

УДК 621.785

## СТРУКТУРНО-ФАЗОВЫЙ АНАЛИЗ ПОВЕРХНОСТНОГО СЛОЯ СТАЛИ, ПОДВЕРГНУТОЙ ЭЛЕКТРОВЗРЫВНОМУ ЛЕГИРОВАНИЮ МЕДЬЮ И ПОСЛЕДУЮЩЕЙ ЭЛЕКТРОННО-ПУЧКОВОЙ ОБРАБОТКЕ

Ю.Ф. Иванов, С.Ю. Филимонов\*, Ю.А. Колубаева, А.Д. Тересов, В.Е. Громов\*\*, Е.А. Будовских\*\*

Институт сильноточной электроники, г. Томск

\*Томский политехнический университет

\*\*Сибирский государственный индустриальный университет, г. Новокузнецк

E-mail: yufi@mail2000.ru

*Представлены результаты электронно-микроскопического микродифракционного анализа поверхностного слоя углеродистой стали, подвергнутой комплексной обработке, состоящей в электровзрывном легировании медью и последующем облучении высокоинтенсивным электронным пучком, демонстрирующие присутствие атомов меди, участвующей в формировании различных фаз в поверхностном слое толщиной ~20 мкм.*

### Ключевые слова:

*Электровзрывное легирование медью, электронно-пучковая обработка, фазовый состав, субструктура.*

### Key words:

*Electroexplosive doping, electron beam treatment, copper plating, phase composition, substructure.*

### Введение

Материалы на основе сочетания элементов железо-медь (сталь-медь) к настоящему времени нашли широкое применение в различных отраслях промышленности [1–5], несмотря на сложности формирования, обусловленные ограниченной взаимной растворимостью данных элементов в равновесных условиях [6]. Система Fe-Cu, характеризуется большой положительной теплотой образования  $\Delta H_f = 19$  кДж/моль [1], поэтому в равновесном состоянии данный сплав представляет собой механическую смесь двух фаз (железо и медь) различной степени дисперсности. На сегодняшний день существует несколько вариантов формирования системы Fe-Cu. Прежде всего, это псевдосплавы Fe-Cu, (точнее, сталь-медь), которые изготавливают методами порошковой металлургии – пропиткой или спеканием порошков стали в присутствии жидкой меди [4, 5].

Установлено, что псевдосплавы сталь-медь, сочетающие в себе структурные составляющие с резко отличными физико-механическими характеристиками, обладают важными техническими свойствами – высокими стойкостью при воздействии интенсивных тепловых потоков и демпфирующей способностью при вибрационном нагружении, самосмазкой в условиях сухого трения, электроэрозивной стойкостью и износостойкостью при работе в качестве электроконтактов [1–5]. Это делает пригодными данные композиты для изготовления компрессорных лопаток, зубчатых колес, деталей роторов турбин, гнездовых коронок корпусов долот, резцов, фрез, седел клапанов, поршневых колец. В последние годы было показано, что метастабильные и однородные сплавы системы Fe-Cu могут быть сформированы на протяжении всей области составов с помощью специальных методов, таких как термическое испарение, высокоскоростная закалка из жидкой фазы, ионная имплантация,

различные способы распыления, деформация сдвигом под давлением, обработка в высокоэнергетических шаровых мельницах и т. д. [1, 4, 5, 7–10].

Целью настоящей работы, являющейся продолжением [11], являлся анализ структуры и фазового состава стали 45, подвергнутой поверхностному легированию медью, осуществленному потоком высокоинтенсивной плазмы, формирующейся при электрическом взрыве медной фольги. Дополнительная обработка импульсным электронным пучком субмиллисекундной длительности воздействия была предпринята для высокоскоростной гомогенизации сплава, созданного в поверхностном слое стального образца.

### Материал и методика исследования

В качестве материала подложки использовали образцы углеродистой стали 45 (Fe – 0,45 вес. % C) в отожженном состоянии (т. е. обладающей феррито-перлитной структурой). Образцы имели форму цилиндров толщиной 10 мм и диаметром 25 мм. Электровзрывное легирование (СибГИУ, г. Новокузнецк) осуществляли на установке, использующей коаксиально-торцевые электроды, путем электрического взрыва медных фольг толщиной 20 мкм [12]. Электронно-пучковую обработку поверхности проводили в ИСЭ СО РАН, г. Томск, на установке «СОЛО» [13]. Исследования структурно-фазовых превращений, имеющих место в поверхностном слое стали, осуществляли методами дифракционной электронной микроскопии путем анализа тонких фольг, приготовленных из пластинок, располагающихся на различных расстояниях от поверхности обработки, а также пластинок, примыкающей к поверхности обработки. В качестве объекта исследования был выбран образец, обработанный электронным пучком по режиму 30 Дж/см<sup>2</sup>, 50 мкс, 10 имп., 0,3 Гц.

### Результаты исследований и их обсуждение

В работе [11] представлены экспериментально полученные результаты, демонстрирующие возможность формирования, в результате электровзрывного легирования и последующей электронно-пучковой обработки, поверхностного слоя стали 45, обогащенного медью. Электронно-микроскопические микродифракционные исследования позволили провести анализ фазового состава и дефектной субструктуры стали в зависимости от расстояния до поверхности модифицирования. В результате выполненных исследований установлено, что на поверхности обработки формируется нанокристаллический слой, размер кристаллитов которого изменяется в пределах 20...30 нм (рис. 1, а, б). Индицирование микроэлектроннограмм, полученных с данного слоя, позволяет заключить, что он образован кристаллитами оксида меди состава CuO (рис. 1, в).

В слое толщиной ~10 мкм, прилегающем к данному поверхностному слою, структура стали сформирована ячейками (дендритами) высокоскоростной кристаллизации (рис. 2, а). Размер ячеек изменяется в пределах 300...500 нм. Ячейки кристаллизации разделены прослойками второй фазы (рис. 2, б).

Толщина прослоек изменяется в пределах 30...60 нм. В стыках границ ячеек прослойки трансформируются в образования округлой формы, размеры которых могут достигать 150...200 нм. Индицирование микроэлектроннограмм (рис. 2, в), полученных с ячеистой структуры, позволило выявить фазовый состав ячеек. Было установлено, что объем ячеек сформирован  $\alpha$ -фазой (твердый раствор на основе ОЦК железа). Прослойки, разделяющие ячейки, являются многофазными образованиями. Основными фазами, располагающимися вдоль границ ячеек, являются оксиды меди состава CuO и Cu<sub>2</sub>O, медь, а также соединения Fe<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub> и CuFeO<sub>2</sub>. На рис. 2, б, представлена фотография, демонстрирующая присутствие на границе раздела ячеек прослоек меди, о чем свидетельствуют рефлекс данной фазы, присутствующие на микроэлектроннограмме, рис. 2, в.

В объеме ячеек кристаллизации наблюдается пластинчатая структура (рис. 3). Пластинки являются  $\alpha$ -фазой и, очевидно, сформировались в результате мартенситного  $\gamma \rightarrow \alpha$  превращения стали при высокоскоростной закалке. Толщина пластинок изменяется в пределах 50...100 нм. В объеме пластинок  $\alpha$ -фазы присутствует сетчатая дислока-

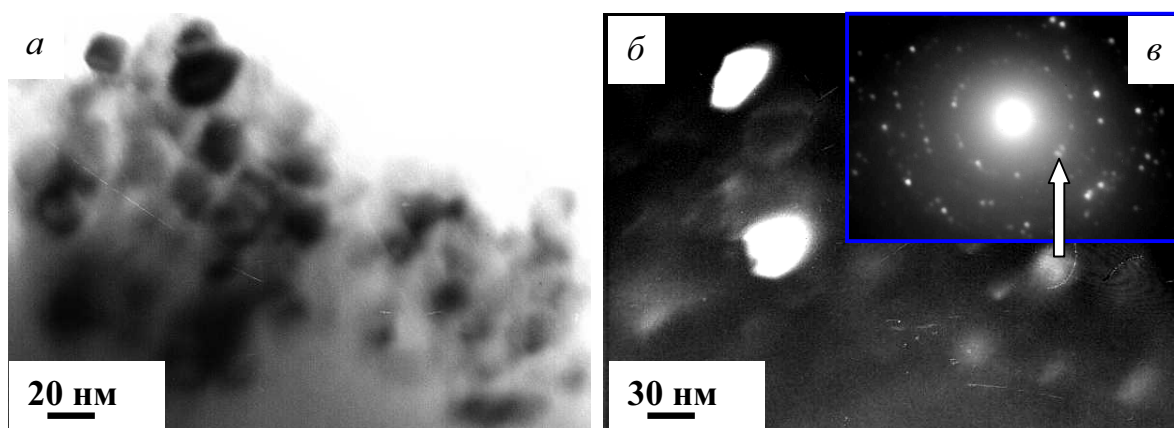


Рис. 1. Фотографии структуры поверхностного слоя стали 45: а) светлое поле; б) темное поле, полученное в рефлексе [002] CuO; в) микроэлектроннограмма, стрелкой указан рефлекс, в котором получено темное поле

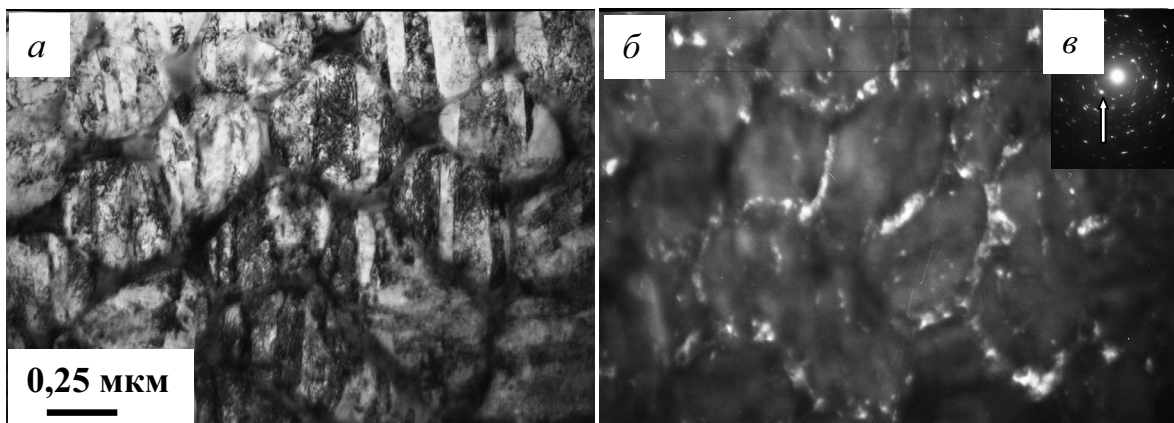


Рис. 2. Фотографии структуры стали в слое, расположенном на глубине 3...5 мкм: а) светлое поле; б) темное поле, полученное в совпадающих рефлексах [110]  $\alpha$ -Fe + [111] Cu; в) микроэлектроннограмма (рефлекс, в котором получено темное поле, указан стрелкой)

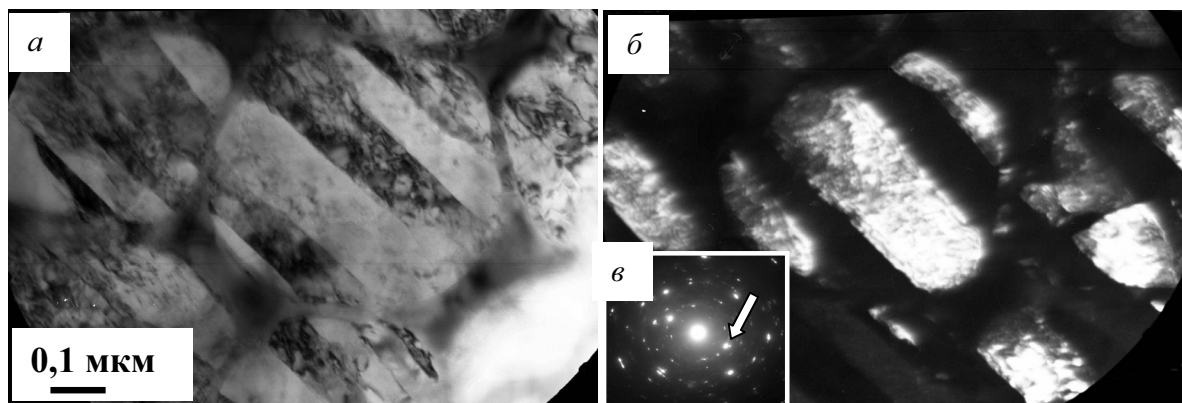


Рис. 3. Фотографии структуры стали в слое, расположенном на глубине 3...5 мкм: а) светлое поле; б) темное поле, полученное в рефлексе  $[110] \alpha\text{-Fe}$ ; в) микроэлектронграмма (рефлекс, в котором получено темное поле, указан стрелкой)

ционная субструктура; скалярная плотность дислокаций  $\sim 1,2 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-2}$ . Это обстоятельство подтверждает выдвинутое предположение о мартенситном механизме формирования данной структуры. Структура слоя дендритной кристаллизации стали характеризуется наличием большого количества частиц округлой формы, располагающихся хаотическим образом. Микродифракционный анализ показывает, что данные частицы являются оксидами меди  $\text{CuO}$ . Размеры частиц изменяются в пределах от 20 до 100 нм. По мере приближения к поверхности обработки объемная доля частиц оксида меди увеличивается и на поверхности образца формируется тонкая поликристаллическая окисная пленка с размером кристаллитов 20...30 нм (рис. 1).

В слое, расположенном на расстоянии  $\sim 10$  мкм от поверхности обработки, наряду со структурой ячеистой кристаллизации, представленной на рис. 4, а, наблюдается структура, характерная для закаленной среднеуглеродистой стали (рис. 4, б). А именно, мартенсит, остаточный аустенит и карбид железа (цементит) [14]. Мартенсит по морфологическому признаку [14, 15] относится к пакетному (речному, дислокационному) мартенситу, для которого характерно формирование кристал-

лами (тонкими пластинками – рейками) пакетов (рис. 4, б). Вдоль границ кристаллов мартенсита обнаруживаются прослойки остаточного аустенита и/или частицы цементита «самоотпуска» (т. е. частицы цементита, сформировавшиеся в мартенсите при температурах ниже температуры мартенситного превращения). Одновременно с этим, данный слой, как и вышележащие слои, характеризуется большим количеством частиц второй фазы, которые являются, предположительно, оксидами меди. Таким образом, присутствие в анализируемом слое ячеек кристаллизации позволяет заключить, что, толщина расплава при данном режиме электронно-пучковой обработки стали была не менее 10 мкм.

Структура стали в слое, расположенном на глубине  $\sim 20$  мкм, представлена зернами структурно-свободного феррита, мартенсита (пакетной и пластинчатой морфологии) и остаточного аустенита. В зернах феррита наблюдается полосовая субструктура, свидетельствующая о высоком уровне пластической деформации стали на данной глубине. Остаточный аустенит располагается в виде островков и прослоек между кристаллами мартенсита. Это указывает на высокую объемную долю ос-

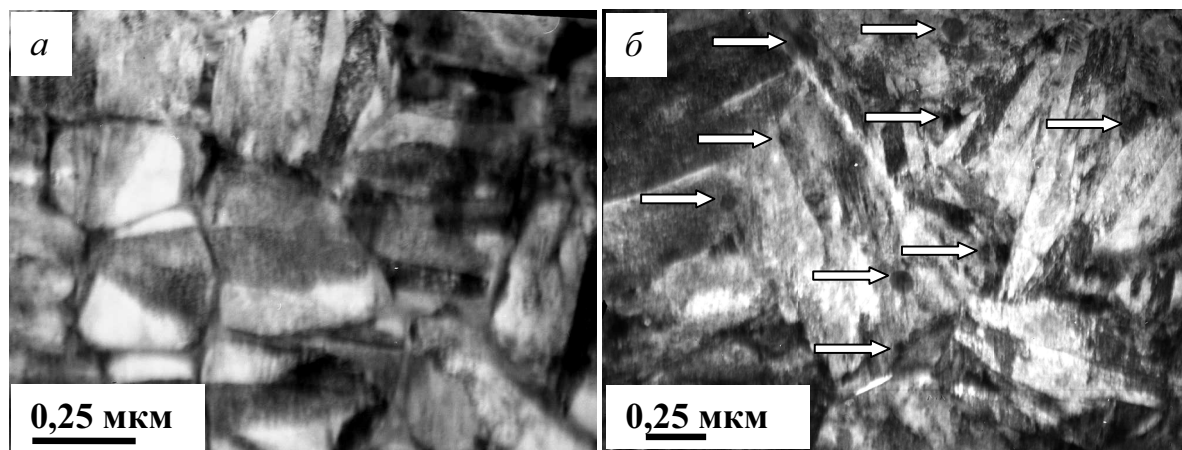


Рис. 4. Фотографии структуры стали в слое, расположенном на глубине  $\sim 10$  мкм (а, б); на (б) стрелками указаны частицы оксида меди (II)



точного аустенита, что может быть связано как с высокой скоростью охлаждения стали, так и большой концентрацией углерода в таких зернах, образовавшихся в процессе преобразования зерен перлита (растворение цементита и  $\alpha \Rightarrow \gamma$  превращение). По границам зерен, по границам и в объеме кристаллов мартенсита выявлены частицы округлой формы, размеры которых изменяются в пределах от 20 до 40 нм. Индицирование микроэлектроннограммы, полученной с таких участков фольги, показало, что эти частицы могут быть сформированы соединением состава  $\text{Fe}_4\text{Cu}_3$ . Зерна перлита либо феррито-цементитная смесь на данной глубине методами дифракционной электронной микроскопии не выявлены.

На глубине  $\sim 50$  мкм структура стали подобна структуре центральной части образца и представлена зернами перлита пластинчатой морфологии и зернами структурно-свободного феррита. Отличие заключается лишь в высокой степени дефектности структуры, формирующейся после комбинированной обработки поверхности стали. Релаксация термических напряжений, формирующихся в материале в результате высокоскоростного охлаждения, сопровождается образованием в зернах феррита субзеренной структуры. Размер субзерен изменяется в пределах от 300 до 450 нм. Одновре-

менно с этим в ферритных прослойках зерен перлита фиксируется увеличение (в  $\sim 2,3$  раза), по отношению к исходному состоянию, скалярной плотности дислокаций.

#### Заключение

1. Выполнен анализ, методами дифракционной электронной микроскопии фольг, фазового состава и состояния дефектной субструктуры поверхностного слоя стали 45, подвергнутой электровзрывному легированию медью и последующей обработке высокоинтенсивным электронным пучком.
2. Установлено присутствие атомов меди, формирующих различные фазы, в поверхностном слое толщиной  $\sim 20$  мкм.
3. Выявлено формирование многослойной структуры, состоящей из нанокристаллического слоя оксида меди (II), расположенного на поверхности обработки; подповерхностного слоя толщиной  $\sim 10$  мкм с многофазной структурой ячеистой кристаллизации и слоя термического влияния, сформированного закалочными структурами.

*Работа выполнена при частичной финансовой поддержке грантов РФФИ (проекты № 08–02–00024, 08–08–92207, 09–02–90456), а также совместного проекта фундаментальных исследований НАН Беларуси и СО РАН № 7.*

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Majima K., Mitani H. Sintering Mechanism in Mixed Powder Compacts of the Fe-Cu-C Ternary System // Transactions of the Japan Institute of Metals. – 1977. – V. 18. – № 10. – P. 663–672.
2. Yung-Jen Lin, Wen-Cheng J. Wei. The Effect of B2-Like Structure on Hardening of Cu Bearing High Purity Steel // Advanced materials research (V. 51). Engineering materials III. – 2008. – June. – P. 49–54.
3. Isheim D., Gagliano M.S., Fine M.E., Seidman D.N. Interfacial segregation at Cu-rich precipitates in a high-strength low-carbon steel studied on a sub-nanometer scale // Acta Materialia. – 2006. – V. 54. – P. 841–849.
4. Андреева А.В. Основы физикохимии и технологии композитивов. – М.: ИПРЖР, 2001. – 193 с.
5. Авраамов Ю.С., Шляпин А.Д. Сплавы на основе систем с ограниченной растворимостью в жидком состоянии (теория, технология, структура и свойства). – М.: Интерконтакт наука, 2002. – 372 с.
6. Вол А.Е. Строение и свойства двойных металлических систем. – М.: Гос. изд-во физ.-мат. лит-ры, 1962. – Т. 2. – 984 с.
7. Теплов В.А., Пилюгин В.П., Чернышов Е.Г., Гавико В.С., Клейнерман Н.М., Сериков В.В. Образование неравновесных твердых растворов Fe-Cu и Fe-Vi при сильной пластической деформации и последующем нагреве // Физика металлов и металловедение. – 1997. – Т. 84. – № 3. – С. 82–94.
8. Ueda Y., Ikeda S., Morivaki S., Matsuda M. Magnetism and Magnetoresistive Properties in  $\text{Fe}_{1-x}\text{Cu}_x$  Alloys Produced by Mechanical Alloying // Japan. J. Appl. Phys. – 1996. – V. 35. – № 8B. – P. L1059–L1061.
9. Bai Haiang, Liu Baiin. Irradiation Induced Amorphization and Free Energy Calculation Immiscible Fe-Cu Multilayers // Chinese Phys. Lett. – 1993. – V. 10. – № 9. – P. 531–534.
10. Yang G.W., Lai W.S., Lin C., Liu B.X. Metastable phases induced by ion irradiation in the equilibrium immiscible Fe-Cu system // J. Appl. Phys. – 2000. – V. 87. – № 10. – P. 7232–7242.
11. Иванов Ю.Ф., Филимонов С.Ю., Тересов А.Д., Колубаева Ю.А., Будовских Е.А., Громов В.Е. Легирование поверхности углеродистой стали медью путем электрического взрыва проводника и последующей электронно-пучковой обработки // Известия Томского политехнического университета. – 2011. – Т. 318. – № 2. – С. 101–105.
12. Багаутдинов А.Я., Будовских Е.А., Иванов Ю.Ф., Громов В.Е. Физические основы электровзрывного легирования металлов и сплавов. – Новокузнецк: Изд-во СибГИУ, 2007. – 301 с.
13. 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. – № 2. – P. 243–248.
14. Курдюмов В.Г., Утевский Л.М., Энтин Р.И. Превращения в железе и стали. – М.: Наука, 1977. – 236 с.
15. Счастливец В.М., Мирзаев Д.А., Яковлева И.Л. Структура термически обработанной стали. – М.: Металлургия, 1994. – 288 с.

*Поступила 29.06.2010 г.*