

УДК 548.1:533.9

## ВЛИЯНИЕ ИОННОЙ И ЛАЗЕРНОЙ ОБРАБОТКИ НА ПОВЕРХНОСТЬ СТАЛЕЙ

**В.Г. Кириченко, В.Н. Леонов**

*Харьковский национальный университет им. В.Н. Каразина, Институт высоких технологий,  
61108, г. Харьков, пр. Курчатова, 31.*

*E-mail: [kirichenko@ph.t.univer.kharkov.ua](mailto:kirichenko@ph.t.univer.kharkov.ua)*

*Поступила в редакцию 20 марта 2010 г.*

Представлены результаты исследования структурно-фазовых превращений в альфа-железе и сталях после импульсного лазерного и ионного воздействия на их поверхность. Облучение ионами азота и титана ферритной стали 20 приводит к формированию в поверхностном слое (до 0,3 мкм) нитрида железа и фазы железо-титан. Импульсное лазерное воздействие на поверхность альфа-железа приводит к образованию в приповерхностном слое исходного ферромагнитного материала значительного количества аустенитной парамагнитной фазы (до 30%). При облучении на поверхности железа наряду с формированием парамагнитной фазы образуются ступенчатые структуры волнообразного типа, обусловленные процессами расплавления и сверхбыстрого охлаждения поверхностного слоя.

**КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА:** ионное и лазерное облучение, ферритные стали, фазовые превращения

### INFLUENCE OF IONIC AND LASER TREATMENT ON STEELS SURFACE

**V.G. Kirichenko, V.N. Leonov**

*Kharkov Karazin National University, High Technology Institute,  
31 Kurchatov St., Kharkov, 61108, Ukraine.*

The results of research of structure - phase transformations in alpha-iron and steels after impulsive laser and ion influence on surface are presented. The irradiating by ions of nitrogen and the titan of ferritic steel 20 causes creation in surface layer (up to 0,3 mkm) nitride of iron and phase iron - titanium. Pulsing laser effect on a surface of an alpha-iron causes formation in a near-surface layer of the initial ferromagnetic material of a significant amount of an austenitic paramagnetic phase (up to 30 %). At an irradiation on a surface of iron along with creation of a paramagnetic phase the stepped structures of wavy type caused by processes of melting-down and superfast refrigerating of surface layer have been created.

**KEY WORDS:** ionic and laser irradiation, ferritic steels, phase transformations

### ВПЛИВ ІОННОЇ І ЛАЗЕРНОЇ ОБРОБКИ НА ПОВЕРХНЮ СТАЛЕЙ

**В.Г. Кіріченко, В.М. Леонов**

*Харківський національний університет ім. В.Н. Каразіна, Інститут високих технологій,  
61108, м. Харків, пр. Курчатова, 31.*

Представлені результати дослідження структурно – фазових перетворень у альфа-залізі та сталях, підданих імпульсному лазерному та іонному впливу на поверхню. Опромінення іонами азоту і титану феритної сталі 20 спричиняє формування у поверхневому шарі (до 0,3мкм) нітриду заліза і фази залізо-титан. Імпульсний лазерний вплив на поверхню альфа-заліза призведе до утворення у приповерхневому шарі первинного феромагнітного матеріалу значної кількості аустенітної парамагнітної фази (до 30%). При опроміненні на поверхні заліза водночас з формуванням парамагнітної фази утворюються ступінчасті структури хвиляподібного типу, обумовлені процесами розплавлення та надшвидкого охолодження поверхневого шару.

**КЛЮЧОВІ СЛОВА:** іонне і лазерне опромінення, феритні сталі, фазові перетворення.

Развитие ядерной энергетики и разработка более совершенных ядерных реакторов требует модернизации различных элементов конструкций АЭС [1, 2]. Это обуславливает необходимость исследований структурно-фазового состояния сталей в различных условиях термомеханического и радиационного воздействия. В частности, к таким воздействиям относится лазерная импульсная обработка поверхности сплавов. Большинство лазерных технологических процессов связано с нагревом, плавлением и испарением вещества. Среди методов обработки материалов лазерным излучением выделяется поверхностное упрочнение лучом лазера. При этом твердость повышается на 15-20% по сравнению с известными методами термообработки. Методы лазерной обработки зависят от плотности излучения лазера и времени его воздействия.

Облучение металлических материалов концентрированными потоками энергии, а также неметаллическими и металлическими ионами в широком диапазоне энергий, в последнее время широко используется для придания сплавам повышенного уровня эксплуатационных свойств. Однако механизм влияния облучения, в частности ионами азота, титана на свойства сплавов во многих случаях не установлен, что в определенной степени связано с отсутствием данных по влиянию облучения на изменение химического состава и свойства сталей и сплавов [3-9]. Тем не менее, применение ионных пучков для обработки и модифицирования поверхности изделий непрерывно расширяется. Это обусловлено разработкой новых технологических процессов с возможностью управления энергетическими и временными характеристиками концентрированных потоков энергии.

Целью данной работы являлось исследования структуры и фазового состава поверхностных слоев альфа-железа и сталей с различным содержанием углерода после импульсного лазерного и ионного облучения.

### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

Методами рентгеноструктурного анализа и мессбауэровской спектроскопии с регистрацией электронов внутренней конверсии (МСКЭ) на ядрах  $^{57}\text{Fe}$  исследовали альфа-железо, сталь 20 и сталь X18H10T. Использовали высокочистое карбонильное железо, стали 20 и X18H10T в состоянии поставки. Импульсное лазерное облучение проводили с помощью YAG:Nd3+ лазера (энергия в импульсе 4-5 Дж, длительность импульса 30 - 50 нс). Диаметр облученного пятна варьировали в пределах 2-10 мм. Лазерную импульсную обработку поверхности железа и сталей проводили в воздушной атмосфере при нормальных условиях. Поверхность стали 20 облучали азотом дозой  $D=10^{16} \text{ см}^{-2}$  и энергией  $E=30 \text{ КэВ}$ . Поверхность стали 20 также обрабатывали пучком ионов Ti (ток  $I=130 \text{ А}$ ,  $t=2 \text{ с}$ ) с формированием слоя Ti толщиной  $100 \text{ Å}$ . Согласно расчетам, проведенным в программе SRIM – 2006, с помощью функции «Ion Stopping & Range Tables», данные параметры пучка и толщина сформированного слоя соответствуют энергии ионов  $\text{Ti}^+$  равной  $E=22 \text{ КэВ}$ .

Рентгеноструктурные и рентгенографические исследования образцов сталей производились на установке ДРОН- 3,0 в  $\text{Cu-K}_\alpha$  - излучении (глубина анализируемого слоя  $\sim 2,7 \text{ мкм}$ ), в  $\text{Fe-K}_\alpha$  и  $\text{Co-K}_\alpha$  излучении (глубина анализируемого слоя  $\sim 3 \text{ мкм}$ ). Точность определения параметра решетки  $\pm 0,0005 \text{ Å}$ . С помощью МСКЭ на ядрах  $\text{Fe}^{57}$  производилась идентификация железосодержащих фаз. Спектры резонансного рассеяния регистрировались с помощью спектрометра ЯГРС- 4. В качестве источника использовался  $^{57}\text{Co}$  в матрице Cr. Толщина анализируемого слоя для МСКЭ  $\approx 0,1 \text{ мкм}$ . Металлографический анализ сталей проводили с помощью металлографического оптического микроскопа МИМ-8 и электронного микроскопа типа ЭВМ-100ЛМ. Анализ поверхности образцов производили с помощью сканирующего электронного микроскопа JEOL JSM-840.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Импульсное лазерное облучение поверхности карбонильного железа и сталей в воздушной атмосфере при комнатной температуре не приводит к окислению поверхности за счет использования импульсов длительностью от 30 до 50 нс. Также не наблюдается изменения веса образцов (использовались весы типа АДВ - 200, точность 0,1 мг), что свидетельствует о практически полном отсутствии распыления поверхности образцов. Наблюдается оплавление поверхности. По мессбауэровским данным облучение железа и сталей приводит к образованию в приповерхностном слое исходного ферромагнитного материала парамагнитной фазы, количество которой зависит от содержания углерода в материале. Энергия лазерного излучения поглощается в скин-слое облучаемого вещества пленки и практически мгновенно (за время порядка  $10^{-11}$ ) передается решетке поглощающего материала. Материал, поглотивший излучение, быстро за время порядка 1 нс, нагревается до температуры плавления. Остывание материала сопровождается движением фронта отвердевания с характерными скоростями 10 м/с от границы раздела жидкость - твердое тело к поверхности. Это движение и «замораживает» концентрационное распределение легирующих атомов в поверхностном слое металлической матрицы. Необходимо отметить, что представленная здесь упрощенная модель не учитывает такие эффекты, возникающие при лазерном воздействии, как испарение, поглощение лазерного излучения в паре, плазмообразование, взаимодействие пара (плазмы) с расплавленным слоем матрицы.

По данным МСКЭ в поверхностном слое альфа-железа глубиной до 0,1 мкм после лазерного облучения образовалась аустенитная  $\gamma$ - фаза (рис. 1, 2). Основной структурной составляющей деформированных образцов стали 20 является феррит.

Облучение ионами азота поверхности сталей, в частности, стали 20 (рис. 3, 4) приводит к формированию достаточно большого количества парамагнитной фазы нитрида железа состава  $\text{Fe}_x\text{N}$  ( $2 < x < 3$ ). Эта фаза термически стабильна до температур выше  $400^\circ\text{C}$ . С другой стороны при стимулированной ионами Ag имплантации ионов N в диапазоне  $140^\circ\text{C} \leq T \leq 420^\circ\text{C}$  наблюдались следующие фазовые превращения  $\epsilon\text{-Fe}_2\text{N} \rightarrow \epsilon\text{-Fe}_{2+x}\text{N} + \epsilon\text{-Fe}_{3,2}\text{N}$  и  $\epsilon\text{-Fe}_{3,2}\text{N} + \gamma\text{-Fe}_4\text{N}$  фазу [5].

Облучение потоком ионов титана приводит к формированию интерметаллида железо-титан (рис. 5, 6). На рис. 5, 6 приведены спектры стали 20 до и после облучения ионами титана. Толщина сформированного слоя Ti составляла  $100 \text{ Å}$ . Этим объясняется слабая интенсивность дублетного спектра рассеяния, расположенного вблизи нуля скоростей (рис. 6), образовавшейся парамагнитной фазы на поверхности стали после кратковременного облучения пучком. Таким образом, импульсное лазерное воздействие эффективно модифицирует поверхностные слои сплавов на основе железа и позволяет при совместном лазерном и ионном облучении поверхности стали регулировать относительное содержание альфа и гамма – фаз.

Приведенные на рис. 4 и 6 спектры отражают процесс формирования в ферромагнитной матрице парамагнитных фаз, которые в соответствии с диаграммами состояния систем железо-азот и железо-титан не могут образовываться в областях «железных» углов диаграмм состояния.

Обнаруженное противоречие можно попытаться объяснить, предположив, что в состав парамагнитной фазы, образующейся при внедрении атомов азота и титана в поверхностный слой, кроме сформировавшихся указанных фаз за счет повышенного содержания внедренных ионов, входит также  $\gamma$  - фаза (например, азотного аустенита), образующаяся при быстром остывании нагретого до высоких температур поверхностного слоя.

Это подтверждается приведенными выше данными по лазерному импульсному облучения поверхности карбонильного  $\alpha$  – железа (рис. 1, 2). Можно заметить, что содержание парамагнитной фазы образующейся после облучения азотом и титаном коррелирует с различным положением центра температурного диапазона существования  $\gamma$ - фазы на приведенных диаграммах состояния (600 и 1150 °C, соответственно) (рис. 7, 8).

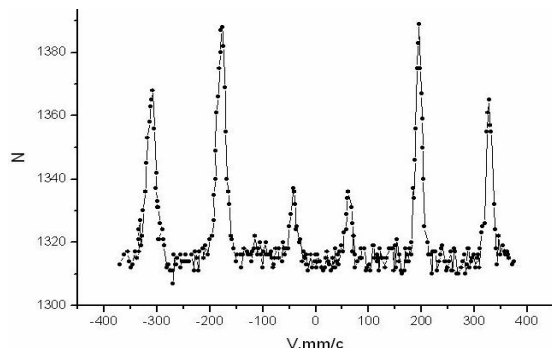


Рис. 1. Спектр МСКЭ поверхности необлученного карбонильного  $\alpha$  – железа

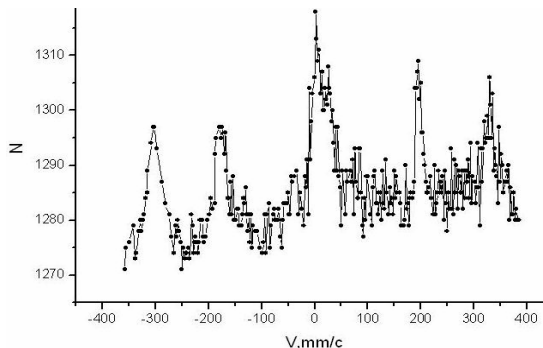


Рис. 2. Спектр МСКЭ облученной импульсом лазера поверхности карбонильного  $\alpha$ -железа

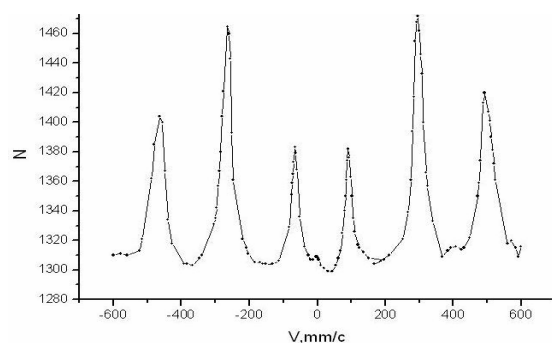


Рис. 3. Спектр необлученной поверхности стали 20

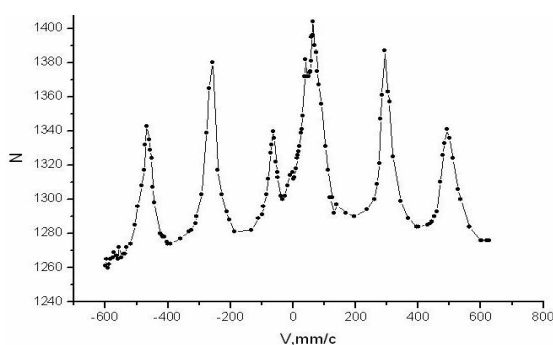


Рис. 4. Спектр стали 20 после облучения ионами азота.

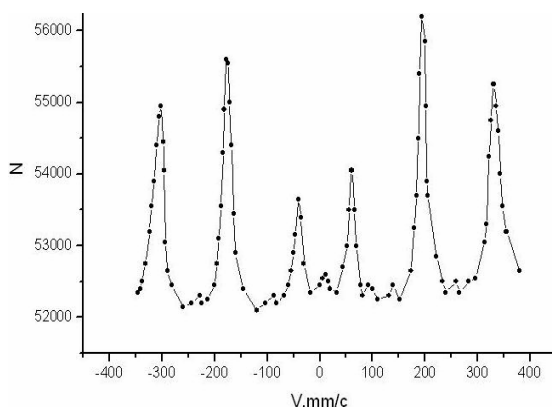


Рис. 5. Спектр необлученной поверхности стали 20

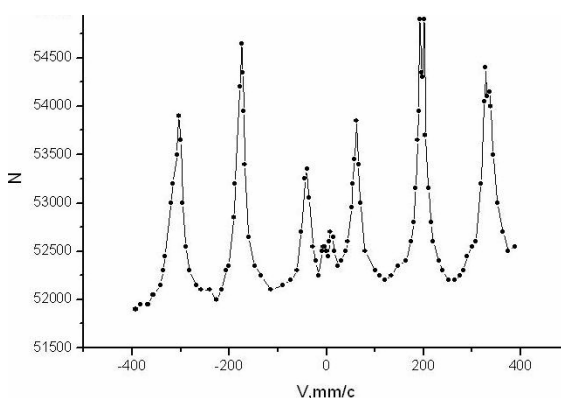


Рис. 6. Спектр стали 20 обработанной пучком ионов Ti. Слой Ti толщиной 100Å

Это значит, что при одинаковом энергетическом вкладе в процессе внедрения ионов азота и титана  $\gamma$ -фаза в поверхностном слое образуется в большем количестве при облучении азотом. Не следует исключать и возможность образования карбида титана. Таким образом, результаты облучения азотом поверхностного слоя стали 20 и обработки пучком ионов Ti с формированием слоя Ti толщиной 100Å можно объяснить с учетом температурных диапазонов формирования  $\gamma$ - фазы.

Эти данные согласуются с расчетами профилей распределения атомов отдачи железа, ионов азота и титана, проведенными с использованием программы «SRIM – 2006» при помощи функции «TRIM Calculation» (рис. 9-12). Полученные данные о профилях распределений атомов отдачи железа и внедренных ионов азота (рис. 9, 10) и титана (рис. 11, 12) свидетельствуют о смещении примерно на 100 Å профилей внедренных ионов вглубь мишени по сравнению с профилями атомов отдачи железной матрицы. Следует отметить, что глубина проникновения ионов азота значительно больше, чем ионов титана, что удовлетворительно коррелирует с большей эффективностью формирования  $\gamma$ -фазы при облучении поверхности стали ионами азота (сравним

рис. 4,6). При увеличении энергии ионов азота пики распределения атомов отдачи железа и ионов азота одновременно смещаются внутрь мишени  $\alpha$ -Fe. Аналогичный эффект наблюдается и в случае ионов титана - профили распределения атомов отдачи железа и ионов титана также смещаются внутрь мишени  $\alpha$ -Fe. Однако, облучение ионами титана приводит к меньшему относительному смещению профилей атомов отдачи железа и внедренных ионов титана. Введение углерода 0,2% C в поверхностный слой практически не сказывается на расчетных профилях распределения атомов отдачи и ионов титана.

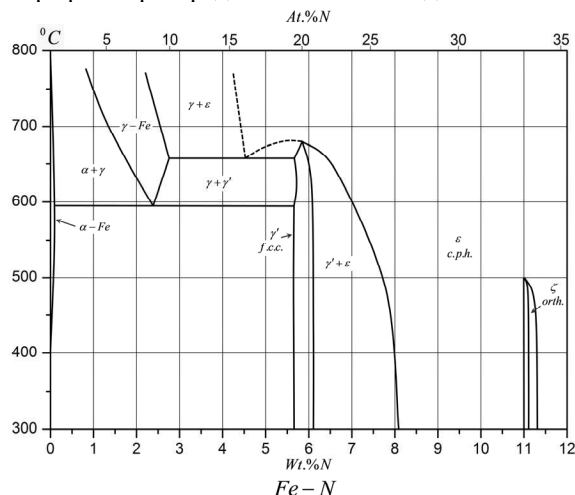


Рис. 7. Диаграмма состояния системы железо-азот

Кроме того, с использованием программы «SRIM – 2006» рассчитывались профили распределения вакансий и смещений в поверхностном слое образцов.

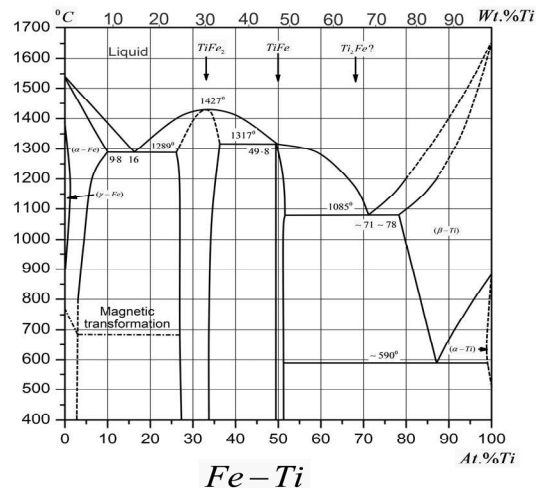


Рис. 8. Диаграмма состояния системы железо-титан

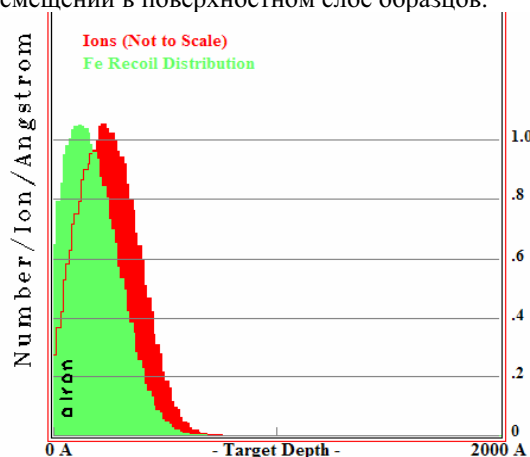


Рис. 9. Профили распределения атомов отдачи железа (слева) и ионов азота с E= 20 кэВ (справа) в  $\alpha$ -железе

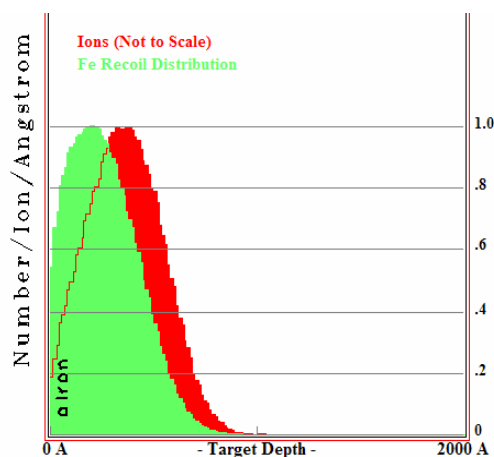


Рис. 10. Профили распределения атомов отдачи железа (слева) и ионов азота с E=30 кэВ (справа) в  $\alpha$ -железе

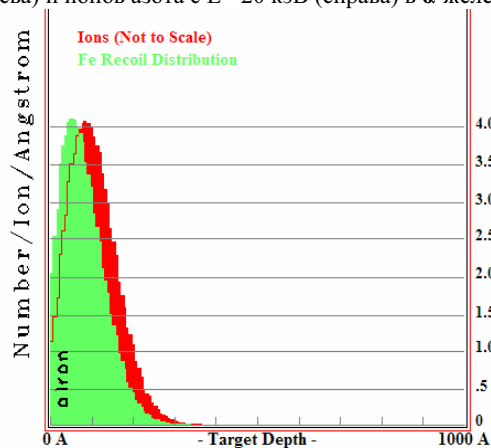


Рис. 11. Профили распределения атомов отдачи железа (слева) и ионов титана с E= 22кэВ (справа) в  $\alpha$ -железе

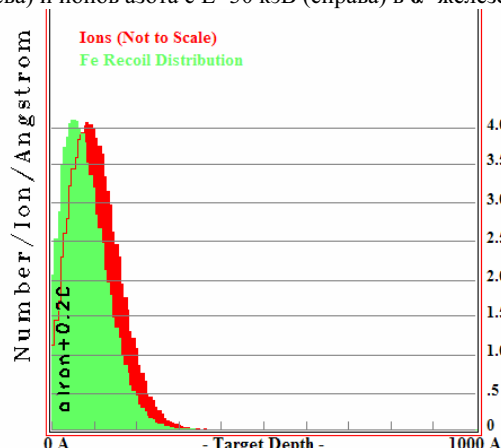


Рис. 12. Профили распределения атомов отдачи железа (слева) и ионов титана с E=22кэВ (справа) в мишени ( $\alpha$ -железо + 0,2% углерода)

Таким образом, при анализе лазерного и ионного воздействия в связи с образованием при облучении па-

рамагнитных фаз сложного состава возникает задача исследования влияния азота и титана, лазерного импульсного воздействия на структуру аустенитных материалов и их поверхность. К таким материалам относятся широко распространенные аустенитные коррозионностойкие стали с пониженным содержанием углерода (0,06-0,12 %C). Основным фактором, ограничивающим использование аустенитных коррозионностойких сталей, как конструкционных материалов для быстрых реакторов и реакторов 4 и 5-ого поколений является радиационное распухание [9]. Необходимая стойкость аустенитных сталей к распуханию достигается соответствующим легированием и термомеханической обработкой. Радиационное распухание многокомпонентных сталей является результатом сложных структурно-фазовых превращений при облучении. Радиационную стойкость можно попытаться повысить путем увеличения стабильности мультимасштабной структуры сталей - твердый раствор, дислокационная структура, система выделений вторичных фаз, границы зерен. Среди радиационных процессов выделяется радиационно-стимулированная сегрегация, которая приводит к неоднородности твердого раствора и формированию выделений. Поэтому повышения радиационной стойкости сталей можно достичь путем создания системы стабильных мелкодисперсных выделений [9]. Локальное изменение состава, обусловленное радиационно-стимулированной сегрегацией, приводит к формированию выделений различных типов, среди которых следует обратить внимание на выделения, подавляющие распухание в результате ускоренной рекомбинации точечных дефектов на поверхности раздела выделения-матрица. Это карбиды MC (в основном TiC, NbC, VC), фосфиды  $Fe_2P$  или  $Ni_3Ti$ .

Так как сочетание и оптимизация процессов лазерной и ионной обработки (ионами азота и титана) для формирования комплексных поверхностных слоев, например, (FeTi)N может приводить к значительной модификации поверхности сталей, как и в случае электронного [10], или  $\gamma$  - облучения сталей то учитывая состав приведенных фаз с титаном и азотом в данной работе проведено исследование микроструктуры стали X18H10T, дополнительно легированной наночастицами нитрида титана.

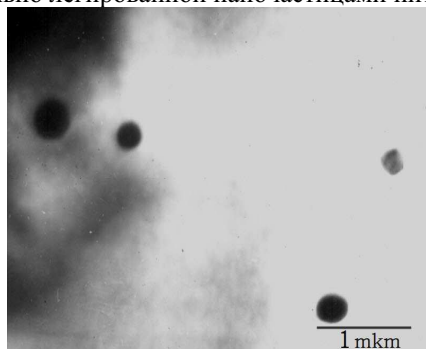


Рис. 13. Микрофотография исходного сплава X18H10T

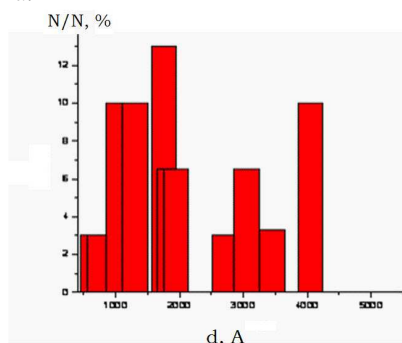


Рис. 14. Распределение включений по размерам в X18H10T

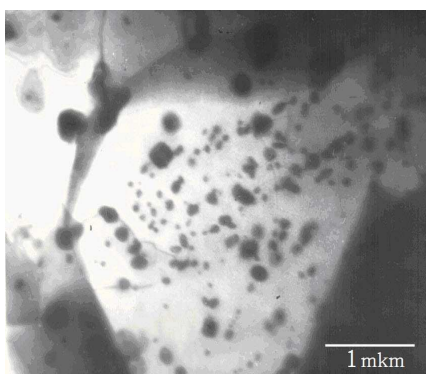


Рис. 15. Микрофотография сплава X18H10T+0.04 %TiN

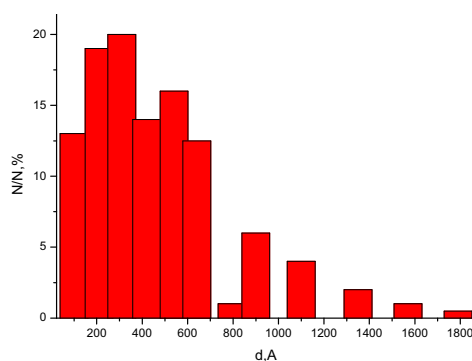


Рис. 16. Распределение включений в X18H10T+0,04% TiN

На рис. 13-16 приведены микрофотографии исходной и легированной частицами нитрида титана стали X18H10T, и распределение частиц включений (в основном карбида титана) по размерам.

Легирование наночастицами нитрида титана приводит к сдвигу центра распределения в область средних значений около 30 нм по сравнению с исходным, превышающим 100 нм. При этом изменяется также форма распределения частиц по размерам (рис. 14, 16), трансформируясь к нормальному распределению.

Лазерное импульсное облучение поверхности стали X18H10T приводит к значительному изменению структуры поверхности. Кроме образования, отмеченных выше волнообразных структур сложной формы (по сравнению с волновыми структурами обнаруженными ранее и приведенными в [5]), происходит переориентация частиц включений вторых фаз в поверхностном слое, увеличение размеров зерен, изменение их формы. Размер зерен в центре облученного пятна (рис. 18) возрастает на некоторых участках поверхности до 40 мкм. Зерна в основном имеют форму близкую к равноосной. Наблюдаются поры и крупные включения.

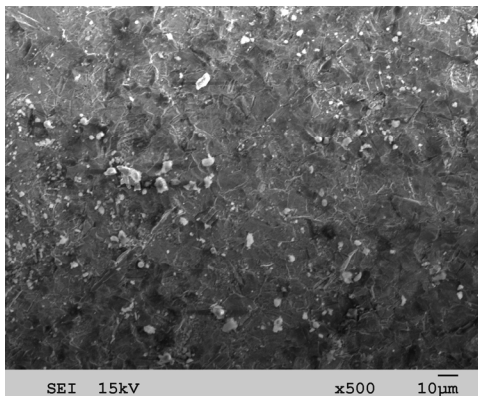


Рис. 17. Участок X18N10T на границе облученного пятна (вверху) и необлученной части поверхности (внизу)

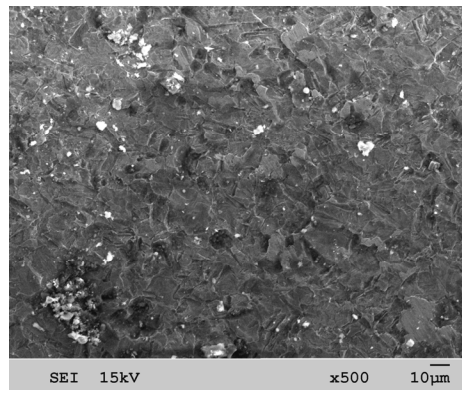


Рис. 18. Центр облученного лазером пятна на поверхности стали X18N10T

На границе облученного пятна (рис. 17 вверху) и необлученной части поверхности (рис. 17 внизу) наблюдаются включения игольчатой формы, ось которых направлена по градиенту температуры при действии лазерного импульса.

### ВЫВОДЫ

По данным мессбауэровской спектроскопии конверсионных электронов облучение альфа-железа и ферритных сталей приводит к образованию в приповерхностном слое исходного ферромагнитного материала значительного количества парамагнитной фазы с параметрами спектра рассеяния близкими к параметрам аустенитной фазы. Количество парамагнитной фазы зависит от содержания углерода в материале и, например, для чистого карбонильного железа составляет от 20 до 30% в зависимости от мощности лазерного импульса. При облучении на поверхности железа и сталей наряду с формированием парамагнитной фазы образуются ступенчатые структуры волнообразного типа, обусловленные процессами расплавления и сверхбыстрого охлаждения поверхностного слоя. По данным растровой электронной микроскопии среднее расстояние между отдельными элементами волнообразных структур составляет 20 - 30 мкм. Облучение ионами азота и титана приводит к формированию в поверхностном слое (до 0,3 мкм) нитрида железа и интерметаллида железо-титан. Лазерная обработка поверхности аустенитного материала на примере стали X18N10T приводит к переориентации частиц включений вторых фаз в поверхностном слое, увеличению размеров зерен, изменению их формы.

Таким образом, показано, что в результате лазерного воздействия и облучения ионами азота и титана состав поверхностного слоя сталей существенно изменяется. Обнаруженные особенности образования поверхностных слоев при облучении стальных поверхностей лазерным импульсным излучением, ионами азота и титана способствуют оптимизации процессов формирования комплексных поверхностных слоев, например, (FeTi)N.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Развитие атомной энергетики России и Украины – фактор устойчивого межгосударственного сотрудничества: материалы совместного совещания-семинара РАН и НАНУ: 21-23 октября 2008 г., ЛОК «Колонтаево» (г. Энергосталь). – М.: Наука, 2009. – 357 с
2. И. М. Неклюдов Проблемы работоспособности материалов основного оборудования АЭС Украины // Прогрессивные материалы и технологии. - Киев: Академперіодика, 2003. - Т. 1. - С.277-295.
3. И.В. Горынин Надежные материалы – основа безопасности атомной энергетики // Мировая энергетика. - 2006. - №7(31). - С.90-91.
4. С.Ф. Моряцев Применение лазерной резки и сварки в атомной промышленности //Атомная техника за рубежом.- 1987. - №8. - С.11-16.
5. В.Г. Кириченко, А.И. Кирдин, Т.А. Коваленко, А.В.Остапов Влияние импульсного лазерного облучения на структуру поверхностных слоев циркониевых сплавов //Вісник Харківського національного університету, сер. фізична «Ядра, частинки, поля». - 2007. - №.777. - Вип. 2/34/. - С.41-50.
6. В.Г. Кириченко, А.И. Кирдин. Ядерно-физическое металловедение сталей //Вісник Харківського національного університету, сер. фізична "Ядра, частинки, поля". 2009. - №.845. - Вип. 1/41/. - С.39-61.
7. Г.Г. Гладуш, С.В. Дробязко, В.И. Мянко, Ю.В. Павлович, А.Н. Явохин Закалка поверхности металлов излучением импульсно-периодического CO<sub>2</sub>-лазера // Поверхность. Физика, химия, механика. - 1987. - №7. – С. 115.
8. В.С. Васильев, А.Н. Герашенко, М.И. Гусева, А.А. Носков, А.М. Сулима, А.Э. Стрыгин, В.А. Шулов Исследование методом электронной Оже-спектроскопии элементного состава поверхности стали после ионного легирования и испытаний на циклическую высокотемпературную усталость //Поверхность. Физика, химия, механика. – 1987. - №11. - С. 133.
9. В.Н. Воеводин, И.М. Неклюдов Эволюция структурного состояния и радиационная стойкость конструкционных материалов. - Киев: Наукова думка, 2006. -376 с.
10. С.А. Письменецкий, В.Г. Кириченко Микродозовая радиационная технология обработки инструмента // Оборудование и инструмент. – 2004. -№6(52) - С.12-14.
11. В.Г. Кириченко, Д.В. Чміль Структурно-фазовые превращения в аустенитных сталях при отжиге, деформации и гамма-облучении //Вісник Харківського національного університету, сер. фізична "Ядра, частинки, поля". - №574. - Вип. 4/20. - С. 89-92.