

УДК 620.22:66.040.3:533.92

Ю.Ф. Иванов^{1,2}, Ю.А. Денисова¹, О.С. Толкачев²,
А.Д. Тересов¹, Е.А. Петрикова¹

¹ Институт сильноточной электроники СО РАН (г. Томск)

² Национальный исследовательский Томский политехнический университет

НАНОСТРУКТУРИРОВАНИЕ ПОКРЫТИЯ $ZrO_2 + (6 - 8) \% Y_2O_3$, СФОРМИРОВАННОГО МЕТОДОМ EB-PVD*

Аннотация. Осуществлена обработка высокоинтенсивным электронным пучком поверхности покрытия $ZrO_2 + (6 - 8) \% Y_2O_3$, синтезированного на сплаве GH33 методом EB-PVD. Показано, что электронно-пучковое воздействие приводит к выглаживанию поверхности покрытия и формированию наноразмерной структуры, способствующей кратному (более полутора раз) повышению микротвердости модифицированного слоя.

Ключевые слова: покрытие $ZrO_2 + (6 - 8) \% Y_2O_3$, электронный пучок, наноразмерная структура, микротвердость.

NANOSTRUCTURING OF $ZrO_2 + (6 - 8) \% Y_2O_3$ COATING FORMED BY EB-PVD

Abstract. High-intensity electron beam treatment of $ZrO_2 + (6 - 8) \% Y_2O_3$ coating surface synthesized on GH33 alloy by EB-PVD was done. It is shown that the electron-beam exposure leads to smoothing of the coating surface and formation of nanoscale structures conducive to multiple (more than one and a half times) increasing of modified layer microhardness.

Keywords: $ZrO_2 + (6 - 8) \% Y_2O_3$ coating, electron beam, nanoscale structures, microhardness.

Перевод в субмикро- и нанокристаллическое состояние является одним из наиболее универсальных и высокоэффективных способов качественного изменения структуры и эксплуатационных характеристик металлов и сплавов, металлокерамических и керамических материалов [1]. Перспективным способом наноструктурирования приповерхностного слоя материалов (в том числе и покрытий) с целью повышения их служебных характеристик является электронно-пучковая импульсная обработка [2, 3].

В настоящей работе анализируются результаты, полученные при изучении закономерностей изменения структурно-фазового состояния покрытия на основе диоксида циркония, подвергнутого обработке высокоинтенсивным импульсным электронным пучком.

Электронно-пучковую модификацию поверхностного слоя покрытия осуществляли на установке «СОЛО» [4, 5]. Покрытия состава $ZrO_2 + (6 - 8) \% Y_2O_3$ наносили на поверхность сплава GH33 (который содержит 19,0 – 22,0 % Cr; 69,1 – 73,9 % Ni; 0,6 – 1,0 % Al; 2,4 – 2,8 % Ti; 4,0 % Fe (по массе)) методом EB-PVD (электронно-лучевое нанесение покрытий методом осаждения из паровой фазы). Исследования фазового состава и дефектной структуры покрытия проводили методами оптической, сканирующей (прибор SEM-515 Philips) и дифракционной (прибор ЭМ-125) электронной микроскопии, рентгеноструктурного анализа (дифрактометр

XRD 6000, съемку осуществляли в медном отфильтрованном $K_{\alpha 1}$ -излучении, монохроматор CM-3121). Изменения механических характеристик покрытия анализировали путем определения микротвердости (прибор ПМТ-3).

Исследования состояния поверхности покрытия до электронно-пучковой обработки (в исходном состоянии) и после воздействия электронного пучка проводили методами оптической и сканирующей электронной микроскопии. На рис. 1, а, б приведены характерные изображения структуры излома и поверхности покрытия в исходном состоянии. Отчетливо видно, что покрытие имеет столбчатое строение, поперечные размеры кристаллитов (столбиков) изменяются в пределах 2 – 5 мкм. Столбики группируются в блоки, разделенные микропустотами; размеры блоков составляют 10 – 30 мкм (рис. 1, б).

Облучение покрытия высокоинтенсивным электронным пучком в режиме плавления поверхностного слоя приводит к выглаживанию рельефа (коэффициент шероховатости R_a покрытия в исходном состоянии составляет 9,7 мкм, после облучения электронным пучком 0,18 мкм); покрытие приобретает зеркальный блеск. Исследования модифицированной поверхности, выполненные методами оптической и сканирующей электронной микроскопии, позволили выявить на поверхности облученных образцов сетку мелких трещин, разделяющих покрытие на фрагменты размерами приблизительно 20 – 40 мкм (рис. 2, а). Внутри фрагментов выявляется структура кристаллизации, размеры кристаллитов 2 – 4 мкм (рис. 2, б).

Варьируя плотность энергии электронного пучка (E_s), падающего на образец, можно проследить за изме-

* Работа выполнена при частичной финансовой поддержке гранта РФФИ (проект № 11-08-98020, р_сибир_а – Региональный конкурс СИБИРЬ) и государственного задания в рамках выполнения проекта «Наука».

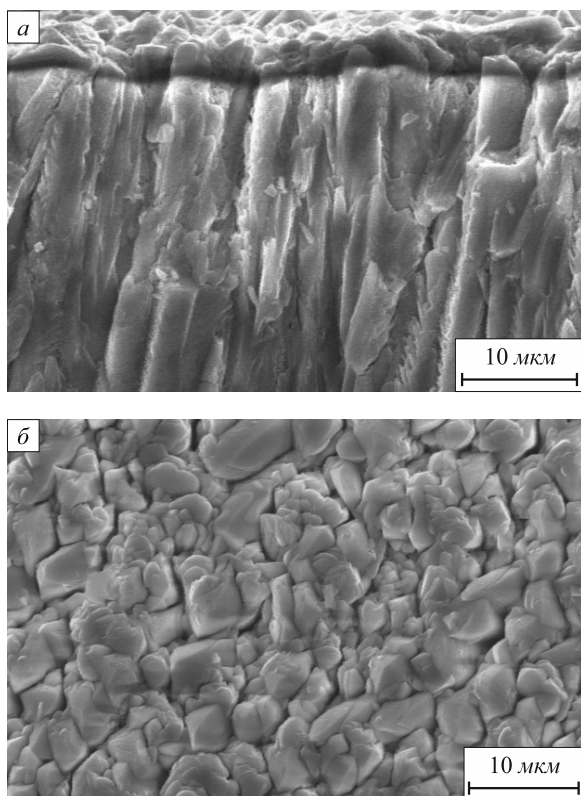


Рис. 1. Структура покрытия состава $\text{ZrO}_2 + (6-8) \% \text{Y}_2\text{O}_3$, сформированного на сплаве GH33 методом EB-PVD (исходное состояние – перед облучением электронным пучком, толщина покрытия 120–150 мкм):
а – поперечный излом; б – поверхность покрытия

нением структуры поверхности покрытия. В предплавленном режиме блочная структура покрытия проявляется весьма отчетливо. На начальной стадии плавления покрытия ($E_s = 4,5 \text{ Дж/см}^2$; длительность импульса $\tau = 50 \text{ мкс}$; количество импульсов $N = 15 \text{ имп.}$) разрушается структура внутри блоков, не происходит уничтожения микропор и микропустот (рис. 3, а); внутри блоков формируется сглаженная поверхность, однако микропоры и микропустоты, разделяющие блоки кристаллитов покрытия, сохраняются.

При плотности энергии пучка электронов $8,0 \text{ Дж/см}^2$ ($\tau = 50 \text{ мкс}$; $N = 15 \text{ имп.}$) микропоры и микропустоты практически полностью закрываются, однако блочная структура покрытия сохраняется (рис. 3, б).

Модификация покрытия в режиме плавления приводит к формированию поверхностного слоя, излом которого является гладким, что позволяет говорить о его нанокристаллической структуре; столбчатая структура и микропоры в этом слое не обнаруживаются (рис. 4). Модифицированный электронным пучком поверхностный слой плавно переходит в столбчатую структуру исходного состояния. Граница раздела структуры исходного состояния и состояния после модификации на сколах не содержит микропор и микротрещин. Последнее позволяет говорить о высоком уровне связи исходного и модифицированного электронным пучком слоев покрытия.

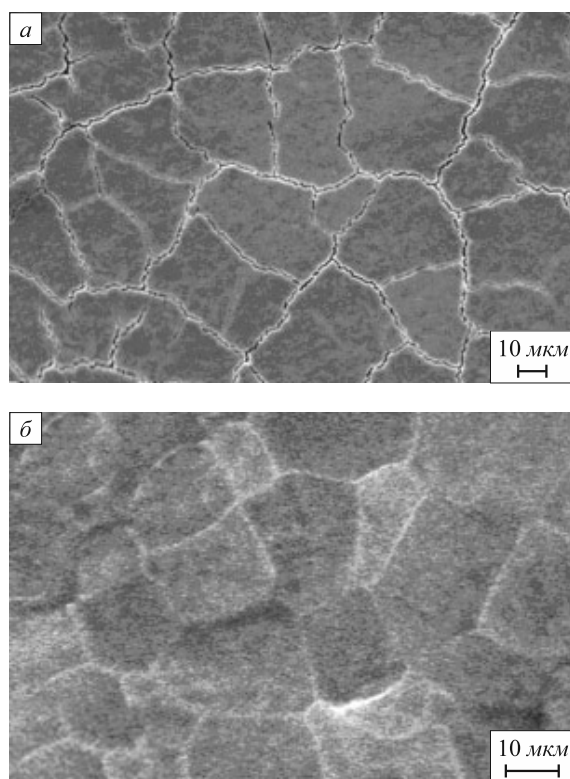


Рис. 2. Структура покрытия $\text{ZrO}_2 + (6-8) \% \text{Y}_2\text{O}_3$, подвергнутого импульсной электронно-пучковой обработке (сканирующая электронная микроскопия)

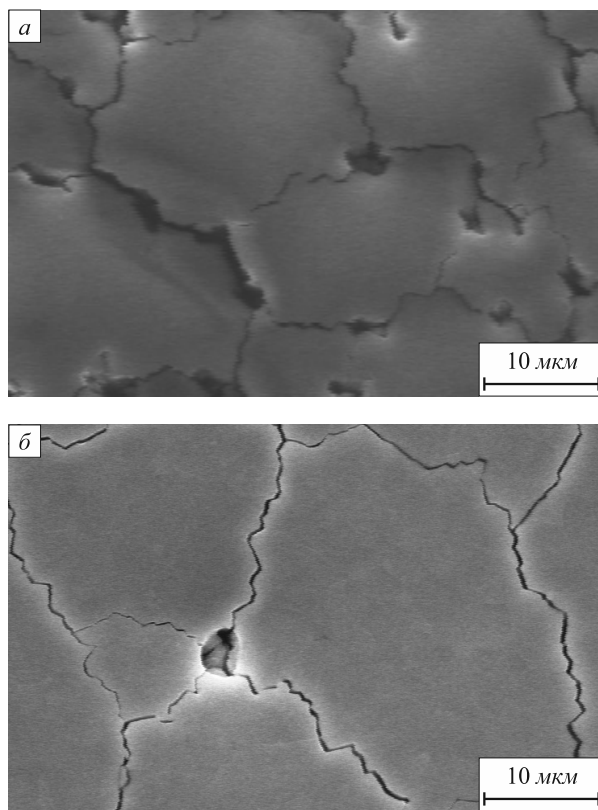


Рис. 3. Структура (сканирующая электронная микроскопия) поверхности покрытия состава $\text{ZrO}_2 + (6-8) \% \text{Y}_2\text{O}_3$ после импульсной электронно-пучковой обработки при $\tau = 50 \text{ мкс}$; $N = 15 \text{ имп.}$:
а – $E_s = 4,5 \text{ Дж/см}^2$; б – $E_s = 8,0 \text{ Дж/см}^2$

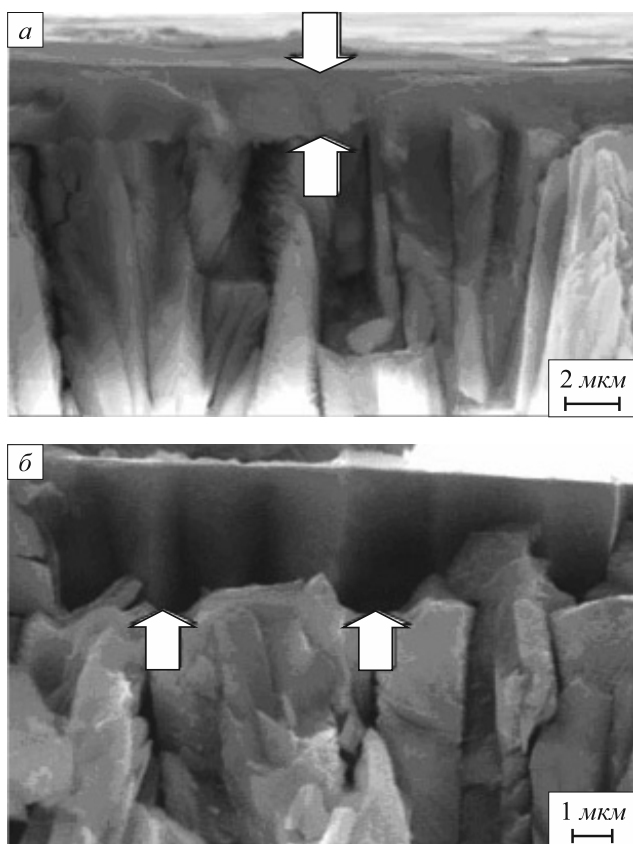


Рис. 4. Структура поверхности хрупкого скола покрытия $ZrO_2 + (6-8) \% Y_2O_3$ после импульсной электронно-пучковой обработки (сканирующая электронная микроскопия, стрелками показан слой покрытия, формирующийся в результате электронно-пучковой обработки)

Исследования фазового состояния модифицированного слоя покрытия проводили методами дифракции рентгеновских лучей. Выполненные исследования показали, что перед облучением электронным пучком (исходное состояние) покрытие имело преимущественно кубическую кристаллическую решетку (высокотемпературная модификация); параметр решетки $a = 5,1396 \text{ \AA}$. Облучение покрытия электронным пучком сопровождается замещением кубической модификации диоксида циркония тетрагональной, объемная доля которой увеличивается с ростом плотности мощности пучка электронов (W_s).

Фазовый состав поверхностного слоя покрытия $ZrO_2 + (6-8) \% Y_2O_3$ после импульсной электронно-пучковой обработки приведен ниже:

W_s , МВт/см ²	Объемная доля, %		
	<i>t</i> - ZrO_2	<i>c</i> - ZrO_2	<i>m</i> - ZrO_2
0,06	41	59	–
0,17	48	52	–
0,25	62	18	20

При плотности мощности пучка электронов $0,25 \text{ МВт/см}^2$ ($E_s = 50 \text{ Дж/см}^2$, $\tau = 200 \text{ мкс}$, $N = 100 \text{ имп.}$)

в поверхностном слое фиксируется моноклинная модификация диоксида циркония.

Параметры структуры тетрагональной модификации диоксида циркония, формирующейся в покрытии $ZrO_2 + (6-8) \% Y_2O_3$ после импульсной электронно-пучковой обработки, приведены ниже:

Параметр	Значения параметра при W_s , МВт/см ²		
	0,06	0,17	0,25
<i>a</i> , Å	$5,149 \pm 0,001$	$5,133 \pm 0,001$	$5,130 \pm 0,001$
<i>c</i> , Å	$5,248 \pm 0,001$	$5,240 \pm 0,001$	$5,245 \pm 0,001$
<i>c/a</i>	1,019227	1,020845	1,022417
<i>D</i> , Å	800	700	600
$\Delta d/d$	$0,0020 \pm 0,0005$	$0,0010 \pm 0,0005$	$0,0005 \pm 0,0001$

Примечание. *a*, *c* – параметр кристаллической решетки; $\Delta d/d$ – искажение кристаллической решетки; *D* – размер областей когерентного рассеяния.

Анализируя эти результаты, можно отметить, что увеличение плотности мощности пучка электронов, воздействующего на покрытие, сопровождается ростом степени тетрагональности кристаллической решетки (*c/a*), уменьшением размеров областей когерентного рассеяния и искажения кристаллической решетки тетрагональной модификации диоксида циркония.

Подобные закономерности выявляются и для кубической модификации диоксида циркония, а именно, с ростом плотности мощности пучка электронов, воздействующего на покрытие, увеличивается параметр *a* кристаллической решетки, незначительно снижаются размеры областей когерентного рассеяния и величина искажения кристаллической решетки.

Параметры структуры кубической модификации диоксида циркония, формирующейся в покрытии $ZrO_2 + (6-8) \% Y_2O_3$ после импульсной электронно-пучковой обработки, приведены ниже:

W_s , МВт/см ²	<i>a</i> , Å	$\Delta d/d$	<i>D</i> , Å
0,06	$5,093 \pm 0,001$	$0,0017 \pm 0,0005$	1000
0,17	$5,109 \pm 0,001$	$0,0005 \pm 0,0001$	700
0,25	$5,120 \pm 0,001$	$0,0015 \pm 0,0005$	750

В работе [6] показано, что растворение оксида иттрия Y_2O_3 в диоксиде циркония сопровождается линейным изменением параметров кристаллической решетки кубической и тетрагональной модификаций диоксида циркония. А именно, с ростом концентрации Y_2O_3 параметр кристаллической решетки кубической модификации диоксида циркония увеличивается, а параметр кристаллической решетки тетрагональной модификаций уменьшается. Используя концентрационные зависимости параметров решетки твердых растворов на основе кубической и тетрагональной модификаций диоксида циркония в системе $ZrO_2 - Y_2O_3$, приведенные

в работе [6], и значения параметров решетки, полученные в настоящем исследовании, проведена оценка концентрации оксида иттрия Y_2O_3 в диоксиде циркония. Выполненные оценки показали, что в поверхностном слое (толщиной примерно 8 нм) исходного покрытия концентрация δ оксида иттрия Y_2O_3 составляет примерно 15 % (мольн.); в состоянии после электронно-пучковой обработки (при $E_s = 50$ Дж/см², $\tau = 200$ мкс, $N = 100$ имп.) $\delta = 3$ %.

Состояние дефектной субструктуры и фазовый состав модифицированного электронным пучком слоя покрытия анализировали методами просвечивающей электронной дифракционной микроскопии. В результате выполненных исследований выявлены две морфологические разновидности структуры покрытия. Преобладающим типом является столбчатая структура; поперечный размер столбиков составляет примерно 10 нм (рис. 5, а). Столбики фрагментированы, т.е. разбиты на слабаразориентированные области, размеры которых совпадают с поперечными размерами столбиков (рис. 5, в). Столбики, расположенные параллельно друг другу, формируют структуру более грубого (субмикронного и микронного) масштабов, и, очевидно, являются субструктурой кристаллитов, выявляемых методами сканирующей микроскопии (рис. 2, б). Вто-

рым морфологическим типом структуры модифицированного слоя, присутствующим в сравнительно малом количестве, являются кристаллиты глобулярной формы, размеры которых изменяются в пределах 150–450 нм (рис. 5, з). Анализ микроэлектроннограмм, соответствующих столбчатой и глобулярной структурам (рис. 5, б, д), позволил заключить, что в первом случае (структура столбчатого типа) наблюдается высокотемпературная (кубическая или тетрагональная) модификация диоксида циркония; во втором случае (структура глобулярного типа) – низкотемпературная (моноклинная) модификация диоксида циркония. Следует еще раз отметить, что основным типом модифицированного слоя покрытия является высокотемпературная модификация диоксида циркония.

Выводы. Методами оптической, сканирующей и электронной дифракционной микроскопии, рентгеноструктурного анализа проведены исследования фазового состава и дефектной субструктуры покрытия $ZrO_2 + (6 - 8) \% Y_2O_3$, подвергнутого электронно-пучковой обработке. Показано, что в исходном состоянии покрытие, сформированное на поверхности сплава GH33 методом EB-PVD, имеет столбчатую структуру (поперечные размеры столбиков 2–5 мкм); содержит большое количество микропор и микропустот. Электронно-

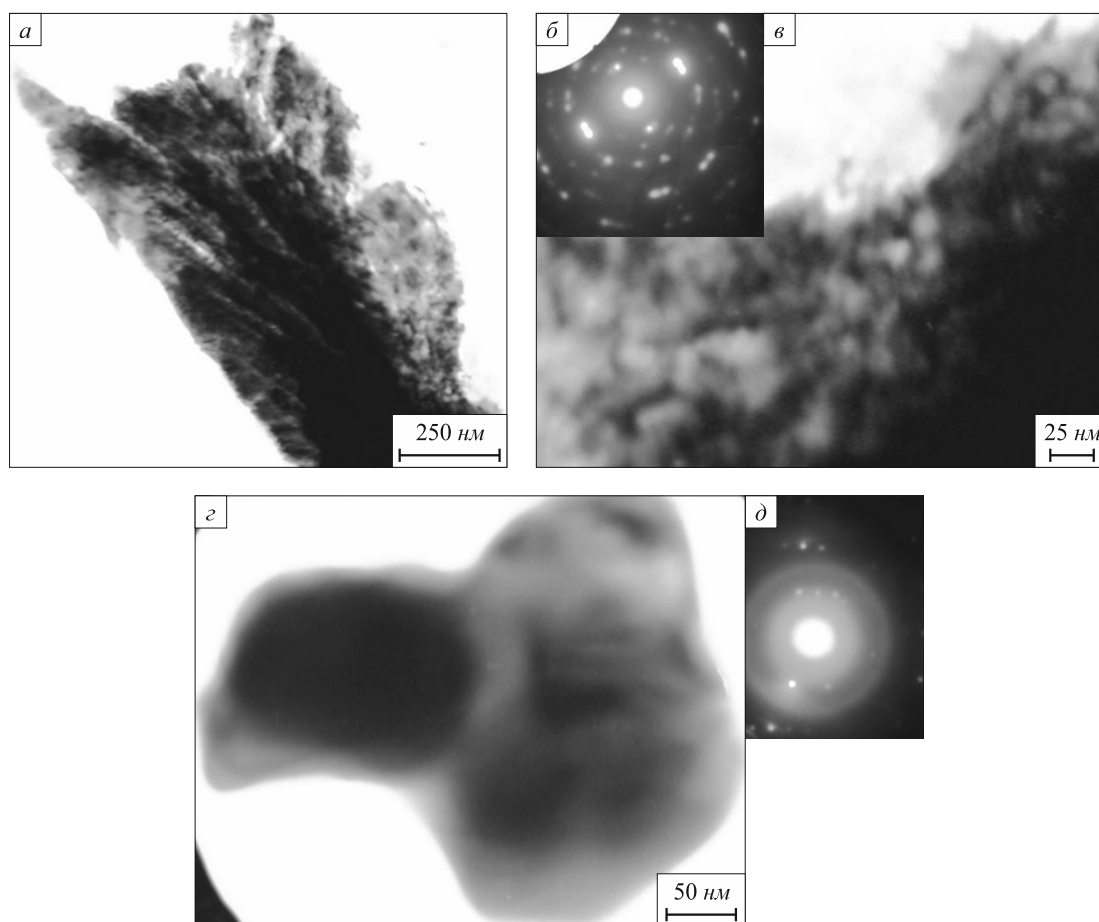


Рис. 5. Электронно-микроскопическое изображение структуры покрытия, модифицированного электронным пучком: а, в, з – светлое поле; б, д – микроэлектроннограмма

пучковая модификация в режиме плавления приводит к формированию на поверхности слоя толщиной 3 – 5 мкм с зеркальным блеском; структура поверхностного слоя плавно переходит в столбчатую структуру исходного состояния. Наблюдается структура кристаллизации модифицированного слоя (размеры кристаллитов 2 – 4 мкм); нанокристаллическая субструктура (размеры кристаллитов 20 – 40 нм) сформирована в виде наностолбиков высокоскоростной кристаллизации. Наноструктуризация поверхностного слоя покрытия способствует увеличению его микротвердости до полутора раз по сравнению с микротвердостью покрытия в исходном состоянии.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Hocking M.G., Vasantasree V., Sidky P.S. *Metallic and Ceramic Coatings. Production, High Temperature Properties*

and Applications. – New York: Longman Group UK Limited, 1989. – 518 p.

2. Perry A., Matossian J., Bull S. et al. // *Metallurgical and materials transactions A*. 1999. Vol. 30A. P. 2931 – 2939.
3. Ivanov Yu.F., Rotshtein V.P., Proskurovsky D.I. et al. // *Surface and coating technology*. 2000. Vol. 125. P. 255 – 256.
4. Devyatkov V.N., Koval N.N., Schanin P.M. et al. // *Laser and Particle Beams*. 2003. Vol. 21. P. 243 – 248.
5. Devyatkov V.N., Koval N.N., Schanin P.M. et al. *Installation for Treatment of Metal Surfaces by Low Energy Electron Beam*. – In book: *Proc. 7th Intern. Conf. on Modification of Materials with Particle Beams and Plasma Flows*. – Tomsk. 2004. P. 43 – 46.
6. Scott N.G. // *J. Mater. Sci*. 1975. Vol. 10. P. 1527 – 1535.

© 2013 г. Ю.Ф. Иванов, Ю.А. Денисова,
О.С. Толкачев, А.Д. Тересов, Е.А. Петрикова
Поступила 17 декабря 2012 г.

УДК 669.14.018.29:539.4.016

**А.М. Иванов, П.П. Петров, А.А. Платонов,
Е.С. Лукин, Н.Д. Петрова**

Институт физико-технических проблем Севера им. В.П. Ларионова СО РАН (г. Якутск)

ДЕФЕКТНАЯ СТРУКТУРА И УДАРНАЯ ВЯЗКОСТЬ НИЗКОУГЛЕРОДИСТОЙ СТАЛИ, ПОДВЕРГНУТОЙ РАВНОКАНАЛЬНОМУ УГЛОВОМУ ПРЕССОВАНИЮ И ЭЛЕКТРОПЛАСТИЧЕСКОЙ ПРОКАТКЕ

Аннотация. Рассматриваются вопросы исследования микроструктуры и дефектной структуры низкоуглеродистой стали ВСт3сп после комбинированного воздействия равноканальным угловым прессованием и электропластической прокаткой. Показано влияние комбинирования методов обработки на микротвердость и ударную вязкость стали.

Ключевые слова: сталь, микроструктура, дефектная структура, микротвердость, ударная вязкость, равноканальное угловое прессование, электропластическая прокатка, металлография, рентгеноструктурный анализ, рентгеновская дифракция, плотность дислокаций.

DEFECT STRUCTURE AND TOUGHNESS OF LOW-CARBON STEEL SUBJECTED TO EQUAL-CHANNEL ANGULAR PRESSING AND ELECTROPLASTIC ROLLING

Abstract. The questions of microstructure and defect structure of lowcarbon ВСт3сп (Russian grade) steel after combined impact of equal-channel angular pressing and electroplastic rolling are considered. Shown is the effect of combination of treatment methods on micro-hardness and toughness of steel.

Keywords: steel, microstructure, defect structure, micro-hardness, toughness, equal-channel angular pressing, electroplastic rolling, metallography, X-ray analysis, X-ray diffraction, dislocation density.

Обработка металлов давлением является неотъемлемой частью различных отраслей промышленности. Решение задач ОМД связано с необходимостью повышения технологичности производства, качества изделий, экономии металла, потребностью улучшения эксплуатационных характеристик (прочности, износостойкости, хладостойкости и др.). Теоретические аспекты обработки металлов давлением, основы которой были заложены М.В. Ломоносовым, Д.К. Черновым и Н.С. Курнаковым, нашли свое развитие в работах других исследователей.

В последнее время к изделиям и деталям машин предъявляются определенные требования по микроструктуре, а также одновременно необходимо обеспечить высокие

прочность и пластичность. В этой связи весьма актуальными являются разработка и развитие комбинированных методов обработки металлов. Для выбора оптимальных режимов комбинированной обработки необходимо проведение исследований физико-механических свойств, в том числе прочностных, пластических свойств, хладостойкости, дефектной структуры металлов.

Методы обработки металлов давлением, основанные на их пластическом деформировании, широко применяются в машиностроительном производстве. В работах многих авторов нашло свое отражение развитие различных методов обработки: прокатки [1],ковки [2],прессования [3],штамповки [4] и др. Технология обра-