Электронно-ионно-плазменное модифицирование поверхностного слоя стали 20Х13: структура и свойства

Ю.Ф. Иванов, О.В. Крысина, Е.А. Петрикова, А.Д. Тересов, В.В. Шугуров, О.В. Иванова¹,
А.А. Клопотов¹

Институт сильноточной электроники Сибирского отделения Российской академии наук
Россия, 634055, Томск

¹Томский государственный архитектурно-строительный университет
Россия, 634002, Томск

e-mail: yufi55@mail.ru

DOI 10.31554/978-5-7925-0524-7-2018-153-159

Выявлено, в результате исследования элементного и фазового состава, дефектной субструктуры, механических и трибологических свойств стали 20Х13, легированной путем высокоскоростного плавления системы «пленка (сплав Zr-Ti-Cu) / (сталь 20Х13) подложка» интенсивным импульсным электронным пучком, формирование в поверхностном слое структуры ячеистой кристаллизации альфа-железа, выделение по границам ячеек частиц карбидной фазы ZrC и Cr₂₃C₆, что в совокупности приводит к повышению твердости материала в 1,5 раза, модуля Юнга в 1,2 раза, износостойкости в 2,7 раза и снижению коэффициента трения в 2 раза. Установлено, что реализующиеся в результате облучения стали импульсным электронным пучком сверхвысокие скорости кристаллизации и охлаждения поверхностного слоя, накладывают существенные ограничения на фазообразование в исследованных в работе системах. А именно, выявлено преимущественное образование карбидных фаз, т.е. фаз, один из элементов которых (а именно, углерод) обладает высокой подвижностью в стали.

Введение

На современном этапе развития техники и технологии для модифицирования поверхности металлов и сплавов предпочтение отдается методам, использующим в качестве теплового источника концентрированные потоки энергии (КПЭ): лазерные, ионные, ультразвуковые и другие. К настоящему времени наиболее развитыми являются лазерные технологии модифицирования поверхности металлов и сплавов [1]. Эффективным методом указанной структурно-фазовой модификации поверхностного слоя может быть облучение импульсным электронным пучком [2-4]. К настоящему времени в ИСЭ СО РАН созданы опытные установки, оснащенные электронными пушками, позволяющими проводить научные исследования при различных значениях плотности энергии в электронном пучке, длительности и количестве импульсов облучения [5-7].

К основным преимуществам импульсного электронно-пучкового облучения, по сравнению с традиционным видом воздействия концентрированным потоком энергии на поверхность -

лазерным, можно отнести значительно более высокий коэффициент полезного действия электронных источников, высокую эффективность энерговклада в поверхностный объем материала (малый коэффициент отражения электронов), возможность полного контроля и управления всеми параметрами облучения при высокой степени локализации энергии в поверхностном слое, значительно большую ($\approx 10 \text{ см}^2$) площадь поверхности, обрабатываемой за импульс [7-10]. По сравнению с мощными ионными пучками [11-13], которые также могут использоваться для модификации поверхности материалов, низкоэнергетические ($< 30 \text{ кэВ}$) плотные электронные пучки генерируются с существенно более высоким коэффициентом полезного действия ($\approx 90 \%$) в частотно-импульсном (до 10 с^{-1}) режиме при меньших (на порядок величины) ускоряющих напряжениях и не требуют создания специальной радиационной защиты, так как сопутствующее рентгеновское излучение экранируется стенками рабочей вакуумной камеры. Высокая энергетическая эффективность, более высокая однородность плотности энергии по сечению потока,

хорошая воспроизводимость импульсов и высокая частота их следования выгодно отличают импульсные электронные пучки также и от импульсных потоков низкотемпературной плазмы при потенциальном использовании тех и других в технологических целях [11, 12, 14, 15].

Физическая основа метода электронно-пучковой обработки состоит в реализации условий сверхвысоких скоростей нагрева (до 10^6 град/с) поверхностного слоя до закритических температур (расплав, испарение) и в формировании в поверхностном слое предельных градиентов температуры (10^7 - 10^8 град/м), обеспечивающих охлаждение поверхностного слоя за счет теплоотвода в основной объем материала со скоростью 10^4 - 10^6 град/с. В результате в поверхностном слое во временном пределе одиночного импульса облучения создаются условия образования сильно возбужденного состояния компонентов материала, межфазного взаимодействия компонентов по неравновесным диаграммам состояния. Высокоскоростное охлаждение фиксирует в поверхностном слое материала неравновесное структурно-фазовое состояние (зачастую наноструктурное, реже, аморфное), которое характеризуется повышенными значениями плотности дефектов материала, высоким градиентом концентрации легирующих элементов, высокими значениями дисперсности компонентов композиции, более упорядоченным характером распределения компонентов композиции в объеме материала и т.п.

Целью настоящей работы является обнаружение и анализ закономерностей структурно-фазовых превращений, имеющих место при плавлении системы «пленка/подложка» интенсивным импульсным электронным пучком.

Материал и методики эксперимента

В качестве модифицируемого материала использовали образцы стали 20X13 (0.25C; 13 Cr; 0.6 Si; 0.6 Mn; 0.6 Ni; <0.025 S; <0.03 P; остальное Fe, вес. %)

[16]. Образцы имели форму пластинок размерами (10x10x5) мм³, механически полированных с одной стороны. Формирование поверхностного сплава осуществляли в едином вакуумном цикле на установке «КОМПЛЕКС» [17]. На первом этапе электродуговым распылением катода, полученного методами порошковой металлургии, на поверхность образцов стали напыляли пленку состава Zr-6 ат.% Ti-6 ат.% Cu толщиной 0,5 мкм. Для формирования поверхностного сплава на втором этапе систему «пленка (сплав Zr-Ti-Cu) / (сталь 20X13) подложка» облучали интенсивным импульсным электронным пучком. Режимы облучения: плотность энергии в импульсе – (20, 30, 40) Дж/см²; длительность импульсов – 200 мкс; количество импульсов – 3. Режимы облучения были выбраны исходя из результатов расчета температурного поля, формирующегося в поверхностном слое стали 20X13 при облучении в одноимпульсном режиме обработки электронным пучком [9]. Механические испытания модифицированной поверхности осуществляли, определяя микротвердость (прибор ПМТ-3, метод Виккерса) при нагрузках на индентер 0,2 Н и 0,5 Н. Трибологические испытания модифицированной поверхности осуществляли на трибометре «CSEM Tribometer High Temperature S/N 07-142», CSEM Instruments, Швейцария; скорость износа оценивали по площади поперечного сечения трека износа, используя 3D-профилометр MICRO MEASURE 3D station французской фирмы STIL. Дефектную структуру материала изучали методами оптической (микроскоп «Микровизор металлографический μ Vizo - MET-221»), сканирующей (сканирующий электронный микроскоп SEM-515 "Philips") и просвечивающей дифракционной (электронный микроскоп ЭМ-125) электронной микроскопии. Элементный состав поверхностного слоя определяли методами микрорентгеноспектрального анализа (микроанализатор EDAX ECON IV, являющийся приставкой к электронному сканирующему микроскопу SEM-515 «Philips»). Анализ фазового состава и состояния кристаллической решетки поверхностного слоя выполняли методами

дифракции рентгеновских лучей (дифрактометр XRD-7000s, Shimadzu, Япония).

Результаты эксперимента и их обсуждение

По данным дифракционной электронной микроскопии сталь 20X13 в исходном состоянии являлась поликристаллическим агрегатом, средний размер зерен которого 19 мкм. Внутри и по границам зерен располагались глобулярные частицы карбида типа $M_{23}C_6$ ($(Fe, Cr)_{23}C_6$). Размеры частиц изменялись в пределах (0,15-0,35) мкм. Частицы карбидной фазы являлись монокристаллами и практически не содержали дислокационной субструктуры.

В результате облучения системы «пленка (сплав Zr-Ti-Cu) / (сталь 20X13) подложка» (не зависимо от плотности энергии пучка электронов) формируется структура двух морфологически различных типов. А именно, области со структурой ячеистой кристаллизации (рис. 1, а) и области со структурой дендритной кристаллизации (рис. 1, б). Формирование двух типов кристаллизации свидетельствует о разной скорости охлаждения материала: структура дендритной кристаллизации формируется при меньшей скорости охлаждения, по сравнению со структурой ячеистой кристаллизации. Различие в скорости охлаждения может быть обусловлено неоднородностью напыляемой пленки (наличие капельной фракции), как по толщине, так и по элементному составу.

Элементный состав поверхностного слоя системы «пленка/подложка» изучали методами микрорентгеноспектрального анализа. В результате выполненных исследований выявлены капли субмикронных размеров, обогащенные титаном или цирконием. Установлено, что увеличение плотности энергии пучка электронов приводит к снижению в поверхностном слое концентрации напыляемых элементов. Последнее очевидно обусловлено диффузией элементов напыленной пленки в объем поверхностного слоя образцов стали и

однозначно свидетельствуют о формировании поверхностного сплава при облучении системы «пленка (сплав Zr-Ti-Cu) / (сталь 20X13) подложка» интенсивным импульсным электронным пучком.

Рис. 1. Структура системы «пленка (сплав Zr-Ti-Cu) / (сталь 20X13) подложка», облученной интенсивным импульсным электронным пучком при плотности энергии пучка электронов (а) 20 Дж/см², (б) 40 Дж/см². Сканирующая электронная микроскопия.

Установлено, что в результате легирования стали элементами пленки (Zr-Ti-Cu) в поверхностном слое, не зависимо от параметров облучения электронным пучком, формируется поликристаллическая структура на основе α -железа. Границы зерен имеют волнистый рельеф, что свидетельствует о незавершенности процесса рекристаллизации модифицированного слоя. Последнее может быть связано со сверхвысокими скоростями охлаждения материала, обработанного импульсным электронным пучком.

Субструктура зерен представлена ячейками кристаллизации, характерное изображение которых приведено на рис. 2, а. Средние размеры ячеек кристаллизации существенным образом зависят от параметров облучения и увеличиваются от

150 нм при $E_s = 20 \text{ Дж/см}^2$ до 370 нм при $E_s = 40 \text{ Дж/см}^2$. Очевидно, что причиной роста ячеек кристаллизации является снижение скорости охлаждения материала при увеличении плотности энергии пучка электронов. Переходный слой (слой термического влияния) имеет мартенситную структуру и сформирован мартенситом пластинчатой (двойниковый, низкотемпературный [18, 19]) морфологии (рис. 2, б).

Рис. 2. Структура системы «пленка (сплав Zr-Ti-Cu) / (сталь 20X13) подложка», облученной интенсивным импульсным электронным пучком при плотности энергии пучка электронов 20 Дж/см². Просвечивающая электронная микроскопия.

Вдоль границ и в стыках границ ячеек кристаллизации располагаются частицы второй фазы (рис. 2, а). Методами темнопольного анализа с последующим индицированием соответствующих микроэлектроннограмм было установлено, что частицы второй фазы являются карбидом циркония состава ZrC (рис. 3). Частицы карбида циркония имеют преимущественно округлую форму. Средние размеры частиц увеличиваются от (10-15) нм при $E_s = 20 \text{ Дж/см}^2$ до (30-40)

нм при $E_s = 40 \text{ Дж/см}^2$.

Рис. 3. Электронно-микроскопическое изображение структуры ячеистой кристаллизации, формирующейся при облучении системы «пленка (сплав Zr-Ti-Cu) / (сталь 20X13) подложка» интенсивным импульсным электронным пучком при $E_s = 20 \text{ Дж/см}^2$; а – светлое поле; б – темное поле, полученное в рефлексе [111]ZrC; в – микроэлектроннограмма (стрелкой указан рефлекс, в котором получено темное поле).

После облучения системы «пленка (сплав Zr-Ti-Cu) / (сталь 20X13) подложка» интенсивным импульсным электронным пучком при плотности энергии пучка $E_s = 40 \text{ Дж/см}^2$ в структуре ячеистой кристаллизации, наряду с частицами карбида циркония, выявляются частицы карбидной фазы на основе хрома, а именно карбиды состава Cr_3C_2 , Cr_7C_3 и $(\text{Cr}, \text{Fe})_{23}\text{C}_6$. Частицы имеют округлую форму, размеры их изменяются в пределах от 40 нм до 60 нм.

Таким образом, выполненные

исследования системы «пленка (сплав Zr-Ti-Cu) / (сталь 20X13) подложка», облученной интенсивным импульсным электронным пучком, выявили, во-первых, формирование поверхностного сплава, концентрация легирующих элементов (Zr, Ti, Cu) которого снижается с ростом плотности энергии пучка электронов; во-вторых, образование структуры ячеистой кристаллизации, в-третьих, формирование подслоя с закалочной структурой (пластинчатый низкотемпературный мартенсит), в-четвертых, протекание распада твердого раствора с формированием частиц карбида циркония и карбидов хрома.

Основными элементом поверхностного легированного слоя стали 20X13 являются Fe, Cr, C и Zr. Анализ диаграмм состояния системы Fe-Cr-Zr, Fe-Zr-C, Cr-Zr-C и Fe-Cr-C, полученных в равновесных условиях [20-26], позволяет рассмотреть вопрос о влиянии скорости охлаждения материала на фазовые превращения, инициированные облучением интенсивным импульсным электронным пучком системы «пленка (сплав Zr-Ti-Cu) / (сталь 20X13) подложка».

В системе Cr-Zr-C при термической обработке могут формироваться карбиды хрома (Cr_{23}C_6 , Cr_7C_3 и Cr_3C_2) и циркония ZrC ; интерметаллид состава ZrCr_2 ; тройные соединения типа $\text{Cr}_{1-x}\text{Cr}_y\text{Zr}_{x+y}$ не выявлены. В системе Fe-Zr-C могут формироваться карбиды железа (Fe_3C и Fe_7C_3 , Fe_2C) и циркония; соединения циркония с железом состава Fe_2Zr , FeZr_2 и FeZr_3 ; трехкомпонентные соединения не обнаружены. В системе Fe-Cr-C могут формироваться карбиды железа и хрома, в которых атомы железа и хрома могут взаимно замещаться (соединения типа $(\text{Fe}, \text{Cr})_{23}\text{C}_6$); соединение хрома с железом состава $\sigma\text{-CrFe}$ и метастабильная фаза $\text{Cr}_{14}\text{Fe}_{29}\text{C}_7$. В системе Fe-Cr-Zr, кроме двойных, указанных выше, могут формироваться тройные соединения состава $\alpha\text{-Zr}(\text{Cr}_{1-x}\text{Fe}_x)_2$, $\beta\text{-Zr}(\text{Cr}_{1-x}\text{Fe}_x)_2$ и $\gamma\text{-Zr}(\text{Cr}_{1-x}\text{Fe}_x)_2$.

Анализируя результаты, полученные при исследовании системы «пленка (сплав

Zr-Ti-Cu) / (сталь 20X13) подложка», облученной интенсивным импульсным электронным пучком в режиме плавления, методами дифракционной электронной микроскопии, и результаты анализа диаграмм состояния, можно констатировать, что сверхвысокие скорости охлаждения, реализующиеся при обработке материала интенсивным импульсным электронным пучком, позволяют формироваться в поверхностном слое материала лишь карбидным фазам, т.е. фазам, один из элементов которых (а именно, углерод) обладает высокой подвижностью в стали. Соединения интерметаллидного типа или фазы Лавеса при выполненных нами исследованиях не выявлены.

Выполнены механические (определяли микротвердость легированного слоя) и трибологические (определяли коэффициент трения и коэффициент износа) испытания модифицированного слоя стали 20X13. Показано, что наиболее хорошие результаты получены при кратном облучении образцов интенсивным импульсным электронным пучком ((40 Дж/см², 200 мкс, 3 имп.) + (40 Дж/см², 50 мкс, 1 имп.)) – твердость поверхностного слоя повышается в 1.5 раза; износостойкость – в 2.7 раза; коэффициент трения снижается в 2 раза. Это обусловлено, как показали представленные выше результаты структурно-фазовых исследований, (1) формированием поверхностного сплава, твердый раствор которого обогащен атомами пленки (цирконий, титан, медь) и хрома, (2) образованием структуры ячеистой кристаллизации, (3) формированием подслоя с закалочной структурой (пластинчатый низкотемпературный мартенсит), (4) протеканием распада твердого раствора с образованием наноразмерных частиц карбида циркония ZrC и карбида хрома состава Cr_{23}C_6 .

Заключение

1. Показано, что облучение системы «пленка (сплав Zr-Ti-Cu) / (сталь 20X13) подложка» интенсивным импульсным электронным пучком сопровождается, во-первых, сформированием поверхностного сплава, концентрация легирующих элементов

(Zr, Ti, Cu) которого снижается с ростом плотности энергии пучка электронов; во-вторых, образованием структуры ячеистой кристаллизации, в-третьих, формированием подслоя с закалочной структурой (пластинчатый низкотемпературный мартенсит), в-четвертых, протеканием распада твердого раствора с выделением частиц карбида циркония и карбидов хрома. Выявлено повышение механических и трибологических свойств модифицированного слоя, наблюдающееся при двойном облучении системы «пленка (сплав Zr-Ti-Cu) / (сталь 20X13) подложка» интенсивным импульсным электронным пучком.

2. Выполнен анализ фазовых диаграмм превращений, протекающих в равновесных условиях в системах Fe-Cr-C; Fe-Zr-C; Cr-Zr-C; Fe-Cr-Zr. Установлено, что сверхвысокие скорости охлаждения, реализующиеся при облучении стали интенсивным импульсным электронным пучком, накладывают определенные ограничения на фазообразование в указанных системах. Методами дифракционной электронной микроскопии выявлено формирование в поверхностном слое материала преимущественно карбидных фаз, т.е. фаз, один из элементов которых (а именно, углерод) обладает высокой подвижностью в стали. Соединения интерметаллидного типа и фазы Лавеса при выполненных нами исследованиях не выявлены.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ (проект № 16-43-700659 p_a_Сибирь).

Литература

[1] Григорьянц А.Г., Шиганов И.Н., Мисюров А.И. Технологические процессы лазерной обработки. - М.: Изд-во МГТУ им. Н. Э. Баумана, 2006. - 664 с.

[2] Воздействие мощного кратковременного электронного потока на металл / Р.Б. Бакшт, Г.А. Месяц, Д.И. Проскуровский и др. В сб.: "Разработка и применение источников интенсивных электронных пучков". - Новосибирск: Наука, 1976. - С.141-153.

[3] Коваль Б.А., Месяц Г.А., Озур Г.Е. и др. Генерация сильноточных наносекундных низкоэнергетичных электронных пучков // Письма в ЖТФ. - 1981. - Т.14, №5. - С.413-416.

[4] Engelko V., Mueller G., Bluhm H. Influence of particle fluxes from target on characteristics of intense electron beams // Vacuum. - 2001. - V.62/2-3. - P.97-103.

[5] Назаров Д.С., Озур Г.Е., Проскуровский Д.И. Генерация низкоэнергетичных сильноточных электронных пучков в пушке с плазменным анодом // Изв. ВУЗов. Физика. - 1994. - №3. - С. 100-114.

[6] Devyatkov V.N., Koval N.N., Schanin P.M., Grigoryev V.P., Koval T.B. Generation and propagation of high-current low-energy electron beams // Laser and Particle Beams. - 2003. - V.21. - P. 243-248.

[7] Иванов Ю.Ф., Коваль Н.Н. Низкоэнергетические электронные пучки субмиллисекундной длительности: получение и некоторые аспекты применения в области материаловедения – Гл.13 в книге «Структура и свойства перспективных металлических материалов». – С. 345-382 / Под общ. ред. А.И. Потекаева. – Томск: Изд-во НТЛ, 2007. – 580 с.

[8] Коваль Н.Н., Иванов Ю.Ф. Наноструктурирование поверхности металлокерамических и керамических материалов при импульсной электронно-пучковой обработке // Известия ВУЗов. Физика. – 2008. – Т. 51. - № 5. – С. 60-70.

[9] Эволюция структуры поверхностного слоя стали, подвергнутой электронно-ионно-плазменным методам обработки / под общ. ред. Н.Н. Ковалю, Ю.Ф. Иванова. – Томск: Изд-во НТЛ, 2016. – 304 с.

[10] Электронно-ионно-плазменная модификация поверхности цветных металлов и сплавов / под общ. ред. Н.Н. Ковалю, Ю.Ф. Иванова. – Томск: Изд-во НТЛ, 2016. – 312 с.

[11] Ионно-лучевая и ионно-плазменная модификация материалов: Монография / К.К. Кадыржанов, Ф.Ф. Комаров, А.Д. Погребняк и др. - М.: Изд-во МГУ, 2005. – 640 с.

[12] Перспективные радиационно-пучковые технологии обработки материалов: Учебник / В.А. Грибков, Ф.И. Григорьев, Б.А. Калинин и др. - М.: Круглый стол, 2001. –

528 с.

[13] Remnev G.E., Isakov I.F., Opekunov M.S., Matvienko V.M., Ryzhkov V.A., Struts V.K., Grushin I.I., Zakoutayev A.N., Potyomkin A.V., Tarbokov V.A., Pushkaryov A.N., Kutuzov V.L., Ovsyannikov M. Yu. High intensity pulsed ion beam sources and their industrial applications // *Surf. Coat. Technol.* – 1999. – V. 114. – P. 206-212.

[14] Углов В.В., Анищик В.М., Стальмошенок Е.К. и др. Поверхностная обработка инструментальных сталей плазменными потоками квазистационарного ускорителя // *Физика и химия обработки материалов.* – 2004. – №5. – С. 44-49.

[15] Uglov V.V., Cherenda N.N., Anishchik V.M., Stalmashonak A.K., Kononov A.G., Petuhov Yu.A., Astashynski V.M., Kuzmitski A. M. Surface alloying of metals using a quasi-stationary plasma accelerator // *J. High Temp. Mater. Proces.* – 2007. – V.11, №3. – P. 383-392.

[16] Марочник сталей и сплавов / Под ред. В.Г. Сорокина. – М.: Машиностроение, 1989. – 640 с.

[17] Ivanov Yu.F., Krysina O.V., Petrikova E.A., Teresov A.D., Shugurov V.V., & Tolkachev O.S. Complex Electron-ion Plasma Treatment of Titanium: Methods, Structure, Properties // *High Temperature Material Processes.* – 2017. – V. 21(1). – P. 53–64.

[18] Курдюмов В.Г., Утевский Л.М., Энтин Р.И. Превращения в железе и стали. – М.: Наука, 1977. – 236 с.

[19] Иванов Ю.Ф., Корнет Е.В., Козлов Э.В., Громов В.Е. Закаленная конструкционная сталь: структура и механизмы упрочнения. – Новокузнецк: Изд-во СибГИУ, 2010. – 174 с.

[20] Лякишев Н.П. Диаграммы состояния двойных металлических систем. – М.: Машиностроение, 1996-2000. – Т. 1-3.

[21] Холлек Х. Двойные и тройные карбидные и нитридные системы переходных металлов. – М.: Металлургия, 1988. – 319 с.

[22] Jiang M., Oikawa K., Ikeshoji T., Wulff L. and Ishida K. Thermodynamic Calculations of Fe-Zr and Fe-Zr-C Systems //

Journal of Phase Equilibria. – 2001. – V. 22, - №4. – P. 406-417.

[23] Malakhova T.O. Study of Phase Diagrams of the Zirconium Part of the Zr-Fe, Zr-Cr-Fe and Zr-Cr-Cu Systems // *Splavy At. Energ.* – 1979. – P. 123-130.

[24] Kuranaka S., Gamo T., Morita Y. Powder X-ray Diffraction under a High Pressure Hydrogen Atmosphere for Zr-Cr Based Laves Phase Alloys // *J. Alloys Compd.* – 1997 – V. 253-254. – P. 268-271.

[25] Svechnikov V.N., Markiv V.Ya., Petkov V.V. Interaction of the Intermetallide $ZrCr_2$ with Certain Compounds of Zirconium with Iron, Cobalt and Nickel // *Akad. Nauk Ukr. SSR, Metallofizika.* – 1972. – V. 42. – P. 112-117.

[26] Soubeyroux J.L., Bououdina M., Fruchart D., Pontonnier L. Phase Stability and Neutron Diffraction Studies of Laves Phases $Zr(Cr_{1-x}Mx)_2$ with $M = Mn, Fe, Co, Ni, Cu$ and $0 < x < 0.2$ and their Hydrides // *J. Alloys Compd.* – 1995. – V. 219. – P. 48-54.