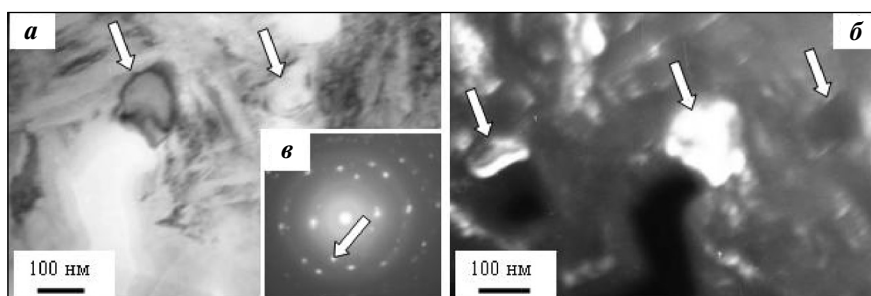
Таким образом, многократное увеличение мик-



**Рис. 3.** Градиентное строение по глубине структуры и элементного состава зоны комбинированной обработки поверхности сплава ВТ6  
*a* – СЭМ-изображение структуры, выявленное на поперечных шлифах зоны обработки  
*б* – зависимость концентрации кремния от расстояния до поверхности обработки  
*в* – энергетический спектр легированного слоя  
 Стрелками на рис. *a* и штриховыми линиями на рис. *б* обозначены слои, подвергавшиеся исследованию методами ПЭМ



**Рис. 4.** Электронно-микроскопические изображения структуры поверхностного слоя сплава ВТ6 после ЭВЛ и последующей ЭПО по режиму 3  
*a* – светлое поле; *б* – темное поле, полученное в рефлексе [100]α-Ti;  
*в* – микроэлектродифракционная картина (стрелкой указан рефлекс, в котором получено темное поле)



**Рис. 5.** Электронно-микроскопические изображения структуры поверхностного слоя сплава ВТ6 после ЭВЛ и последующей ЭПО по режиму 3  
*a* – светлое поле; *б* – темное поле, полученное в рефлексах [102]α-Ti + [012]SiC (на обеих фотографиях стрелками указаны частицы SiC);  
*в* – микроэлектродифракционная картина (стрелкой отмечен рефлекс, в котором получено темное поле)

ротвердости зоны упрочнения сплава ВТ6 после комбинированной обработки обусловлено формированием многофазной субмикронной и наноразмер-

ной структуры пластинчатого типа на основе α-Ti, упрочненной наноразмерными выделениями вторичных фаз TiC и SiC.

ной структуры пластинчатого типа на основе α-Ti, упрочненной частицами карбидов титана и кремния.

Структура, подобная рассмотренной выше, формируется и в слое, расположенном на глубине 25 мкм, а именно, выявляется зеренно-субзеренная структура со средним размером субзерен 350 нм. В их объеме обнаруживается пластинчатая субструктура (α-Ti, толщина пластин варьируется от 40 до 80 нм). Субзерна разделены протяженными прослойками второй фазы (их толщина изменяется в пределах от 50 до 70 нм).

Микродифракционный анализ структуры этого слоя выявил на микроэлектродифракционных картинах сильное диффузное рассеяние, свидетельствующее о расщеплении твердого раствора на основе α-Ti, высоком уровне дефектности кристаллической решетки α-Ti и разрушении дальнего порядка [13].

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Электровзрывное науглероживание совместно с частицами порошка SiC поверхности сплава ВТ6 формирует упрочненный слой толщиной до 35 мкм, микротвердость которого в 3–5 раз превышает таковую основы. Последующая ЭПО снижает шероховатость модифицированной поверхности и приводит к увеличению до 85–90 мкм толщины упрочненного слоя.

Многokратное увеличение микротвердости поверхностного слоя сплава ВТ6, подвергнутого ЭВЛ и последующей ЭПО, обусловлено формированием многофазной субмикронной и наноразмер-

Работа выполнена в рамках госзадания Минобрнауки РФ № 2.4807.2011 и при поддержке гранта РФФИ (проект № 13-02-12009 офи\_м).

## ЛИТЕРАТУРА

1. Полмеар Я. Легкие сплавы: от традиционных до нанокристаллов. М.: Техносфера, 2008.
2. Бобров Г.В., Ильин А.А. Нанесение неорганических покрытий. Теория. Технология. Оборудование: Учеб. пос. для вузов. М.: Интернет Инжиниринг, 2004.
3. Хокинг М., Васантасри В., Сидки П. Металлические и керамические покрытия. М.: Мир, 2000.
4. Багаутдинов А.Я., Будовских Е.А., Иванов Ю.Ф., Громов В.Е. Физические основы электровзрывного легирования металлов и сплавов. Новокузнецк: СибГИУ, 2007.
5. Карпий С.В., Морозов М.М., Иванов Ю.Ф., Громов В.Е. Структура, фазовый состав и свойства титана после электровзрывного легирования и электронно-пучковой обработки. Новокузнецк: Изд-во НПК, 2010.
6. Формирование структурно-фазовых состояний металлов и сплавов при электровзрывном легировании и электронно-пучковой обработке / Под ред. В.Е. Громова. Новокузнецк: Изд-во «Интеркузбасс», 2011.
7. Rotshtein V., Ivanov Yu., Markov A. // Surface treatment of materials with low-energy, high-current electron beams / Ed. Y. Pauleau. Oxford: Elsevier, 2006. P. 205.
8. Глезер А.М., Громов В.Е., Иванов Ю.Ф., Шаркеев А.П. Наноматериалы: структура, свойства, применение. Новокузнецк: Изд-во «Интеркузбасс», 2012.
9. Ильин А.А., Колачев Б.А., Полькин И.С. Титановые сплавы. Состав, структура, свойства: Справочник. М.: ВИЛС-МАТИ, 2009.
10. Иванов Ю.Ф., Коваль Н.Н. // Структура и свойства перспективных металлических материалов / Под ред. А.И. Потекаева. Томск: Изд-во НТЛ, 2007. С. 345.
11. Энгеле Л., Клингеле Г. Растровая электронная микроскопия. Разрушение: Спр. изд. / Пер. с нем. М.: Металлургия, 1986.
12. Вудраф Д., Делчар Т. Современные методы исследования поверхности / Пер. с англ. М.: Мир, 1989.
13. Утевский Л.М. Дифракционная электронная микроскопия в металловедении. М.: Металлургия, 1973.

УДК 621.762

## МЕХАНОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ КАРБИДА ВОЛЬФРАМА С УЧАСТИЕМ РАЗЛИЧНЫХ УГЛЕРОДНЫХ КОМПОНЕНТОВ

© 2013 г. В.П. Рева, Д.В. Онищенко

Дальневосточный федеральный университет (ДВФУ), г. Владивосток

Установлено, что основными критериями реализации механохимического синтеза карбида вольфрама являются структура углеродных модификаций и степень их ароматичности. Показана перспективность использования модификаций углерода, полученных в результате пиролиза растительного сырья, для синтеза карбида вольфрама с минимальным содержанием серы.

**Ключевые слова:** карбид вольфрама, механохимический синтез, пиролиз растительного сырья, модификации углерода, степень ароматичности.

It has been established that the basic criteria of realization of mechano-chemical tungsten carbide synthesis are the structure of carbon modifications and the degree of their aromaticity. The prospects of application of carbon modifications obtained as a result of pyrolysis of vegetative raw materials for synthesis of tungsten carbide with minimum contents of sulfur are shown.

**Key words:** tungsten carbide, mechano-chemical synthesis, pyrolysis of vegetative raw materials, carbon modification, degree of aromaticity.

**Рева В.П.** – канд. техн. наук, доцент кафедры технологии материалов и материаловедения Инженерной школы ДВФУ (690990, г. Владивосток, ул. Пушкинская, 10). Тел.: (423) 290-20-97. E-mail: Festurvp@mail.ru.

**Онищенко Д.В.** – канд. техн. наук, зав. лабораторией материаловедения и технологии наноматериалов ДВФУ, ст. преподаватель кафедры нефтегазового дела и нефтехимии Инженерной школы ДВФУ. Тел.: (423) 298-15-50. E-mail: Ondivl@mail.ru.