Министерство науки и высшего образования
Российской Федерации
Федеральное государственное
бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Тверской государственный университет»

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ
ИЗУЧЕНИЯ КЛАСТЕРОВ,
НАНОСТРУКТУР
И НАНОМАТЕРИАЛОВ**

МЕЖВУЗОВСКИЙ СБОРНИК НАУЧНЫХ ТРУДОВ

выпуск 10

ТВЕРЬ 2018

УДК 620.22:544+621.3.049.77+539.216.2:537.311.322: 530.145

ББК Ж36:Г5+В379

Ф50

Рецензирование статей осуществляется на основании Положения о рецензировании статей и материалов для опубликования в Межвузовском сборнике научных трудов «Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов».

Официальный сайт издания в сети Интернет:

www.physchemaspects.ru

Ф50 Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов [Текст]: межвуз. сб. науч. тр. / под общей редакцией В.М. Самсонова, Н.Ю. Сдобнякова. – Тверь: Твер. гос. ун-т, 2018. – Вып. 10. – 708 с.

ISBN 978-5-7609-1395-1

Зарегистрирован Федеральной службой по надзору в сфере связи, информационных технологий и массовых коммуникаций, свидетельство о регистрации СМИ ПИ № ФС 7747789 от 13.12.2011.

Сборник составлен из оригинальных статей теоретического и экспериментального характера, отражающих результаты исследований в области изучения физико-химических процессов с участием кластеров, наноструктур и наноматериалов физики, включая межфазные явления и нанотермодинамику. Сборник предназначен для научных и инженерно-технических работников, преподавателей ВУЗов, студентов и аспирантов. Издание подготовлено на кафедре общей физики Тверского государственного университета.

УДК 620.22:544+621.3.049.77+539.216.2:537.311.322: 530.145

ББК Ж36:Г5+В379

ISBN 978-5-7609-1395-1

ISSN 2226-4442

© Коллектив авторов, 2018

© Тверской государственной
университет, 2018

УДК 537.533.9+621.785.5

КОМБИНИРОВАННЫЙ МЕТОД ДИФфуЗИОННОГО НАСЫЩЕНИЯ СТАЛИ АЗОТОМ

Ю.Ф. Иванов¹, Ю.А. Денисова¹, Е.А. Петрикова¹, А.Д. Тересов¹, С.В. Лыков¹,
О.В. Иванова², А.А. Клопотов²

¹ФГБУН «Институт сильноточной электроники Сибирского отделения РАН»
634055, Томск, пр-т Академический, 2/3
yufi55@mail.ru

²ФГБОУ ВО «Томский государственный архитектурно-строительный университет»
634002, Томск, пл. Соляная, 2

DOI: 10.26456/pcascnn/2018.10.304

Аннотация: Представлены результаты, полученные при исследовании стали 20Х13, подвергнутой комбинированной обработке, сочетающей облучение импульсным электронным пучком и азотирование в плазме газового разряда низкого давления. Показано, что предварительное облучение стали электронным пучком позволяет повысить микротвердость поверхностного слоя толщиной 140 мкм в 1,8 раза относительно исходного образца и в 1,4 раза относительно образца после азотирования.

Ключевые слова: интенсивный импульсный электронный пучок, азотирование, плазма газового разряда, фазовый состав, дефектная субструктура, свойства.

1. Введение

В большинстве случаев состояние поверхности является решающим фактором при определении уровня эксплуатационных свойства деталей машин и механизмов [1]. Модифицирование структуры и свойств поверхностного слоя металлов и сплавов весьма часто основано на воздействии концентрированными потоками энергии (потоки плазмы, электронные и ионные пучки, лучи лазера и т.д.) или химико-термическом воздействии [2-7]. Одним из наиболее распространенных в промышленности методов химико-термической обработки является азотирование, заключающееся в насыщении поверхностного слоя детали азотом при печной обработке или при обработке в плазме тлеющего разряда [8-12]. Основным недостаток данных методов – большая (десятки часов) длительность процесса насыщения [12].

Целью настоящих исследований является разработка комбинированного метода модифицирования поверхностного слоя стали, сочетающего предварительное облучение материала интенсивным импульсным электронным пучком и последующее насыщение азотом в плазме газового разряда низкого давления.

2. Материал и методика исследования

В качестве материала исследования использовали сталь марки 20Х13 [13]. Образцы имели форму пластинок размерами 20×20×20 мм. Облучение поверхности стали осуществляли интенсивным импульсным

низкоэнергетическим электронным пучком на установке «СОЛО» (ИСЭ СО РАН [14]) при следующих параметрах пучка: энергия ускоренных электронов 17 кэВ, плотность энергии пучка электронов 40 Дж/см², длительность импульса воздействия 50 мкс, частота следования импульсов 0,3 с⁻¹, облучение осуществляли при остаточном давлении рабочего газа (аргон) в рабочей камере установки 0,02 Па. Выбор режима облучения осуществляли, исходя из результатов моделирования формирующего температурного поля [14]. Ионно-плазменное азотирование стали проводили на модернизированной вакуумной установке, разработанной в Институте сильноточной электроники СО РАН [15]. С помощью плазмогенератора ПИНК в рабочей камере при давлении 0,9 Па создавалась низкотемпературная азотная плазма с концентрацией $\approx 10^{10}$ см⁻³, в которой проводилась обработка изделий при подаче на них отрицательного напряжения смещения. Ток разряда составлял 120 А, напряжение горения разряда – 40 В и напряжение смещения на образцах – 400 В. Азотирование образцов проводили в атмосфере технически чистого азота при температуре 540 °С в течение 4 часов. Исследование структуры стали в исходном состоянии и после модифицирования осуществляли методами рентгеноструктурного анализа, сканирующей и просвечивающей дифракционной электронной микроскопии. Свойства модифицированного слоя характеризовали, определяя микротвердость.

3. Результаты исследования и обсуждение

Структурно-фазовое состояние стали 20Х13 перед облучением электронным пучком (исходное состояние) формировали путем аустенизации при температуре 980 °С, 3 часа и последующей закалки в масле. Термообработка стали привела к формированию поликристаллического агрегата, средний размер зерен которого 16,1 мкм. В объеме и по границам зерен наблюдаются частицы карбида на основе хрома состава $M_{23}C_6$ (значком «М» обозначены атомы железа и хрома) глобулярной формы, размеры которых изменяются в пределах от 0,15 мкм до 0,3 мкм. Закалка стали сопровождается мартенситным превращением с образованием кристаллов пакетного и пластинчатого мартенсита. В объеме кристаллов мартенсита обнаружены частицы карбида железа (цементит). Микротвердость исследуемой стали в исходном состоянии 5300 МПа.

Облучение стали 20Х13 интенсивным импульсным электронным пучком привело к формированию поверхностного слоя, твердость которого немонотонным образом зависит от расстояния до поверхности облучения (см. рис. 1, кривая 3). Выявляется слой с повышенным (до 7600 МПа) значением микротвердости и слой, в котором значение

микротвердости (4500 МПа) ниже микротвердости исходной стали. Очевидно, что величина микротвердости стали обусловлена структурно-фазовым состоянием материала.

Рис. 1 Профиль микротвердости стали 20Х13, подвергнутой азотированию (540 °С, 4 часа) кривая 1 – в плазме газового разряда, кривая 2 – в плазме газового разряда после предварительного облучения интенсивным импульсным электронным пучком (40 Дж/см², 50 мкс, 3 имп.), кривая 3 – облучение стали электронным пучком (40 Дж/см², 50 мкс, 3 имп.), без азотирования.

Исследования поверхности облученной стали осуществляли методами сканирующей электронной микроскопии. Характерное изображение поверхности облучения приведено на рис. 2. Отчетливо видно, что высокоскоростное охлаждение поверхностного слоя стали сопровождается формированием структуры ячеистой кристаллизации (см. рис. 2 б). Средний размер ячеек 0,36 мкм. В подповерхностном слое формируется мартенситная структура, о чем свидетельствует характерный рельеф поверхности образца (см. рис. 2 а).

Рис. 2. Структура поверхности образца стали 20Х13, облученного интенсивным импульсным электронным пучком. Сканирующая электронная микроскопия.

Методами просвечивающей электронной микроскопии установлено, что формирующийся в результате облучения электронным пучком мартенсит является пакетным (реечным) (см. рис. 3). Поперечные размеры реек изменяются в пределах 80–100 нм, что в 1,5–3 раза меньше поперечных размеров кристаллов мартенсита в стали, закаленной с печного нагрева в масло. Очевидно, что образование в подповерхностном слое стали закалочной структуры с относительно малым поперечным размером кристаллов мартенсита и приводит к формированию максимума микротвердости, расположенного на глубине 20–30 мкм (рис. 1, кривая 3). При большем удалении от поверхности облучения микротвердость стали снижается, достигая минимального значения на глубине 70–80 мкм (см. рис. 1, кривая 3). Характерное изображение структуры стали на данной глубине приведено на рис. 4 и соответствует отпущенному состоянию исходной мартенситной структуры.

Рис. 3. Электронно-микроскопическое изображение мартенситной структуры стали 20X13, облученной интенсивным импульсным электронным пучком; а – светлое поле; б – темное поле в рефлексе $[110]\alpha - Fe$ (рефлекс указан на микроэлектронограмме – в).

Рис. 4. Электронно-микроскопическое изображение мартенситной структуры стали 20X13, облученной интенсивным импульсным электронным пучком. Слой, расположенный на глубине 70–80 мкм.

Таким образом, облучение стали 20Х13 интенсивным импульсным электронным пучком сопровождается формированием упрочненного приповерхностного слоя толщиной до 40 мкм, микротвердость которого в $\approx 1,4$ раза выше микротвердости исходной стали. Упрочнение стали обусловлено формированием закалочной структуры, характеризующейся малыми поперечными размерами кристаллов мартенсита.

Азотирование стали, облученной и не облученной электронным пучком, сопровождается формированием упрочненного поверхностного слоя толщиной до 140 мкм (см. рис. 1, кривые 1 и 2). Одновременно с этим микротвердость объема образца снижается в $\approx 2,2$ раза. Микротвердость упрочненного слоя стали, облученной электронным пучком и подвергнутой азотированию (см. рис. 1, кривая 2), в 1,4 раза выше микротвердости азотированной стали без предварительного облучения (см. рис. 1, кривая 1).

Методами рентгеноструктурного анализа установлено, что в поверхностном слое стали в результате азотирования формируется многофазная структура. Основными фазами являются нитриды железа (Fe_4N (68 масс.%) в исходной стали и Fe_3N (53 масс.%) и Fe_4N (17 масс.%) – в облученной) и хрома (CrN : 20 масс.% в исходной стали и 27 масс.% – в облученной). Частицы нитрида железа имеют округлую форму, размеры частиц изменяются в пределах 10–15 нм (см. рис. 5). Анализ диаграмм состояния показывает, что в равновесных условиях в системе $Fe-Cr-N$ также возможно формирование данных фаз [16].

Рис. 5. Электронно-микроскопическое изображение структуры стали 20Х13, подвергнутой азотированию при температуре 540 °С, 4 часа: а – светлое поле, б – темное поле в рефлексе $[110]Fe_4N$. Поверхностный слой.

По мере удаления от поверхности азотирования плотность частиц нитридной фазы быстро снижается; фиксируется разрушение границ кристаллов мартенсита в результате отпуска стали (см. рис. 6). На глубине ≈ 250 мкм формируется структура, характерная для высокоотпущенного мартенсита (см. рис. 7). Частицы нитридов не обнаруживаются.

Отличительной особенностью структурно-фазового состояния стали 20Х13, азотированной после облучения электронным пучком, является высокая плотность частиц (количество частиц на единицу длины секущей) второй фазы по всей глубине упрочненного слоя. Последнее может указывать на повышенную диффузионную проницаемость поверхностного слоя стали, модифицированной интенсивным импульсным электронным пучком. В настоящий момент данное предположение находится на стадии разработки.

Рис. 6. Электронно-микроскопическое изображение структуры стали 20Х13, подвергнутой азотированию при температуре 540 °С, 4 часа: а – светлое поле, б – темное поле в рефлексе $[110]\alpha - Fe + [140]Cr_{6,2}C_{3,5}N_{0,3}$ (рефлекс указан стрелкой на микроэлектронограмма). Слой, расположенный на глубине ≈ 150 мкм.

Рис. 7. Электронно-микроскопическое изображение структуры стали 20Х13, подвергнутой азотированию при температуре 540 °С, 4 часа. Слой, расположенный на глубине ≈ 250 мкм.

4. Заключение

Установлено, что облучение стали 20Х13 интенсивным импульсным электронным пучком сопровождается формированием упрочненного

приповерхностного слоя толщиной до 40 мкм, микротвердость которого в $\approx 1,4$ раза выше микротвердости исходной стали. Упрочнение стали обусловлено формированием закалочной структуры, характеризующейся малыми поперечными размерами кристаллов мартенсита. Показано, что азотирование стали, предварительно облученной электронным пучком, позволяет повысить микротвердость поверхностного слоя толщиной 140 мкм в 1,8 раза относительно исходного образца и в 1,4 раза относительно образца после азотирования.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 16-43-700659_p).

Библиографический список:

1. Нанотехнология поверхности. Формирование неравновесных состояний в поверхностных слоях материалов методами электронно-ионно-плазменных технологий / отв. ред. Н.З. Ляхов, С.Г. Псахье. – Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2008. – 276 с.
2. Поут, Дж.М. Модификация и легирование поверхности лазерными, ионными и электронными пучками / Дж.М. Поут, Г. Фоти, Д.К. Джекобсон. – М.: Машиностроение, 1987. – 424 с.
3. Грибков, В.А. Перспективные радиационно-пучковые технологии обработки металлов / В.А. Грибков, Ф.И. Григорьев и др. – М.: Круглый стол, 2001. – 528 с.
4. Шулов, В.А. Сильноточные электронные импульсные пучки для авиационного двигателестроения / В.А. Шулов, А.Г. Пайкин, А.С. Новиков, В.И. Энгелько; под общ. ред. В.А. Шулова, А.С. Новикова, В.И. Энгелько. – М.: Артек, 2012. – 286 с.
5. Кадыржанов, К.К. Ионно-лучевая и ионно-плазменная модификация материалов / К.К. Кадыржанов, Ф.Ф. Комаров, А.Д. Погребняк и др. – М.: МГУ, 2005. – 640 с.
6. Углов, В.В. Модификация материалов компрессионными плазменными потоками / В.В. Углов, Н.Н. Черенда, В.М. Анищик и др. – Минск: БГУ, 2013. – 248 с.
7. Ласковнев, А.П. Модификация структуры и свойств эвтектического силумина электронно-ионно-плазменной обработкой / А.П. Ласковнев, Ю.Ф. Иванов, Е.А. Петрикова, Н.Н. Коваль, Н.Н. Черенда. – Минск: Беларуская Навука, 2013. – 287 с.
8. Лахтин, Ю.М. Теория и технология азотирования / Ю.М. Лахтин, Я.Д. Коган, Г.-И. Шпис и др. – М.: Металлургия, 1991. – 320 с.
9. Арзамасов, Б.Н. Ионная химико-термическая обработка сплавов / Б.Н. Арзамасов, А.Г. Братухин, Ю.С. Елисеев и др. – М.: Изд-во МВТУ им. Баумана, 1999. – 400 с.
10. Будилов, В.В. Интегрированные методы обработки конструкционных и инструментальных материалов с тлеющих и вакуумно-дуговых разрядов / В.В. Будилов, Н.Н. Коваль, Р.М. Киреев, К.Н. Рамазанов. – М.: Машиностроение, 2013. – 320 с.
11. Берлин, Е.В. Плазменная химико-термическая обработка поверхности стальных деталей / Е.В. Берлин, Н.Н. Коваль, Л.А. Сейдман. – М.: Техносфера, 2012. – 464 с.
12. Герасимов, С.А. Структура и износостойкость азотированных конструкционных сталей и сплавов / С.А. Герасимов, Л.И. Куксенова, В.Г. Лаптева. – М.: Изд-во МГТУ им. Н. Э. Баумана, 2012. – 518 с.
13. Марочник сталей и сплавов: Справочник. – 3-е изд., доп. – Донецк: Изд-во

Юго-Восток, 2002. – 456 с.

14. Эволюция структуры поверхностного слоя стали, подвергнутой электронно-ионно-плазменным методам обработки / под ред. Н.Н. Ковалья, Ю.Ф. Иванова. – Томск: Издательство НТЛ, 2016. – 298 с.

15. **Щанин, П.М.** Азотирование конструкционных сталей в газовых разрядах низкого давления / П.М. Щанин, Н.Н. Коваль, И.М. Гончаренко, С.В. Григорьев // Физика и химия обработки материалов. – 2001. – № 3. – С. 16-19.

16. **Raghavan, V.** The phase diagrams of ternary iron alloys / V. Raghavan. – Delhi: Indian Institute of Technology. – 1987. – Pt. 1. – 219 p.

References:

1. Nanoinzheneriya poverhnosti. Formirovanie neravnovesnyh sostoyanij v poverhnostnyh sloyah materialov metodami elektronno-ionno-plazmennyyh tekhnologij / otv. red. N.Z. Lyahov, S.G. Psah'e. – Novosibirsk: Izd-vo SO RAN, 2008. – 276 p.

2. **Pout, Dzh.M.** Modifikatsiya i legirovanie poverhnosti lazernymi, ionnymi i elektronnyimi puchkami / Dzh.M. Pout, G. Foti, D.K. Dzhekbson. – M.: Mashinostroyeniye, 1987. – 424 p.

3. **Gribkov, V.A.** Perspektivnyye radiatsionno-puchkovyye tekhnologii obrabotki metallov / V.A. Gribkov, F.I. Grigor'ev i dr. – M.: Kruglyj stol, 2001. – 528 p.

4. **Shulov, V.A.** Sil'notochnyye elektronnyye impul'snyye puchki dlya aviatsionnogo dvigatelestroyeniya / V.A. Shulov, A.G. Pajkin, A.S. Novikov, V.I. Engel'ko; pod obshch. red. V.A. Shulova, A.S. Novikova, V.I. Engel'ko. – M.: Artek, 2012. – 286 p.

5. **Kadyrzhanov, K.K.** Ionno-luchevaya i ionno-plazmennaya modifikatsiya materialov / K.K. Kadyrzhanov, F.F. Komarov, A.D. Pogrebnyak i dr. – M.: MGU, 2005. – 640 p.

6. **Uglov, V.V.** Modifikatsiya materialov kompressionnyimi plazmennymi potokami / V.V. Uglov, N.N. Cherenda, V.M. Anishchik i dr. – Minsk: BGU, 2013. – 248 p.

7. **Laskovnev, A.P.** Modifikatsiya struktury i svoystv evtekticheskogo silumina elektronno-ionno-plazmennoj obrabotkoj / A.P. Laskovnev, Yu.F. Ivanov, E.A. Petrikova, N.N. Koval', N.N. Cherenda. – Minsk: Belaruskaya Navuka, 2013. – 287 p.

8. **Lahtin, Yu.M.** Teoriya i tekhnologiya azotirovaniya / Yu.M. Lahtin, Ya.D. Kogan, G.-I. Shpis i dr. – M.: Metallurgiya, 1991. – 320 p.

9. **Arzamasov, B.N.** Ionnyaya himiko-termicheskaya obrabotka splavov / B.N. Arzamasov, A.G. Bratuhin, Yu.S. Eliseev i dr. – M.: Izd-vo MVTU im. Baumana, 1999. – 400 p.

10. **Budilov, V.V.** Integrirovannyye metody obrabotki konstruktsionnykh i instrumental'nykh materialov s tleyushchih i vakuumno-dugovykh razryadov / V.V. Budilov, N.N. Koval', R.M. Kireev, K.N. Ramazanov. – M.: Mashinostroyeniye, 2013. – 320 p.

11. **Berlin, E.V.** Plazmennaya himiko-termicheskaya obrabotka poverhnosti stal'nykh detalej / E.V. Berlin, N.N. Koval', L.A. Sejdman. – M.: Tekhnosfera, 2012. – 464 p.

12. **Gerasimov, S.A.** Struktura i iznosostoykost' azotirovannykh konstruktsionnykh stalej i splavov / S.A. Gerasimov, L.I. Kuksenova, V.G. Lapteva. – M.: Izd-vo MGTU im. N.E. Baumana, 2012. – 518 p.

13. Marochnik stalej i splavov: Spravochnik. – 3-e izd., dop. – Doneck: Izd-vo Yugo-Vostok, 2002. – 456 p.

14. Evolyutsiya struktury poverhnostnogo sloya stali, podvergnutoj elektronno-ionno-plazmennym metodam obrabotki / pod red. N.N. Kovalya, Yu.F. Ivanova. – Tomsk: Izdatel'stvo NTL, 2016. – 298 p.

15. **Shchhanin, P.M.** Azotirovanie konstruktsionnykh stalej v gazovykh razryadah nizkogo davleniya / P.M. Shchhanin, N.N. Koval', I.M. Goncharenko, S.V. Grigor'ev // Fizika i

himiya obrabotki materialov. – 2001. – no. 3. – P. 16-19.

16. **Raghavan, V.** The phase diagrams of ternary iron alloys / V. Raghavan. – Delhi: Indian Institute of Technology. – 1987. – Pt. 1. – 219 p.

COMBINED METHOD OF DIFFUSION SATURATION OF STEEL BY NITROGEN

Yu.F. Ivanov¹, Yu.A. Denisova¹, E.A. Petrikova¹, A.D. Teresov¹, S.V. Lykov¹, O.V. Ivanova²,
A.A. Klopotov²

¹*Institute of High Current Electronics SB RAS*

²*Tomsk State University of Architecture and Building*

DOI: 10.26456/pcascnn/2018.10.304

Abstract: The results obtained during the study of 20H13 steel subjected to a combined treatment including irradiation with a pulsed electron beam and nitriding in a plasma of a low-pressure gas discharge are presented. It is shown that nitriding of steel previously irradiated with an electron beam makes it possible to increase in 1,8 times the microhardness of the surface layer of 140 μm in thickness on the original sample and in 1,4 times on the sample after nitriding.

Keywords: *intense pulsed electron beam, nitriding, gas discharge plasma, nanoparticles, phase composition, defective substructure, properties.*

Иванов Юрий Федорович – д.ф.-м.н., главный научный сотрудник лаборатории плазменной эмиссионной электроники, ФГБУН «Институт сильноточной электроники Сибирского отделения РАН»

Денисова Юлия Александровна – к.ф.-м.н., научный сотрудник лаборатории плазменной эмиссионной электроники, ФГБУН «Институт сильноточной электроники Сибирского отделения РАН»

Петрикова Елизавета Алексеевна – младший научный сотрудник лаборатории плазменной эмиссионной электроники, ФГБУН «Институт сильноточной электроники Сибирского отделения РАН»

Тересов Антон Дмитриевич – главный электроник лаборатории плазменной эмиссионной электроники, ФГБУН «Институт сильноточной электроники Сибирского отделения РАН»

Лыков Сергей Витальевич – главный специалист, группа инновационной деятельности и интеллектуальной собственности, ФГБУН «Институт сильноточной электроники Сибирского отделения РАН»

Иванова Ольга Викторовна – к.ф.-м.н., доцент кафедры высшей математики, ФГБОУ ВО «Томский государственный архитектурно-строительный университет»

Клопотов Анатолий Анатольевич – д.ф.-м.н., профессор кафедры прикладной механики и материаловедения, ФГБОУ ВО «Томский государственный архитектурно-строительный университет»

Yury F. Ivanov – Dr. Sc., Chief Researcher of the Laboratory of Plasma Emission Electronics, Institute of High Current Electronics SB RAS

Yulia A. Denisova – Ph. D., Researcher of the Laboratory of Plasma Emission Electronics, Institute of High Current Electronics SB RAS

Elizaveta A. Petrikova – Junior Researcher of the Laboratory of Plasma Emission Electronics, Institute of High Current Electronics SB RAS

Anton D. Teresov – Chief Electronic Engineer of the Laboratory of Plasma Emission Electronics, Institute of High Current Electronics SB RAS

Sergei V. Lykov – Chief Specialist of the Group of Innovation and Intellectual Property, Institute of High Current Electronics SB RAS

Olga V. Ivanova – Ph. D., Docent of the Department of Higher Mathematics, Tomsk State University of Architecture and Building

Anatolii A. Klopotov – Dr. Sc., Professor of the Department of Applied Mechanics and Materials Science, Tomsk State University of Architecture and Building