

МНОГОЭЛЕМЕНТНОЕ ЛЕГИРОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТНОГО СЛОЯ ТИТАНА ПОД ДЕЙСТВИЕМ КОМПРЕССИОННЫХ ПЛАЗМЕННЫХ ПОТОКОВ

Н.Н. Черенда¹⁾, И.С. Роговая¹⁾, В.М. Асташинский²⁾,
Ю.Ф. Иванов³⁾, В.В. Шугуров³⁾, Н.А. Прокопенко³⁾, Е.А. Петрикова³⁾, А.Я. Лейви⁴⁾
¹⁾Белорусский государственный университет, пр. Независимости 4, 220030 Минск,
Беларусь, cherenda@bsu.by, rogovayaira.151299@gmail.com

²⁾Институт тепло- и массообмена им. А.В. Лыкова НАН Беларуси,
ул. П. Бровки 15, 220072 Минск, Беларусь, ast@hmti.ac.by, antey@hmti.ac.by

³⁾Институт сильноточной электроники СО РАН,
пр. Академический 2/3, 634055 Томск, Россия, yufi55@mail.ru

⁴⁾Южно-Уральский государственный университет,
пр. Ленина 76, 454080 Челябинск, Россия, leyvy@mail.ru

Структура и фазовый состав поверхностного слоя титана, легированного атомами Nb, Zr и Al в результате воздействия компрессионными плазменными потоками на систему «покрытие Nb-Ti-Zr-Al/ подложка Ti» были изучены в данной работе. Исследования показали, что плазменное воздействие приводит к частичному растворению покрытия в поверхностном слое титана, формированию нитрида титана и β -Ti. Обнаружено, что легированный слой обладает меньшим коэффициентом трения. Определены закономерности изменения массы, удаленной с поверхности образца, микротвердости и параметров волнистости поверхности от плотности поглощенной энергии и состава покрытия.

Ключевые слова: поверхностное легирование; фазовый состав; микротвердость; коэффициент трения; компрессионные плазменные потоки; титан.

MULTIELEMENTAL ALLOYING OF TITANIUM SURFACE LAYER UNDER THE ACTION OF COMPRESSION PLASMA FLOWS

N.N. Cherenda¹⁾, I.S. Rogovaya¹⁾, V.M. Astashynski²⁾,
Yu.F. Ivanov³⁾, V.V. Shugurov³⁾, N.A. Prokopenko³⁾, E.A. Petrikova³⁾, A.Ya. Leyvi⁴⁾
¹⁾Belarusian State University, 4 Nezavisimosti Ave., 220030 Minsk, Belarus,
cherenda@bsu.by, rogovayaira.151299@gmail.com

²⁾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, antey@hmti.ac.by

³⁾Institute of High Current Electronics Siberian Branch Russian Academy of Sciences,
2/3 Akademicheskii Ave., 634055 Tomsk, Russia, yufi55@mail.ru

⁴⁾South-Ural State University, 76 Lenina Ave., 454080 Chelyabinsk, Russia, leyvy@mail.ru

Structure and phase composition changes in the Ti surface layer doped with Nb, Zr and Al atoms under the impact of compression plasma flows on “coating Nb-Ti-Zr-Al/Ti substrate” system were investigated in this work. The findings showed that plasma impact resulted in partial dissolution of coating in Ti surface layer and formation of titanium nitride and β -Ti phases. Decrease of the friction coefficient after plasma treatment was revealed. Dependencies of the mass deleted from the surface, microhardness and surface waviness parameters on the energy absorbed by the surface and coating composition were found.

Keywords: surface alloying; phase composition; microhardness; friction coefficient; compression plasma flows; titanium.

Введение

В настоящее время широко проводятся исследования по синтезу поверхностных сплавов пучковыми методами, заключающемся в предварительном нанесении покрытия легирующего элемента и последующем воздействии потоками высокоэнергетических частиц. Такое воздействие обеспечивает создание поверхностного слоя, содержащего элементы покрытия и подложки за счет процессов массопереноса [1]. Вместе с тем, исследования в основном ограничиваются введением одного легирующего элемента, в то время как промышленные сплавы в своем составе содержат от трех и более элементов, определяющих функциональные свойства такого сплава. Например, особый интерес в последнее время привлечен к высокоэнтропийным сплавам, состоящих из 5 и более элементов с примерно равными концентрациями около 5-35 ат.%. Такие сплавы обладают более высокими прочностными свойствами по сравнению со сталями и другими конструкционными сплавами [2]. Кроме того, высокоэнтропийные сплавы не имеют температурного порога хладноломкости, как стали, и поэтому могут использоваться при отрицательных температурах. Целью данной работы был синтез многокомпонентных поверхностных слоев в титане, полученных путем осаждения покрытия Nb-Ti-Zr-Al на титан марки ВТ1-0 и последующего воздействия компрессионных плазменных потоков, генерируемых в атмосфере азота. Ранее проведенные исследования показали эффективность введения таких легирующих элементов как Zr и Al для создания поверхностных сплавов титана с улучшенными механическими характеристиками [3].

Материалы и методы исследования

Многокомпонентное покрытие наносилось на титан марки ВТ1-0 с помощью установки QUINTA методом плазменно-ассистированного катодно дугового осаждения с использованием катодов Zr, Nb,

а также композитного катода 50% Ti – 50% Al [4]. Осаждение проводилось с предварительной очисткой поверхности с помощью газоплазменного генератора ПИНК-П. Были осаждены покрытия двух составов со следующим содержанием элементов: состав 1 - 27.3 ат.% Al, 26.4 ат.% Nb, 26.8 ат.% Zr, 19.5 ат.% Ti; состав 2 - 9.9 ат.% Al, 47.9 ат.% Nb, 28.4 ат.% Zr, 13.8 ат.% Ti.

Полученные образцы с покрытиями обрабатывались компрессионными плазменными потоками (КПП) на магнито-плазменном компрессоре компактной геометрии в атмосфере азота. Обработка образцов осуществлялась тремя импульсами на расстояниях от катода 8-12 см при давлении азота в камере 400 Па. Плотность энергии, поглощенной поверхностью образца менялась в диапазоне 30-45 Дж/см² за импульс.

Структурно-фазовое состояние поверхностного слоя исследовалось методом рентгеноструктурного анализа с помощью дифрактометра Rigaku Ultima IV в излучении Cu K α в фокусировке параллельных пучков. Измерение микротвердости выполнялось на полуавтоматическом микротвердомере Виккерса 402MVD Instron Wolpert Wilson Instruments при нагрузке 100 г и времени выдержки 10 с. Коэффициент трения определялся с помощью трибометра ТАУ-1М при нагрузке на индентер, изготовленный из сплава ВК8, 50 г. Для определения параметров волнистости поверхности использовался профилометр MarSuftr SD 26.

Результаты и их обсуждение

Согласно данным рентгеноструктурного анализа (рис. 1, 2) исходные покрытия представляет собой преимущественно однофазные твердые растворы (в пределах разрешения метода) Nb-Zr-Ti-Al на основе ОЦК кристаллической решетки с близкими параметрами 0.3418 нм (состав 1) и 0.3411 нм (состав 2). Степень однофазности выше для покрытия состава 1 (т.е. с более близкой концентрацией элементов).

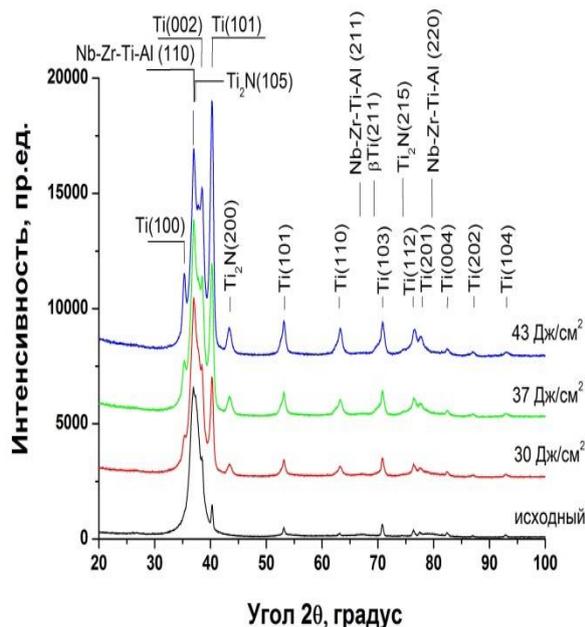


Рис. 1. Дифрактограммы образцов сплавов с покрытием (состав 1) до и после воздействия КПП с различной плотностью поглощенной энергии
Fig. 1. Diffraction patterns of alloy samples with coating (composition 1) before and after compression plasma flows treatment with different energy absorbed by the surface

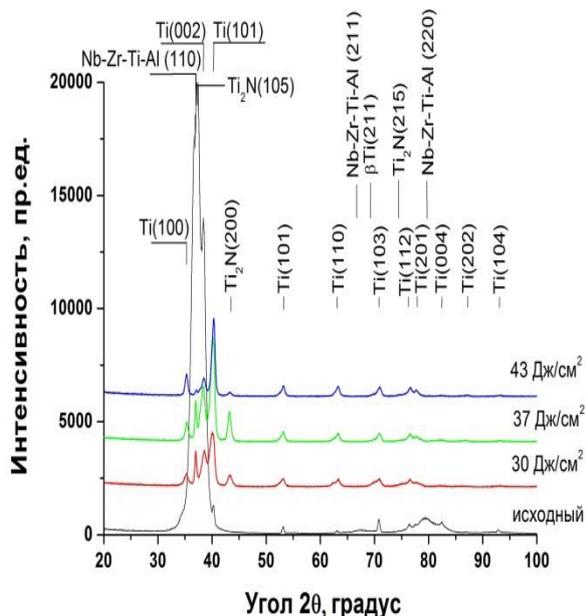


Рис. 2. Дифрактограммы образцов сплавов с покрытием (состав 2) до и после воздействия КПП с различной плотностью поглощенной энергии
Fig. 2. Diffraction patterns of alloy samples with coating (composition 2) before and after compression plasma flows treatment with different energy absorbed by the surface

В результате плазменного воздействия происходит плавление покрытия и поверхностного слоя подложки, жидкофазное перемешивание расплава и его кристаллизация в условиях сверхбыстрого охлаждения, что приводит к изменению фазового состава поверхностного слоя образцов.

Наблюдается увеличение интенсивности дифракционных линий титана, что связано с перемешиванием материала покрытия и поверхностного слоя титана в расплаве и увеличением объемной доли титана в анализируемом слое. Также наблюдается уменьшение интенсивности линий твердого раствора Nb-Zr-Ti-Al. Присутствие этой фазы для образцов с покрытием состава 1 обнаружено при максимальной плотности энергии, использованной в эксперименте, т.е. полного растворения покрытия в анализируемом слое не происходит. Также можно заметить, что для образцов этой серии повышение плотности поглощенной энергии при воздействии КПП привело к увеличению интенсивности линии (221) β -Ti. Данная фаза могла быть стабилизирована при комнатной температуре атомами, входящими в состав покрытия.

При воздействии КПП происходит формирование нитрида титана, предположительно, Ti_2N с ОЦК кристаллической решеткой в результате взаимодействия титана с остаточной атмосферой вакуумной камеры [5]. При этом для образцов с покрытием состава 1 интенсивность линий нитрида возрастает с увеличением плотности поглощённой энергии, а для образцов состава 2 эта зависимость имеет немонотонный характер с максимумом при 37 Дж/см².

Следует отметить, что наблюдаемые дифракционные линии Ti_2N практически точно соответствуют линиям эталона. Однако эти же линии могут соответствовать и твердому раствору на основе ГЦК нитрида δTiN (с параметром решетки меньшим, чем у эталона), формирующемуся при взаимодействии с азотом из окружа-

ющей атмосферы твердого раствора на основе титана Ti(Nb,Zr,Al).

Из рисунков 1 и 2 видно, что после воздействия КПП наблюдается смещение дифракционных линий α -Ti в область больших углов. По величине смещения было определено изменение параметров решетки титана. Для образцов с покрытием состава 1 установлено, что с увеличением плотности поглощенной энергии от 30 до 43 Дж/см² происходит уменьшение параметра решетки c от 0.4677 до 0.4668 нм. Этот эффект может быть связан с формированием твердого раствора титана с элементами атомный радиус которых меньше, чем у титана, например, алюминием. Также возможно возникновение макронапряжений в анализируемом слое.

Для обеих серий образцов на дифракционных линиях титана наблюдаются «плечи» слева, которые могут свидетельствовать о формировании мартенситной фазы титана, формирующейся в условиях быстрого охлаждения из расплава, содержащего легирующие элементы.

Для обеих серий образцов на дифракционных линиях титана наблюдаются «плечи» слева, которые могут свидетельствовать о формировании мартенситной фазы титана, формирующейся в условиях быстрого охлаждения из расплава, содержащего легирующие элементы. Данные рентгеноструктурного анализа косвенно показали, что увеличение плотности поглощенной энергии ведет к уменьшению концентрации легирующих элементов в поверхностном слое. Причиной такого поведения может быть увеличение глубины расплавленного слоя и перераспределение легирующих элементов по большей толщине слоя, а также увеличение интенсивности эрозии поверхностного слоя, содержащего легирующие элементы при воздействии. Измерение массы образцов до и после воздействия подтверждает последнее предположение (рис. 3).

Из рисунка видно, что образцы с покрытием состава 2 (с большей концентрацией Nb), по-видимому, обладают большей стойкостью к эрозии при плазменном воздействии. Основным механизмом эрозии является гидродинамическое течение расплава под давлением плазменного потока, растекающегося радиально вдоль поверхности, приводящее к выбросу части

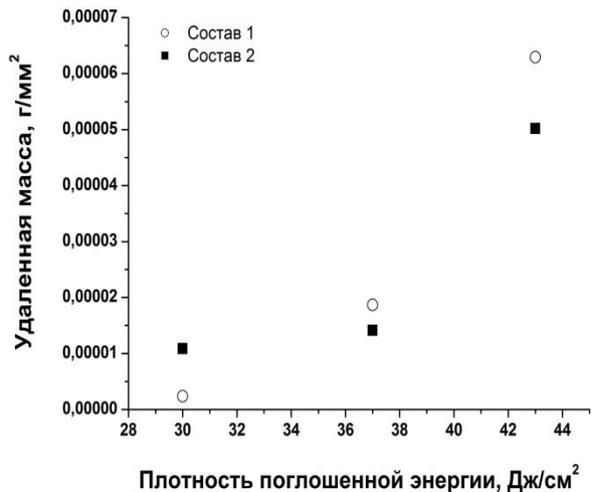


Рис. 3. Зависимость массы, удаленной с единицы площади поверхности образцов, от плотности поглощенной энергии

Fig. 3. Dependence of the mass deleted from the unit of sample surface on the energy absorbed by the surface

расплава за пределы образца [6]. Такой механизм эрозии превалирует над испарением поверхности при условии, что диаметр образца меньше диаметра плазменного потока в области его взаимодействия с поверхностью.

При трибологических испытаниях было установлено, что при увеличении плотности поглощенной энергии наблюдается тенденция к уменьшению коэффициента трения (рис. 4). Одними из основных причин, влияющих на поведение коэффициента трения материалов после плазменного воздействия, являются изменение микротвердости и рельефа поверхности. Проведенные измерения микротвердости образцов с покрытием состава 1 показали уменьшение микротвердости от 303 Нв в исходном образце с покрытием до 207 Нв после обработки КПП с плотностью поглощенной энергии 45 Дж/см². В тоже время, увеличение плотности поглощенной энергии ведет к увеличению волнистости поверхности (параметр W_a) от 0.518 до 4.049 мкм, что уменьшает площадь фактического контакта в паре трения и обуславливает уменьшение коэффициента трения. Аналогичные зависимости, но с другими количественными

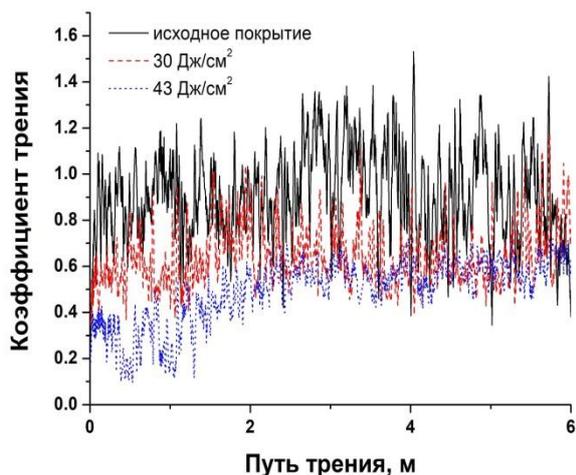


Рис. 4. Зависимость коэффициента трения от длины пути пройденного индентером исходного образца с покрытием (состав 1) и образцов, обработанных КПП с различной плотностью поглощенной энергии

Fig. 4. Dependence of friction coefficient on sliding distance for alloy samples with coating (composition 1) before and after compression plasma flows treatment with different energy absorbed by the surface

характеристиками обнаружены для образцов с покрытием состава 2.

Заключение

Таким образом, установлено, что воздействие компрессионных плазменных потоков на систему «покрытие Nb-Ti-Zr-Al/подложка ВТ1-0» приводит к перемешиванию материала покрытия и подложки. В анализируемом слое наблюдается формирование нитрида титана в результате взаимодействия титана с остаточной атмосферой вакуумной камеры, а также формирование β -Ti. Определены закономерности изменения массы, удаленной с поверхности образца, микротвердости, коэффициента трения и параметров волнистости поверхности от плотности поглощенной энергии и состава покрытия. Уменьшение коэффициента трения образцов после воздействия КПП связывается с увеличением волнистости поверхности.

Данная работа была выполнена в рамках гранта Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований №Т20Р-030.

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. Ye Y.F., Wang Q., Lu J., Liu C.T., Yang Y. High-entropy alloy: challenges and prospects. *Materials Today* 2016; 19(6): 349-362.
3. Асташинский В.М., Углов В.В., Черенда Н.Н., Шиманский В.И. Модификация титана при воздействии компрессионными плазменными потоками. Минск: Беларуская навука; 2016. 179 с.
4. Prokopenko N.A., Petrikova E. A., Shugurov V.V., Petykevith M.S., Ivanov Yu.F. and Uglov V.V. Formation of high-entropy alloy by methods of ion-plasma technologies. *IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering* 2021; 1093; 012025-4.
5. Черенда Н.Н., Шиманский В. И., Углов В. В., Асташинский В.М., Ухов В.А. Азотирование поверхностного слоя стали и титана компрессионными плазменными потоками. *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования* 2012; 4: 35-42.
6. Черенда Н.Н., Лейви А.Я., Углов В.В., Асташинский В.М., Кузьмицкий А.М., Яловец А.П., Басалай А.В. Механизмы эрозии поверхности металлов при воздействии компрессионных плазменных потоков. *Известия высших учебных заведений. Физика* 2015; 58 (9/3): 159-164.

References

1. Uglov V.V., Cherenda N.N., Anishhik V.M., Astashinski 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. Ye Y.F., Wang Q., Lu J., Liu C.T., Yang Y. High-entropy alloy: challenges and prospects. *Materials Today* 2016; 19(6): 349-362.
3. Astashinski V.M., Uglov V.V., Cherenda N.N., Shimanski V.I. Modifikatsiya titana pri vozdeystvii kompressionnymi plazmennymi potokami [Modification of titanium under the impact of compression plasma flows]. Minsk: Belaruskaya navuka; 2016. 179 p. (In Russian).
4. Cherenda N.N., Shimanskii V.I., Uglov V.V., Astashinskii V.M., and Ukhov V.A. Nitriding of Steel and Titanium Surface Layers under the Action of Compression Plasma Flows Journal of Surface Investigation. *X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques* 2012; 6(2): 319-325.
5. Prokopenko N.A., Petrikova E. A., Shugurov V.V., Petykevith M.S., Ivanov Yu.F. and Uglov V.V. Formation of high-entropy alloy by methods of ion-plasma technologies. *IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering* 2021; 1093: 012025-4.
6. Cherenda N.N., Leyvi A.Ya., Uglov V.V., Astashinski V.M., Kuzmitski A.M., Yalovets A.P.,

Basalai A.V. Mekhanizmy erozii poverkhnosti metallov pri vozdeystvii kompressionnykh plazmennykh potokov [Mechanisms of metals sur-

face erosion under the impact of compression plasma flows]. *Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedeniy. Fizika* 2015; 58 (9/3): 159-164.