

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**

**PHYSICAL AND CHEMICAL ASPECTS
OF THE STUDY OF CLUSTERS,
NANOSTRUCTURES AND
NANOMATERIALS**

**FIZIKO-HIMIČESKIE ASPEKTY
IZUČENIÂ KLASTEROV,
NANOSTRUKTUR I NANOMATERIALOV**

МЕЖВУЗОВСКИЙ СБОРНИК НАУЧНЫХ ТРУДОВ

выпуск 11

ТВЕРЬ 2019

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:

<https://www.physchemaspects.ru>

Ф50 Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов [Текст]. – Тверь: Твер. гос. ун-т, 2019. – Вып. 11. – 680 с.

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

Издание составлено из оригинальных статей, кратких сообщений и обзоров 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.

Переводное название: Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials

Транслитерация названия: Fiziko-himičeskie aspekty izučeniâ klasterov, nanostruktur i nanomaterialov

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

ББК Ж36:Г5+В379

Print ISSN 2226-4442

Online ISSN 2658-4360

© Коллектив авторов, 2019

© Тверской государственной
университет, 2019

**СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ПОВЕРХНОСТНОГО СЛОЯ
ВЫСОКОХРОМИСТОЙ АУСТЕНИТНОЙ СТАЛИ,
БОРИРОВАННОЙ КОМПЛЕКСНЫМ ЭЛЕКТРОННО-ИОННО-
ПЛАЗМЕННЫМ МЕТОДОМ**

Ю.Ф. Иванов, Е.А. Петрикова, А.Д. Тересов, О.С. Толкачев
ФГБУН «Институт сильноточной электроники Сибирского отделения РАН»
634055, Россия, Томск, пр-т Академический, 2/3
yufi55@mail.ru

DOI: 10.26456/pcascnn/2019.11.596

Аннотация: Установлено, что комплексная обработка поверхности высокохромистой нержавеющей стали 12X18H10T, сочетающая электровзрывное легирование титаном и бором и последующее облучение интенсивным импульсным электронным пучком, позволяет формировать многофазный субмикро- нанокристаллический поверхностный слой толщиной до 60 мкм, микротвердость и износостойкость которого превышает микротвердость исходного состояния в 7 раз, износостойкость – более чем в 9 раз.

Ключевые слова: плазма, интенсивный импульсный электронный пучок, аустенитная сталь, титан, электровзрывное борирование, фазовый состав, дефектная субструктура, свойства.

1. Введение

Борирование – это процесс химико-термической обработки, заключающийся в диффузионном насыщении поверхностного слоя стали бором при нагреве в соответствующей среде и направленный на получение высокой твердости, сопротивления абразивному износу, коррозионной стойкости, теплостойкости и жаростойкости поверхности стальных деталей [1, 2]. В промышленности получили распространение методы насыщения бором в газообразной, жидкой и твердой средах [1, 2]. На стадии развития находятся методы термоциклического [3] и электронно-лучевого [4] борирования, борирования с использованием лучей лазера [5]. Сдерживающими факторами широкого использования в промышленности существующих методик борирования являются длительность процесса (десять часов), высокая температура (1000–1200 °С) и низкий уровень экологичности процесса.

Целью настоящей работы является анализ структурно-фазовых преобразований поверхностного слоя высокохромистой нержавеющей стали, подвергнутой борированию комплексным методом, сочетающим электровзрывное легирование титаном и бором и последующее облучение интенсивным импульсным электронным пучком.

2. Материал и методики исследования

В качестве материала исследований была использована нержавеющая сталь марки 12X18H10T [6]. Образцы имели форму пластинок размерами

10×10×5 мм. На первом этапе обработку поверхности стали осуществляли методом электровзрывного легирования на установке ЭВУ 60/10 [7]. В качестве электропроводящего материала использовали фольгу технически чистого титана марки ВТ1-0, на поверхности которой располагали навеску порошка бора. Использовали порошок аморфного бора (В-99В-ТУ 1-92-1549, $B > 99\%$, диаметр частиц $0,5 \div 5$ мкм).

Параметры электровзрывного легирования: плотность мощности воздействия $2,2 \text{ ГВт/м}^2$; длительность импульса воздействия 100 мкс; масса фольги титана изменялась в пределах от 360,7 мг до 455,2 мг; масса порошка бора от 50 мг до 87,5 мг. На втором этапе проводили облучение модифицированной поверхности стали низкоэнергетичным интенсивным импульсным электронным пучком [8] при следующих параметрах: плотность энергии пучка электронов 40 Дж/см^2 и 20 Дж/см^2 , длительность импульса воздействия пучка электронов 200 мкс и 50 мкс, количество импульсов 3. Выбор режима облучения был основан на результатах моделирования температурного поля [9].

Исследование структуры стали в исходном состоянии и после модифицирования осуществляли методами рентгеноструктурного анализа (дифрактометр XRD 6000), оптической (Микровизор металлографический $\mu\text{Vizo-MET-221}$), сканирующей (прибор SEM 515 Philips) и просвечивающей дифракционной (прибор JEM-2100F) электронной микроскопии. Исследование элементного состава образцов осуществляли методами микрорентгеноспектрального анализа. Свойства модифицированного слоя характеризовали, определяя микротвердость (прибор ПМТ-3, нагрузка на индентор 1 Н) и износостойкость (прибор TRIBOtechnik; условие сухого трения при комнатной температуре, контртело – шарик ШХ15 диаметром 6 мм, диаметр трека 4 мм, скорость вращения образца $2,5 \text{ см/с}$, нагрузка на индентор 10 Н, количество оборотов 8000). Износостойкость поверхностного слоя материала рассчитывали после проведения профилометрии образовавшегося трека.

3. Результаты и обсуждение

Сталь марки 12X18H10T в исходном состоянии (состояние перед модифицированием) является поликристаллическим агрегатом со средним размером зерен 19,6 мкм. В объеме зерен присутствуют микродвойники (см. рис. 1 а) и дислокационная субструктура в виде хаотически распределенных дислокаций и дислокационных сеток (см. рис. 1 б). Скалярная плотность дислокаций $4,8 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-2}$. В объеме зерен и на их границах наблюдаются частицы карбида на основе хрома типа $M_{23}C_6$ ($(\text{Fe}, \text{Cr})_{23}C_6$), средний размер которых составляет 167 нм.

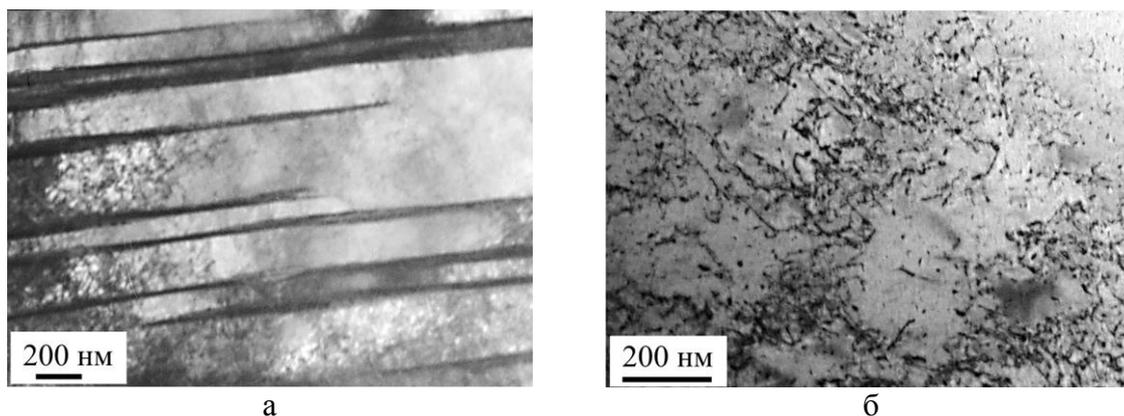


Рис. 1. Дефектная субструктура стали 12X18H10T в исходном состоянии.

Электровзрывное легирование стали титаном с бором приводит к формированию рельефной поверхности, характеризующейся наличием микрокапель, микрократеров и микротрещин (см. рис. 2 а). Последующее облучение модифицированной поверхности интенсивным импульсным электронным пучком (40 Дж/см^2 , 200 мкс, 3 импульса + 20 Дж/см^2 , 50 мкс, 3 импульса) сопровождается плавлением поверхностного слоя толщиной до 30 мкм, растворением микрокапель и существенным сглаживанием рельефа (см. рис. 2 б).

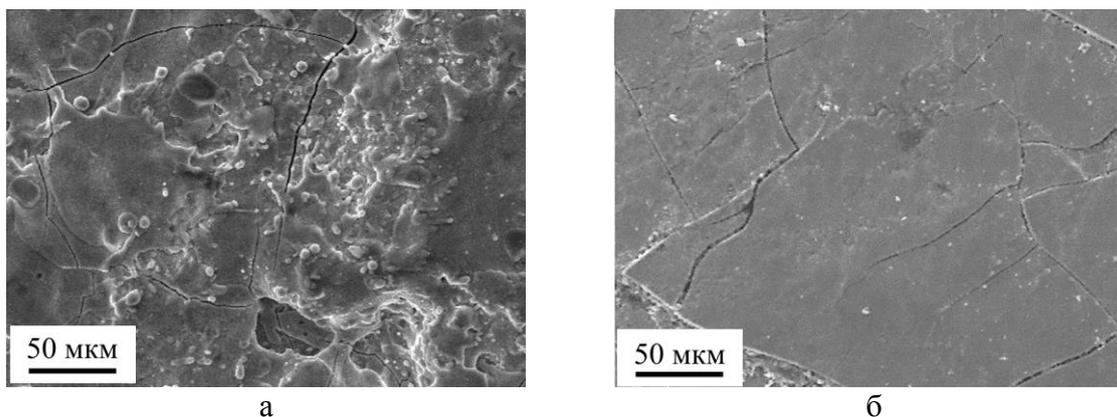


Рис. 2. Структура поверхности стали 12X18H10T после электровзрывного легирования (а) и дополнительного облучения интенсивным импульсным электронным пучком (б).

Фазовый состав модифицированного слоя стали изучали методами рентгенофазового анализа. Установлено, что в результате комплексной обработки в поверхностном слое стали формируется многофазная структура, основными фазами которой являются TiB , TiB_2 , $TiFe_2$, $TiCr_2$, $Ti_{0,95}Cr_{0,05}$, $Ti_{0,8}Cr_{0,2}$, $Ti_{0,75}Fe_{0,25}$ и $\gamma-Fe$. Рентгенограмма одного из исследованных образцов, содержащая дифракционные максимумы некоторых из перечисленных фаз, приведена на рис. 3.

Дефектную субструктуру стали, фазовый и элементный состав анализировали методами просвечивающей электронной дифракционной микроскопии тонких фольг. Фольги готовили методом ионного утонения

пластинок, вырезанных перпендикулярно поверхности модифицирования. Такое расположение фольги позволяет анализировать состояние материала на различном контролируемом расстоянии от поверхности образца. Характерное изображение структуры стали, формирующейся на различном расстоянии от поверхности обработки, приведено на рис. 4. Отчетливо видно, что в результате обработки в поверхностном слое стали формируется субмикро- нанокристаллическая структура, размеры кристаллитов которой изменяются в пределах от десятков до сотен нанометром. Толщина слоя с подобной структурой достигает 60 мкм. При большем удалении от поверхности образца выявляется поликристаллическая структура, характерная для стали исходного состояния.

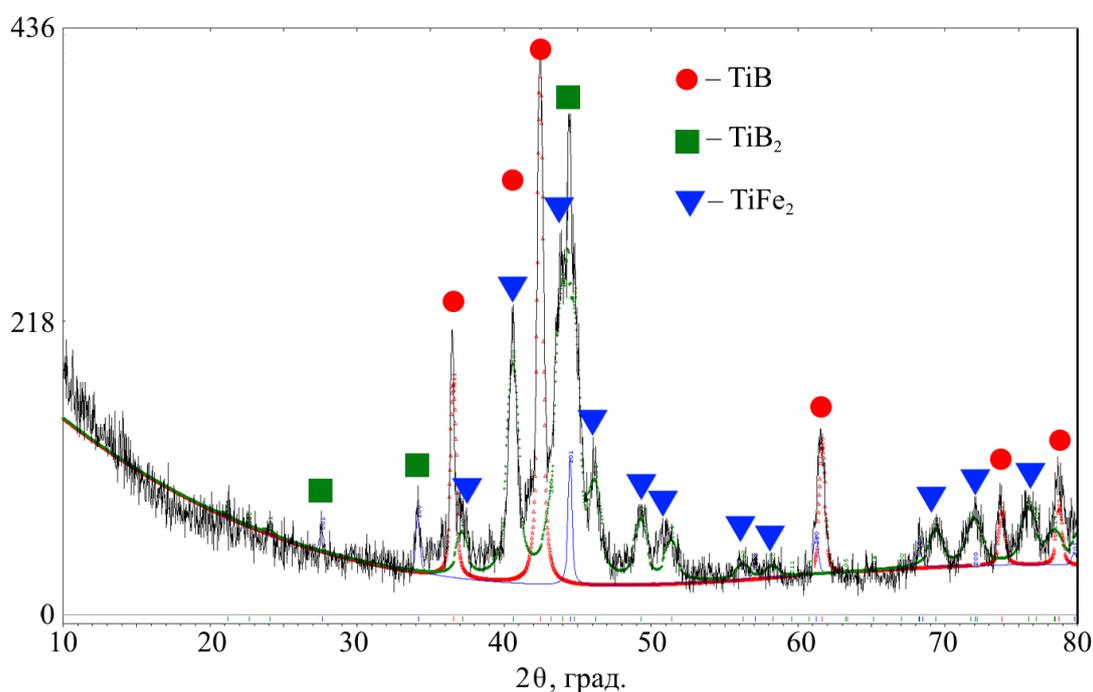


Рис. 3. Участок рентгенограммы поверхностного слоя стали 12X18H10T, подвергнутой комплексной обработке.

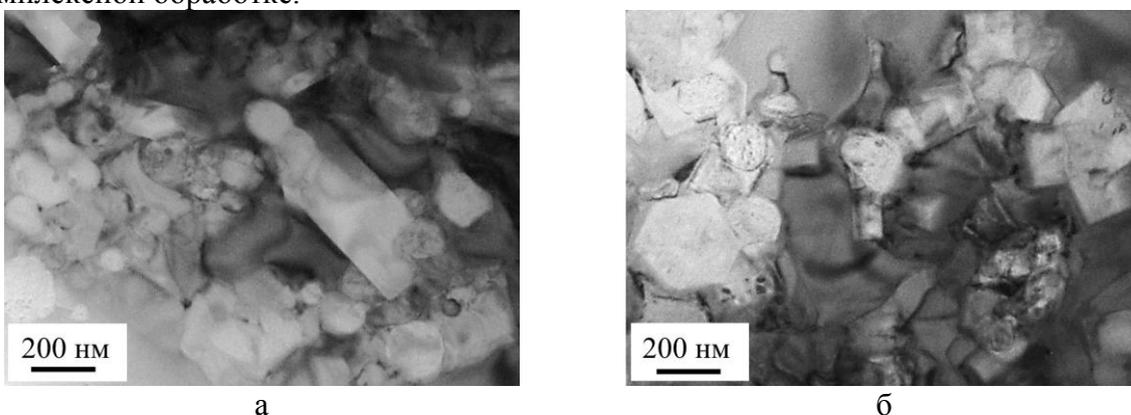


Рис. 4. Структура стали 12X18H10T после комплексной обработки: а – слой, примыкающий к поверхности образца, б – слой на глубине порядка 40 мкм.

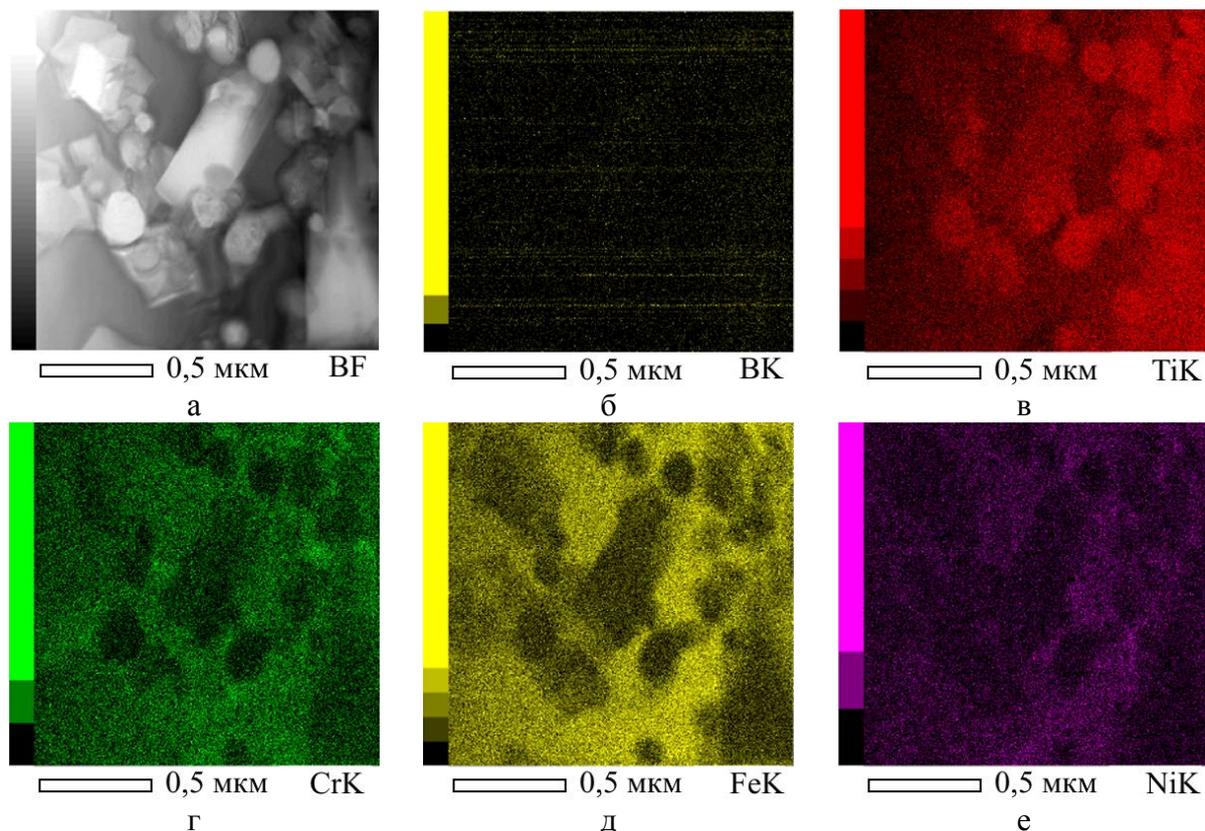


Рис. 5. Результаты микрорентгеноспектрального анализа модифицированного слоя стали 12X18H10T. Метод картирования.

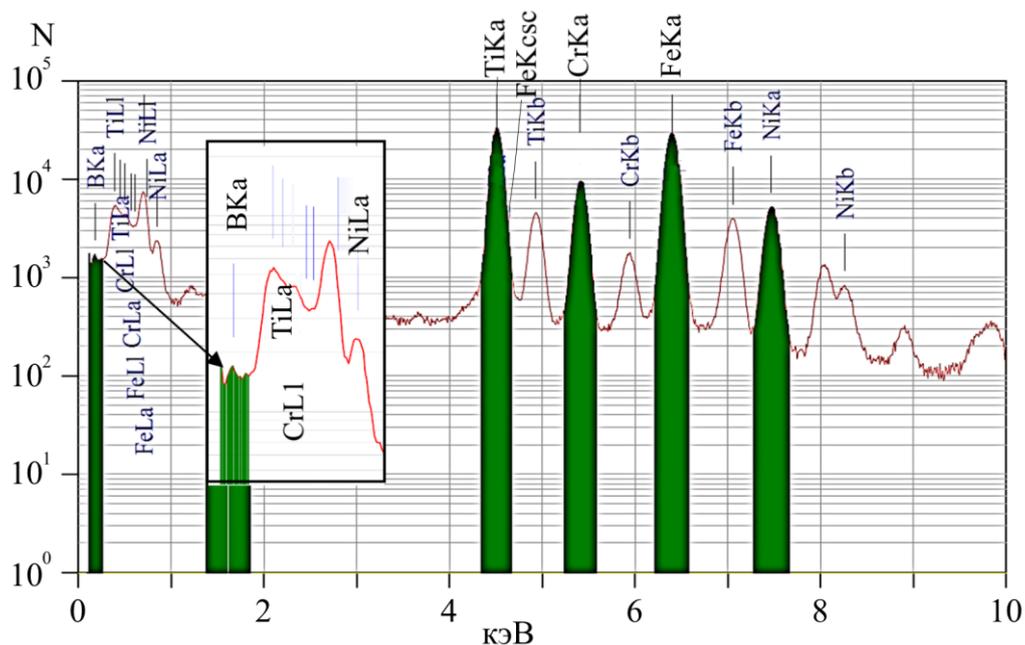


Рис. 6. Энергетические спектры, полученные с участка образца стали, подвергнутой электровзрывному легированию и последующему облучению интенсивным импульсным электронным пучком.

Элементный состав модифицированного слоя изучали методами микрорентгеноспектрального анализа тонких фольг (метод картирования

[10]). Результаты исследований, представленные на рис. 5, свидетельствуют о неравномерном распределении легирующих элементов в поверхностном слое стали. Выделяются области, обогащенные титаном и бором, и области, обогащенные преимущественно железом, никелем и хромом. Присутствие атомов бора в поверхностном слое стали методом картирования выявляется плохо (см. рис. 5). Более доказательным являются результаты микрорентгеноспектрального анализа, представленные в виде энергетических спектров на рис. 6. Выполненные таким образом исследования показали, что концентрация бора в поверхностном слое изменяется немонотонным образом, достигая максимальной величины (~19 ат.%) на расстоянии 10–15 мкм от поверхности легирования.

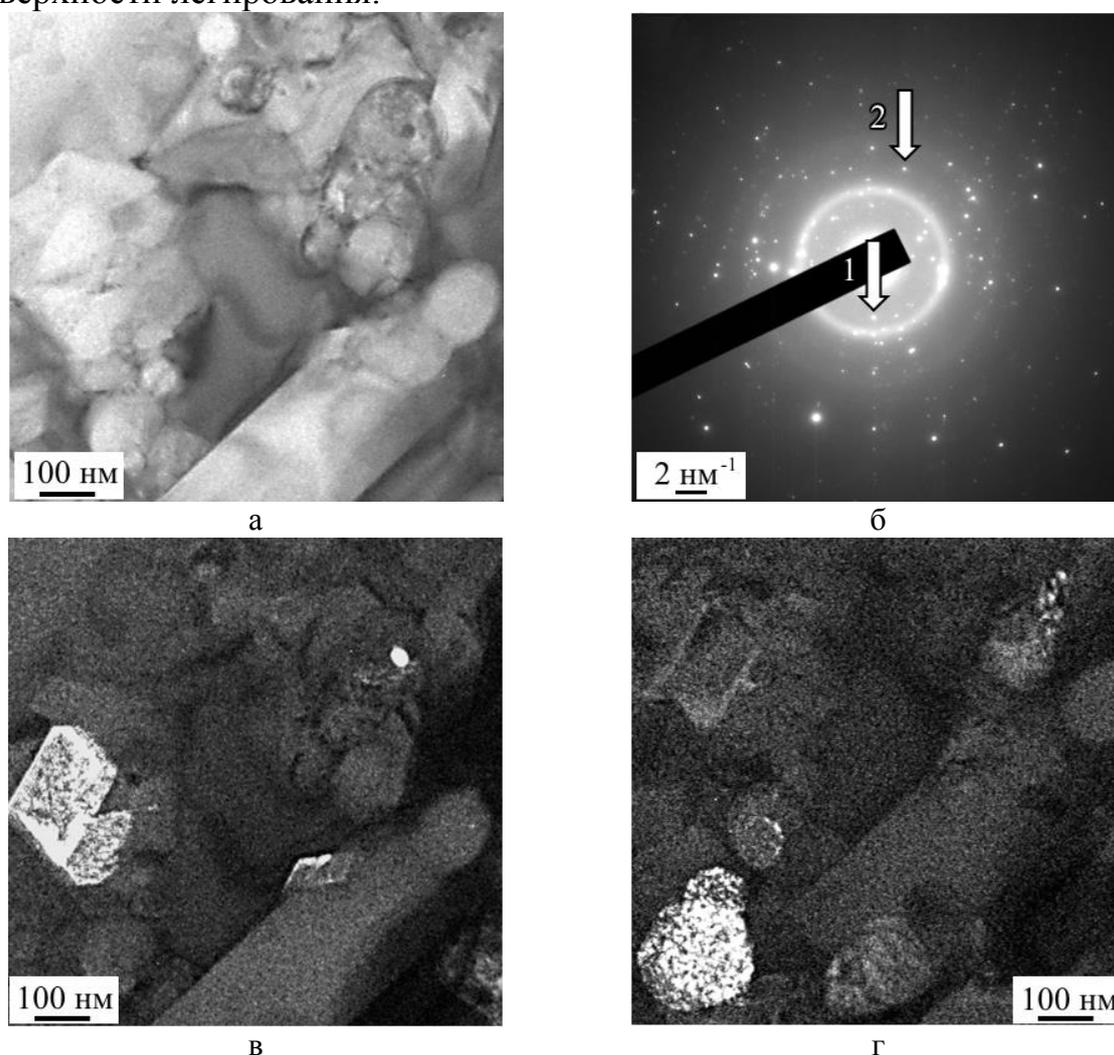


Рис. 7. Электронно-микроскопическое изображение структуры стали 12X18H10T после комплексной обработки; а – светлое поле; б – микроэлектронограмма; в, г – темные поля, полученные в рефлексах $[100] \text{TiB}_2$ и $[220] \text{TiB}$, соответственно; на (б) стрелками указаны рефлексы, в которых получены темные поля: в – рефлекс 1, г – рефлекс 2. Анализируется слой, примыкающий к поверхности модифицирования.

Анализ микроэлектронограмм и применение темнопольных изображений позволяет провести визуализацию фаз, присутствующих в стали [11-13]. Вариант такого анализа приведен на рис. 7, на котором представлены изображения кристаллитов TiB_2 (рис. 7, в) и TiB (рис. 7, г). Размер выявленных кристаллитов изменяется в широких пределах от 30 нм до 200 нм.

Механические и трибологические испытания стали 12X18H10T, модифицированной комплексным методом, осуществляли путем определения микротвердости и износостойкости. Выполненные исследования показали, что обработка, сочетающая электровзрывное легирование титаном и бором и последующее облучение интенсивным импульсным электронным пучком, позволяет многократно повысить твердость и износостойкость стали. А именно, твердость обработанной поверхности превышает твердость исходного состояния в 7 раз, износостойкость – более чем в 9 раз.

4. Заключение

Осуществлена комплексная обработка поверхности высокохромистой нержавеющей стали 12X18H10T, сочетающая электровзрывное легирование титаном и бором и последующее облучение интенсивным импульсным электронным пучком. Исследования, выполненные методами рентгенофазового анализа, сканирующей и просвечивающей дифракционной электронной микроскопии, выявили формирование в поверхностном слое толщиной до 60 мкм многоэлементного многофазного субмикро- нанокристаллического состояния. В результате выполненных механических и трибологических испытаний стали до и после модифицирования установлено, что микротвердость в 7 раз превышает микротвердость исходного состояния, износостойкость – более чем в 9 раз. Основной причиной формирования высоких прочностных и трибологических свойств стали является формирование в поверхностном слое боридов титана состава TiB_2 и TiB .

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ (проект № 19-19-00183).

Библиографический список:

1. Арзамасов, Б.Н. Ионная химико-термическая обработка сплавов / Б.Н. Арзамасов, А.Г. Братухин, Ю.С. Елисеев, Т.А. Панайоти. – М.: Изд-во МГТУ им Баумана, 1999. – 400 с.
2. Ворошнин, Л.Г. Борирование промышленных сталей и чугунов / Л.Г. Ворошнин. – Минск: Беларусь, 1981. – 205 с.
3. Гурьев, А.М. Физические основы термоциклического борирования / А.М. Гурьев,

- Э.В. Козлов, Л.Н. Игнатенко, Н.А. Попова – Барнаул: Изд-во АлтГТУ, 2000. – 216 с.
4. **Дашеев, Д.Э.** Особенности электронно-лучевого борирования низкоуглеродистых сталей в вакууме / Д.Э. Дашеев, Н.Н. Смирнягина, В.М. Халтанова // Вестник Бурятского государственного университета. – 2011. – № 3. – С. 195-199.
 5. **Kulka, M.** Microstructure and properties of borided 41Cr4 steel after laser surface modification with re-melting / M. Kulka, P. Pertek // Applied Surface Science. – 2003. – V 214. I. 1-4. – P. 278-288.
 6. Марочник сталей и сплавов. – 4-е изд., переработ. и доп. / Ю.Г. Драгунов, А.С. Зубченко, Ю.В. Каширский и др.; под общ. ред. Ю.Г. Драгунова и А.С. Зубченко. – М.: Машиностроение, 2014. – 1216 с.
 7. **Багаутдинов, А.Я.** Физические основы электровзрывного легирования металлов и сплавов / А.Я. Багаутдинов, Е.А. Будовских, Ю.Ф. Иванов, В.Е. Громов. – Новокузнецк: Изд-во СибГИУ, 2007. – 301 с.
 8. **Devyatkov, V.N.** Generation and propagation of high-current low-energy electron beams / V.N. Devyatkov, N.N. Koval, P.M. Schanin, et al. // Laser and Particle Beams. – 2003. – V. 21. – I. 2. – P. 243-248.
 9. Эволюция структуры поверхностного слоя стали, подвергнутой электронно-ионно-плазменным методам обработки / Ю.А. Денисова, Ю.Ф. Иванов, О.В. Иванова и др.; под общ. ред. Н.Н. Коваля и Ю.Ф. Иванова. – Томск: НТЛ, 2016. – 304 с.
 10. **Криштал, М.М.** Сканирующая электронная микроскопия и рентгеноспектральный анализ в примерах практического применения / М.М. Криштал, И.С. Ясников, В.И. Полушин и др. – М.: Техносфера, 2009. – 208 с.
 11. **Утевский, Л.М.** Дифракционная электронная микроскопия в металловедении / Л.М. Утевский. – М.: Металлургия, 1973. – 584 с.
 12. **Thomas, G.** Transmission electron microscopy of materials / G. Thomas, M.J. Goringe. – New York-Chichester-Brisbane-Toronto: John Wiley & Sons, 1979. – 388 p.
 13. **Andrews, K.W.** Interpretation of electron diffraction patterns / K.W. Andrews, D.J. Dyson, S.R. Keown. – Boston: Springer US, 1967. – 188 p.

References:

1. **Arzamasov, B.N.** Ion chemical-thermal treatment of alloys / B.N. Arzamasov, A.G. Bratukhin, Yu.S. Eliseev, T.A. Panajoti. – М.: Изд-во MGTU im Bauman, 1999. – 400 p. (In Russian).
2. **Voroshnin, L.G.** Boroning of industrial steels and cast irons / L.G. Voroshnin. – Minsk: Belarus, 1981. – 205 p. (In Russian).
3. **Gur'ev, A.M.** Physical fundamentals of thermocyclic boronation / A.M. Gur'ev, E.V. Kozlov, L.N. Ignatenko, N.A. Popova – Barnaul: Изд-во AltGTU, 2000. – 216 p. (In Russian).
4. **Dasheev, D.E.** Features of electron-beam boronation of low-carbon steels in a vacuum / D.E. Dasheev, N.N. Smirnyagina, V.M. Khaltanova // Vestnik Buryatskogo gosudarstvennogo universiteta. – 2011. – № 3. – P. 195-199. (In Russian).
5. **Kulka, M.** Microstructure and properties of borided 41Cr4 steel after laser surface modification with re-melting / M. Kulka, P. Pertek // Applied Surface Science. – 2003. – V 214. I. 1-4. – P. 278-288.
6. Grade guide of steels and alloys. – 4-e izd., pererabot. i dop. / Yu.G. Dragunov, A.S. Zubchenko, Yu.V. Kashirskij et al.; pod obshch. red. Yu.G. Dragunova i A.S. Zubchenko. – М.: Mashinostroenie, 2014. – 1216 p. (In Russian).

7. **Bagautdinov, A.Ya.** Physical fundamentals of electric explosive alloying of metals and alloys / A.Ya. Bagautdinov, E.A. Budovskikh, Yu.F. Ivanov, V.E. Gromov. – Novokuznetsk: Izd-vo SibGIU, 2007. – 301 p. (In Russian).
8. **Devyatkov, V.N.** Generation and propagation of high-current low-energy electron beams / V.N. Devyatkov, N.N. Koval, P.M. Schanin, et al. // Laser and Particle Beams. – 2003. – V. 21. – I. 2. – P. 243-248.
9. The evolution of the structure of the surface layer of steel subjected to electron-ion-plasma processing methods / Yu.A. Denisova, Yu.F. Ivanov, O.V. Ivanova et al.; pod obshch. red. N.N. Kovalya i Yu.F. Ivanova. – Tomsk: NTL, 2016. – 304 p. (In Russian).
10. **Krishtal, M.M.** Scanning electron microscopy and X-ray spectral analysis in the examples of practical application / M.M. Krishtal, I.S. Yasnikov, V.I. Polunin et al. – M.: Tekhnosfera, 2009. – 208 p. (In Russian).
11. **Utevskij, L.M.** Diffraction electron microscopy in metal science / L.M. Utevskij. – M.: Metallurgiya, 1973. – 584 p. (In Russian).
12. **Thomas, G.** Transmission electron microscopy of materials / G. Thomas, M.J. Goringe. – New York-Chichester-Brisbane-Toronto: John Wiley & Sons, 1979. – 388 p.
13. **Andrews, K.W.** Interpretation of electron diffraction patterns / K.W. Andrews, D.J. Dyson, S.R. Keown. – Boston: Springer US, 1967. – 188 p.

Original paper

**STRUCTURE AND PROPERTIES OF SURFACE LAYER OF HIGH-CHROME
AUSTENITIC STEEL BORATED BY COMBINED ELECTRON-ION-PLASMA METHOD**

Yu.F. Ivanov, E.A. Petrikova, A.D. Teresov, O.S. Tolkachev
Institute of High Current Electronics SB RAS, Tomsk, Russia

DOI: 10.26456/pcascnn/2019.11.596

Abstract: It was established that comprehensive surface treatment of 12Cr18Ni10Ti (AISI 321) high-chromium stainless steel, combining the electro-explosive alloying with titanium and boron and subsequent irradiation with an intense pulsed electron beam, allows the formation of a multiphase submicro- nanocrystalline surface layer up to 60 μm thick, whose microhardness and wear resistance exceed the initial state microhardness by 7 times, wear resistance – by more than 9 times.

Keywords: *plasma, intense pulsed electron beam, austenitic steel, titanium, electroexplosive boration, 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»
Петрикова Елизавета Алексеевна – младший научный сотрудник лаборатории плазменной эмиссионной электроники, ФГБУН «Институт сильноточной электроники Сибирского отделения РАН»
Тересов Антон Дмитриевич – научный сотрудник лаборатории плазменной эмиссионной электроники, ФГБУН «Институт сильноточной электроники Сибирского отделения РАН»
Толкачев Олег Сергеевич – младший научный сотрудник лаборатории плазменной эмиссионной электроники, ФГБУН «Институт сильноточной электроники Сибирского отделения РАН»*

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

Oleg S. Tolkachev – Junior Researcher of the Laboratory of Plasma Emission Electronics, Institute of High Current Electronics SB RAS

Поступила в редакцию/received: 13.09.2019; после рецензирования/revised: 19.10.2019; принята/accepted 05.11.2019.