

УДК 539.536

DOI: 10.24160/1993-6982-2019-5-32-44

## Лазерное и электронно-лучевое упрочнение металлов с наноуглеродным покрытием

Г.С. Бочаров, А.В. Елецкий, С.Д. Федорович

Обобщены результаты экспериментов по модифицированию стальной поверхности в результате нанесения наноуглеродного покрытия с последующими лазерной или электроннолучевой обработками. В качестве наноуглеродного покрытия использованы сажа, образованная при электродуговом распылении графитовых электродов в электрической дуге с последующей экстракцией фуллеренов, оксид графена, подвергнутый термическому восстановлению при различных температурах, и фуллерен  $C_{60}$ . В качестве источника высокоэнергетического облучения взят импульсный лазер с длиной волны 1,064 мкм, энергией импульса на уровне 10 Дж и длительностью импульса на уровне нескольких миллисекунд. В качестве источника электронного пучка задействован ускоритель, обеспечивающий энергию электронов 60 кэВ и стационарный ток пучка до 250 мА.

Проведенные эксперименты указывают на существенное (до 8 раз) увеличение микротвердости обработанной стальной поверхности, сопровождающееся снижением коэффициента трения на несколько десятков процентов. Наблюдается немонотонная зависимость микротвердости обработанной поверхности от энергии лазерного или электронного облучения.

*Ключевые слова:* углеродные наноматериалы, техническое железо, микротвердость, микроструктура, износостойкость, коэффициент трения.

*Для цитирования:* Бочаров Г.С., Елецкий А.В., Федорович С.Д. Лазерное и электронно-лучевое упрочнение металлов с наноуглеродным покрытием // Вестник МЭИ. 2019. № 5. С. 32—44. DOI: 10.24160/1993-6982-2019-5-32-44.

## Laser and Electron Beam Strengthening of Metals with Nanocarbon Coating

G.S. Bocharov, A.V. Eletsii, S.D. Fedorovich

The results of experiments on modifying metal surface by applying nanocarbon coating followed by laser or electron beam treatment are generalized. Soot produced as a result of electric arc sputtering of graphite electrodes followed by extraction of fullerenes, graphene oxide thermally reduced at different temperatures, and  $C_{60}$  fullerene were used as nanocarbon coating. An impulse laser with a wavelength of 1.064  $\mu\text{m}$ , impulse energy at a level of 10 J, and impulse duration around a few milliseconds was used as a source of high-energy irradiation. An accelerator providing electron energy of 60 keV and a stationary beam current up to 250 mA was used as an electron beam source.

The accomplished experiments point to a considerable (up to 8 times) increase in the microhardness of the treated steel surface which is accompanied by a decrease of the friction coefficient by several tens percent. It has also been found that the microhardness of the treated surface is a non-monotonic function on the laser or electron beam irradiation energy.

*Key words:* carbon nanomaterials, commercial iron, microhardness, microstructure, wear resistance, friction coefficient.

*For citation:* Bocharov G.S., Eletsii A.V., Fedorovich S.D. Laser and Electron Beam Strengthening of Metals with Nanocarbon Coating. Bulletin of MPEI. 2019;5:32—44. (in Russian). DOI: 10.24160/1993-6982-2019-5-32-44.

### Введение

Проблема упрочнения конструкционных материалов — одно из ключевых направлений современного материаловедения. Наиболее распространенные подходы ее решения включают в себя комбинацию процедуры легирования с последующей термической либо механической обработкой поверхности [1]. При этом в качестве легирующих присадок к конструкционным

материалам используются такие компоненты, как Ni, Al, Si, Co, V, Nb и др. В последние годы, в связи с открытием нового класса углеродных наноматериалов (УНМ): фуллеренов, графена, углеродных нанотрубок и т.п., интерес исследователей привлекла возможность объемного упрочнения конструкционных материалов путем введения в материал указанных структур [2 — 9]. Подтверждением возможности использования УНМ для упрочнения конструкционных материалов мо-

жет служить открытие, сделанное в 2005 г. в Техническом Университете Дрездена (Германия) [10]. Согласно результатам наблюдений, выполненных при использовании ТЭМ высокого разрешения, образцы дамасской стали, взятые с музейного экземпляра изготовленной в XVI в. сабли, содержат многослойные УНТ. Это стало возможным после того, как небольшой образец металла был растворен в соляной кислоте. Материал, оставшийся нерастворенным, содержал многослойные УНТ диаметром до 5 нм с характерным расстоянием между слоями, близким к 0,34 нм. Внутренняя полость большинства нанотрубок заполнена цементитом (карбидом железа  $Fe_3C$ ), обладающим повышенной твердостью и хрупкостью. Можно предположить, что до сих пор до конца неразгаданная природа эффекта упрочнения дамасской стали подобна той, которая лежит в основе явления модификации металлов в результате введения УНМ с последующей обработкой давлением. Естественно считать, что описанный эффект связан с образованием определенной модификации карбида железа на поверхности раздела между углеродными наноструктурами и зернами металла в результате термообработки, сопровождающей процедуру изготовления соответствующих образцов.

Наряду с объемным модифицированием конструкционных материалов практический интерес представляет поверхностное упрочнение, требующее использования существенно меньшего количества присадки и в то же время позволяющее решить многие прикладные проблемы. Успешный подход к модифицированию стальной поверхности нанолуглеродным материалом с последующей обработкой лазерным излучением или электронным пучком продемонстрирован в [11 — 14], где в качестве присадки взяты фуллерен  $C_{60}$  и нанолуглеродная сажа, образованная при электродуговом распылении графита с последующей экстракцией фуллеренов. Измерения показывают, что лазерная обработка приготовленной таким образом стальной поверхности приводит к существенному увеличению микротвердости (до 8 раз), в то время как электронно-лучевая обработка сопровождается возрастанием микротвердости, достигающим четырехкратного значения. Повышение микротвердости поверхности сопровождается заметным снижением коэффициента трения обработанной поверхности (до 50%).

Настоящая работа представляет обобщение экспериментов, выполненных в [11 — 14]. При этом, наряду с фуллереном  $C_{60}$  и нанолуглеродной сажой, в качестве

упрочняющего покрытия использован частично восстановленный оксид графена, подвергнутый термической обработке при различных температурах. Предложено сравнение результатов, полученных при использовании различных типов нанолуглеродного покрытия и источников высокоэнергетического облучения.

### Эксперимент

*Исходные образцы.* В качестве исходных образцов, подлежащих модифицированию, взяты пластинки из малоуглеродистой стали размером  $1,5 \times 5$  см<sup>2</sup> и толщиной около 3 мм. В таблице 1 представлены результаты химического анализа примесей в исходном материале, полученные стандартным оптико-эмиссионным методом. Исходные образцы более чем на 99% состоят из железа.

*Нанолуглеродная сажа.* В нанолуглеродном покрытии использовали сажу, образованную при электродуговом распылении графитовых электродов в электрической дуге с последующей экстракцией фуллеренов, фуллерен  $C_{60}$  и оксид графена, подвергнутый термическому восстановлению при различных температурах. Для получения сажи применяли высокочастотный четырехэлектродный дуговой разряд в атмосфере гелия при потоке газа 3...6 литра в минуту, при частоте 66 кГц и токе дуги 220 А [15]. Электроды ориентированы вдоль ребер пирамиды под углом 57°. Образующуюся в результате электродугового распыления углеродную сажу обрабатывали в установке типа SOXHLET с целью экстрагирования фуллеренов. Удельная поверхность оставшейся после экстракции фуллеренов сажи, измеренная методом BET на установке СОРБИ-М, оказалась равной  $233 \pm 4$  м<sup>2</sup>/г. Сажу тщательно измельчали в ступе с помощью пестика, после чего заливали бензолом в отношении 100:1 (по массе) при перемешивании до состояния однородной суспензии. Упрочняемые образцы погружали в суспензию, просушивали в течение суток на воздухе при температуре 50 °С и затем, с целью улучшения адгезии, отжигали в печи в слабом потоке аргона (до 100 см<sup>3</sup>/мин) в течение 20 минут при температуре 600 °С. Масса полученного покрытия составляла примерно 16 мг, а ее толщина — 20 мкм, что соответствует плотности покрытия около 1 г/см<sup>3</sup>.

*Фуллереновое покрытие.* Фуллерен  $C_{60}$  чистотой 99,8%, используемый в качестве упрочняющего покрытия, приобретен STS Ltd (С-Петербург). Раствор фуллеренов  $C_{60}$  в о-ксилоле при концентрации 14 г/л

Таблица 1

**Результаты измерений элементного состава примесей в пластинах малоуглеродистой стали оптико-эмиссионным методом**

Содержание элементов, %					
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

наносили послойно на поверхность образцов. После каждого нанесения слой высушивали при комнатной температуре. Число фуллереновых слоев на образцах варьировали от 1 до 7. Толщина каждого слоя соответствовала изменению массы покрытия примерно на 0,4 мг.

На рисунке 1, а, б приведены микрофотографии поверхности до и после лазерной обработки, полученные на сканирующем электронном микроскопе высокого разрешения MIRA 3 LMU (Tescan) с термополювым катодом Шоттки в режиме отраженных электронов (BSE). Видно, что в результате испарения растворителя на поверхности металла образуются микрокристаллы фуллерита размером в несколько микрон. Они расположены беспорядочно по поверхности и отстоят друг от друга в среднем на расстоянии около 10 мкм. Лазерное облучение поверхности приводит к их разрушению и формированию более или менее однородной пленки, содержащей фрагменты молекул фуллерена, внедренных в стальную матрицу.

Подготовлено 3 образца, отличающихся толщиной фуллеренового покрытия и степенью перекрытия лазерных пятен, образующих полосы: наименьшую толщину покрытия (1 слой) имел образец №1, для которого степень перекрытия лазерных пятен составляла 40 и 50%, для образца №2 (3 слоя) степень перекрытия лазерных пятен — 50%, для образца №3 с максимальной толщиной покрытия (4 слоя) степень перекрытия также равна 50%. Кроме этих образцов был подготовлен образец, обработанный неперекрывающимися лазерными пятнами с различающимся числом слоев фуллерена. Число фуллереновых слоев в различных пятнах менялось от 1 до 7.

*Термически восстановленный оксид графена.* Образцы термически восстановленного оксида графена получены из оксида графена, произведенного из кристаллического графита с использованием стандартного метода Хаммерса [16] с применением нитрата калия,

перманганата калия и концентрированной серной кислоты. Бумагоподобные листы полученного оксида графита толщиной 40...60 мкм и плотностью 1,2 г/см<sup>3</sup> разрезали на прямоугольные полоски шириной от 10 до 15 мм и длиной от 15 до 25 мм и подвергали термической обработке в высокотемпературной печи установки planarGROW-2S производства компании PlanarTech, предназначенной для выращивания углеродных наноструктур методом химического осаждения паров (CVD). Режим обработки задавали с помощью компьютера, управляющего всеми параметрами нагрева. Камера, где проводилась термообработка, представляет собой цилиндрическую трубку диаметром 40 мм. Образцы помещали в кварцевую емкость длиной 20 см, шириной 3 см и глубиной 2,5 см, которую вводили в камеру. Нагрев печи и термообработка образцов проходили в условиях медленной прокачки аргона со скоростью 50 см<sup>3</sup>/мин (приведено к нормальным условиям) при давлении аргона 10 Тор.

Эксперименты показали, что надежные, хорошо воспроизводимые результаты получаются только при достаточно малой скорости нагрева образцов до нужной температуры. Так, при нагреве образцов со скоростью выше 1 °С/с наблюдалось неконтролируемое взрывоподобное разрушение материала. Исходя из этого, нагрев печи от комнатной температуры до 200 °С протекал со скоростью 2 °С/мин, а скорость последующего нагрева до температуры обработки составляла ~ 1 °С/с. Длительность термообработки при всех температурах составляла 10 минут. По окончании термообработки печь выключалась, и ее охлаждение естественным путем до комнатной температуры продолжалось примерно в течение часа.

В результате описанной процедуры получен набор образцов частично восстановленного оксида графена с различной степенью восстановления. Их использовали в качестве покрытия для упрочнения стальной поверхности. Степень восстановления контролировали по

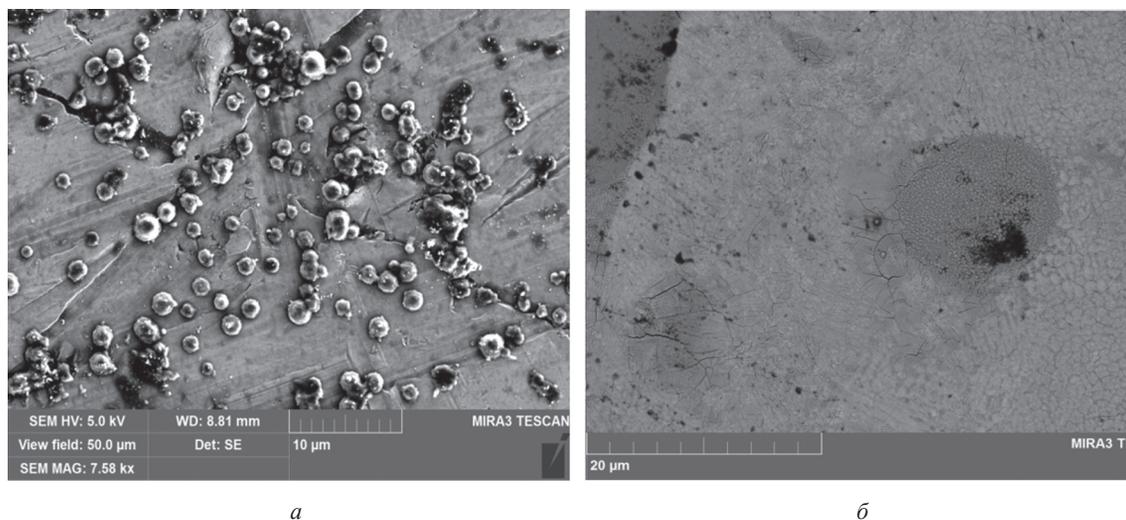


Рис. 1. Микрофотографии стальной поверхности, покрытой слоем фуллерена C<sub>60</sub> до (а) и после (б) лазерного облучения

результатам измерения удельной проводимости материала, а также на основании измерений рентгеновских фотоэлектронных спектров (РФЭС). Наряду с этим проводили измерения плотности образцов, полученных при различных значениях температуры отжига.

Для измерения плотности образцов частично восстановленного оксида графена в зависимости от температуры термообработки использовали электронные аналитические весы Sartorius QUINTIX124. При этом геометрические размеры образцов измеряли с помощью микрометра. Как показывают результаты, неоднородность материала по толщине составляет около 20%. Поскольку толщина образца используется при определении удельной проводимости материала, указанная неоднородность является основным источником погрешности измерений.

Электрические характеристики образцов оксида графена, подвергнутых термообработке при различных температурах, получали с помощью стандартной электроизмерительной аппаратуры. Образец зажимали между контактами прибора с помощью скобок из медной фольги, обеспечивающих однородное прохождение электрического тока через всю пленку. Рентгеновские фотоэлектронные спектры (РФЭС) исходных образцов и образцов, подвергнутых термообработке, определяли с помощью спектрометра Kratos Axis Ultra DLD, работающего на линии AlK $\alpha$ . При получении обзорных спектров энергия пропускания составляла 160 эВ, при измерении спектров высокого разрешения — 40 эВ; спектры C1s и спектры потери энергии измеряли при энергии пропускания 80 эВ. Опыты проводили без нейтрализатора и калибровки. Вычитание фона выполняли по методу Ширли. Рентгеновское излучение направляли на поверхность образца под углом примерно 45°. Вторичные электроны регистрировали в направлении нормали к поверхности. Угол сбора составлял около  $\pm 20^\circ$ . Размер области анализа — 300 $\times$ 700 мкм<sup>2</sup>. Лист

частично восстановленного оксида графена накладывали на пластину и закрепляли на ней с помощью либо металлической рамки, либо тонких полосок липкой ленты. Последующие эксперименты показали, что наличие липкой ленты не оказывает воздействия на результаты упрочняющей процедуры.

На рисунке 2, а, б приведены результаты измерений удельной проводимости образцов частично восстановленного оксида графена и зависимость их плотности от температуры термообработки. Видно, что термообработка оксида графена приводит к радикальным изменениям электрических характеристик этого материала. В диапазоне изменения между 150 и 170 °С проводимость материала возрастает более чем на пять порядков величины. При этом не удалось получить величину температуры термообработки, при которой проводимость материала принимала бы промежуточное значение. Отсюда следует, что изменение проводимости материала в указанном диапазоне носит скачкообразный характер и представляет собой перколяционный переход [14]. Максимально достигнутое значение проводимости восстановленного оксида графена (~3500 См/м) примерно на порядок ниже табличного значения проводимости графита. Если учесть, что плотность материала, подвергнутого термообработке при температуре 800 °С, составляет около 0,5 г/см<sup>3</sup>, что примерно в 4,5 раза ниже плотности графита, то получается, что проводимость материала в расчете на один графеновый слой лишь вдвое уступает соответствующему значению для графита. Такое сравнительно небольшое различие, по-видимому, обусловлено структурой оксида графена, состоящего из множества фрагментов микронного размера. Проводимость данного материала определяется сопротивлением контакта между этими фрагментами, которое, как отмечалось выше, падает по мере роста приложенного напряжения. Степень восстановления оксида графена определяется температурой и длительностью термообработки. В таблице 2

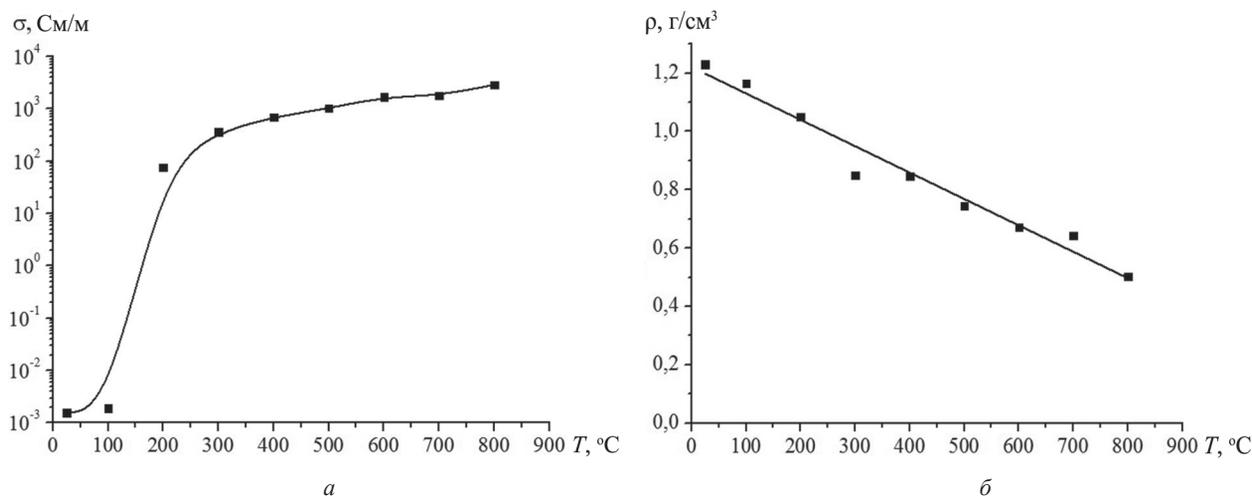


Рис. 2. Зависимости проводимости (а) и плотности (б) образцов частично восстановленного оксида графена от температуры термообработки. Точки на графиках — результат усреднения по многим образцам и по нескольким значениям приложенного напряжения

Таблица 2

Химический состав исходного образца оксида графена и образцов, подвергнутых термообработке при различных температурах, полученный на основании анализа РФЭС спектров, ат. %

Температура отжига, °С	C, %	O, %	C/O	N, %	S, %	Si, %
25	74,7	23,0	3,25	1,3	0,5	0,4
150	73,6	25,1	2,93	0,7	0,5	—
200	82,0	15,2	5,39	1,6	0,5	0,7
600	90,6	8,1	11,2	0,5	—	0,7

приведен химический состав образцов, определенный на основании анализа рентгеновских фотоэлектронных спектров [17]. В данном случае термообработка приводит к удалению кислорода.

В качестве источника лазерного излучения использован лазерный аппарат для сварки ЛТА4-1, работающий в импульсном режиме на длине волны 1,064 мкм. Длительность импульсов варьировалась в диапазоне от 1 до 3 мс, энергия импульса достигала значений 12 Дж. Лазерный луч фокусировали в пятно диаметром от 2,2 до 2,8 мм, так что удельная энергия лазерного излучения, воздействующего на образец, могла достигать значений на уровне 320 Дж/см<sup>2</sup>.

В качестве источника электронного пучка применяли электронную пушку установки серии АЭЛТК-12 производства ОАО НИТИ «Прогресс» с объемом камеры 12 м<sup>3</sup>, ускоряющим напряжением 60 кВ и мощностью пучка до 40 кВт. Диаметр пучка составлял порядка 0,05 см. Обрабатываемую поверхность сканировали электронным пучком в поперечном направлении с частотой 1000 Гц, при этом электронная пушка перемещалась в продольном направлении со скоростью до 5 см/с. Таким образом, в результате электронно-лучевой обработки на поверхности образца возникала дорожка шириной 2,5 и длиной 15 мм. Интенсивность облучения поверхности при фиксированной скорости развертки луча варьировалась в результате изменения тока пучка в диапазоне от 3 до 15 мА. Измерения показали, что наиболее значительный эффект упрочнения поверхности в результате электронно-лучевой обработки достигается при энергии облучения на уровне 460 Дж/см<sup>2</sup>, поэтому эксперименты проводились в диапазоне энергии облучения от 140 до 700 Дж/см<sup>2</sup>.

После обработки образцов лазерным излучением или электронным пучком различной интенсивности определяли изменение микротвердости поверхности материала. Микротвердость облученных участков поверхности измеряли по методу Виккерса на твердомере DuraScan 20 (Emco-Test). Для сравнения проводили измерение микротвердости поверхности образцов, не подвергнутых обработке, и образцов, облученных лазерным или электронным пучком, но не содержащих нанокремнистого покрытия. Помимо этого для обработанных образцов выполняли трибологические испытания для определения изменения коэффициента

трения в результате обработки поверхности указанным способом. Испытания проходили на трибометре TRB S CE 0000 (CSM Instruments SA) без смазки при температуре (22±2) °С по методу «шар–плоскость» (при линейном возвратно-поступательном перемещении образца относительно неподвижного контртела с заданной амплитудой перемещения). Скорость перемещения составляла 10 см/с; прикладываемая нагрузка — 2 Н; длина хода (амплитуда перемещений) — 8 мм; длина пробега (путь трения) — 300 м. В качестве контртела использовался шар из карбида вольфрама диаметром 6 мм. Износ образца (коэффициент изнашивания) определяли в мм<sup>3</sup>/(Н·м) с использованием среднего значения площади сечения дорожки износа, которое оценивали по результатам измерения 5 поперечных профилей дорожки износа на профилометре Dektak 150. Для определения изменения коэффициента трения и износостойкости образцов материалов в результате проводимой лазерной обработки требовалось создать протяженную полосу на поверхности образца. Такая полоса шириной 2,5 мм и длиной 15 мм образуется при воздействии лазерных импульсов с одновременным передвижением образца. В пределах полученной полосы проводили испытание на трение. Микрофотографии поверхностей, подвергнутых обработке, получали на сканирующем электронном микроскопе высокого разрешения MIRA 3 LMU (Tescan) с термополювым катодом Шоттки в режиме отраженных электронов (BSE).

### Результаты и обсуждение

*Микротвердость.* Значение микротвердости исходных образцов, не содержащих нанокремнистого покрытия и не подверженных лазерному облучению, составило 183±10 HV. В таблице 3 даны результаты измерения микротвердости образцов, не содержащих нанокремнистого покрытия и подверженных лазерному облучению различной интенсивности.

Лазерная обработка стальной поверхности может вызывать не только увеличение, но также и уменьшение микротвердости. При этом максимальный эффект увеличения микротвердости относительно невелик и не превышает 100%. Различия в значениях микротвердости, измеренных в различных точках лазерного пятна, связаны с неоднородным распределением интенсивности лазерного излучения по поверхности

Таблица 3

Результаты измерений микротвердости и микрофотографий образцов, не содержащих наноллеродное покрытие и подверженных облучению лазерными импульсами различной энергии и длительности

Номер образца	Энергия импульса $E$ , Дж	Длительность импульса $\tau$ , мс	Микротвердость, НВ	Видимые особенности облученной поверхности
1	9	3	203, 152, 163	Сильное потемнение по всей поверхности
2	5	1	176, 188	Слабые изменение цвета поверхности
3	9	1	251, 396	Пожелтение поверхности
4	12	5	255, 180	Почернение по краям

пятна, а также с неоднородностями структуры самого исходного образца.

Результаты измерения зависимости микротвердости образцов, содержащих покрытие из наноллеродной сажи и подвергнутых лазерному облучению, от удельной энергии лазерного облучения представлены на рис. 3, а. Эти данные уместно сравнить с аналогичной зависимостью, полученной при облучении образца с наноллеродным покрытием пучком быстрых электронов (рис. 3, б). Обе зависимости имеют немонотонный характер и принимают максимальное значение при удельной энергии лазерного облучения около 200 Дж/см<sup>2</sup> и при удельной энергии электронного облучения около 400 Дж/см<sup>2</sup>. Максимальное значение микротвердости в случае лазерного облучения (950 НВ) примерно вдвое превышает соответствующее значение для случая облучения электронным пучком. Экспериментально установлено, что лазерное облучение стальной поверхности с наноллеродным покрытием приводит максимум к пятикратному увеличению микротвердости обрабатываемой поверхности.

При сравнении зависимостей (рис. 3 а, б) обращает на себя внимание существенное различие оптимальных значений удельной энергии лазерного (250 Дж/см<sup>2</sup>) и электронного (500 Дж/см<sup>2</sup>) облучений. Качественное объяснение этого различия может быть получено, исходя

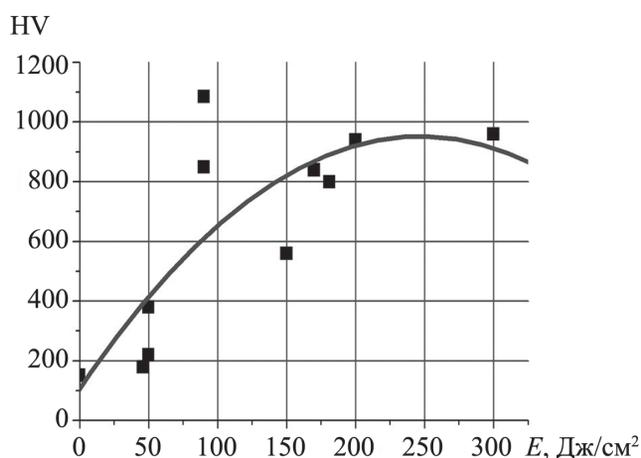
из учета того обстоятельства, что лазерное излучение поглощается облучаемой поверхностью, в то время как электронный пучок проникает на некоторую глубину.

Для определения характера воздействия электронного пучка на поверхность малоуглеродистой стали, содержащую наноллеродное 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  $l_t$ .

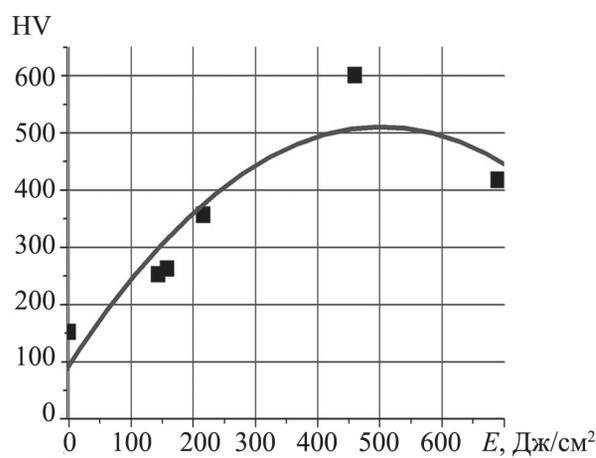
При оценке глубины проникновения быстрых электронов в образец можно воспользоваться классическим подходом Бора [18], описывающим торможение быстрых частиц в веществе. Согласно этому подходу, основанному на предположении, что основной механизм торможения быстрых частиц связан с их рассеянием на свободных и связанных электронах, имеющих в материале, интенсивность потери энергии описывается следующим выражением:

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

где  $\varepsilon_e$  — энергия электрона;  $e$  — заряд электрона;  $N$  — плотность среды;  $Z$  — зарядовый номер атома;  $\Lambda \sim \ln(\varepsilon_e/I) \sim 10$  — кулоновский логарифм;  $I$  — среднее значение энергии связи электронов в атоме.



а



б

Рис. 3. Зависимости микротвердости стальной поверхности, покрытой наноллеродной сажей, от удельной энергии лазерного (а) и электронного (б) облучений

Интегрирование соотношения (1) приводит к следующему выражению для глубины проникновения электрона с энергией  $\epsilon_e$  в стальной образец:

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

Подстановка в (2) значений  $\epsilon_e = 96 \cdot 10^{-16}$  Дж;  $Z = 26$ ;  $N = 0,84 \cdot 10^{23}$  см<sup>-3</sup>;  $I \sim 1,6 \cdot 10^{-18}$  Дж приводит к оценке характерной длины проникновения электрона в материал  $l_e \approx 6 \cdot 10^{-4}$  см. 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  $v_b = 5$  см/с длительность воздействия пучка на обрабатываемую дорожку длиной  $l_p = 1,5$  см и шириной  $d_p \approx 0,25$  см составляет  $\tau_{es} \sim l_p/v_b \sim 0,3$  с. За это время на поверхность площадью  $l_p d_p \approx 0,37$  см<sup>2</sup> попадает энергия пучка, равная  $Q \approx W \tau_{es} \approx 180$  Дж. Это соответствует плотности падающей энергии около 500 Дж/см<sup>2</sup>. В результате теплопроводности данная энергия за время облучения распространяется на расстояние порядка  $d_i \sim (\tau_{es} \cdot \chi)^{1/2}$ , где  $\chi = \lambda/\rho C$  — коэффициент температуропроводности материала;  $\rho$  — его плотность;  $C$  — удельная теплоемкость;  $\lambda$  — коэффициент теплопроводности. Подставив табличные значения для стали при температуре 1000 К:  $\lambda \approx 0,3$  Вт/(см·К),  $C \approx 0,6$  Дж/(г·К),  $\rho = 7,8$  г/см<sup>3</sup> [19], получим  $\chi \approx 0,06$  см<sup>2</sup>/с;  $d_i \sim 0,14$  см. Отсюда следует, что по окончании действия пучка энергия, поглощенная материалом, занимает объем примерно  $V = l_p d_i^2 \sim 0,027$  см<sup>3</sup>. Это приводит к нагреву материала на величину:

$$\Delta T_{\max} \approx Q/C_p V \quad (3)$$

Подставив в (3) оцененные значения  $V = l_p d_i^2 \sim 3 \cdot 10^{-2}$  см<sup>3</sup>;  $Q = 180$  Дж;  $C \approx 0,6$  Дж/(г·К),  $\rho = 7,8$  г/см<sup>3</sup>, получим  $\Delta T_{\max} \approx 1424$  К. Таким образом, температура материала в результате облучения (1700 К) приближается к справочному значению температуры плавления малоуглеродистой стали (1800 К). При этом 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 ( $C_m = 78$  Дж/г — удельная теплота плавления железа). Следовательно, практически вся поглощаемая энергия преобразуется в тепло.

Учитывая грубый характер выполненной оценки, справедливой 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 в несколько микрон прогревается до температуры, близкой к температуре плавления  $T_m \approx 1800$  К. В соответствии с особенностями процесса теплопроводности по мере удаления от области тепловыделения, толщина которой оценена значением  $6 \cdot 10^{-6}$  м, температура плавно падает. В области проплавления материала протекает интенсивная конвекция, благодаря которой углеродные наночастицы проникают с поверхности на глубину порядка нескольких десятков микрон.

При покрытии поверхности фуллереном  $C_{60}$  с последующей лазерной обработкой обнаружена зависимость микротвердости не только от удельной энергии лазерного облучения, но также от числа фуллереновых слоев. Соответствующие зависимости представлены на рис. 4. Зависимость микротвердости от удельной энергии лазерного облучения для случая фуллеренового покрытия (рис. 4, а) аналогична той, которая наблюдается в случае покрытия наноглеродной сажей (см. рис. 3, а).

В случае использования в качестве упрочняющего покрытия частично восстановленного оксида графена (ОГ) возникает вопрос о зависимости степени упрочнения поверхности от степени восстановления оксида графена. Параметром, характеризующим степень восстановления ОГ, является температура отжига. Связи между температурой отжига ОГ и степенью восстановления образцов даются зависимостью, представленной на рис. 2, а также данными, приведенными в табл. 2. На рисунке 5 изображены зависимости микро-

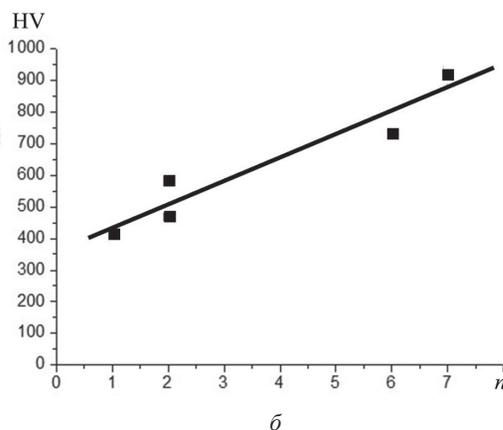
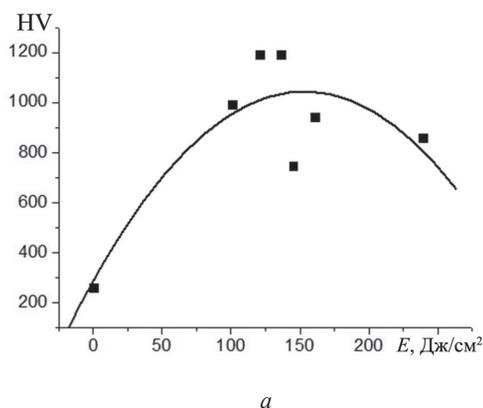


Рис. 4. Зависимости микротвердости (HV) стальной поверхности, покрытой 7 слоями фуллерена  $C_{60}$ , от удельной энергии лазерного облучения  $E$  (а) и микротвердости стальной поверхности от числа слоев фуллеренового покрытия  $n$ , измеренная для удельной энергии лазерного облучения 163 Дж/см<sup>2</sup> (б)

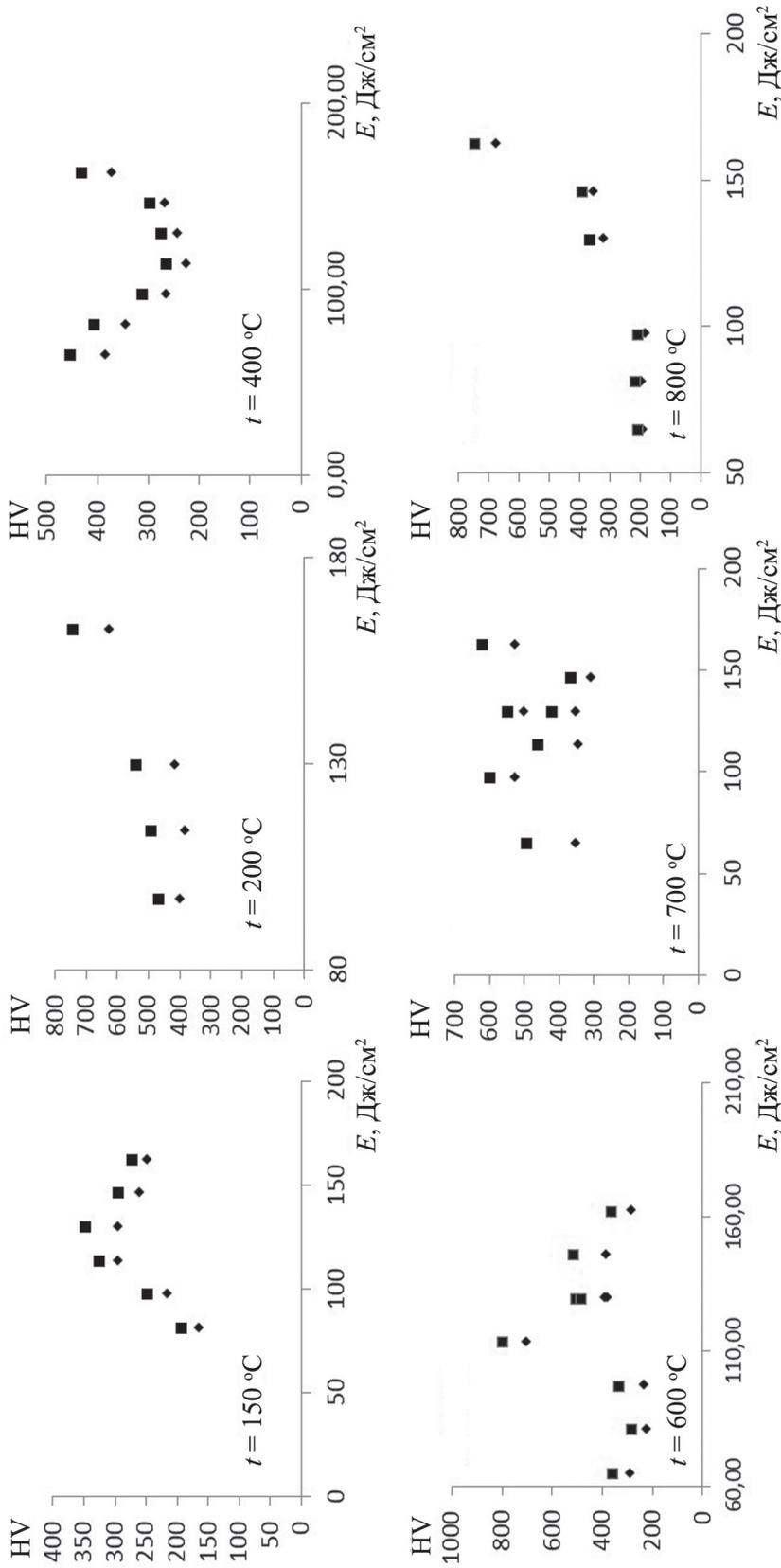


Рис. 5. Зависимости микротвердости (HV, кг/мм<sup>2</sup>) стальных образцов, покрытых частично восстановленным оксидом графена, от удельной энергии лазерного облучения. Квадратами отмечены максимальные значения микротвердости, ромбами — соответствующие значения, усредненные по поверхности лазерного пятна; t — температура термообработки оксида графена

твердости стальной поверхности с покрытием слоем частично восстановленного ОГ от удельной энергии лазерного облучения, полученные для различных значений температуры термообработки. Указанные зависимости, также как и в рассмотренных случаях, имеют немонотонный характер, причем максимальное значение микротвердости составляет, как и в предыдущих примерах, около 800 HV.

*Структура упрочненного слоя.* Структура упрочненного слоя исследована, исходя из анализа результатов измерения распределения микротвердости по глубине стального образца с фуллереновым покрытием, обработанного лазером с удельной энергией облучения 163 Дж/см<sup>2</sup>. Измерения проводили по центру лазерного пятна на шлифе образца, покрытого четырьмя слоями фуллерена C<sub>60</sub>. Результаты измерений даны на рис. 6. Микротвердость материала монотонно убывает по мере удаления от поверхности, при этом толщина упрочненного слоя составляет примерно 40 мкм.

Аналогичные измерения выполнены для случая покрытия из восстановленного ОГ с последующей лазерной обработкой. Результаты этих измерений, в которых использовался образец с покрытием из ОГ, отожженного при температуре 800 °С, показаны в табл. 4. В данном случае также наблюдается монотонное снижение микротвердости по мере удаления от поверхности, причем толщина упрочненного слоя находится в диапазоне 10...20 мкм.

С целью детального исследования микроструктуры упрочненного слоя выполнены металлографические исследования шлифа обработанной поверхности. Результаты для случая поверхности, покрытой нанокремнеземом и обработанной лазерным излучением различной интенсивности, приведены на рис. 7. Видно, что при плотности мощности лазерного излучения

до 50 кВт/см<sup>2</sup> оплавления поверхности не происходит, однако в структуре наблюдается образование легкоплавкой эвтектики и ее межкристаллитное проникновение на глубину более 20 мкм. Эвтектика каплевидной формы распределена неоднородно как по поверхности образцов, так и по толщине упрочненного слоя (см. рис. 7, а). Аналогичное явление наблюдалось авторами в [20] и объяснялось тем, что «...при лазерной обработке такие островки ледебурита образуются вблизи частиц цементита, имевшихся в исходной структуре

Таблица 4

**Зависимость микротвердости стального образца, покрытого слоем ОГ, после термообработки при температуре 800 °С и лазерной обработки при удельной энергии Дж/см<sup>2</sup>, от расстояния до поверхности**

Расстояние от поверхности, мкм	Твердость, HV (0,01, кг/мм <sup>2</sup> )
5	379
10	309
20	236
40	207
60	193
80	171
100	155
120	147
160	139
180	123
200	127
400	127
1000	130

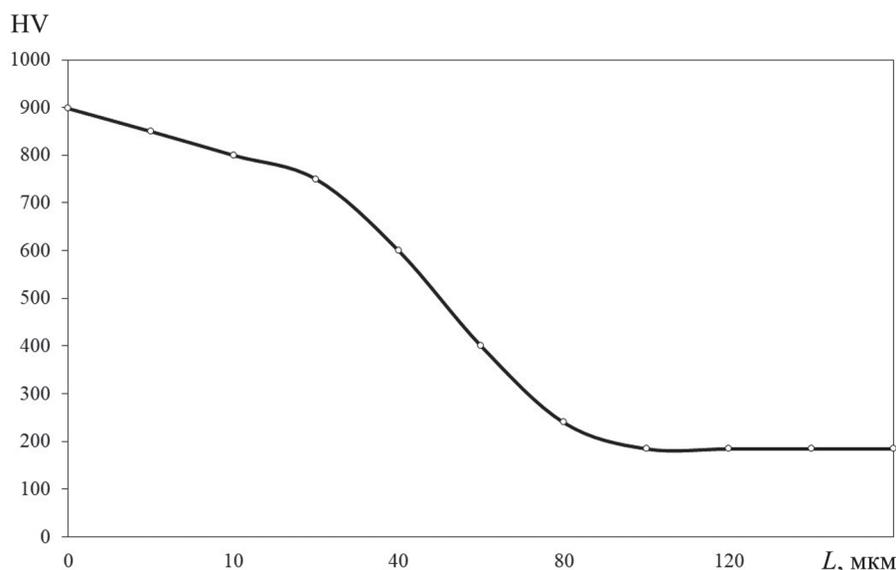


Рис. 6. Зависимость микротвердости стального образца, покрытого четырьмя слоями фуллерена C<sub>60</sub> и обработанного лазерными импульсами с удельной энергией 163 Дж/см<sup>2</sup>, от расстояния до поверхности

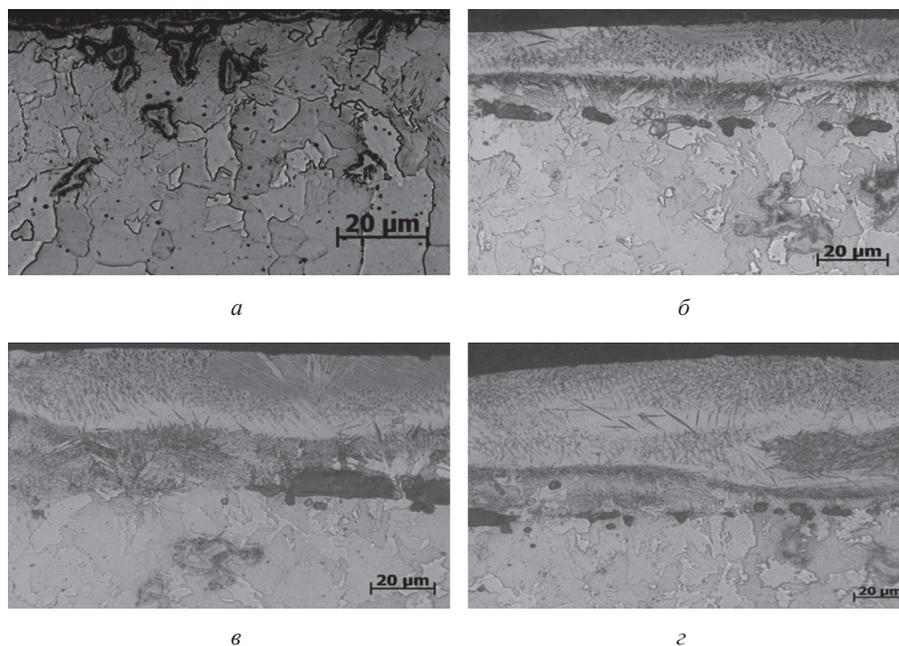


Рис. 7. Микроструктура технического железа, упрочненного слоем наноуглеродной сажи, после лазерной обработки при различных значениях плотности мощности лазерного излучения: 31 (а), 49 (б), 63 (в) и 95 (г) кВт/см<sup>2</sup>. Длительность лазерного импульса 3 мс

технического железа, причем на значительном расстоянии от зоны плавления, что связано с контактным плавлением на границе феррит-цементит при температурах, близких к эвтектической (1147 °С), что значительно ниже температуры плавления технического железа...». Однако в теле зерна феррита (см. рис. 7, а) видны включения цементита третичного, не ставшие центрами формирования эвтектики, поэтому наиболее вероятным является механизм межкристаллитного проникновения, нередко реализующийся при сварке разнородных металлов.

*Трибологические измерения.* Для образцов стали, подвергнутых описанной обработке, проведены трибологические исследования. Они включали измерение коэффициента трения обработанной поверхности, а также определение износостойкости. На рисунке 8 приведены зависимости эффективного коэффициента трения от расстояния, преодоленного шариком, измеренные для образца с покрытием из наноуглеродной сажи, не подвергнутого и подвергнутого лазерной обработке. Измерения проводили с использованием дорожки, образованной в результате образования пятен диаметром 3,5 мм с 70% перекрытием под действием

лазерных импульсов с энергией 10 Дж. Результаты трибологических испытаний сведены в табл. 5. Следует отметить, что провести испытания износостойкости образца, поверхность которого не обработана воздействием лазерного излучения, оказалось затруднительным, поскольку в силу высокой вязкости материала шарик под воздействием нагрузки не движется равномерно по дорожке, а испытывает нерегулярные перемещения. Как показывает анализ результатов трибологических испытаний, коэффициент трения обработанной поверхности на 20...30% ниже, чем в случае исходной поверхности образца. При этом наблюдаемый эффект увеличения коэффициента трения по мере движения шарика вдоль дорожки износа обусловлен увеличением глубины дорожки и, соответственно, увеличением площади контакта шарика с поверхностью материала.

Аналогичные измерения выполнены для образцов, покрытых фуллереном C<sub>60</sub>. Результаты измерений сравниваются на рис. 9 с соответствующими данными, полученными для исходного образца без покрытия и обработки. Покрытие фуллереном с последующей лазерной обработкой снижает коэффициент трения на 30...40%.

Таблица 5

**Результаты определения коэффициента трения и износостойкости поверхности для образца с покрытием из наноуглеродной сажи**

Область	Коэффициент трения			Коэффициент изнашивания образца $k$ , мм <sup>3</sup> /(Н·м)
	начальный $\mu_{\text{нач}}$	средний $\mu_{\text{ср}}$	конечный $\mu_{\text{кон}}$	
с обработкой лазером	0,14	0,32	0,54	$\sim 2,4 \cdot 10^{-6}$
без обработки	0,2	0,4	0,66	—

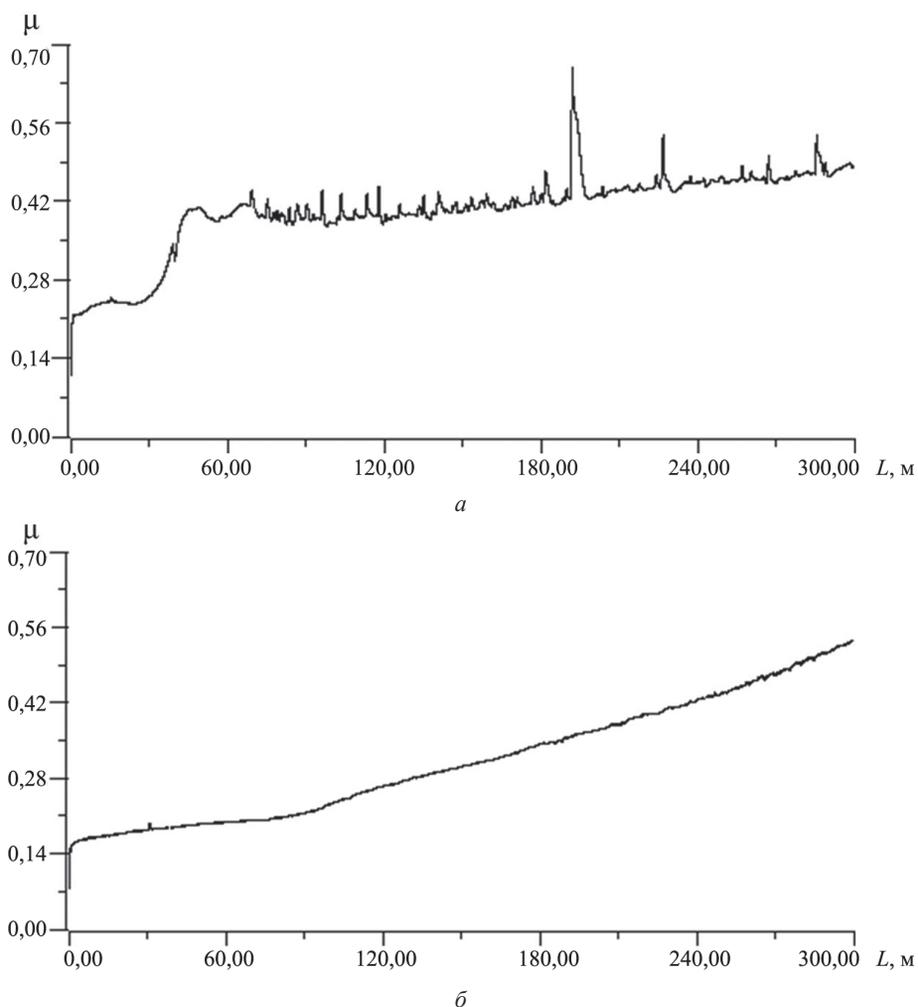


Рис. 8. Зависимости эффективного коэффициента трения  $\mu$  от расстояния, преодоленного шариком, измеренные для образца с покрытием из нанокремниевой сажи, не подвергнутого (а) и подвергнутого (б) лазерной обработке

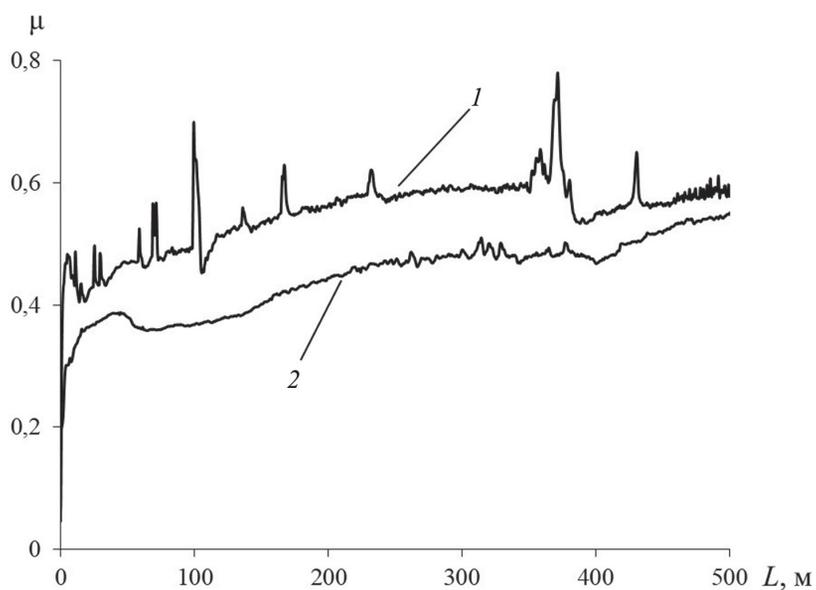


Рис. 9. Зависимости коэффициента трения  $\mu$  от длины пути трения  $L$ :

1 — исходная поверхность; 2 — поверхность с нанесением трех слоев фуллерена  $C_{60}$ , обработанная лазерным излучением с удельной энергией 163 Дж/см<sup>2</sup>

### Заключение

Выполненные эксперименты показали, что покрытие стальной поверхности слоем наноуглеродного материала (сажей, образующейся в разряде с графитовыми электродами в атмосфере He с последующим удалением фуллеренов, фуллереном C<sub>60</sub>, частично восстановленным оксидом графена) в сочетании с лазерной и электроннолучевой обработками приводит к су-

щественному (до 800%) повышению микротвердости поверхности. Наряду с этим наблюдается снижение коэффициента трения и увеличение износостойкости обработанной поверхности на 30...40 %. В экспериментах наблюдается немонотонная зависимость микротвердости обработанной поверхности от энергии лазерного или электронного луча с максимумом при удельной энергии лазерного облучения  $\approx 250$  Дж/см<sup>2</sup> и удельной энергии электронного облучения  $\approx 500$  Дж/см<sup>2</sup>.

### Литература

1. Приходько В.М., Петрова Л.Г., Чудина О.В. Металлофизические основы упрочняющих технологий. М.: Машиностроение, 2003.
2. Елецкий А.В. Механические свойства углеродных наноструктур и материалов на их основе // УФН. 2007. Т. 177. № 3. С. 233—274.
3. Chernogorova O., Drozdova E., Ovchinnikova I., Soldatov A., Ekimov E. Structure and Properties of Superelastic Hard Carbon Phase Created in Fullerene-metal Composites by High Temperature – High Pressure Treatment // J. Appl. Phys. 2012. V. 111—112. P. 601.
4. Черногорова О.П., Дроздова Е.И., Блинов В.М., Овчинникова И.Н. Влияние давления на образование сверхупругих твердых частиц в системе металл-фуллерен и трибологические свойства композиционных материалов, армированных такими частицами // Металлы. 2011. № 2. С. 63—70.
5. Tchernogorova O.P. e. a. Superhard Carbon Particles Forming from Fullerites in a Mixture with Iron Powder // Mat. Sci. Eng. 2001. V. 299. P. 136.
6. Drozdova E.I., Chernogorova O.P., Borodina T.I., Milyavskiy V.V. Effect of the Composition of Initial Fullerites on the Structure and Properties of Hard and Elastic Carbon Phase Formed in Metallic Matrix under Pressure // Fullerenes, Nanotubes, and Carbon Nanostructures. 2008. V. 16. No. 5—6. Pp. 301—305.
7. Черногорова О.П., Дроздова Е.И., Блинов В.М., Бульенков Н.А. Структура и свойства сверхупругих и твердых углеродных частиц, армирующих износостойкие композиционные материалы, полученные из смеси порошков железа и фуллеренов под давлением // Российские нанотехнологии. 2008. Т. 3. № 5—6. С. 150—157.
8. Bakshi S. R., Lahiri D., Agarwal A. Carbon Nanotube Reinforced Metal Matrix Composites — a Review // Int. Materials Rev. 2010. V. 55. No. 1. Pp. 41—64.
9. Kim K.T., Cha S.I., Hong S.H., Hong S.H. Microstructures and Tensile Behavior of Carbon Nanotubes Reinforced Cu Matrix Nanocomposites // Mater. Sci. Eng. 2006. V. 430. Pp. 27—33.
10. Reibold M., Paufler P., Levin. A., Kochmann W., Pätzke N., Meyer D.C. Carbon Nanotubes in an Ancient Damascus Sabre // Nature. 2006. V. 444. No. 7117. P. 286.
11. Чудина О.В. и др. Лазерное легирование конструкционных сталей наноуглеродными материалами // Технология машиностроения. 2017. № 9. С. 5—9.
12. Бочаров Г.С. и др. Оптимизация упрочнения стальной поверхности углеродными наноструктурами с

### References

1. Prikhod'ko V.M., Petrova L.G., Chudina O.V. Metallofizicheskie Osnovy Uprochnyayushchikh Tekhnologiy. M.: Mashinostroenie, 2003. (in Russian).
2. Eletskiy A.V. Mekhanicheskie Svoystva Uglerodnykh Nanostruktur i Materialov na ikh Osnove. UFN. 2007;177;3:233—274. (in Russian).
3. Chernogorova O., Drozdova E., Ovchinnikova I., Soldatov A., Ekimov E. Structure and Properties of Superelastic Hard Carbon Phase Created in Fullerene-metal Composites by High Temperature – High Pressure Treatment. J. Appl. Phys. 2012;111—112:601.
4. Chernogorova O.P., Drozdova E.I., Blinov V.M., Ovchinnikova I.N. Vliyanie Davleniya na Obrazovanie Sverkhuprugikh Tverdykh Chastits v Sisteme Metallfulleren i Tribologicheskie Svoystva Kompozitsionnykh Materialov, Armirovannykh Takimi Chastitsami. Metally. 2011;2:63—70. (in Russian).
5. Tchernogorova O.P. e. a. Superhard Carbon Particles Forming from Fullerites in a Mixture with Iron Powder. Mat. Sci. Eng. 2001;299:136.
6. Drozdova E.I., Chernogorova O.P., Borodina T.I., Milyavskiy V.V. Effect of the Composition of Initial Fullerites on the Structure and Properties of Hard and Elastic Carbon Phase Formed in Metallic Matrix under Pressure. Fullerenes, Nanotubes, and Carbon Nanostructures. 2008; 16;5—6:301—305.
7. Chernogorova O.P., Drozdova E.I., Blinov V.M., Bul'enkov N.A. Struktura i Svoystva Sverkhuprugikh i Tverdykh Uglerodnykh Chastits, Armiruyushchikh Iznosostoykie Kompozitsionnye Materialy, Poluchennye iz Smesi Poroshkov Zheleza i Fullerenov pod Davleniem. Rossiyskie Nanotekhnologii. 2008;3;5—6:150—157. (in Russian).
8. Bakshi S. R., Lahiri D., Agarwal A. Carbon Nanotube Reinforced Metal Matrix Composites — a Review. Int. Materials Rev. 2010;55;1:41—64.
9. Kim K.T., Cha S.I., Hong S.H., Hong S.H. Microstructures and Tensile Behavior of Carbon Nanotubes Reinforced Cu Matrix Nanocomposites. Mater. Sci. Eng. 2006;430:27—33.
10. Reibold M., Paufler P., Levin. A., Kochmann W., Pätzke N., Meyer D.C. Carbon Nanotubes in an Ancient Damascus Sabre. Nature. 2006; 444;7117:286.
11. Chudina O.V. i dr. Lazernoe Legirovanie Konstruktsionnykh Staley Nanooglerodnymi Materialami. Tekhnologiya Mashinostroeniya. 2017;9:5—9. (in Russian).
12. Bocharov G.S. i dr. Optimizatsiya Uprochneniya Stal'noy Poverkhnosti Uglerodnymi Nanostrukturami s

последующей обработкой высокоинтенсивными источниками // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2018. № 1. С. 33—39.

13. **Бочаров Г.С. и др.** Исследование механизма поверхностного упрочнения сталей наноглеродными материалами с использованием лазерного нагрева // Физика металлов и металловедение. 2018. Т. 119. № 2. С. 211—216.

14. **Чудина О.В., Елецкий А.В., Терентьев Е.В., Бочаров Г.С.** Модифицирование стальной поверхности наноглеродными материалами с использованием концентрированных потоков энергии // Металловедение и термическая обработка материалов. 2018. № 6 (756). С. 27—32.

15. **Churilov G.N. et al.** Synthesis of Fullerenes in a High-frequency Arc Plasma under Elevated Helium Pressure // Carbon. 2013. V. 62. Pp. 389—392.

16. **Hummers W.S., Offeman R.E.** Preparation of Graphitic Oxide // J. Am. Chem. Soc. 1958. V. 80. Pp. 1339—1346.

17. **Afanas'ev V.P. et al.** Evolution of Photoelectron Spectra at Thermal Reduction of Graphene Oxide // J. Vacuum Sci. and Techn. 2017. V. 35 (4). Pp. 041804.

18. **Широков Ю.М., Юдин Н.П.** Ядерная физика. М.: Наука, 1980.

19. **Физические величины** / под ред. И.С. Григорьева, Е.З. Мейлихова. М.: Энергоатомиздат, 1991.

20. **Матюнин В.М., Марченков А.Ю., Демидов А.Н.** Исследование влияния размерного эффекта на результаты определения твердости на разных масштабных уровнях // Технология металлов. 2013. № 6. С. 53—54.

Posleduyushchey Obrabotkoy Vysokointensivnymi Istochnikami. Poverkhnost'. Rentgenovskie, Sinkhrotronnye i Neytronnye Issledovaniya. 2018;1:33—39. (in Russian).

13. **Bocharov G.S. et al.** Issledovanie Mekhanizma Poverkhnostnogo Uprochneniya Staley Nanouglerodnymi Materialami s Ispol'zovaniem Lazernogo Nagreva. Fizika Metallov i Metallovedenie. 2018; 119;2:211—216. (in Russian).

14. **Chudina O.V., Eletskiy A.V., Terent'ev E.V., Bocharov G.S.** Modifitsirovanie Stal'noy Poverkhnosti Nanouglerodnymi Materialami s Ispol'zovaniem Kontsentrirrovannykh Potokov Energii. Metallovedenie i Termicheskaya Obrabotka Materialov. 2018;6 (756):27—32. (in Russian).

15. **Churilov G.N. et al.** Synthesis of Fullerenes in a High-frequency Arc Plasma under Elevated Helium Pressure. Carbon. 2013;62:389—392.

16. **Hummers W.S., Offeman R.E.** Preparation of Graphitic Oxide. J. Am. Chem. Soc. 1958;80:1339—1346.

17. **Afanas'ev V.P. et al.** Evolution of Photoelectron Spectra at Thermal Reduction of Graphene Oxide. J. Vacuum Sci. and Techn. 2017;35 (4):041804.

18. **Shirokov Yu.M., Yudin N.P.** Yadernaya Fizika. M.: Nauka, 1980. (in Russian).

19. **Fizicheskie Velichiny.** Pod Red. I.S. Grigor'eva, E.Z. Meylikhova. M.: Energoatomizdat, 1991. (in Russian).

20. **Matyunin V.M., Marchenkov A.Yu., Demidov A.N.** Issledovanie Vliyaniya Razmernogo Effekta na Rezul'taty Opredeleniya Tverdosti na Raznykh Masshtabnykh Urovnyakh. Tekhnologiya Metallov. 2013;6:53—54. (in Russian).

#### Сведения об авторах:

**Бочаров Григорий Сергеевич** — кандидат технических наук, доцент кафедры общей физики и ядерного синтеза НИУ «МЭИ», e-mail: bocharovgs@mail.ru

**Елецкий Александр Валентинович** — доктор физико-математических наук, профессор, главный научных сотрудник кафедры общей физики и ядерного синтеза НИУ «МЭИ», e-mail: eletskii@mail.ru

**Федорович Сергей Дмитриевич** — кандидат технических наук, доцент кафедры общей физики и ядерного синтеза НИУ «МЭИ», e-mail: fedorovichsd@mail.ru

#### Information about authors:

**Bocharov Grigoriy S.** — Ph.D. (Techn.), Assistant Professor of General Physics and Nuclear Fusion Dept., NRU MPEI, e-mail: bocharovgs@mail.ru

**Eletskii Aleksandr V.** — Dr.Sci. (Phys.-Math.), Professor, Chief Research Officer of General Physics and Nuclear Fusion Dept., NRU MPEI, e-mail: eletskii@mail.ru

**Fedorovich Sergey D.** — Ph.D. (Techn.), Assistant Professor of General Physics and Nuclear Fusion Dept., NRU MPEI, e-mail: fedorovichsd@mail.ru

**Работа выполнена при поддержке:** Российского научного фонда (проект № 16-19-10027)

**The work is executed at support:** Russian Science Foundation (project No. 16-19-10027)

**Конфликт интересов:** авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов

**Conflict of interests:** the authors declare no conflict of interest

**Статья поступила в редакцию:** 29.10.2018

**The article received to the editor:** 29.10.2018