

PACS 82.80.EJ

Я.В. Зауличний¹, Т.Ф. Лоскутова, В.Г. Хижняк

Рентгеноспектральне дослідження міжатомної взаємодії в фазових складових Nb-Cr-C-покриттів сталі У10А та її впливу на зчеплення покриттів з матрицею

¹Інститут проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України
"Національний технічний університет України "КПІ"

На косих зрізах (шліфах) хромових та ніобій-хромових карбідних покриттів сталі У10А, досліджені ультрам'які CrL α -, СК α -, FeL α - і NbM $_{4,5}$ -X-спектри емісії з різних глибин покриттів і сталюї матриці. Встановлена залежність характеру міжатомної взаємодії від глибини покриття. Показано, що покриття на основі карбіду хрому зчіплюється з матрицею завдяки утворенню Fe-Cr-C-зв'язків внаслідок заміщення хрому залізом в покритті та заліза хромом в сталюї матриці. Покриття NbC зчіплюється C-C-зв'язками з прошарком Fe-Cr-C-твердого розчину зчепленого з матрицею.

Ключові слова: рентгенівські спектри, сталь, міжатомна взаємодія.

Стаття постуила до редакції 27.03.2003; прийнята до друку 23.05.2005.

I. Вступ

Міжатомна взаємодія в матеріалах покриття визначається вкладом в енергію зв'язку валентних електронних станів всіх компонент покриття та дифундованих атомів із сталюї матриці в покриття та навпаки. Тому для дослідження міжатомної взаємодії в ніобієво-хромових карбідних покриттях і її впливу на зчеплення цих покриттів із сталюю матрицею, необхідно вивчити енергетичний розподіл електронів Cr, C, Nb та дифундованого заліза в валентній смузі покриття в залежності від його глибини на косому шліфі. Проведені раніше подібні дослідження TiC покриттів на сталях [1, 2] виявили значну залежність енергетичних розподілів валентних електронів Ti, C, Fe від глибини покриття і показали, що зчеплення покриття з матрицею в значній мірі відбувається завдяки взаємодії заліза з атомами-сусідами внаслідок заміщення титану залізом в ґратці TiC.

Оскільки заміщення атомів металів в ґратках покриття залежить від енергії зв'язку цих металів з вуглецем, то зчеплення покриття з матрицею суттєво залежить від особливостей міжатомної взаємодії компонент матриці. Для вивчення характеру

міжатомної взаємодії в NbCrC-покритті, необхідно знати особливості міжатомної взаємодії в залежності від глибини покриття на основі CrC, щоб з'ясувати вклад в неї атомів Nb.

II. Методичні особливості досліджень рентгенівських емісійних спектрів на косому зрізі покриття

Для найбільшого звуження випромінюючої області, пучок катодних електронів максимально фокусується так, що ширина фокусної плями на зразку була близька до 0,1 мм. Косий зріз (шліф) (рис. 1) був зроблений під кутом 2-3° до поверхні покриття. Рентгенівські емісійні смуги на різних глибинах покриття досліджувалися в 5 точках косої шліфа, перша з яких лежить на поверхні покриття, друга, третя та четверта – на різних глибинах, а п'ята точка відповідає сталюї матриці поблизу межі розділу матриці і покриття. Всі точки дослідження розміщені на однаковій відстані завдяки повороту анода на сталий кут $\Delta\phi$, який розраховується окремо для кожного зразка (косої шліфа).

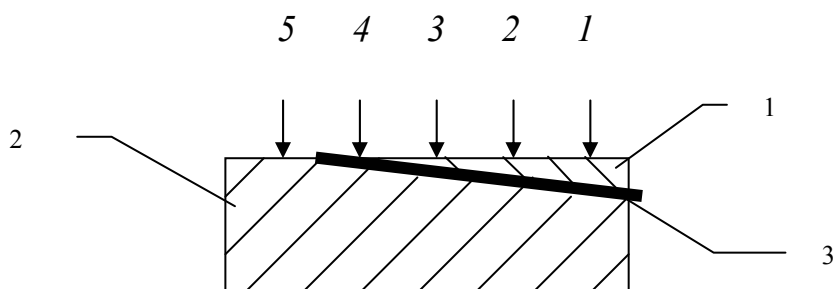


Рис. 1. Схема дослідження рентгенівських емісійних смуг на косому шліфі покриття на сталі У10А:

1- покриття;

2- сталйна матриця;

3- межа розділу;

1↓-5↓ – положення фокусних плям (точок, з яких отримані спектри).

Рентгенівські емісійні CrL_α , FeL_α , $\text{NbM}_{4,5}$ -смуги нормувались на CrL_γ , FeL_γ , NbM_ζ -рентгенівські лінії, які емітуються, внаслідок міжривневих переходів внутрішніх електронів, не задіяних в хімічних зв'язках. Апаратурні спотворення рентгенівських SK_α , $\text{NbM}_{4,5}$, CrL_α , FeL_α відповідно склали 0,2, 0,2, 0,4 і 0,8 еВ. Для запобігання впливу на структуру досліджуваних рентгенівських смуг поверхневих забруднень, всі вони були отримані при максимальних можливих анодних прискорюючих напругах 9,5 кеВ.

III. Залежність тонкої структури рентгенівських емісійних смуг від глибини покриття CrC на сталі У10А

Дослідження SK_α -, CrL_α -, FeL_α -емісійних смуг проведені на косому шліфі покриття CrC на сталі У10А показали, що істотно змінюються параметри SK_α , CrL_α при їх вимірюванні в чотирьох точках шліфа при наближенні до границі перехідної зони (рис. 2). На поверхні покриття, де локальний рентгенівський фазовий аналіз виявив в основному Cr_7C_3 , (1-а та 2-а точки косоного шліфа, спектри від яких позначені цифрою 1) CrL_α -смуга відповідає (за формою, шириною і енергетичним положенням) цьому карбиду хрому [3] так само, як і SK_α -смуга. FeL_α -смуга і FeL_γ -лінія в цій точці відсутні (рис. 2в). При переході до третьої точки, розташованої трохи ближче до перехідної зони, інтенсивність низько-енергетичного напливу "а" CrL_α -смуги зростає, що призводить до її розширення в бік низьких енергій. В цій же точці з'являються слабо-інтенсивні FeL_α - і FeL_γ -спектри (рис. 2в, спектр 2). Порівняння SK_α -смуг, одержаних від 2-ої 3-ї та 4-ої точок (спектри 1-3), показало, що їх низько-енергетичні вітки ідентичні так само, як і енергетичні положення піків в усіх точках, за виключенням форми цієї вітки в 5-ій точці (спектр 4), яка відповідає сталі за межею розділу матриці і покриття. Однак, високо-енергетична підсмуга "с", що належить SK_α -смугі і відображає участь Sr-електронів в spd-гібридних

зв'язках металічного типу, трохи збільшує свою інтенсивність і стає більш вираженою. Це свідчить про зростання вкладу електронів в цю підсмугу. Таке зростання вкладу електронів також призводить до постійного розширення SK_α -смуги, яке поблизу межі розділу матриці та покриття досягає 0,4 еВ, а за межею розділу на сталій матриці SK_α -смуга ширша ніж на поверхні приблизно на 1,0 еВ. Така форма і ширина SK_α -смуги в матриці відповідає карбідом заліза [3]. При цьому спостерігається розширення також і CrL_α -смуги на 0,3 еВ при наближенні до межі розділу (рис. 2а). Однак, за цією межею, тобто на сталі, ця ширина така сама як і на покритті біля перехідної зони. Відмітимо, що інтенсивність CrL_α -смуги в сталі лише вдвоє менша, ніж в покритті біля межі розділу. Це свідчить про те, що Cr входить в ґратку матриці, як і залізо входить в ґратку покриття. Розширення CrL_α - і SK_α -смуг збільшується поряд із зростанням інтенсивності FeL_α -смуги та зменшенням її ширини на ~0,5 еВ, тобто при збільшенні вкладу заліза. Таким чином, з описаних змін SK_α -, CrL_α -, FeL_α -емісійних смуг видно, що зростання ширини SK_α -, CrL_α -смуг відбувається внаслідок збільшення поблизу атомів Cr і C густини електронів, завдяки їх переносу від заліза. Розширення CrL_α -смуг за рахунок збільшення низько-енергетичного напливу "а" свідчить, що в валентній смугі перенесені від заліза електрони займають низько-енергетичні стани Cr та високо-енергетичні металоподібні орбіталі вуглецю. Заселення низько-енергетичних станів призводить до зростання енергії зв'язку в ґратці покриття внаслідок заміщення хрому залізом, тому таке заміщення є енергетично вигідним. Збільшення цього ефекту в міру наближення до границі розділу приводить до зчеплення покриття з матрицею внаслідок досить великої частки твердого розчину Fe-Cr-C на межі розділу, який і зв'язує матрицю з покриттям завдяки сильним метало-ковалентним зв'язкам Fe-C-Cr. Про наявність цього розчину по обидва боки від перехідної зони свідчить значна інтенсивність CrL_α -смуги і CrL_γ -лінії в залізній матриці та покритті, форма та ширина яких в найближчих точках від межі розділу по обидва боки однакова. Значна різниця в ширинах SK_α -смуг (в сталі ширина SK_α більша ніж в найближчій точці до

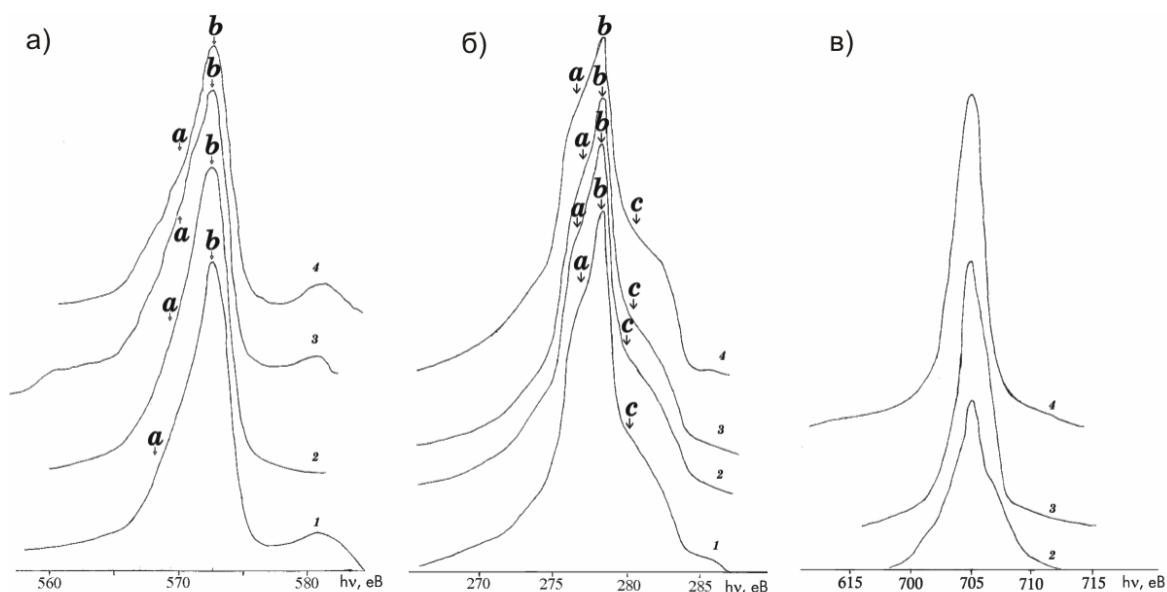


Рис. 2. Порівняння рентгенівських а)CrL α - б)CrK α - і в) FeL α -смуг емісії, отриманих з 4-х різних глибин покриття (2-:-5-та точки зрізу).

границі розділу покриття на 0,5 eB) зв'язана з тим, що крім розширення CrK α за рахунок Fe-C-Cr-зв'язків, має місце ще й підкладання CrK α від карбиду заліза.

IV. Залежність тонкої структури рентгенівських емісійних смуг від глибини покриття сталі У10А ніобій-хромовим карбідом

Дослідження рентгенівських емісійних CrK α -CrL α - і NbM $_{4,5}$ -смуг (рис. 3) з одного боку вказало на деяку схожість цих результатів до отриманих в покриттях на основі карбідів хрому, а з іншого боку виявлена відмінність цих результатів зокрема в CrK α -смугах. На відміну від покриття на основі CrC в першій точці покриття Nb-Cr-C, яка відповідає його поверхні CrL α - смуга емісії виявилася досить слабкою за інтенсивністю, але достатньою для її достовірної реєстрації. Її форма дещо подібна до такої в покритті Cr-C, відрізняється наявністю більш чітко вираженої низько-енергетичної підсмуги та проявом слабо-вираженого високо-енергетичного напливу "с", відсутнього в попередньому покритті. Це свідчить про те, що поряд з наявністю низько-енергетичних сильно-зв'язуючих станів проявляються слабо-зв'язуючі Me-Me-стани в прифермітській області. На відміну від покриття Cr-C в першій точці виявлено також слабо-інтенсивну FeL α -смугу, що дало можливість зрозуміти причину більш чіткого прояву низько-енергетичної підсмуги "а", яка є наслідком Fe-Cr-взаємодії і переносу частки електронної густини від заліза до хрому.

Однак найбільш цікавим ефектом, який спостерігається при одержанні CrK α -смуги від покриття Nb-Cr-C є поява в ній низько-енергетичної

підсмуги "а", досить чітко вираженої і відсутньої в покритті Cr-C. Цю підсмугу можна було зв'язати з підкладанням до CrK α -смуги карбиду NbC слабо-інтенсивної CrK α від Cr $_{7}C_3$. Однак, енергетичне положення піків CrK α -смуги в NbC і Cr $_{7}C_3$ практично співпадають і, враховуючи те, що в NbC ця смуга вузла, то повинно б спостерігатися симетричне її розширення, але аж ніяк це не може привести до появи низько-енергетичної підсмуги. Отже залишилося припустити, що ця смуга виникає внаслідок прояву сильно-зв'язуючої взаємодії вуглецю, відмінної від такої в NbC. Тому важливо з'ясувати поведінку цієї підсмуги при наближенні до перехідної зони.

В другій точці косоного шліфа, наближеній на один крок до границі розділу покриття і матриці, спостерігається деяке зниження інтенсивності CrL α - і FeL α -смуг (на рисунках всі спектри зведені до однакової інтенсивності, для того щоб були видні особливості їх тонкої структури), особливо останньої, що відображається на зниженні інтенсивності низько-енергетичної підсмуги, "а" в CrL α -смугі, тоді як прифермітський наплив залишається незмінним. Однак, низько-енергетична підсмуга "а" CrK α -смуги в другій точці навіть зростає за інтенсивністю. Це додатково свідчить про те, що вона не є наслідком підкладання CrK α -смуги від Cr $_{7}C_3$. Однак зменшення вмісту хрому в цій точці сприяє утворенню C-C-зв'язків між атомами вуглецю фази NbC та Cr $_{7-x}C_3$ (де x відхилення Cr $_{7}C_3$ від стехіометрії). Отже можна припустити, що NbC та Cr $_{7}C_3$ зв'язані між собою завдяки C-C-зв'язкам на поверхні фаз. Залишається також незмінним при переході від першої точки до другої форма та інтенсивність високо-енергетичної підсмуги "с", що свідчить про незмінність вкладу (Me+C)spd-гібридних станів металічного типу.

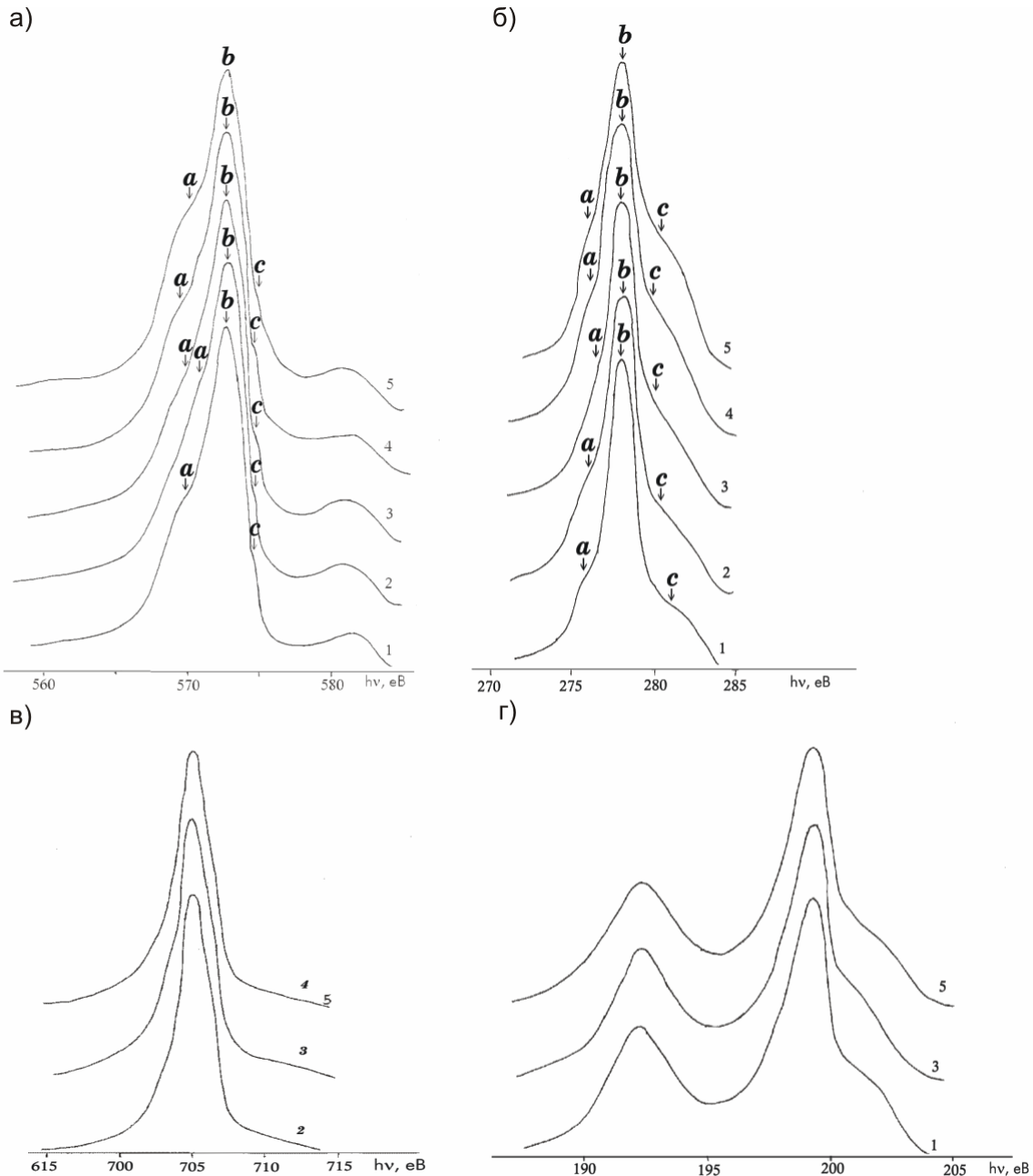


Рис. 3. Порівняння рентгенівських а)CrLa-, б)CrKa-, в)FeLa- і г)M4,5-смуги емісії, отриманих з 5-ти різних глибин покриття (1-5-та точки).

Після переходу до третьої точки, яка знаходиться ще ближче до границі розділу покриття – матриця, різко зростають інтенсивності CrLa- та FeLa-смуги емісії, що свідчить про різке зростання в цій області покриття вкладу заліза і хрому. При цьому найбільше змінюються в цій точці форми CrLa- та CrKa-смуги. Низько-енергетична смуга “а” майже втричі збільшує свою інтенсивність, приводячи до значно більшої асиметрії CrLa-смуги, а приферміївський наплив практично не змінюється. CrKa-смуга емісії стає дуже близькою до такої в покритті Cr-C, однак при цьому низько-енергетична підсмуга “а” не зникає, а навіть збільшує свою інтенсивність, розширюючись в бік низьких енергій. Зауважимо, що збільшення інтенсивності цієї підсмуги не пропорційне

зростанню інтенсивності CrLa-смуги, або концентрації Cr. Високо-енергетична підсмуга “с” CrKa-смуги в цій точці зростає і стає такою, як і в покритті Cr-C поблизу границі розділу покриття і матриці. Це свідчить про те, що зростає щільність (Me+C)spd-гібридних станів, зайнятих в металічній компоненті зв'язку. Аналіз форми CrLa- і CrKa-смуги, отриманих від 4-ї точки, яка знаходиться найближче до межі розділу матриці і покриття виявив той же характер їх зміни, що і при переході від 3-ї точки до четвертої. Це призводить до ще чіткішого вираження особливостей “а” в CrLa- і CrKa-смугах, а також підсмуги “с” в CrKa-спектрі. Це свідчить про подібність характеру міжатомної Fe-Cr-C-взаємодії в цих точках і зростання її вкладу при наближенні до

межі покриття – матриця.

При переході в п'яту точку інтенсивність та FeL α -смузи зростає більш ніж в 2 рази, оскільки ця точка знаходиться на матриці за межею розділу. При цьому різко знижується інтенсивність CrL α -смузи до такої міри, що її пік лише дещо вищий фону і точність її реєстрації знаходиться практично в межах похибки. SK α -смуга в цій точці практично ідентична такій в зразку з покриттям Cr-C.

В той же час NbM $_{4,5}$ -смуга емісії, яка відображає енергетичний розподіл Nb $_{4,5}$ -електронних станів в валентній смузі за формою та енергетичним положенням в усіх трьох точках практично однакова. Єдина відмінність полягає в тому, що різко зменшується її інтенсивність в четвертій точці, яка знаходилась практично на межі розділу покриття і матриці. Деякі незначні відмінності її форми і ширини в цій точці знаходяться практично в межах похибки, хоча вони можуть бути пов'язані з незначними заміщеннями атомів Nb атомами Cr або Fe. Така поведінка NbM $_{4,5}$ -смузи, форма та енергетичні положення якої ідентичні цим параметрам в NbC, свідчить, що структура і тип хімічного зв'язку, тобто міжатомна взаємодія Nb повністю аналогічна такій в NbC. Це свідчить практично про незмінність складу фази NbC. Ці дані узгоджуються як з даними рентгено-фазових і мікро-рентгеноспектральних досліджень хімічного та фазового складу. Така незмінність міжатомної взаємодії та хімічного складу NbC свідчить про значно більшу енергію зв'язку Nb-C, ніж це може бути при заміщенні Nb залізом або хромом.

Зважаючи на те, що в перших двох розглянутих точках в приферміївській області на короткохвильовому хвості CrL α -смузи спостерігається наплив "с", його слід зв'язати з заповненням антизв'язуючих орбіталей, які зменшують енергію зв'язку при перекритті орбіталей Cr і Nb. Заповнення цих антизв'язуючих станів перешкоджає заміщенню Cr чи Fe атомами Nb, оскільки знижується енергія зв'язуючої взаємодії

ніобію з хромом і залізом. В той же час виявлена підсмуга "а" в CrL α -смузі, отриманих від цих двох точок, інтенсивність якої залежить від інтенсивності FeL α -смузи (тобто від концентрації Fe), свідчить про те, що заповнення зв'язуючих станів додатковими електронами, перенесеними від заліза, компенсує зниження енергії зв'язку в Cr-Fe-C. Внаслідок цього даний карбід не розпадається, а присутній в перших двох точках лише в малій кількості.

Зростання інтенсивності підсмузи "а" SK α -смузи в третій та четвертій точках, свідчить про те, що в перехідній зоні, де значно більші інтенсивності FeL α - та CrL α -смузи, структура яких аналогічна до таких в описаному вище покритті Cr-C поблизу границі розділу, внаслідок заміщення хрому залізом, зростає кількість зв'язуючих (CNbC+CCrC)sp-гібридних станів, зайнятих в C-C-зв'язках між атомами, які належать фазі NbC та Cr-Fe-C. Отже фаза NbC зв'язана з фазою Cr-Fe-C в основному вуглецевими зв'язками ковалентного типу. Це узгоджується з даними мікроаналізу та металографічними дослідженнями, які показали, що на межі розділу сталь – покриття зосереджений 8-мікронний шар Cr-Fe-C. Схожість спектрів заліза, хрому і вуглецю в третій та четвертій точках до таких в покритті Cr-C на сталі свідчить про те, що цей шар зчеплений з сталлю матрицею, завдяки твердому розчину Cr-Fe-C, який присутній по обидва боки від межі розділу.

Таким чином, покриття NbC, фаза якого превалює в верхніх шарах, зчеплюється з прошарком Cr-Fe-C, завдяки C-C-зв'язкам між шаром твердого розчину Cr-Fe-C та карбідом Nb. Це зчеплення утримує дане покриття, незважаючи на те, що залізо практично не заміщає атоми Nb в NbC, а розчинність Nb в матриці заліза та в Cr-Fe-C дуже мала. В свою чергу, прошарок Cr-Fe-C зв'язаний з матрицею внаслідок взаємо-заміщення атомів хрому і заліза в прошарку та матриці.

- [1] В.Г. Хижняк, Я.В. Зауличний, О.В. Хижняк, О.Ю. Гармаш. Електронна будова та механічні властивості дифузійних покриттів на основі карбиду титану // *Фізика і хімія твердого тіла*, **2**(1), сс. 105-111 (2001).
- [2] В.Г. Хижняк, Я.В. Зауличний, О.В. Хижняк, А.Ю. Гармаш. Исследование межатомного взаимодействия и некоторых свойств диффузионных покрытий на основе карбида титана // *Изв. ВУЗов. Черная металлургия*, **9** сс. 53-56 (1998).
- [3] Е.А. Жураковский. *Электронная структура тугоплавких соединений*. Наукова думка, К. 381 с. (1976).

Ya.V. Zaulychnyy¹, T.F. Loskutova, V.G. Khyzhnyak

X-ray Spectral Researches of Interatomic Interaction on Phases Composites Nb-Cr-C-Covering of Steel U10A and Their Influence on Adhesion of Covers with Matrix

**I.M. Franysevych Institute of Material Science NAS Ukraine,
National Technical University of Ukraine "KPI"*

Under skew section of Cr and Nb-Cr carbide coating of stain U10A, it was investigated ultrasoft CrL α -, CK α -, FeL α - i NbM_{4,5}-X ray emission spectra from different coating deep and stain matrix. It is revealed dependency of inter atomic interaction upon coating depth. It is showed that Cr-C coating couples with matrix due to forming Fe-Cr-C bonds thanks to Cr substitution by Fe in coating and Fe substitution by Cr in stain matrix. NbC coating couples by C-C bonds with Fe-Cr-C layer of solid solution coupled with matrix.