УДК 669.14.08:539.21

Ю.Ф. Иванов, Ю.А. Денисова, Е.А. Петрикова, А.Д. Тересов

Институт сильноточной электроники СО РАН (г. Томск)

НАНОРАЗМЕРНАЯ МНОГОФАЗНАЯ СТРУКТУРА, ФОРМИРУЮЩАЯСЯ В ПОВЕРХНОСТНОМ СЛОЕ ПОКРЫТИЯ ПРИ ЭЛЕКТРОННО-ПУЧКОВОЙ ОБРАБОТКЕ*

В настоящее время покрытия являются одним из наиболее эффективных технологических путей повышения надежности работы деталей машин и механизмов и представляют собой целенаправленно создаваемый на поверхности детали слой конечной толщины определенного элементного и фазового состава, структурного состояния. Разработано множество способов нанесения покрытий, к наиболее привлекательным среди которых можно отнести физический, характеризующийся высокой скоростью нанесения. Такие покрытия обладают сравнительно хорошей адгезией, высоким коэффициентом полезного действия и т.д. [1]. Характерными недостатками покрытий, снижающими их служебные характеристики (повышенная хрупкость, низкая трещиностойкость), являются столбчатое строение, высокий уровень шероховатости, присутствие микропор и микрокапель, наличие границы раздела покрытие – подложка. Указанные недостатки приводят к интенсивному, а в ряде случаев катастрофическому разрушению упрочненной поверхности, которое вызывает образование магистральных трещин и разрушение основного материала. Нивелировать указанные недостатки покрытий можно путем дополнительной обработки их поверхности концентрированными потоками энергии (в том числе, интенсивными импульсными электронными пучками [2]), а именно, наноструктурируя покрытие. Физический смысл такого подхода состоит в снижении масштабного уровня локализации пластической деформации в наноструктурированном поверхностном слое, которое приводит к более равномерному распределению упругих напряжений в значительном объеме материала при внешнем механическом или температурном воздействии на поверхность. В результате в поверхностном слое повышается энергия зарождения концентраторов напряжения, снижается вероятность образования микро- и макродефектов (в том числе и трещин).

Цель настоящей работы – выявление закономерностей формирования наноразмерных многофазных состояний при облучении покрытия высокоинтенсивным электронным пучком.

В качестве наноструктурируемого материала использовано покрытие состава Ni – Cr – Al – Y толщиной 10 – 15 мкм, нанесенное на сплав GH33 (19,0 – 22,0 % Cr; 69,1 – 73,9 % Ni; 0,6 – 1,0 % Al; 2,4 – 2,8 % Ti; менее 4,0 % Fe (по массе)) методом plasma spray [1]. Наноструктурирование (формирование кристаллитов размером менее 100 нм) поверхностного слоя покрытия осуществляли импульсным электронным пучком путем плавления и последующего высокоскоростного охлаждения вследствие отвода тепла в объем интегрально холодного материала. Плавление поверхностного слоя осуществляли высокоинтенсивными низкоэнергетическими электронными пучками (Институт сильноточной электроники СО РАН, установка «СОЛО»; параметры: энергия U электронов 15 – 18 кэВ, плотность энергии E_S пучка электронов до 100 Дж/см^2, длительность τ импульса воздействия пучка электронов 50 – 200 мкс, частота f следования импульсов до 10 с$^{-1}$, толщина слоя расплава до 20 мкм), обеспечивающими закалку из расплава со скоростями охлаждения до 10^6 К/с [3]. Исследования структуры и фазового состава осуществляли методами рентгенофазового анализа (дифрактометр XRD 6000), сканирующей (прибор SEM-515 «Philips») и просвечивающей электронной дифракционной (прибор ЭМ-125) микроскопии. Элементный состав поверхностного слоя материала определяли методами микрорентгеноспектрального анализа, используя микроанализатор EDAX ECON IV, являющийся приставкой к электронному сканирующему микроскопу SEM-515 «Philips». Для определения уровня шероховатости, физико-механических и трибологических характеристик покрытия использовали микротвердомер ПМТ-3, нанотвердомер «Nanotest-100», трибометр «CSEM Tribometer High Temperature S/N 07-142» CSM Instruments, высокотемпературный трибометр THT-S-AX0000, реализующий метод «вращающаяся исследуемая поверхность – неподвижное контртело», 3D-профилометр MICRO MEASURE 3D station.

Элементный состав поверхностного слоя покрытия (толщиной порядка 5 мкм), определенный методами микрорентгеноспектрального анализа: 51,5 % Al;

* Работа выполнена при частичной финансовой поддержке грантов РФФИ (проекты № 11-08-98020, р_сибирь_а – Региональный конкурс СИБИРЬ и № 11-02-12091-офи-м-2011).

31,0 % Ni; 14,5 % Cr; 2,7 % Y (по массе); определенные методами сканирующей электронной микроскопии структурные характеристики поверхности: высокий уровень шероховатости R_a, большое количество микрокапель размерами до 20 мкм, наличие микропор и микротрещин (рис. 1, *а*); структурные характеристики излома – грубый рельеф, отслаивание от подложки, наличие микропор в объеме покрытия (рис. 1, *б*).

Облучение покрытия электронным пучком осуществляли при следующих параметрах: плотность энергии пучка электронов 5 – 50 Дж/см^2; длительность импульса воздействия 50 – 200 мкс; частота следования импульсов 0,3 с$^{-1}$; количество N импульсов 1 – 100. Исследования, выполненные методами сканирующей электронной микроскопии, показали, что формирование относительно гладкой поверхности (R_a = 0,422 мкм) наблюдается при режиме облучения E_S = 10 Дж/см^2, τ = 50 мкс, N = 15 имп., f = 0,3 с$^{-1}$ (рис. 1, *в*). Поверхность покрытия фрагментируется на разориентированные блоки (зерна) размерами 5 – 7 мкм (рис. 1, *г*), структура которых представлена ячейками кристаллизации размерами 250 – 500 нм (рис. 1, *д*). Вдоль границ раздела фрагментов выявляются микротрещины, что указывает на высокий уровень растягивающих микронапряжений, формирующихся в покрытии при таком режиме облучения. Характерной особенностью структуры поверхности облученного электронным пучком покрытия является большое количество островков, расположенных хаотично и имеющих преимущественно форму растекшихся капель (рис. 1, *в*). Методами микрорентгеноспектрального анализа показано, что элементный состав капельной (островки) фракции следующий: 69,7 % Al; 22,3 % Ni; 4,9 % Cr; 0 % Y; 3,15 % Ti (по массе). Выявлено, кроме этого, до 24 % O, что эквивалентно формированию фазы Al_2O_3. Элементный состав свободных от капель областей покрытия: 0,97 % Al; 76,1 % Ni; 20,4 % Cr; 0 % Y; 2,55 % Ti, т.е. данные области практически не содержат алюминия и иттрия. Элементный (средний) состав поверхностного слоя покрытия: 16,1 % Al; 63,8 % Ni; 17,3 % Cr; 0 % Y; 2,7 % Ti. Следовательно, электронно-пучковая обработка покрытия приводит, во-первых, к макрорасслоению (формированию микрокапель, обогащенных алюминием) поверхностного слоя (толщиной приблизительно 5 мкм), во-вторых, к снижению средней концентрации алюминия в три раза, в-третьих, к существенному снижению концентрации иттрия, в-четвертых, к легированию покрытия элементом подложки (титан).

Излом облученного электронным пучком покрытия является гладким, что позволяет говорить о его субмикро- или нанокристаллической структуре; микропоры в изломе не обнаруживаются. Граница раздела покрытия

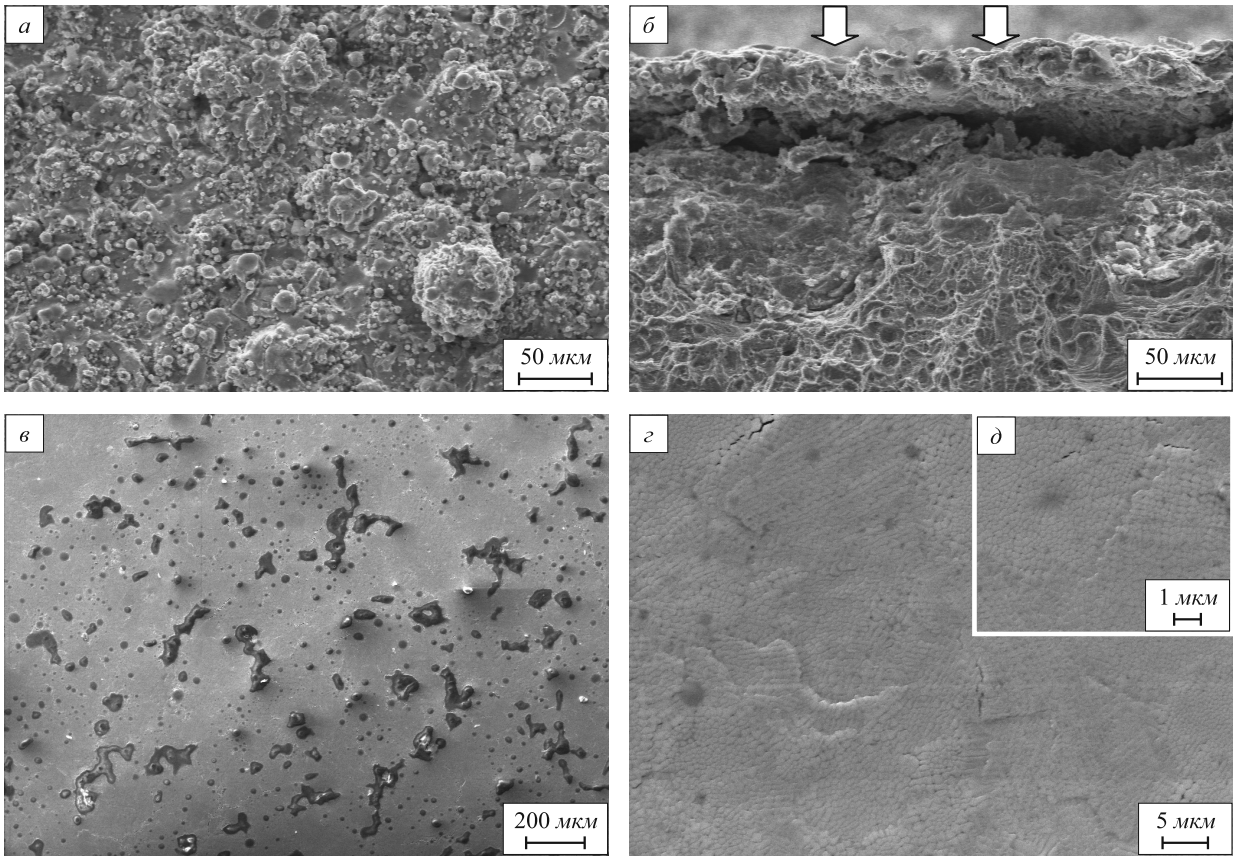

Рис. 1. Структура поверхности (*а*, *в* – *д*) и поперечного излома (*б*) покрытия состава Ni – Cr – Al – Y, нанесенного на сплав GH33 методом plasma spray, в исходном состоянии (*а*, *б*) и после облучения электронным пучком (*в* – *д*) при E_S = 10 Дж/см^2, τ = 50 мкс, N = 15 имп., f = 0,3 с$^{-1}$. На поз. *б* стрелками указано покрытие

и подложки микропор и микротрещин не содержит. Последнее указывает на высокий уровень сцепления материала подложки и модифицированного электронным пучком покрытия.

Минимизацию микронапряжений (устранение микрорастрескивания), формирующихся в поверхностном слое покрытия вследствие высоких скоростей нагрева и охлаждения, осуществляли предварительным нагревом образцов в камере установки, используя высокочастотный режим работы источника электронов (E_S порядка 1 Дж/см^2; τ = 50 мкс; f = 5 с$^{-1}$; N = 250 имп.). Обнаружено, что предварительный нагрев образца, не устраняя микрорастрескивания поверхностного слоя, способствует снижению скорости охлаждения материала и залечиванию микротрещин путем затекания в них легкоплавкой компоненты покрытия. О снижении скорости охлаждения поверхностного слоя свидетельствует увеличение размеров блоков (размеры блоков изменяются в пределах 6 – 10 мкм), формирование наряду с ячейками дендритов с осями второго порядка, а также больший размер ячеек кристаллизации, изменяющийся в пределах 300 – 1000 нм.

Увеличение плотности энергии пучка электронов до 30 Дж/см^2 (τ = 120 мкс; N = 100 имп.; f = 0,3 с$^{-1}$) приводит к частичному разрушению покрытия, что может свидетельствовать о взрывообразном испарении легкоплавких фаз, присутствующих в объеме покрытия.

Исследования фазового состава и состояния дефектной субструктуры материала подложки и модифицированного слоя покрытия осуществляли методами рентгеноструктурного анализа и дифракционной электронной микроскопии. Установлено, что подложка является поликристаллическим однофазным агрегатом на основе никеля, размер зерен которого составляет десятки микрометров. В объеме зерен присутствует дислокационная субструктура в виде хаотически распределенных дислокаций и дислокаций, формирующих сетки. В отдельных зернах выявляются двойники термического происхождения.

Облучение покрытия электронным пучком по режиму E_S = 10 Дж/см^2, τ = 200 мкс, N = 15 имп., f = 0,3 с$^{-1}$ сопровождается формированием в поверхностном слое существенно неоднородной многофазной структуры субмикро- и наноразмерного диапазона. Установлено, что области покрытия со структурой дендритной кристаллизации представляют собой твердый раствор на основе никеля (по границам ячеек кристаллизации располагаются частицы Al_9Cr_4 и TiC размерами (5 – 10) нм) (рис. 2, *а*, *б*); области, обогащенные алюминием (капли),

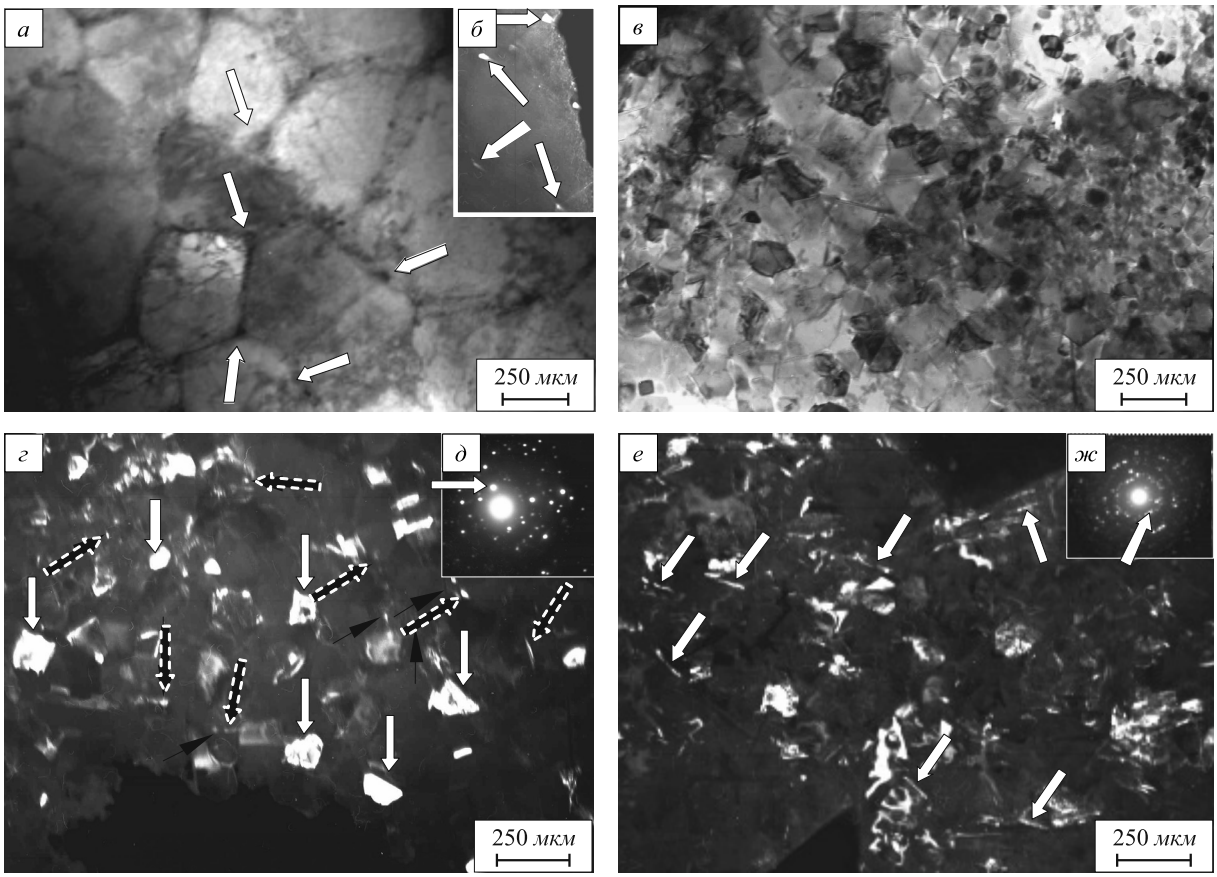

Рис. 2. Электронно-микроскопическое изображение структуры покрытия, модифицированного электронным пучком: *а*, *в* – светлое поле; *б*, *г* и *е* – темные поля, полученные в рефлексах [002]TiC, [302]Ni_9Y + [400]Y_2C_3 и [311]Al_2Y; *д* и *ж* – микроэлектронограммы к поз. *г* и *е*. Стрелками на поз. *а*, *б* показаны частицы TiC, расположенные по границам ячеек кристаллизации; на поз. *г* – зерна Ni_9Y (светлые стрелки) и частицы карбида иттрия Y_2C_3 (темные пунктирные стрелки); на поз. *е* – игольчатые выделения Al_2Y; на поз. *д* и *ж* – рефлексы, в которых получены темнопольные изображения

содержат широкий набор наноразмерных фаз составов Ni_9Y, Ni_3Al_4, Cr_9Al_{17}, Al_2Y_3, $Ti_4Al_{43}Y_6$, Y_2C_3. Частицы Cr_9Al_{17} имеют пластинчатую (игольчатую) форму, продольные размеры пластин составляют 200 – 900 нм, поперечные – 20 – 50 нм; частицы $Ti_4Al_{43}Y_6$ равноосной формы размерами 40 – 80 нм; частицы Ni_9Y равноосной формы размерами 50 – 100 нм (рис. 2, *в*, *г*); частицы Y_2C_3 имеют округлую форму, размеры составляют 1 – 10 нм (частицы расположены по границам кристаллитов Ni_9Y) (рис. 2, *г*); частицы Al_2Y имеют форму тонких пластинок (поперечные и продольные размеры составляют 20 и 200 нм соответственно (рис. 2, *е*).

В слое, расположенном на расстоянии приблизительно 10 мкм от поверхности (слой вблизи границы раздела покрытия и подложки), наблюдается поликристаллическая структура, размер зерен которой 200 – 400 нм (рис. 3, *а*). По границам и в стыках границ зерен, в объеме зерен располагаются частицы вторых фаз, размеры которых изменяются в пределах 20 – 100 нм (рис. 3, *б*). Особенностью этого слоя является высокий уровень внутренних напряжений, приводящих к формированию при изготовлении фольг (объектов исследования материала методами электронной дифракционной микроскопии) микротрещин, располагающихся преимущественно вдоль границ зерен (рис. 3, *в*).

Облучение покрытия электронным пучком по режиму E_S = 30 Дж/см^2, τ = 120 мкс, N = 100 имп., f = 0,3 с$^{-1}$ сопровождается формированием в поверхностном слое поликристаллической структуры с размером зерен 10 – 15 мкм. В объеме зерен присутствует субзеренная структура размерами 0,5 – 1,2 мкм. В зернах и субзернах наблюдаются дислокации, расположенные хаотически или формирующие сетки. Вдоль границ зерен и субзерен, а также в стыках границ выявляются включения второй фазы (предположительно, γ'-Al_2O_3). В слое, расположенном на расстоянии приблизительно 10 мкм от поверхности (слой вблизи границы раздела покрытие – подложка), выявлено формирование неоднородной структуры. Во-первых, обнаруживаются области с многофазной субмикрокристаллической структурой на основе зерен никеля (твердый раствор на основе никеля). Размер зерен никеля изменяется в пределах 250 – 400 нм. Зерна никеля разделены протяженными прослойками, сформированными частицами второй фазы, размер которых изменяется в пределах 5 – 30 нм (рис. 4, *а* – *в*). Во-вторых, выявляются области с наноразмерной многофазной структурой на основе зерен алюминия (твердый раствор на основе алюминия) с размерами зерен алюминия порядка 100 нм и размерами частиц второй фазы порядка 10 нм (рис. 4, *г* – *е*).

Обработка покрытия электронным пучком сопровождается изменением свойств поверхностного слоя материала. Выявлено увеличение микротвердости (по отношению к подложке) поверхности облучения на 10 % (при параметрах обработки τ = 200 мкс, E_S = 10 Дж/см^2, N = 15 имп.; подогрев образца перед облучением) и нанотвердости на 20 % (при параметрах обработки τ = 50 мкс, E_S = 10 Дж/см^2, N = 15 имп.; подогрев образца перед облучением); снижение коэффициента трения на 14 % при увеличении плотности энергии пучка электронов с 10 до 30 Дж/см^2 (при прочих равных параметрах пучка электронов); увеличение износостойкости на 16 % (при обработке при τ = 200 мкс, E_S = 10 Дж/см^2, N = 15 имп., без подогрева); формирование подслоя, расположенного на границе раздела покрытия и подложки, коэффициент трения μ которого на 35 % ниже коэффициента трения поверхности покрытия (рис. 5).

Анализируя результаты, приведенные на рис. 5, можно отметить следующее. Как правило, снижение коэффициента трения соответствует повышению твердости материала. Следовательно, на некотором расстоянии от поверхности облучения (очевидно, на границе

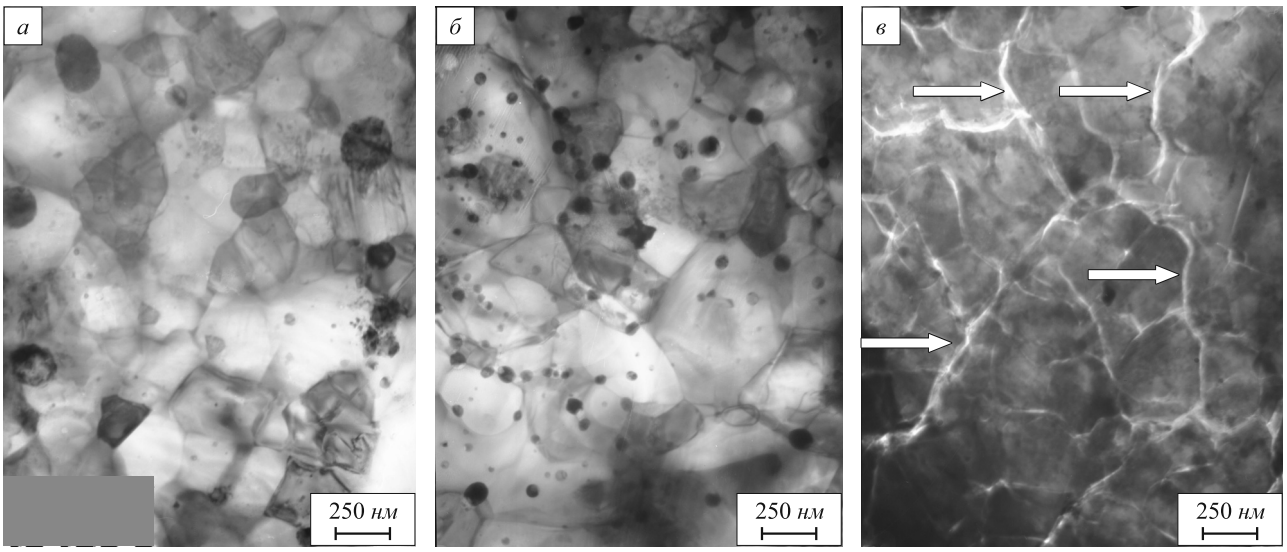

Рис. 3. Электронно-микроскопическое изображение структуры покрытия, модифицированного электронным пучком при E_S = 10 Дж/см^2, τ = 200 мкс, N = 15 имп., f = 0,3 с$^{-1}$ (слой, расположенный на глубине приблизительно 10 мкм). Стрелками на поз. *в* указаны микротрещины

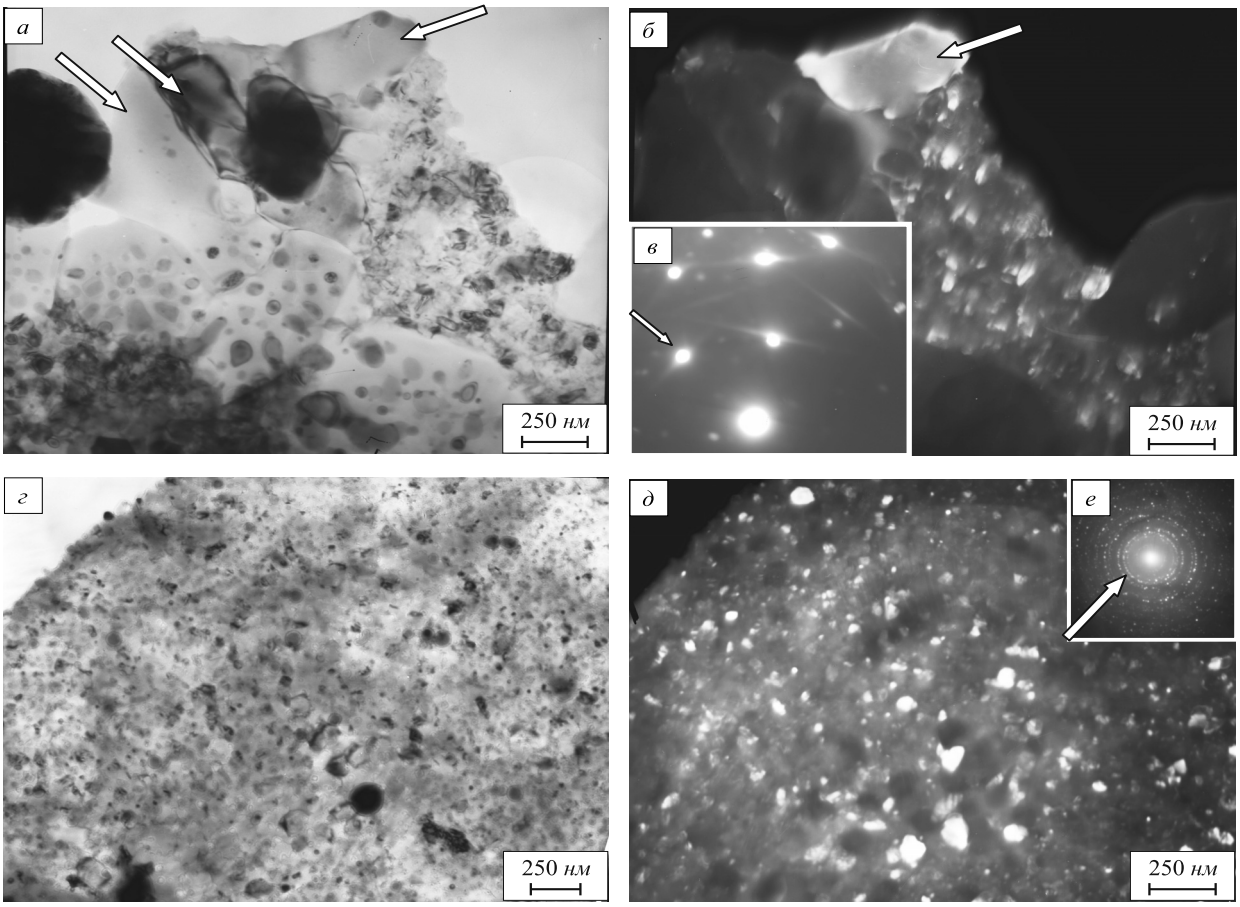

Рис. 4. Электронно-микроскопическое изображение структуры покрытия, модифицированного электронным пучком при E_S = 30 Дж/см^2, τ = 120 мкс, N = 100 имп., f = 0,3 с$^{-1}$ (слой расположен на глубине приблизительно 10 мкм):
а, *г* – светлое поле; *б* и *д* – темные поля, полученные в рефлексах [113]Ni + [307]Al_3Ti и [111]Al + [311]Al_2Y; *в*, *е* – микроэлектронограммы. Стрелками на поз. *в* и *е* указаны рефлексы, в которых получены темные поля поз. *б* и *д*; на поз. *а* и *б* стрелками показаны зерна твердого раствора на основе никеля

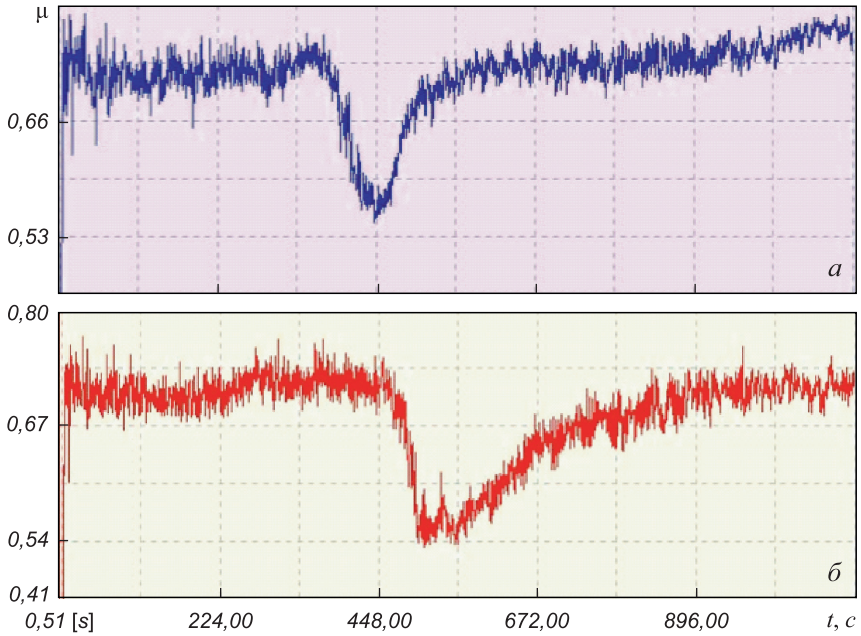

Рис. 5. Зависимость коэффициента трения от времени t испытания образца сплава GH33 с покрытием состава Ni – Cr – Al – Y, подвергнутого облучению электронным пучком по различным режимам:
а – E_S = 10 Дж/см^2; τ = 200 мкс; f = 0,3 с$^{-1}$; N = 15 имп.; поглощаемая плотность мощности 0,05 МВт/см^2; *б* – E_S = 10 Дж/см^2; τ = 50 мкс; f = 0,3 с$^{-1}$; N = 15 имп.; поглощаемая плотность мощности 0,2 МВт/см^2; подогрев электронным пучком

раздела покрытие – подложка) формируется подслой, характеризующийся высокими прочностными свойствами. Этот же подслой, как было выявлено методами дифракционной электронной микроскопии (рис. 3), характеризуется высоким уровнем напряжений. Предварительный нагрев образца в камере электронно-пучковой установки, а также увеличение плотности мощности пучка электронов приводят к размытию профиля коэффициента трения, что указывает на формирование более протяженного переходного слоя с менее выраженной границей раздела. Можно ожидать, что выявленные изменения состояния системы покрытие – подложка, а именно, изменение состояния слоя сопряжения покрытия и подложки скажется положительным образом на служебных характеристиках системы покрытие – подложка (усталостной долговечности, трещиностойкости, адгезионной прочности и т.д.).

Выводы. Осуществлена электронно-пучковая обработка и выполнены исследования элементного и фазового составов, состояния дефектной субструктуры, механических и трибологических свойств системы покрытие (Ni – Cr – Al – Y) и подложка (сплав GH33), обработанной высокоинтенсивным низкоэнергетическим электронным пучком. Выявлены режимы облучения, приводящие к формированию сравнительно гладкого (R_a = 0,422 мкм) поверхностного слоя, обладающего многофазной структурой субмикро- и наноразмерного диапазона. Показано, что предварительный нагрев образца электронным пучком при высокочастотном режиме работы установки приводит к формированию протяженного переходного слоя со слабо выраженной границей, разделяющей покрытие и подложку.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Хокинг М., Васантасри В., Сидки П. Металлические и керамические покрытия. – М.: Мир, 2000. – 516 с.
2. Rotshtein V., Ivanov Yu., Markov A. Surface treatment of materials with low-energy, high-current electron beams. Chapter 6 in Book “Materials surface processing by directed energy techniques”. Ed. by Y. Pauleau. – Elsevier, 2006. P. 205 – 240.
3. Коваль Н.Н., Иванов Ю.Ф. // Изв. вуз. Физика. 2008. № 5. С. 60 – 76.

© 2012 г. *Ю.Ф. Иванов, Ю.А. Денисова, Е.А. Петрикова, А.Д. Тересов*
Поступила 24 января 2012 г.

УДК 669.046:541.12.012

К.Ю. Сарычев[1], В.И. Мясникова[1], С.В. Коновалов[1], И.А. Комиссарова[1], В.В. Пискаленко[2]

[1] Сибирский государственный индустриальный университет
[2] Новокузнецкий филиал – институт Кемеровского государственного университета

ОЦЕНКА АДСОРБЦИОННОЙ АКТИВНОСТИ ПРИМЕСЕЙ НА ГРАНИЦАХ ЗЕРЕН ПО БИНАРНЫМ ДИАГРАММАМ СОСТОЯНИЯ*

Абсолютно чистых, не содержащих примесей веществ не бывает. Одни примеси могут вводиться специально для улучшения определенных свойств, другие, являясь нежелательными добавками, попадают в материал в процессе его получения. Обычно количество таких нежелательных примесей невелико, не превышает предела растворимости в твердом растворе, их концентрация составляет сотые и даже тысячные доли процента; часто это количество так мало, что его контроль становится затруднительным.

При таких малых содержаниях примеси обычно не происходит заметных изменений объемных свойств кристаллитов, однако примесь может распределяться между объемом кристалла и границей зерна крайне неравномерно, концентрация примеси на границах зерен ($C_г$) может в сотни раз превышать ее концентрацию в объеме зерна (C). Это распределение является равновесным, концентрационную неоднородность нельзя ликвидировать диффузионным отжигом. Такое явление называется межкристаллитной внутренней адсорбцией примесей.

Межкристаллитная внутренняя адсорбция примесей, присутствующих в твердом растворе в малых концентрациях, может существенно изменить химический состав границ и приграничных зон, их диффузионную проницаемость, избыточную энергию, возможность межзеренного проскальзывания [1]. Вследствие этого меняется динамика процессов, развивающихся на границах поликристаллов: хрупкой прочности, коррозии под напряжением, жидкометаллической хрупкости [2].

Склонность $C_г$ примеси к адсорбции на границах зерен определяется величиной ее энергии связи с границами, которую можно найти, например из аналогичного изотерме адсорбции Лэнгмюра [3] соотношения

* Работа выполнена при частичной финансовой поддержке ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России на 2009 – 2013 гг.» (госконтракт 16.740.11.0314).