

## Электронно-ионно-плазменное легирование поверхностного слоя аустенитной стали медью

Ю. Иванов\*, Е. Петрикова, А. Тересов, Н. Прокопенко, М. Петюкевич

Институт сильноточной электроники СО РАН, Томск, Российская Федерация

\*yufi55@mail.ru

**Аннотация.** Работа посвящена анализу результатов, полученных при исследовании структурно-фазового состояния аустенитной стали марки 12X18H10T, подвергнутой высокоскоростному поверхностному легированию медью путем облучения системы «пленка (Cu) / (сталь 12X18H10T) подложка» импульсным электронным пучком. Установлено, что высокоскоростное охлаждение стали, инициированное облучением импульсным электронным пучком системы «пленка (Cu) / (сталь 12X18H10T) подложка», привело к формированию поверхностного слоя с низким (относительно стали в исходном состоянии) уровнем микротвердости и повышенным значением износостойкости. Выявлен двухстадийный механизм распада твердого раствора в системе «пленка (Cu) / (сталь 12X18H10T) подложка», облученной импульсным электронным пучком. При длительности воздействия пучка электронов 50 мкс наблюдается образование наноразмерных частиц фазы  $Fe_{0.5}Cu_{0.5}$ , имеющей ОЦК кристаллическую решетку. При увеличении длительности воздействия пучка электронов до 200 мкс в поверхностном слое стали образуется фаза состава  $Fe_{0.7}Cu_{0.3}$ , имеющая ГЦК кристаллическую решетку.

**Keywords:** высокохромистая сталь, медь, система «пленка/подложка», импульсный электронный пучок, плазма дугового разряда, микротвердость, износостойкость, структура.

### 1. Введение

Материалы, получаемые на базе сплавов меди и железа, демонстрируют уникальные теплофизические, электрические, магнитные и механические свойства, которые связаны с фазовыми превращениями, протекающими в них [1, 2]. В системе существуют три области первичной кристаллизации фаз  $\delta$ ,  $\gamma$  и  $\epsilon$ , и три превращения (два перитектических и одно эвтектоидное), протекающих при 1480, 1094 и 850°C. Растворимость железа в меди при 1025, 900, 800 и 700°C составляет 2.5; 1.5; 0.9 и 0.5% (по массе) соответственно.

Использование меди в качестве легирующего элемента, добавление которого в небольших концентрациях к низкоуглеродистой стали вместо дорогостоящих элементов – ниобия, титана и ванадия – ведет к появлению высоких коррозионных и механических характеристик, связанных с формированием преципитатов Fe-Cu в объеме материала [3]. Установлено, что эти преципитаты представляют собой наноразмерные частицы насыщенного (более 1% ат.) твердого раствора меди в железе, тогда как в равновесном состоянии максимальная растворимость меди в железе не превышает 0.38% ат. В этом случае следует говорить о свойствах материала как функции приповерхностных переходных состояний. В [4] была предложена сталь, в которой легирование Nb и V было заменено добавкой Cu. Формирующиеся при охлаждении наноразмерные, обогащенные медью частицы в  $\alpha$ -Fe, обеспечивают высокую пластичность и вязкость разрушения и вызывают дисперсионное упрочнение стали [5].

Отдельное внимание, уделяемое многокомпонентным системам меди и железа с хромом и никелем, связано с разработкой и получением сплавов с особыми типами структур, формирующихся в результате стабильного или метастабильного расслоения жидкой фазы. Подобные сплавы рассматриваются как природные композиционные материалы, сочетающие высокую пластичность, тепло- и электропроводимость меди с высокой прочностью железа, и являются перспективными с точки зрения их практического применения в различных областях техники, в первую очередь, в качестве антифрикционных, электроконтактных, упрочненных электро- и теплопроводных материалов [6].

Целью настоящей работы является анализ результатов, полученных при исследовании структурно-фазового состояния аустенитной стали марки 12X18H10T, подвергнутой поверхностному легированию медью путем облучения системы «пленка (Cu) / (сталь 12X18H10T) подложка» импульсным электронным пучком.

## 2. Материал и методики исследования

В качестве материала исследования использовали образцы высоколегированной стали аустенитного класса марки 12X18H10T (зарубежный аналог AISI 321) (0,12C-10Ni-18Cr-1Ti, остальное – Fe, вес.%). Образцы имели форму пластинок размерами 10×10×5 мм. Нанесение пленки меди толщиной 0,5 мкм на предварительно полированную поверхность образцов стали осуществляли на установке «КВИНТА». Облучение системы «пленка/подложка» импульсным электронным пучком осуществляли на установке «СОЛО» при следующих параметрах: энергия ускоренных электронов 18 кэВ; плотность энергии пучка электронов 15 Дж/см<sup>2</sup> при длительности импульса тока 50 мкс и 30 Дж/см<sup>2</sup> при длительности импульса тока 200 мкс, количество импульсов 3, частота следования импульсов 0,3 с<sup>-1</sup>. Методами математического моделирования показано, что при данных параметрах облучения на поверхности образцов достигается температура 2000 К, следовательно, реализуется режим высокоскоростного жидкофазного легирования стали медью.

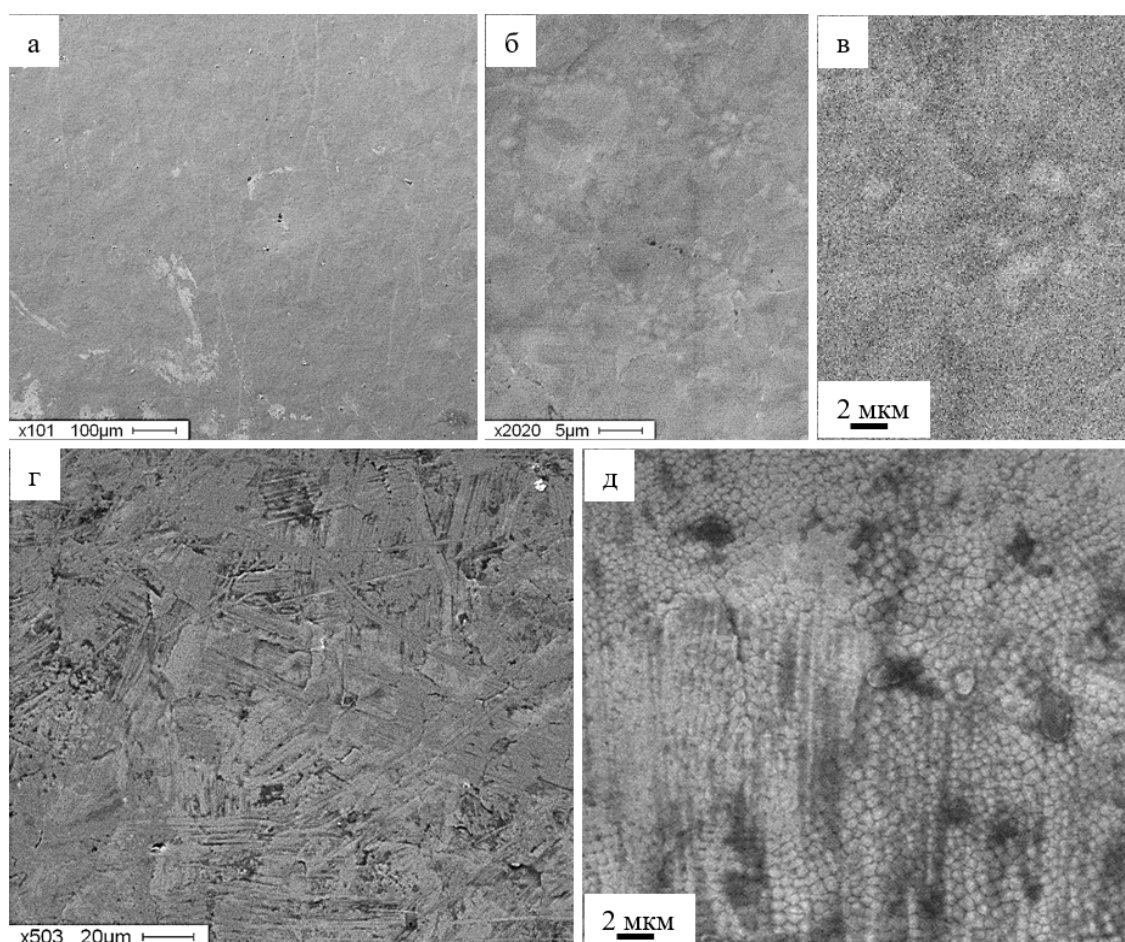


Рис.1. Электронно-микроскопическое изображение структуры поверхности модифицирования образцов стали путем облучения системы «пленка (Cu) / (12X18H10T) подложка» импульсным электронным пучком с параметрами: 50 мкс, 15 Дж/см<sup>2</sup>, 15 имп., 0,3 с<sup>-1</sup> (а–в) и 200 мкс, 30 Дж/см<sup>2</sup>, 15 имп., 0,3 с<sup>-1</sup> (г, д).

Исследования дефектной структуры осуществляли методами оптической (прибор Микровизор металлографический  $\mu$ Vizo-MET-221P) и сканирующей электронной (приборы SEM 515 Philips и VEGA 3 Tescan) микроскопии. Анализ элементного состава осуществляли методами SEM/EDAX (микрорентгеноспектральный анализ, микроанализатор EDAX ECON IV, установленный на сканирующем электронном микроскопе SEM 515 Philips). Фазовый состав и состояние кристаллической решетки основных фаз поверхностного слоя образцов изучали методами рентгенофазового и рентгеноструктурного анализа (рентгеновский дифрактометр Shimadzu XRD 6000, Япония); съемку осуществляли в медном отфильтрованном излучении Cu-K $\alpha$ 1; монохроматор CM-3121. Анализ фазового состава проводили с использованием баз данных PDF 4+, а также программы полнопрофильного анализа POWDER CELL 2.4. Механические свойства стали характеризовали микротвердостью. Исследования проводили методом Викерса на приборе ПМТ-3 (нагрузка на индентор 0.3 Н). Трибологические свойства характеризовали износостойкостью и коэффициентом трения. Испытания проводили в условиях сухого трения по схеме диск-палец на трибометре Pin on Disc and Oscillating TRIBOtester (TRIBOtechnic, Франция) при следующих параметрах: шарик из твердого сплава ВК8 диаметром 6 мм, радиус трека – 2 мм, путь, пройденный контртелом, 50 м, нагрузка на индентор 2 Н, скорость вращения образца 25 мм/с, условиях сухого трения при комнатной температуре; степень износа материала определяли по результатам профилометрии сформировавшегося при испытаниях трека.

### 3. Результаты исследования и их обсуждение

Результаты исследования структуры поверхности модифицирования образцов стали приведены на Рис.1. Отчетливо видно, что при длительности импульса пучка электронов 50 мкс на поверхности образцов формируется нанокристаллическая структура с размером кристаллитов (80–120) нм (рис.1а–в). При длительности импульса пучка электронов 200 мкс на поверхности образцов формируются области с пластинчатой структурой (Рис.1г). В объеме пластин наблюдается структура ячеистой кристаллизации (Рис.1д). Размеры ячеек изменяются в пределах (0.58–0.81) мкм.

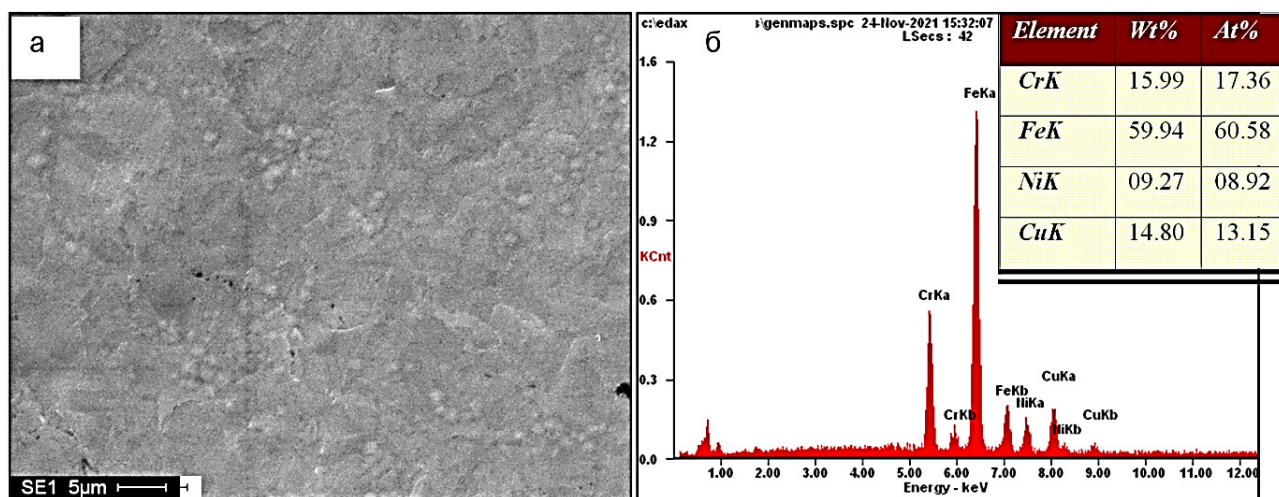


Рис.2. Электронно-микроскопическое изображение структуры поверхности образца стали марки 12X18H10T, подвергнутого модифицированию путем облучения системы «пленка (Cu)/(12X18H10T) подложка» импульсным электронным пучком (50 мкс, 15 Дж/см<sup>2</sup>, 15 имп., 0.3 с<sup>-1</sup>) (а); на (б) приведены энергетические спектры, полученные с участка образца, изображенного на (а).

Характерные изображения энергетических спектров, полученных с системы «пленка/подложка», облученной импульсным электронным пучком, приведены на Рис.2.

Результаты микрорентгеноспектрального анализа образцов стали свидетельствуют о снижении концентрации меди в поверхностном слое стали от 13.1 ат.% до 3.4 ат.% при увеличении длительности воздействия пучка электронов от 50 мкс до 200 мкс.

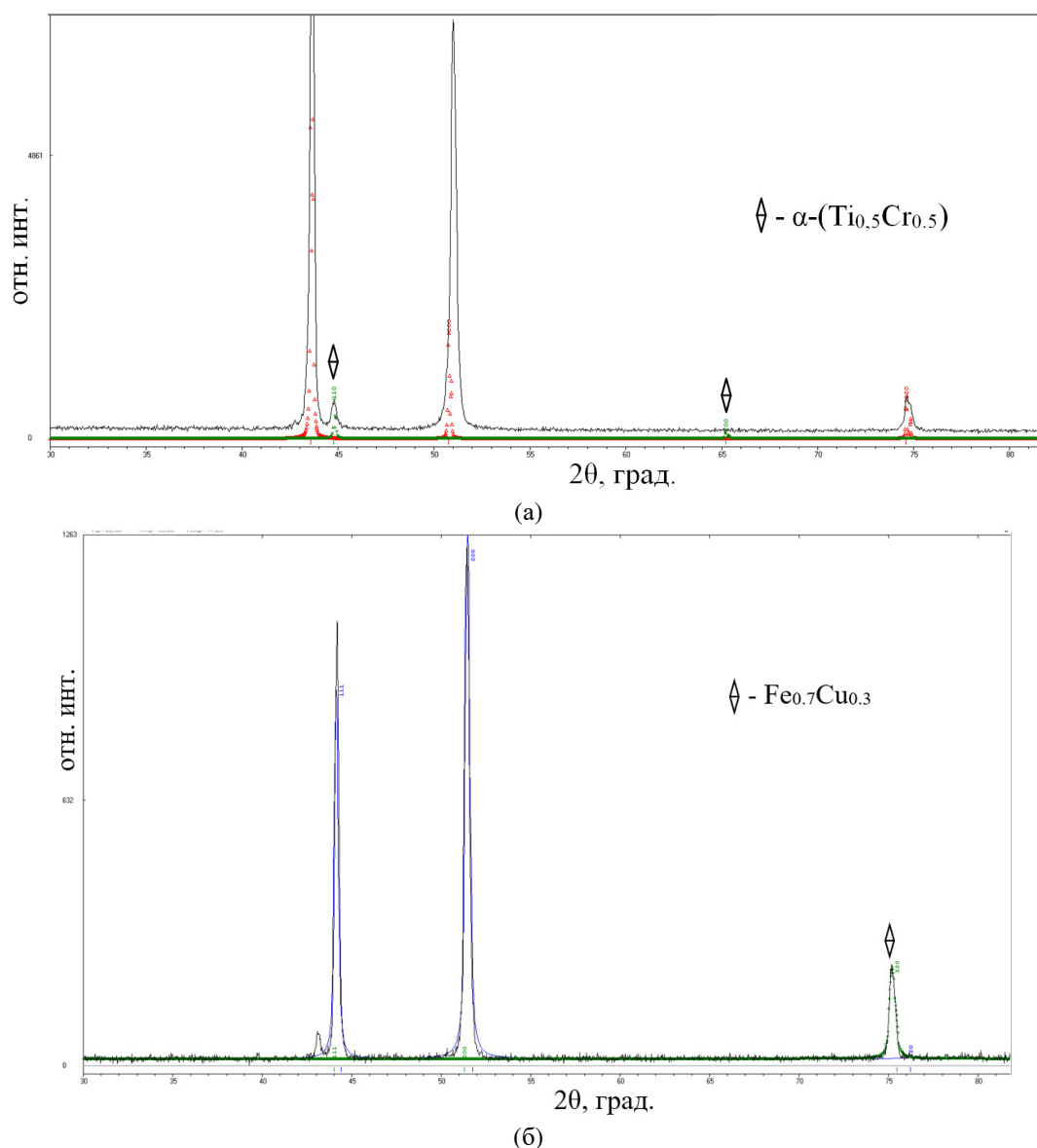


Рис.3. Участки рентгенограмм системы «пленка (Cu) / (сталь) подложка», облученной импульсным электронным пучком с параметрами: а – 50 мкс, 15 Дж/см<sup>2</sup>, 0.3 с<sup>-1</sup>, 15 имп., б – 200 мкс, 30 Дж/см<sup>2</sup>, 0.3 с<sup>-1</sup>, 15 имп.

Результаты рентгенофазового анализа показывают, что при длительности импульса пучка электронов 50 мкс в поверхностном слое формируется твердый раствор меди в кристаллической решетке на основе  $\gamma$ -железа и фаза  $\text{Fe}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}$ , имеющая ОЦК кристаллическую решетку (Рис.3а). Относительное содержание фазы  $\text{Fe}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}$  – 0.1 мас.%. При увеличении длительности импульса до 200 мкс в поверхностном слое формируется двухфазная структура –  $\gamma$ -Fe и фаза состава  $\text{Fe}_{0.7}\text{Cu}_{0.3}$ , имеющая ГЦК кристаллическую решетку (Рис.3б). Относительное содержание фазы  $\text{Fe}_{0.7}\text{Cu}_{0.3}$  – 13.4 мас.%.

Возможность многостадийного процесса выделения меди в матрице ОЦК железа отмечалась в [3, 7–9]. Показано, что сначала образуются наноразмерные выделения с ОЦК-

решеткой, содержащие до 50–70% меди. Затем (при увеличении размера частиц) наблюдается их перестройка в плотноупакованную фазу с решеткой 9R (двойникованная по каждой 9-й плоскости ГЦК-решетки), и, наконец, при дальнейшем увеличении размера выделений в них реализуется ГЦК-структура. Медь в виде отдельной фазы не обнаруживается. Увеличение длительности импульса пучка электронов от 50 мкс до 200 мкс приводит к увеличению параметра кристаллической решетки  $\gamma$ -Fe от 0.35191 нм до 0.35300 нм. Учитывая соотношение размеров атомных радиусов железа ( $R(\text{Fe}) = 0.126$  нм) и меди ( $R(\text{Cu}) = 0.128$  нм), можно заключить, что процесс замещения атомов железа в кристаллической решетке  $\gamma$ -фазы атомами меди при увеличении длительности импульса пучка электронов усиливается, что и приводит к увеличению параметра решетки.

#### 4. Заключение

Таким образом, высокоскоростное охлаждение стали, инициированное облучением импульсным электронным пучком системы «пленка (Cu) / (сталь 12X18H10T) подложка», привело к формированию поверхностного слоя с низким уровнем микротвердости стали и повышенным значением износостойкости. Выявлен двухстадийный механизм распада твердого раствора в системе «пленка (Cu) / (сталь 12X18H10T) подложка», облученной импульсным электронным пучком. При длительности воздействия пучка электронов 50 мкс наблюдается образование наноразмерных частиц фазы  $\text{Fe}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}$ , имеющей ОЦК кристаллическую решетку. При увеличении длительности воздействия пучка электронов до 200 мкс в поверхностном слое стали фиксируется образование фазы состава  $\text{Fe}_{0.7}\text{Cu}_{0.3}$ , имеющей ГЦК кристаллическую решетку.

#### Благодарности

The work was supported by the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation (Number: FWRM-2022-0006) и при финансовой поддержке РФФИ и Администрации Томской области в рамках научного проекта № 19-48-700010.

#### 5. Литература

- [1] Дриц М.Е., Бочвар Н.Р., Гузей Л.С. и др., *Двойные и многокомпонентные системы на основе меди. Справочник*. (Москва: Наука, 1979).
- [2] Кубашевски О., *Диаграммы состояния двойных систем на основе железа. Справочник* (Москва: Металлургия, 1985).
- [3] Разумова И.К., Горностырев Ю.Н., *Физика металлов и металловедение*, **122**(11), 1111, 2021; doi: 10.31857/S0015323021110127
- [4] Vaynman S., Fine M. E., Asfahani R.I., Bormet D.M., Hahin C. *Conference Proceedings from Materials Solutions*, 2002; url: <https://www.researchgate.net/publication/235409030>
- [5] Fine M.E., Liu J.Z., Asta M.D., *Mater. Sci. Eng. A*, **463**, 271, 2007; doi: 10.1016/j.msea.2006.07.164
- [6] Устинов А. И., Скородзиевский В. С., Тараненко В. Н., Теличко В. А., *Современная электрометаллургия*, 2(99), 21, 2010; url: <http://dspace.nbuv.gov.ua/handle/123456789/96131>
- [7] Goodman S.R., Brenner S.S., J.R. Low., *Met. Trans.*, **4**, 2371, 1973; doi: 10.1007/BF02669377
- [8] Othen P.J., Jenkins M.L., Smith G.D.W., *Phil. Mag. A*, **70**, 1, 1994; doi: 10.1080/01418619408242533
- [9] Baker T.N., *Ironmaking & Steelmaking. Processes, Products and Applications*, **43**(4), 264, 2016; doi: 10.1179/1743281215Y.0000000063