

УДК 539.23

ОПТИМИЗАЦИЯ УПРОЧНЕНИЯ СТАЛЬНОЙ ПОВЕРХНОСТИ УГЛЕРОДНЫМИ НАНОСТРУКТУРАМИ С ПОСЛЕДУЮЩЕЙ ОБРАБОТКОЙ ВЫСОКОИНТЕНСИВНЫМИ ИСТОЧНИКАМИ

© 2018 г. Г. С. Бочаров¹, А. В. Елецкий¹, А. В. Захаренков¹, О. С. Зилова¹,
А. П. Слива¹, Е. В. Терентьев¹, С. Д. Федорович^{1,*}, Г. Н. Чурилов²

¹Национальный исследовательский университет “МЭИ”, 111250 Москва, Россия

²Институт физики им. Л. В. Киренского СО РАН, 660036 Красноярск, Россия

*E-mail: FedorovichSD@mail.ru

Поступила в редакцию 28.04.2017 г.

Исследуется эффект модифицирования стальной поверхности в результате покрытия нанокремнекислотным материалом с последующим облучением пучком быстрых электронов или лазерным пучком. Исходным материалом служит малоуглеродистая сталь. В качестве нанокремнекислотного покрытия используют сажу, полученную в результате термического распыления графитовых электродов в электрической дуге и освобожденную от фуллеренов. Облучение образцов, содержащих нанокремнекислотное покрытие, пучком электронов с энергией 60 кэВ приводит к существенному увеличению микротвердости материала. Зависимость микротвердости от энергии облучения немонотонная и достигает максимального значения (порядка 600 ± 20 НВ) при энергии электронного облучения 460 Дж/см² и интенсивности 1.53 кВт/см². Это соответствует четырехкратному повышению значения микротвердости. Электронно-лучевое облучение обработанной поверхности сопровождается снижением коэффициента трения в 1.5–2 раза. Результаты эксперимента сравниваются с данными, полученными при лазерном облучении поверхности стали, содержащей нанокремнекислотное покрытие.

Ключевые слова: упрочнение металлической поверхности, углеродные наноматериалы, лазерная обработка, электронная обработка, микротвердость.

DOI: 10.7868/S0207352818010067

ВВЕДЕНИЕ

Поверхностное упрочнение конструкционных материалов составляет одно из ключевых направлений современного материаловедения. Наиболее распространенные подходы к решению этой проблемы включают в себя комбинацию процедуры легирования с последующей термической либо механической обработкой поверхности (например, [1]). В качестве легирующих присадок к конструкционным материалам используют такие вещества, как Ni, Al, Si, Co, V, Nb. В последние годы в связи с открытием нового класса углеродных наноматериалов, таких как фуллерены, графен, углеродные нанотрубки, интерес исследователей привлекла возможность создания упрочняющих покрытий на основе подобных структур [2–10]. Подтверждением богатых возможностей использования углеродных наноматериалов для упрочнения конструкционных материалов может служить открытие, сделанное недавно в техническом университете Дрездена, Германия [11]. Согласно результатам, полученным при использовании просвечивающей электронной

микроскопии высокого разрешения, образцы дамасской стали музейного экземпляра – изготовленной в XVI веке сабли – содержат многослойные углеродные нанотрубки. Такое наблюдение стало возможным после того, как небольшой образец металла был растворен в соляной кислоте. Материал, оставшийся нерастворенным, содержал многослойные углеродные нанотрубки диаметром до 5×10^{-9} м с характерным расстоянием между слоями, близким к 0.34×10^{-9} м. Полость большинства нанотрубок заполнена цементитом (карбидом железа Fe₃C), который, как известно, обладает повышенной твердостью и хрупкостью. Можно предположить, что до сих пор до конца не разгаданная природа эффекта упрочнения дамасской стали подобна той, которая лежит в основе явления модификации металлов в результате введения углеродных наноматериалов с последующей обработкой давлением. Естественно считать, что описанный эффект упрочнения поверхности с помощью углеродных наноматериалов связан с образованием определенной модификации карбида железа на

поверхности раздела между углеродной наноструктурой и зернами металла в результате термообработки, сопровождающей процедуру изготовления соответствующих образцов.

Несмотря на значительное количество работ, посвященных проблеме упрочнения конструкционных материалов в результате использования наноуглеродных покрытий с последующей обработкой высокоинтенсивными источниками энергии, до настоящего времени не были выполнены исследования зависимости характера упрочнения от параметров процесса, таких как толщина покрытия, энергия и интенсивность источника энергии, а также длительность обработки.

В настоящей работе представлены результаты исследования зависимости степени упрочнения малоуглеродистой стальной поверхности в результате нанесения аморфного наноструктурированного углерода с последующей обработкой пучком электронов. Результаты исследования сравниваются с результатами воздействия лазерного импульсного пучка на малоуглеродистую стальную поверхность с аналогичным покрытием.

ЭКСПЕРИМЕНТ

В качестве упрочняющей присадки использовали сажу, полученную в плазме четырехэлектродного дугового ВЧ-разряда в атмосфере гелия при потоке газа $(0.05-0.1) \times 10^{-3} \text{ м}^3/\text{с}$, частоте $66 \times 10^3 \text{ Гц}$ и токе дуги 220 А [12]. Электроды были ориентированы вдоль ребер пирамиды под углом 57° . Образующуюся в результате электродугового распыления углеродную наноструктурированную сажу обрабатывали в установке типа SOXHLET с целью экстрагирования фуллеренов. Удельная поверхность оставшейся после экстракции фуллеренов сажи, измеренная методом ВЕТ на установке СОРБИ-М, оказалась равной $(238 \pm 5) \times 10^3 \text{ м}^2/\text{кг}$. Сажу тщательно измельчали в керамической ступке с помощью пестика, после чего заливали о-ксилолом в отношении 100 : 1 (по массе) при перемешивании до состояния однородной суспензии. В качестве основы конструкционного материала использовали пластины малоуглеродистой стали размером $\sim 1.5 \times 3.5 \text{ см}$ и толщиной около 2 мм. Элементный состав материала пластин определяли стандартным оптико-эмиссионным методом (табл. 1).

Таблица 1. Результаты измерений элементного состава пластины малоуглеродистой стали оптико-эмиссионным методом

Содержание элементов, мас. %					
C	Si	Mn	Ni	Cr	Cu
0.077 ± 0.019	0.087 ± 0.009	0.393 ± 0.008	0.011 ± 0.002	0.025 ± 0.001	0.035 ± 0.001

Пластины обмакивали в суспензию, после чего просушивали в течение суток на воздухе при температуре 50°C , и с целью улучшения адгезии отжигали в печи в слабом потоке аргона (до $1.7 \times 10^{-6} \text{ м}^3/\text{с}$) в течение 20 мин при температуре 600°C . Масса полученной пленки составляла примерно $4 \times 10^{-6} \text{ кг}$, а ее толщина оказалась в среднем равной 10^{-5} м , что соответствует плотности покрытия около $800 \text{ кг}/\text{м}^3$.

В качестве источника электронного пучка использовали электронную пушку установки серии АЭЛТК-12 производства ОАО НИТИ “Прогресс” с объемом камеры 12 м^3 , ускоряющее напряжение $60 \times 10^3 \text{ В}$. Диаметр пучка составлял $\sim 5 \times 10^{-4} \text{ м}$. Обрабатываемую поверхность сканировали электронным пучком в поперечном направлении с частотой 1000 Гц. Электронную пушку перемещали в продольном направлении со скоростью до $5 \times 10^{-2} \text{ м}/\text{с}$. Таким образом, в результате электронно-лучевой обработки на поверхности образца возникала полоса шириной 2.5 мм и длиной 15 мм (рис. 1). Интенсивность облучения поверхности при фиксированной скорости развертки луча варьировалась в результате изменения тока пучка в диапазоне 3–15 мА. Измерения показали, что наибольший эффект упрочнения поверхности в результате электронно-лучевой обработки достигается при энергии облучения $460 \text{ Дж}/\text{см}^2$, поэтому эксперименты проводили в диапазоне $140-700 \text{ Дж}/\text{см}^2$.

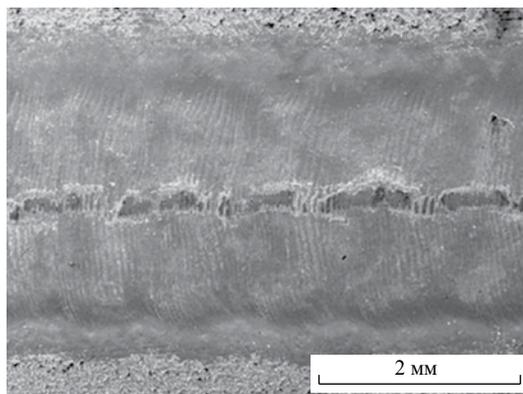


Рис. 1. РЭМ-изображение поверхности образца после обработки электронным пучком. В средней части обработанной поверхности видна дорожка износа, полученная в результате трибологических испытаний.

Таблица 2. Результаты измерений микротвердости образцов, не содержащих нанокремниевое покрытие и подверженных облучению лазерными импульсами различной энергии и длительности

Энергия импульса E , Дж	Длительность импульса τ , мс	Комментарий	Микротвердость, $HV_{0.01}$
9	3	Сильное потемнение всей поверхности	170 ± 30
5	1	Слабое изменение цвета поверхности	180 ± 20
9	1	Пожелтение поверхности	320 ± 80
12	5	Почернение краев	220 ± 50

Наряду с обработкой поверхности электронным пучком в работе применяли лазерное облучение образца. В качестве источника лазерного излучения использовали установку серии ALFA-200С на основе импульсного лазера на неодимовом стекле с длиной волны 1.064×10^{-6} м, энергией импульса до 50 Дж. Поверхность образцов облучали при технической поддержке компании «Лазерформ». Лазерный луч фокусировался в пятно диаметром 3.5×10^{-3} м. Для анализа изменений коэффициента трения и износостойкости образцов материалов в результате проводимой лазерной обработки требовалось создать с помощью лазерного облучения протяженную полосу на поверхности образца. Такую полосу образовывали пятна диаметром 3.5 мм, полученные в результате воздействия на поверхность образца отдельных лазерных импульсов с энергией в диапазоне от 5 до 30 Дж и длительностью $(1-8) \times 10^{-3}$ с, степень перекрытия пятен составляла 25, 50 и 75%.

После облучения образцов пучками различной интенсивности определяли их микротвердость методом Виккерса на твердомере DuraScan 20 (Emco-Test). Для сравнения также измеряли микротвердость образцов, не подвергнутых обработке, и образцов, облученных лазерным пучком, но не содержащих нанокремниевое покрытие. Помимо этого проводили трибологические

испытания обработанных образцов для определения изменения коэффициента трения. Испытания проводили на трибометре TRB-S-CE-0000 (CSM Instruments SA) без смазки при температуре 22 ± 2 °С методом шар–плоскость (при линейном возвратно-поступательном перемещении образца относительно неподвижного контртела с заданной амплитудой). Изображения дорожки износа (рис. 1) получали в растровом электронном микроскопе (РЭМ) высокого разрешения MIRA 3 LMU (Tescan) с термополевым катодом Шоттки в режиме регистрации отраженных электронов.

Следует отметить, что различные участки поверхности, подверженные воздействию лазерного импульса определенной энергии и длительности, проявляют различную степень модификации. Это связано с неоднородным распределением интенсивности лазерного излучения по поверхности пятна, а также с неоднородностями структуры самого образца. На рис. 2 показано типичное РЭМ-изображение облученного лазером участка поверхности, содержащего нанокремниевое покрытие.

Разброс значений микротвердости при измерении в различных точках лазерного пятна связан с неоднородным распределением интенсивности лазерного излучения по поверхности пятна, а также с неоднородностями структуры образца. Из данных, представленных в табл. 2, следует, что лазерное облучение стальной поверхности, не содержащей нанокремниевое покрытие, может приводить как к увеличению, так и к снижению микротвердости.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Значение микротвердости исходных образцов, не содержащих нанокремниевое покрытие и не подверженных электронно-лучевому облучению, составило 152 ± 12 HV. Ярко выраженный эффект упрочнения поверхности наблюдается в случае, если электронному либо лазерному облучению подвергается поверхность, содержащая нанокремниевое покрытие. На рис. 3 представлены результаты измерения микротвердости таких образцов, подверженных электронному облучению с различной плотностью энергии. Они сравниваются

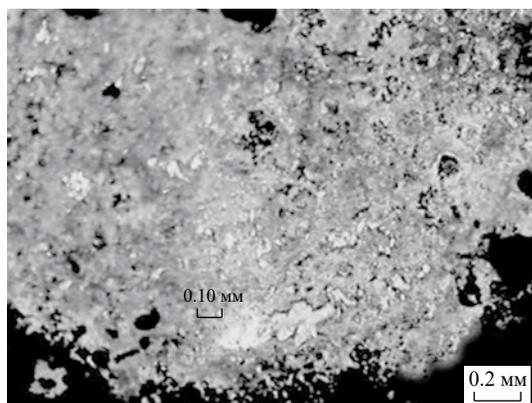


Рис. 2. Типичное РЭМ-изображение облученного лазером участка поверхности, содержащего нанокремниевое покрытие.

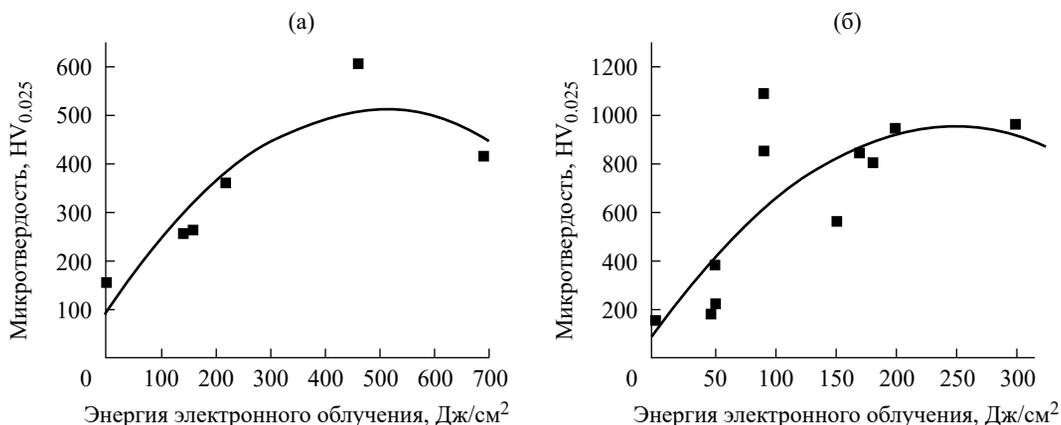


Рис. 3. Зависимость микротвердости образцов стали, содержащих наноклеродное покрытие, от энергии электронного (а) и лазерного (б) облучения.

с аналогичными данными, полученными при лазерном облучении такой же поверхности, содержащей наноклеродное покрытие того же типа. Как видно, указанная зависимость для обоих видов облучения поверхности носит немонотонный характер. Наибольший, четырехкратный эффект упрочнения поверхности (порядка 600 ± 20 HV) достигается при энергии электронного облучения 460 Дж/см^2 . При использовании лазерного облучения эффект упрочнения семикратный.

На рис. 4 сравниваются результаты измерения микротвердости вдоль дорожки, образованной лазерным лучом на поверхности с наноклеродным покрытием. С ростом степени перекрытия лазерных пятен характер упрочнения поверхности становится более однородным.

Сравнивая высокоэнергетические источники двух типов, воздействующие на поверхность с наноклеродным покрытием, можно заключить, что лазерное воздействие в оптимальных условиях приводит к большему увеличению микротвердости поверхности при меньших энергетических затратах, чем электронно-лучевое воздействие. Однако

результаты измерений износостойкости обработанной поверхности, приведенные ниже, указывают, что в случае электронно-лучевого воздействия глубина упрочненного слоя оказывается примерно в 2.5 раз больше, чем в случае лазерного облучения.

Для определения характера воздействия электронного пучка на поверхность малоуглеродистой стали, содержащую наноклеродное покрытие, необходимо определить баланс тепла при облучении поверхности, оценить соотношение между характерной глубиной проникновения быстрых электронов в материал l_e , поперечным размером электронного пучка d_e и характерной длиной теплопроводности l_r .

При оценке глубины проникновения быстрых электронов в образец можно воспользоваться классическим подходом Бора [13], описывающим торможение быстрых частиц в веществе. Согласно этому подходу, основанному на предположении, что основной механизм торможения быстрых частиц связан с их рассеянием на свободных и связанных электронах, имеющихся в материале,

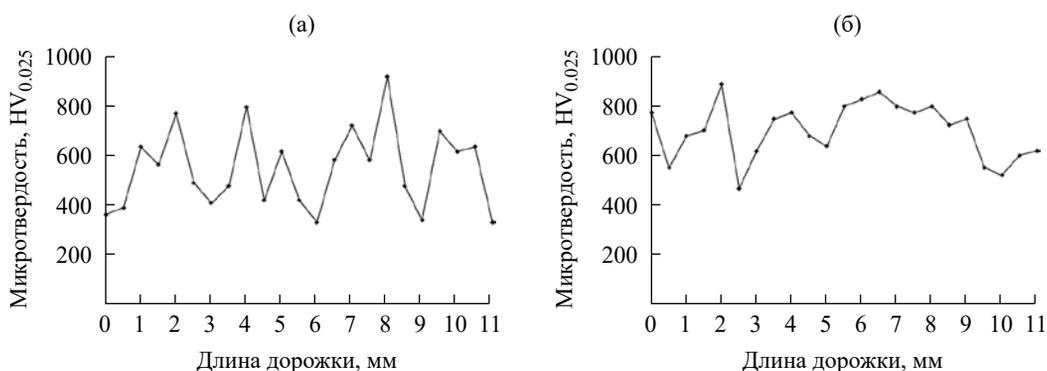


Рис. 4. Изменение микротвердости по длине дорожки при различной степени перекрытия лазерных пятен: а – 25%; б – 75%.

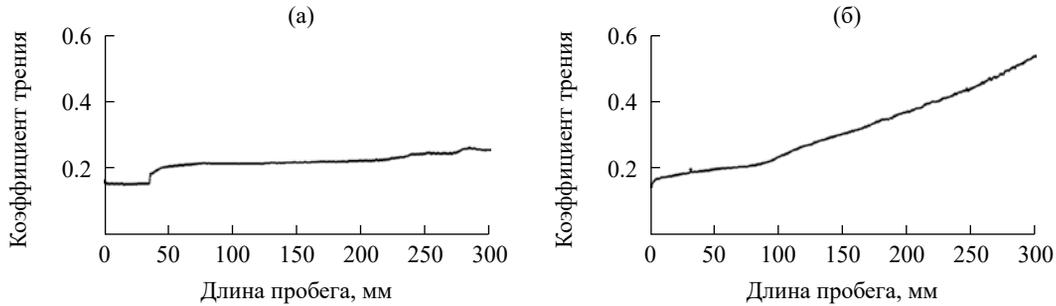


Рис. 5. Зависимость коэффициента трения от длины пробега для образца, подвергнутого электронной (а) и лазерной (б) обработке.

интенсивность потери энергии описывается следующим выражением:

$$\frac{\partial \epsilon_e}{\partial x} = -\frac{2\pi}{\epsilon_e} NZe^4 \Lambda, \quad (1)$$

где ϵ_e – энергия электрона, e – его заряд, N – плотность среды, Z – зарядовый номер атома, $\Lambda \sim \ln(\epsilon_e/I) \sim 10$ – кулоновский логарифм, I – среднее значение энергии связи электронов в атоме. Интегрирование соотношения (1) приводит к следующему выражению для глубины проникновения электрона с энергией ϵ_e в стальной образец:

$$l_e = \frac{\epsilon_e^2}{4\pi NZe^4 \Lambda}. \quad (2)$$

Подстановка в выражение (2) значений $\epsilon_e = 96 \times 10^{-16}$ Дж, $Z = 26$, $N = 0.84 \times 10^{17} \text{ м}^{-3}$, $I \sim 1.6 \times 10^{-18}$ Дж приводит к оценке характерной длины проникновения электрона в материал: $l_e \approx 6 \times 10^{-6}$ м. Энергия, выделяемая при поглощении электронного пучка, преобразуется в тепло и распространяется по образцу в результате теплопроводности. В оптимальных условиях (ток пучка $I \sim 10^{-2}$ А, мощность облучения $W = IU \approx 600$ Вт) при скорости сканирования поверхности электронным пучком $v_b = 5 \times 10^{-2}$ м/с длительность воздействия пучка на обрабатываемую дорожку длиной $l_p = 1.5 \times 10^{-2}$ м и шириной $d_p \approx 0.25 \times 10^{-2}$ м составляет $\tau_{es} \sim l_p/v_b \sim 0.3$ с. За это время на поверхность площадью $l_p \times d_p \approx 0.37 \times 10^{-4} \text{ м}^2$ попадает энергия, равная $Q \approx W\tau_{es} \approx 180$ Дж. Это соответствует плотности падающей энергии около 5×10^{-2} Дж/м². В результате теплопроводности эта энергия за время облучения распространяется на расстояние порядка $d_t \sim (\tau_{es}\chi)^{1/2}$, где $\chi = \lambda/\rho C$ – коэффициент температуропроводности материала, ρ – его плотность, C – удельная теплоемкость, λ – коэффициент теплопроводности. Подставляя табличные значения для стали при температуре 1000 К $\lambda \approx 30$ Вт/(м·К), $C \approx 0.6 \times 10^{-3}$ Дж/(кг·К), $\rho = 7800$ кг/м³ [14], получаем $\chi \approx 0.06 \times 10^{-4}$ м²/с, $d_t \sim 0.1 \times 10^{-2}$ м. Отсюда следует, что по

окончании действия пучка энергия, поглощенная материалом, занимает объем примерно $V = l_p d_p d_t \sim 0.04 \times 10^{-6} \text{ м}^3$. Это приводит к нагреву материала в данном объеме на величину

$$\Delta T_{\max} \approx \frac{Q}{C\rho V}. \quad (3)$$

Подставляя в (3) оцененные выше значения: $V = l_p d_p d_t \sim 3.7 \times 10^{-9} \text{ м}^3$, $Q = 180$ Дж, $C \approx 0.6 \times 10^{-3}$ Дж/(кг·К), $\rho = 7800$ кг/м³, получаем $\Delta T_{\max} \approx 950$ К. Следует заметить, что энергия, необходимая для плавления материала в рассматриваемой области, $Q_m = C_m V \rho$, не превышает 10 Дж, что составляет незначительную часть от полной энергии, поглощенной образцом. Здесь $C_m = 78 \times 10^3$ Дж/кг – удельная теплота плавления железа. Таким образом, практически вся поглощаемая энергия преобразуется в тепло.

Учитывая грубый характер выполненной оценки, которая справедлива с точностью до нескольких десятков процентов, на основании наблюдаемых признаков оплавления поверхности облучаемого образца можно заключить, что в результате электронно-лучевой обработки приповерхностная область образца толщиной несколько микрон прогревается до температуры, превышающей значение температуры плавления $T_m \approx 1800$ К. В соответствии с особенностями процесса теплопроводности по мере удаления от области тепловыделения, толщина которой оценена как 6×10^{-6} м, температура плавно спадает. В области проплавления материала происходит интенсивная конвекция, благодаря которой углеродные наночастицы проникают с поверхности на глубину порядка нескольких десятков микрон.

Для определения изменений коэффициента трения и износостойкости образцов материалов в результате проводимой электронно-лучевой обработки требовалось создать протяженную полосу на поверхности образца. Такая полоса шириной 2.5 мм и длиной 15 мм образуется при сканировании поверхности электронным пучком при описанных выше параметрах сканирования (рис. 1). В пределах полученной полосы проводилось испытание на трение. На рис. 5

Таблица 3. Результаты определения коэффициента трения

Область	Коэффициент трения μ		
	начальный	средний	конечный
Обработка электронным лучом	0.14	0.195	0.25
Обработка лазерным лучом	0.14	0.3	0.54
Без обработки	0.20	0.4	0.66

приведены зависимости коэффициента трения μ от длины пути трения L , измеренные для образца, подверженного электронно-лучевой (рис. 5а) и лазерной обработке (рис. 5б).

Значения коэффициента трения, полученные в результате трибологических испытаний, приведены в табл. 3. Как показывает анализ результатов трибологических испытаний, коэффициент трения обработанной поверхности на 20–30% ниже, чем в случае исходной поверхности образца. Постепенное увеличение коэффициента трения в ходе испытания может быть связано как с увеличением глубины дорожки и, соответственно, увеличением площади контакта шарика с поверхностью материала, так и с постепенным удалением в процессе изнашивания модифицированного слоя, имеющего градиент свойств по глубине. На рис. 5а хорошо видно, что толщина модифицированного слоя в случае обработки электронным пучком существенно превышает толщину модифицированного слоя при лазерной обработке.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Основным результатом настоящей работы является установленный экспериментально эффект упрочнения стальной поверхности при нанесении нанокремнистого материала с последующей обработкой высокоинтенсивными пучками частиц. Измерения показывают немонотонную зависимость степени упрочнения от интенсивности пучка. То есть, результаты экспериментов указывают на возможность оптимизации наблюдаемого эффекта. Степень и характер упрочнения может зависеть как от типа нанокремнистого покрытия, так и от метода высокоэнергетического воздействия. В развитие описанного подхода в дальнейшем планируется использовать в качестве покрытия такие нанокремнистые материалы, как графен, фуллерены и углеродные нанотрубки. Кроме того, в качестве источника высокоэнергетического воздействия на поверхность, содержащую нанокремнистое покрытие, предполагается использовать мощные ионные пучки, а также нагрев под давлением. Все эти подходы требуют оптимизации, поэтому планируемые эксперименты должны проводиться в широком диапазоне параметров (толщина покрытия, интенсивность и характер воздействия).

БЛАГОДАРНОСТИ

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 16-19-10027).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Приходько В.М., Петрова Л.Г., Чудина О.В. Металлофизические основы упрочняющих технологий. М.: Машиностроение, 2003. 364 с.
2. Елецкий А.В. // Успехи физ. наук. 2007. Т. 177. № 3. С. 233.
3. Chernogorova O., Drozdova E., Ovchinnikova I., Soldatov A., Ekimov E. // J. Appl. Phys. 2012. V. 111–112. P. 601.
4. Черногорова О.П., Дроздова Е.И., Блинов В.М., Овчинникова И.Н. // Металлы. 2011. № 2. С. 63.
5. Tchernogorova O.P., Bannykh O.A., Blinov V.M., Drozdova E.I., Dityat'ev A.A., Mel'nik N.N. // Mat. Sci. Engin. 2001. V. 299. P. 136.
6. Drozdova E.I., Chernogorova O.P., Borodina T.I., Milyavskiy V.V. // Fullerenes, Nanotubes, and Carbon Nanostructures. 2008. № 5–6. P. 301.
7. Черногорова О.П., Дроздова Е.И., Блинов В.М., Бульбенков Н.А. // Российские нанотехнологии. 2008. № 5–6. С. 150.
8. Bakshi S.R., Lahiri D., Agarwal A. // Int. Mater. Rev. 2010. V. 55. № 1. P. 41.
9. Kim K.T., Cha S.I., Hong S.H., Hong S.H. // Mater. Sci. Engin. 2006. V. 430. P. 27.
10. Annual Report of Fraunhofer Institute for Manufacturing Engineering and Automation IPA. 01.2013. http://www.energie.fraunhofer.de/en/bildmaterial/flyer_hannovermesse/ipa-fraunhofer-institute-formanufacturing-engineering-and-automation/ipa-metal-matrix-composites
11. Reibold M., Paufler P., Levin. A., Kochmann W., Pätzke N., Meyer D.C. // Nature. 2006. V. 444. P. 286.
12. Churilov G.N., Vnukova N.G., Dudnik A.I., Glushchenko G.A., Dubinina I.A., Gulyaeva U.E., Popov A.A., Samoylova N.A. // Tech. Phys. Lett. 2016. V. 42. № 5. P. 475.
13. Широков Ю.М., Юдин Н.П. Ядерная физика. М.: Наука, 1972. 672 с.
14. Физические величины. Справочник. / Ред. Григорьев И.С., Мейлихов Е.З. М.: Энергоатомиздат, 1991. 1232 с.

Optimization of the Reinforcement of Steel Surface by Carbon Nanostructures, Followed by Treatment with High Intense Energy Sources

**G. S. Bocharov, A. V. Eletsii, A. V. Zakharenkov, O. S. Zilova, A. P. Sliva,
E. V. Terentyev, S. D. Fedorovich, G. N. Churilov**

The effect of modification of a steel surface as a result of its coverage with a nanocarbon material, followed by the high energy electron beam or laser irradiation has been studied. Low-carbon steel is used as an initial material. Soot produced in an electrical arc with graphite electrodes after extracting fullerenes is used as a nanocarbon coating. Irradiation of samples coated by nanocarbon with 60 keV electron beam results in a considerable enhancement of the microhardness of the material. The dependence of microhardness on the irradiation energy is non-monotonic and reaches the maximum (about 600 ± 20 HV) at specific irradiation energy 460 J/cm^2 and intensity 1.53 kW/cm^2 . This corresponds to a four-fold enhancement of the microhardness. In addition, the electron beam irradiation of the treated surface is accompanied by decreasing in the friction coefficient by a factor of 1.5–2. Experimental results are compared with those obtained for nanocarbon covered steel surface under laser irradiation.

Keywords: metal surface reinforcement, nanostructured carbon, laser and electron beam treatment, microhardness.