

## СТРУКТУРА, ЭЛЕМЕНТНЫЙ И ФАЗОВЫЙ СОСТАВ БРОНЗЫ, ЛЕГИРОВАННОЙ АТОМАМИ ТИТАНА И ЦИРКОНИЯ ПОД ДЕЙСТВИЕМ КОМПРЕССИОННЫХ ПЛАЗМЕННЫХ ПОТОКОВ

Н.Н. Черенда<sup>1)</sup>, А.П. Ласковнев<sup>2)</sup>, А.В. Басалай<sup>2)</sup>,  
В.М. Асташинский<sup>3)</sup>, А.М. Кузьмицкий<sup>3)</sup>

<sup>1)</sup>Белорусский государственный университет,  
пр. Независимости 4, 220030 Минск, Беларусь, cherenda@bsu.by

<sup>2)</sup>Физико-технический институт НАН Беларуси,

ул. Купревича 10, 220141 Минск, Беларусь, anna.basalay@mail.ru

<sup>3)</sup>Институт тепло- и массообмена им. А.В. Лыкова НАН Беларуси,  
ул. П. Бровки 15, 220072 Минск, Беларусь, ast@hmti.ac.by

Представлены результаты исследования структуры, элементного и фазового состава, микротвердости и коэффициента трения поверхностных слоев бронзы БрБ2, легированной атомами титана или циркония при воздействии компрессионными плазменными потоками на систему «покрытие легирующего элемента/бронза». Установлено, что воздействие КПП приводит к формированию модифицированного слоя толщиной до 35 мкм, содержащего твердый раствор бериллия в меди Cu(Be), интерметаллиды (Cu<sub>5</sub>Zr, Cu<sub>4</sub>Ti) и нитриды (TiN, ZrN), объемная доля которых определяется параметрами обработки. Кристаллизация дисперсных интерметаллидов циркония и титана приводит к торможению роста столбчатых кристаллов. Обработка КПП позволяет повысить микротвердость поверхностного слоя и снизить коэффициент трения по сравнению с исходным образцом.

**Ключевые слова:** поверхностное легирование; фазовый состав; компрессионные плазменные потоки.

## STRUCTURE, ELEMENTAL AND PHASE COMPOSITION OF BRONZE, ALLOYED BY TITANIUM AND ZIRCONIUM ATOMS UNDER THE ACTION OF COMPRESSION PLASMA FLOWS

Nikolai Cherenda<sup>1)</sup>, Alexander Laskovnev<sup>2)</sup>, Anna Basalai<sup>2)</sup>,  
Valiantsin Astashynski<sup>3)</sup>, Anton Kuzmitski<sup>3)</sup>

<sup>1)</sup>Belarusian State University, 4 Nezavisimosti Ave., 220030 Minsk, Belarus, cherenda@bsu.by

<sup>2)</sup>The Physical Technical Institute of the National Academy of sciences of Belarus,  
10 Kuprevicha Str., 220141 Minsk, Belarus, anna.basalay@mail.ru

<sup>3)</sup>A. V. Lykov Heat and Mass Transfer Institute of the National Academy of sciences of Belarus,  
15 P. Brovka Str., 220072 Minsk, Belarus, ast@hmti.ac.by

Investigation results of the elemental and structure-phase composition, microhardness and friction coefficient of the bronze (2% of Be) surface layers alloyed by titanium and zirconium atoms under the action of compression plasma flows are presented. Treatment of bronze by compression plasma flows was carried out with the energy absorbed by the surface in the range of 54-74 J/cm<sup>2</sup> per pulse to obtain different concentrations of alloying elements in the surface layer. Nitrogen was used as a plasma forming gas. The number of pulses varied in the range of 3-6 effected the concentration of alloying elements. A number of techniques including X-ray diffraction, scanning electron microscopy, optical microscopy, energy dispersive X-ray microanalysis etc. have been used for characterization of the surface layer. According to the results of X-rays spectral analysis, the concentration of zirconium and titanium varied from 2.5 to 11.4 at % depending on the treatment mode. It was found that compression plasma flows impact on the "titanium-bronze" or "zirconium-bronze" system led to the formation of solid solutions with beryllium based on Cu and intermetallic compounds (Cu<sub>5</sub>Zr or Cu<sub>4</sub>Ti), as well as nitrides (ZrN or TiN). Crystallization of precipitates of zirconium and titanium intermetallics led to inhibition of columnar crystals growth. The structure and phase composition changes resulted in the improvement of bronze surface layer mechanical properties. In particular, alloying by zirconium atoms allowed to increase the surface layer microhardness 1.5 times and to decrease the friction coefficient 2.5 times. Bronze alloying with titanium atoms under the effect of compression plasma flows provided 2.0 times microhardness increase and 2.0 times friction coefficient decrease.

**Keywords:** surface alloying; phase composition; compression plasma flows.

### Введение

В настоящее время одним из перспективных способов модификации поверхностного слоя материалов является обработка компрессионными плазменными потоками (КПП) [1]. Взаимодействие плазменного потока с поверхностью материала характеризуется протеканием процессов сверхбыстрого нагрева до температуры, превышающей температуру плавления, и охлаждения (до 10<sup>7</sup> К/с), приводящих к изменению структуры поверхностно-

го слоя толщиной порядка нескольких десятков микрометров. Такой метод также эффективно используется для легирования поверхностных слоев материалов путем плавления и жидкофазного перемешивания предварительно нанесенного металлического покрытия и материала подложки, что дает возможность создавать различные сплавы в поверхностных слоях материалов с заданными структурой и свойствами [1].

Особый интерес представляет собой задача, повышения прочностных характеристик сплавов на основе меди [2], в частности, конструкционного сплава БрБ2, в связи с его широким использованием в промышленности. Эта задача часто решается вводом в сплав дополнительных легирующих элементов. Однако данный сплав является дисперсионно-твердеющим, что обуславливает чувствительность его свойств к условиям термической обработки, в том числе при высокоэнергетическом облучении, что требует дополнительного исследования.

В настоящей работе представлены данные исследования изменений структуры, элементного и фазового состава, свойств дисперсионно твердеющего сплава БрБ2 и сплава БрБ2 с предварительно нанесенными металлическими покрытиями (Ti или Zr), подвергнутые воздействию КПП.

### Материал и методика исследований

Объектами исследования являлись образцы бериллиевой бронзы БрБ2 как с предварительно нанесенным металлическим покрытием (Ti или Zr), так и без него. Металлическое покрытие толщиной 2 мкм наносилось методом вакуумно-дугового осаждения на установке ВУ-2МБС, далее полученные системы подвергались воздействию КПП, генерируемыми в атмосфере азота магнитоплазменным компрессором компактной геометрии. Варьируемыми параметрами при воздействии КПП являлись плотность энергии (57-74 Дж/см<sup>2</sup>) и количество импульсов обработки (3, 6). Выбранные легирующие элементы широко используются для повышения прочности меди и ее сплавов. Морфология поверхности и микроструктура изучались с помощью растровой электронной микроскопии (РЭМ) (растровый электронный микроскоп LEO1455VP) и оптической микроскопии (МИКРО-200). Исследование структуры и фазового состава проводилось с помощью рентгеноструктурного анализа (РСА) на рентгеновском дифрактометре RIGAKU Ultima IV.

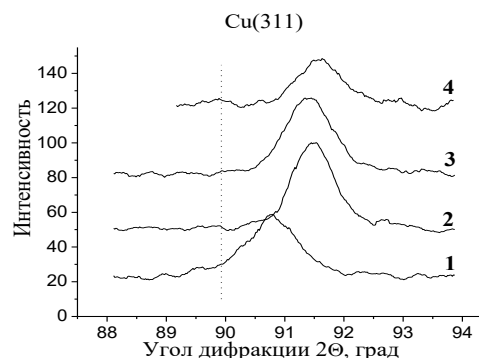
Определение концентрации и характера распределения элементов в поверхностных слоях исследуемых образцов осуществлялось методами энергодисперсионного рентгеноспектрального микроанализа (РСМА) с помощью детектора Röntec, сопряженного с растровым электронным микроскопом (РЭМ) LEO1455VP.

Микротвердость поверхностных слоев исследуемых образцов определялась по методике Виккерса на микротвердомере ПМТ-3. Трибологические испытания проводились на установке ТАУ-1М по схеме «палец-плоскость».

### Результаты и их обсуждение

Рентгеноструктурный анализ исходного образца и образцов бериллиевой бронзы БрБ2, подвергнутых воздействию КПП, показал, что воздействие КПП сопровождается сдвигом линий меди в область больших углов (рис. 1), т.е. происходит увеличение степени пересыщенности твердого раствора Cu(Be). Кроме того, на дифрактограммах всех образцов зафиксирована  $\gamma$ -фаза (BeCu) с ОЦК решеткой, параметр которой меньше, чем у эталона.

Параметр решетки, определенный по центру тяжести линии Cu(311), составил для исходного образца бериллиевой бронзы 0.3589 ( $\pm 0.0001$ ) нм, после обработки КПП при  $n=3$  – 0.3568 ( $\pm 0.0001$ ) нм (57 Дж/см<sup>2</sup>) и 0.3569 ( $\pm 0.0001$ ) нм (74 Дж/см<sup>2</sup>), после обработки КПП при  $n=6$  – 0.3563 ( $\pm 0.0001$ ) нм (74 Дж/см<sup>2</sup>), в то время, как параметр решетки эталона  $a_0=0.3615$  нм. При увеличении плотности энергии параметр решетки изменяется в пределах погрешности; увеличение числа импульсов обработки до  $n=6$  сопровождается снижением параметра решетки, что свидетельствует о большей степени пересыщенности твердого раствора бериллия в меди.



1 – Исходный, 2 –  $Q=57$  Дж/см<sup>2</sup>,  $n=3$ ;  
3 –  $Q=74$  Дж/см<sup>2</sup>,  $n=3$ ; 4 –  $Q=74$  Дж/см<sup>2</sup>,  $n=6$

Рис. 1. Участки дифрактограмм образцов бериллиевой бронзы до и после обработки КПП

Fig. 1. X ray diffraction patterns of samples of beryllium bronze before and after compression plasma flows treatment.

Легирование бронзы титаном и цирконием сопровождается изменением элементного (табл. 1) и фазового состава (рис. 2) поверхностного слоя глубиной от 15 до 35 мкм.

Табл. 1. Концентрация Ti и Zr в поверхностном слое бронзы после воздействия КПП на исследуемые системы при различных режимах

Tab. 1. The concentration of Ti and Zr in the surface layer of bronze after compression plasma flows treatment of investigated systems in different modes

Режим		Концентрация легирующего элемента	
$n$	$Q$ , Дж/см <sup>2</sup>	$C_{Ti}$ , ат. %	$C_{Zr}$ , ат. %
3	57	11.4	7.2
	68	10.0	5.2
	74	9.2	3.6
6	74	2.8	2.5

При увеличении плотности энергии от 57 до 74 Дж/см<sup>2</sup> и числа импульсов обработки КПП от 3 до 6 при воздействии на бронзу БрБ2 с предварительно нанесенными металлическими покрытиями (Ti или Zr) в легированном слое уменьшается концентрация титана от 11.4 до 2.8 ат. % и циркония от 7.2 до 2.5 ат. %.

Проведенный рентгеноструктурный анализ показал, что легированные слои содержат твердые

растворы с бериллием на основе Cu и интерметаллиды ( $\text{Cu}_4\text{Ti}$ ,  $\text{Cu}_5\text{Zr}$ ), а также нитриды ( $\text{TiN}$ ,  $\text{ZrN}$ ), образованные в результате взаимодействия легирующего элемента с атомами плазмообразующего газа (рис. 2). Увеличение плотности энергии и числа импульсов обработки КПП сопровождается снижением объемной доли интерметаллидов и нитридов. Отсутствие дифракционных рефлексов фазы  $\text{BeCu}$  на дифрактограммах после воздействия КПП может быть связано с формированием твердого раствора на основе Cu с бериллием, а также с формированием, мелкодисперсных преципитатов  $\text{BeCu}$ , не выявляемых рентгеноструктурным анализом.

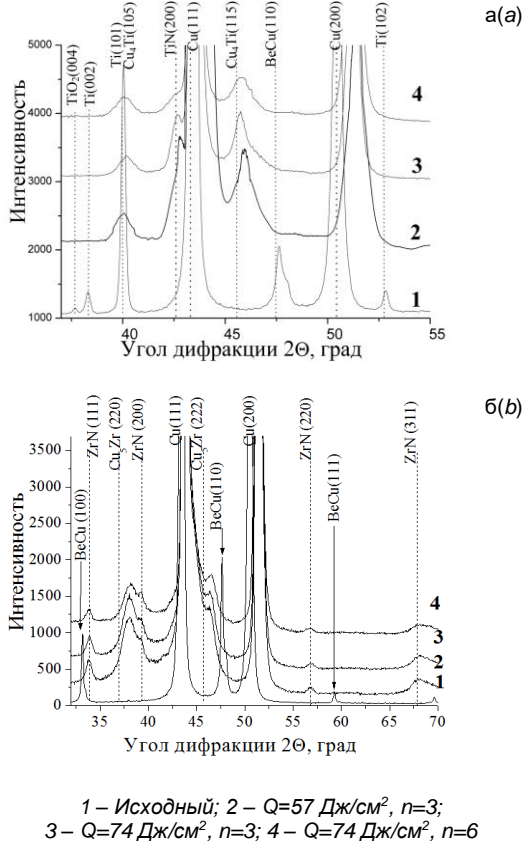


Рис. 2. Участки дифрактограмм системы Ti/BrB2 (а), Zr/BrB2(б) до и после воздействия КПП с различными режимами

Fig. 2. X ray diffraction patterns of the Ti/BrB2 (a), Zr/BrB2 (b) systems before and after compression plasma flows treatment with different modes

Особенностью при легировании титаном бронзы с помощью КПП является формирование интерметаллида  $\text{Cu}_4\text{Ti}$ , поскольку в случае легирования меди титаном основной фазовой составляющей являлся твердый раствор замещения титана в меди [3]. Это позволяет предположить, что в случае легирования бронзы, с учетом ее меньшей теплопроводности и, соответственно, большего времени охлаждения, успевает проходить распад пересыщенного твердого раствора и выделение из него фазы  $\text{Cu}_4\text{Ti}$ .

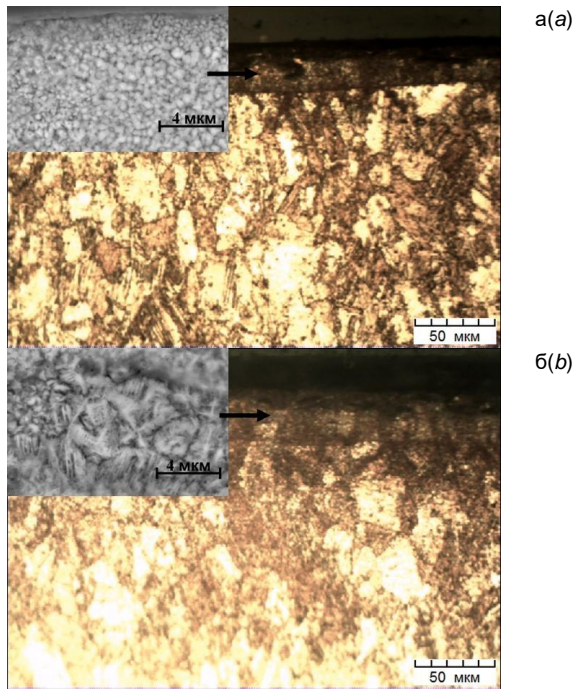
Следует отметить, что в результате высокоскоростной кристаллизации при воздействии КПП на бронзу без покрытия формируется преимущественная ориентация роста кристаллов типа  $\langle 100 \rangle$ , о чем свидетельствует наибольшее значение полюсной плотности дифракционной линии (200), причем увеличение плотности энергии приводит к увеличению полюсной плотности данной дифракционной линии (табл. 2). Воздействие КПП на системы Zr/BrB2 и Ti/BrB2 приводит лишь к незначительному росту полюсной плотности дифракционной линии (220) и (311), что свидетельствует об отсутствии преимущественного направления роста кристаллов и может быть связано с формированием мелкодисперсных частиц интерметаллидов циркония и титана. Так, размер частиц  $\text{Cu}_4\text{Ti}$  в глубине слоя бронзы, легированной титаном под действием КПП ( $Q=74 \text{ Дж/см}^2$ ,  $n=3$ ), составляет 400 нм (рис. 3). Таким образом, кристаллизация преципитатов интерметаллидов циркония и титана приводит к торможению роста столбчатых кристаллов.

Табл. 2. Полюсные плотности ( $P_{hkl}$ ) бронзы (BrB2) и систем Zr/BrB2 и Ti/BrB2 до и после обработки КПП с различной плотностью энергии

Tab. 2. Pole density ( $Phkl$ ) of bronze (BrB2) and Zr/BrB2 and Ti/BrB2 systems before and after compression plasma flows treatment with different energy density

Q, Дж/см <sup>2</sup>	hkl	P <sub>hkl</sub> , отн.ед.		
		BrB2	Zr/pB2	Ti/pB2
Исх.	111	3.14	1.49	1.85
	200	0.70	1.68	1.12
	220	0.02	0.13	0.12
	311	0.14	0.69	0.90
14	111	0.05	0.92	2.02
	200	3.19	1.10	0.95
	220	0.05	0.88	0.37
	311	0.71	1.09	0.66
23	111	0.03	1.09	2.12
	200	3.66	0.98	0.88
	220	0.03	0.91	0.45
	311	0.28	1.02	0.55

Формирование мелкодисперсной структуры в результате сверхбыстрой закалки и изменение фазового состава обуславливает увеличение микротвердости поверхностного слоя в 2.3 и уменьшение коэффициента трения в 2.5 раза в случае легирования цирконием, а в случае легирования титаном – увеличение микротвердости и уменьшение коэффициента трения в 2 раза при оптимальном режиме воздействия КПП ( $n=3$ ,  $Q=74 \text{ Дж/см}^2$ ). При увеличении числа импульсов обработки КПП до  $n=6$  микротвердость поверхностного слоя увеличивается менее значительно: в 1.8 раза в случае легирования титаном и в 2 раза в случае легирования цирконием, что коррелирует с уменьшением концентрации Ti и Zr в поверхностном слое до 2.8 ат. % и 2.5 ат. %, соответственно, и, как следствие, с уменьшением объемной доли фаз  $\text{Cu}_4\text{Ti}$ ,  $\text{Cu}_5\text{Zr}$ ,  $\text{TiN}$  и  $\text{ZrN}$ .



а –  $Q=74$  Дж/см<sup>2</sup>,  $n=3$ ; б –  $Q=74$  Дж/см<sup>2</sup>,  $n=6$   
Рис. 3. Изображения поперечного сечения системы Ti/BrB2 после обработки КПП с различными режимами, полученные с помощью оптического микроскопа и с помощью РЭМ (вкладки)

Fig. 3. Images of the cross section of the Ti/BrB2 system after the compression plasma flows treatment, obtained with an optical microscope and scanning electron microscope (tabs)

### Заключение

Воздействие на бронзу БрБ2 с предварительно нанесенным металлическим покрытием (Ti или Zr) тремя и шестью импульсами КПП с плотностью энергии 57-74 Дж/см<sup>2</sup> обеспечивает дополнительное легирование поверхностного слоя бронзы атомами соответствующих покрытий, а также атомами азота. Установлено, что при увеличении плотности энергии и числа импульсов обработки снижается концентрация титана от 11,4 ( $n=3$ ,  $Q=57$  Дж/см<sup>2</sup>) до 2,8 ат. % и циркония от 7,2 до 2,5 ат. % ( $n=6$ ,  $Q=74$  Дж/см<sup>2</sup>).

Воздействие КПП на поверхность бериллиевой бронзы БрБ2 приводит к увеличению степени пересыщенности твердого раствора Cu(Be) по сравнению с исходным образцом. Обработка КПП систем Zr/BrB2 и Ti/BrB2 сопровождается формированием интерметаллидов Cu<sub>5</sub>Zr, Cu<sub>4</sub>Ti и нитридов ZrN, TiN. Увеличение плотности энергии и числа импульсов

обработки КПП ведет к снижению объемной доли интерметаллидных и нитридных фаз. При исследуемых режимах воздействия КПП на бронзу направление типа <100> является преимущественным направлением роста кристаллов твердого раствора меди. Легирование цирконием и титаном в установленном диапазоне концентраций подавляет рост текстуры (100) по сравнению с исходной бронзой после воздействия КПП.

Дополнительное легирование бронзы атомами предварительно нанесенного покрытия металла и атомами плазмообразующего газа под действием КПП ( $n=3$ ,  $Q=74$  Дж/см<sup>2</sup>) позволяет увеличить микротвердость поверхностного слоя в 2,3 раза и снизить коэффициент трения в 2,5 раза в случае легирования цирконием, а в случае легирования титаном – увеличить микротвердость в 2 раза и в 2 раза снизить коэффициент трения.

### Библиографические ссылки

1. Углов В.В., Черенда Н.Н., Анищик В.М., Асташинский В.М., Квасов Н.Т. Модификация материалов компрессионными плазменными потоками. Минск: БГУ; 2013. 248 с.
2. Mamedov A.T., Guseinov N.A. Diffusional titanium alloying of the working surfaces of moving parts. *Russian Engineering Research* 2010; 30 (5): 467–469.
3. Черенда Н.Н., Ласковнев А.П., Басалай А.В., Углов В.В., Анищик В.М., Асташинский В.М., Кузьмицкий А.М. Модификация структуры и механических свойств поверхностного слоя меди, легированной атомами титана под действием компрессионных плазменных потоков. *Перспективные материалы* 2013; (12): 56-64.

### References

1. Uglov V.V., Cherenda N.N., Anishhik V.M., Astashinskij V.M., Kvasov N.T. Modifikacija materialov kompressionnymi plazmennymi potokami [Modification of materials by the compression plasma flow]. Minsk: BSU; 2013. 248 p. (In Russian).
2. Mamedov A.T., Guseinov N.A. Diffusional titanium alloying of the working surfaces of moving parts. *Russian Engineering Research* 2010; 30 (5): 467–469. (In Russian).
3. Cherenda N.N., Laskovnev A.P., Basalaj A.V., Uglov V.V., Anishhik V.M., Astashinskij V.M., Kuz'mickij A.M. Modifikacija struktury i mehanicheskijh svojstv poverhnostnogo sloja medi, legirovannoj atomami titana pod dejstviem kompressionnyh plazmennych potokov [Modification of the structure and mechanical properties of the surface layer of copper alloyed by titanium atoms under the action of compression plasma flows]. *Perspektivnye materialy* 2013; (12): 56-64. (In Russian).