

ПЛОТНОСТЬ ИОННОГО ТОКА И ПАРАМЕТРЫ ПОВЕРХНОСТНОГО СЛОЯ ХРОМСОДЕРЖАЩИХ СПЛАВОВ ЖЕЛЕЗА ПРИ ИМПЛАНТАЦИИ ИОНОВ АЗОТА НИЗКОЙ ЭНЕРГИИ

А.В. Белый¹⁾, В.А. Кукареко²⁾, И.Ю. Тарасевич²⁾, С.К. Ших¹⁾,

¹⁾Физико-технический институт НАН Беларуси, 220141, Минск, ул. Купревича, 10,
тел. 2-84-14-66;

²⁾Институт надежности машин НАН Беларуси, 220072, Минск, ул. Академическая, 12,
тел. 2-84-24-05

В работе приведены данные по фазовому составу, структуре и микротвердости сталей 40X, 40X13 и высокопрочного хромистого чугуна, обработанных ионами азота при плотности тока 1 - 2 мА/см². Установлено, что в низколегированных хромистой стали 40X и чугуне при одинаковом флюэнсе ионов большую глубину модифицированного слоя обеспечивают режимы имплантации с низкой плотностью ионного тока ($j = 1$ мА/см²) и большей продолжительностью облучения. В высокохромистой стали 40X13 глубина азотированного слоя определяется дозой ионов и не зависит от плотности тока и времени облучения. Сделан вывод, что высокохромистые стали типа 40X13 способны образовывать глубокие модифицированные слои внутреннего азотирования при плотностях ионного тока $j = 1,5 - 2$ мА/см² и малых продолжительностях обработки. Причиной является высокая растворимость в них азота и стимулированная облучением объемная диффузия. В работе обсуждается механизм формирования модифицированных азотом слоев для сталей и сплавов с различным содержанием хрома.

Введение

В последние годы интенсивное развитие получила низкоэнергетическая сильноточная имплантация при плотностях ионного тока, достигающих несколько миллиампер на квадратный сантиметр облучаемой поверхности [1,2]. Важным преимуществом методов сильноточной имплантации является разогрев поверхности ионным пучком до температур, обеспечивающих эффективное диффузионное перераспределение имплантированных атомов. В связи с этим легирование достаточно глубоких слоев оказывается возможным проводить с использованием ионов, энергия которых не превышает несколько тысяч электронвольт, что существенно удешевляет процесс ионного насыщения. Большое влияние на параметры модифицированных слоев при низкоэнергетической обработке оказывают плотность ионного тока и структурное состояние облучаемого материала [3-5]. Вместе с тем, влияние плотности ионного тока на формирование модифицированных азотом слоев разных по химическому составу материалов до настоящего времени изучено недостаточно. Поскольку хром является одним из важнейших легирующих элементов сталей и чугунов, в настоящей работе на примере типичных хромсодержащих сталей 40X и 40X13 и высокопрочного хромистого чугуна, исследовано влияние плотности тока низкоэнергетических ионов азота на параметры ионно-модифицированных слоев.

Методика эксперимента

Изучение структуры ионно-модифицированных слоев проводилось на образцах с размерами 10x5 мм и высотой 6 мм, вырезанных из пруткового проката сталей 40X, 40X13 и отливок высокопрочного чугуна. Образцы стали 40X и 40X13 перед имплантацией закаливали в воде (40X) и масле (40X13) после выдержки в течение 0,5 ч соответственно при 1130 К и 1300 К. После термообработки образцы подвергались механи-

ческой шлифовке и полировке. Химический состав материалов приведен в таблице.

Таблица

| Материал | C | Si | Cr | Ni | Ti | Mn |
|----------|------|------|------|------|------|------|
| 40X | 0,39 | 0,17 | 0,95 | 0,20 | 0,1 | 0,6 |
| 40X13 | 0,45 | 0,14 | 12,0 | 0,50 | 0,05 | 0,12 |
| Чугун | 3,1 | 2,3 | 0,8 | 0,23 | 0,2 | 0,9 |

Ионное микролегирование проводилось пучками ионов азота с энергией 1 кэВ при температуре 670 К. Флюэнс ионов составлял $3 \cdot 10^{19}$ см⁻². Плотность тока ионного пучка выбиралась равной 1, 1,5 и 2 мА/см². Время имплантации при этом соответственно составляло 240, 160 и 120 мин. При исследовании структуры микролегированных слоев использовались методы оптической металлографии и рентгеноструктурного анализа. Микротвердость сталей H_{μ} измерялась при нагрузке 0,5 Н.

Результаты эксперимента

Сталь 40X. В исходном закаленном состоянии сталь имеет мартенситную структуру с параметром решетки $a = 0,2872$ нм. Микротвердость стали $H_{\mu} = 6700$ МПа. Низкоэнергетическая имплантация азотом стали 40X с плотностью ионного тока $j = 1$ мА/см² приводит к образованию на поверхности модифицированного слоя глубиной 40 - 50 мкм и микротвердостью 9900 МПа. Твердость сердцевины стали после обработки уменьшается до 3700 МПа. Фазовый состав имплантированного слоя включает ϵ -Fe₂₋₃N, γ' -Fe₄N и мартенсит. Увеличение плотности ионного тока до 1,5 мА/см² приводит к уменьшению глубины азотированного слоя до 35 - 40 мкм. Микротвердость слоя при этом составляет $H_{\mu} = 9500$ МПа, а сердцевины стали - 4000 МПа. Фазовый состав модифицированной азотом поверхности не изменяется по сравнению с предыдущим случаем, однако данные рентгеновских исследо-



ваний свидетельствуют об уменьшении интенсивности дифракционных линий, принадлежащих нитридной фазе $\gamma\text{-Fe}_4\text{N}$. Имплантация стали 40X при плотности ионного тока 2 mA/cm^2 вызывает дальнейшее уменьшение глубины азотированного слоя до 20 - 30 мкм и содержания в нем нитридных фаз по сравнению со случаем ионного модифицирования с плотностью тока 1 mA/cm^2 . Микротвердость слоя и сердцевины стали при этом соответственно составляет 9500 и 4200 МПа.

Высокопрочный чугун. В состоянии поставки высокопрочный хромистый чугун имеет феррито-перлитную структуру с глобулярными включениями графита. Его микротвердость $H_{\mu} = 3000 \text{ МПа}$, а фазовый состав включает $\alpha\text{-Fe}$; Fe_3C ; C . Имплантация азота при плотности ионного тока $j = 1 \text{ mA/cm}^2$ приводит к образованию на поверхности слоя толщиной 15 - 18 мкм с микротвердостью $H_{\mu} = 8500 \text{ МПа}$. Фазовый состав слоя включает $\alpha\text{-Fe}$; Fe_3C ; C ; $\epsilon\text{-Fe}_{2,3}\text{N}$. Увеличение плотности ионного тока до 2 mA/cm^2 приводит к уменьшению глубины слоя до 10 - 12 мкм и снижению в нем концентрации ϵ -нитрида. Микротвердость слоя сохраняется на уровне $H_{\mu} = 8500 \text{ МПа}$.

Сталь 40X13. В закаленном состоянии сталь 40X13 имеет мартенситную структуру с периодом решетки $a = 0,2876 \text{ нм}$. Микротвердость стали $H_{\mu} = 6000 \text{ МПа}$. Имплантация высокохромистой стали при 670 К ионным пучком с плотностью $j = 1 \text{ mA/cm}^2$ приводит к образованию слоя толщиной 18 - 20 мкм с микротвердостью $H_{\mu} = 12000 \text{ МПа}$. Твердость сердцевины стали снижается до $H_{\mu} = 5000 \text{ МПа}$. Основными фазами, содержащимися в слое, являются $\epsilon\text{-(Fe,Cr)}_{2,3}\text{N}$, $\gamma\text{-Fe}_4\text{N}$, $\alpha''\text{-Fe}_8\text{N}$, α_N -азотистый мартенсит. После ионной обработки стали 40X13 пучком ионов с плотностью $1,5 \text{ mA/cm}^2$ глубина азотированного слоя составляет 18 - 20 мкм, а микротвердость достигает $H_{\mu} = 13000 \text{ МПа}$. Микротвердость неимплантированной стали сохраняется на уровне $H_{\mu} = 5000 \text{ МПа}$. Данные рентгеноструктурного анализа модифицированного азотом слоя свидетельствуют о некоторой трансформации фазового состава стали. В частности, в поверхностном слое стали заметно возрастает концентрация высокоазотистой ϵ -фазы и уменьшается содержание низкоазотистой α'' -фазы. Ионное азотирование при высокой плотности ионного тока ($j = 2 \text{ mA/cm}^2$), несмотря на сравнительно малое время обработки, обеспечивает модифицирование слоя глубиной 15 - 18 мкм с микротвердостью $H_{\mu} = 12500 \text{ МПа}$. Фазовый состав легированного слоя не отличается от состава слоев, полученных при более низких плотностях ионного тока. Вместе с тем характерной особенностью слоя, сформированного при $j = 2 \text{ mA/cm}^2$, является повышенная концентрация в нем высокоазотистого ϵ -нитрида и пониженная концентрация низкоазотистой α'' -фазы.

Обсуждение полученных результатов

Представленные результаты исследований структуры модифицированных азотом по-

верхностей закаленной стали 40X и высокопрочного чугуна свидетельствуют об уменьшении глубины слоя и снижении концентрации нитридных фаз по мере увеличения плотности ионного пучка. Указанные особенности формирования модифицированных слоев обусловлены низкой растворимостью азота в матричной α -фазе чугуна и стали 40X. Вследствие этого на поверхности обрабатываемых материалов уже на ранних стадиях обработки образуется тонкая корка ϵ -нитридной фазы, через которую осуществляется перенос азота в более глубокие слои. Диффузия примеси в подповерхностных слоях проходит преимущественно по границам зерен, субзерен, дислокациям [5,8]. Глубина модифицированного слоя в закаленной стали 40X и чугуне при этом определяется временем диффузионного массопереноса азота и возрастает с увеличением времени облучения (уменьшением плотности ионного тока). Обработка ионным пучком пониженной плотности ($j = 1 \text{ mA/cm}^2$) способствует образованию в стали 40X большого количества нитридной γ' -фазы, отличающейся низкой концентрацией азота и повышенной прочностью [9].

Увеличение концентрации хрома в сплавах приводит к некоторому уменьшению глубины модифицированного слоя, изменению его фазового состава и существенному возрастанию микротвердости. В частности, в отличие от низкохромистых материалов, в азотированном слое стали 40X13 обнаруживается азотистый мартенсит и частицы тетрагональной нитридной α'' -фазы (Fe_8N) [10]. Твердость азотированного слоя достигает $H_{\mu} = 12000 - 13000 \text{ МПа}$. Примечательной особенностью процессов низкоэнергетического ионно-лучевого азотирования высокохромистой стали 40X13 является отсутствие выраженной зависимости глубины модифицированного слоя от продолжительности азотирования и плотности тока ионного пучка в диапазоне $1 - 2 \text{ mA/cm}^2$. При анализе причин указанных явлений необходимо принимать во внимание факт повышенной растворимости атомов внедрения в легированном хромом α -твердом растворе сплавов железа. По данным [9] в стали 40X13 растворимость азота может достигать 2 весовых процентов. В связи с этим в процессе ионно-лучевого насыщения азотом стали происходит интенсивное диффузионное перемещение ионов примеси в подповерхностные слои стали с образованием развитой зоны внутреннего азотирования, содержащей азотистый мартенсит и частицы нитридных фаз. По мере приближения к поверхности возрастает концентрация нитридных фаз и содержание в них азота. При облучении стали 40X13 ионными пучками низкой плотности (1 mA/cm^2) в модифицированном слое преобладают нитридные фазы с пониженным содержанием азота (α'' , γ' , α_N). Возрастание плотности ионного тока до $1,5 - 2 \text{ mA/cm}^2$ увеличивает концентрацию высокоазотистого ϵ -нитрида в поверхностном слое стали и обеспечивает максимальные значения его микротвердости ($H_{\mu} = 12500 - 13000 \text{ МПа}$). Слабая зависимость глубины насыщения стали от времени облучения и плотности ионного тока при одинако-



вом флюенсе ионов может быть объяснена стимуляцией диффузионных процессов в облучаемой стали за счет генерирования вблизи поверхности большого количества вакансий [11]. Вследствие этого глубина модифицированного слоя стали 40X13 в значительной степени определяется концентрацией генерированных облучением вакансий плотность которых, в свою очередь, зависит от флюенса ионов. Подтверждением выводов служат результаты, свидетельствующие о линейной пропорциональности между коэффициентом диффузии имплантированного азота и плотностью ионного тока [12].

В случае стали 40X и чугуна низкая растворимость азота способствует образованию в процессе имплантации поверхностного слоя нитридов и реализации зернограничного механизма диффузии, что препятствует радиационному стимулированию диффузии. Определенное влияние на формирование модифицированных слоев может оказывать различие в интенсивности распыления облучаемых поверхностей. В частности, высокая концентрация атомов хрома в стали 40X13 приводит к увеличению энергии межатомных связей в матричной фазе, снижению интенсивности распыления поверхности и образованию более развитых по сравнению со сталью 40X и чугуном азотированных слоев.

Заключение

В низколегированных хромистых сплавах, отличающихся малой растворимостью атомов внедрения, при одном и том же флюенсе ионов азота большую глубину модифицированного слоя обеспечивают режимы имплантации с относительно малой плотностью ионного тока $j = 1 \text{ mA/cm}^2$ и большей продолжительностью облучения.

В случае высокохромистой стали, обладающей высокой растворимостью азота, образование наиболее развитых модифицированных слоев происходит при ионно-лучевой обработке с плотностями ионного тока $j = 1,5 - 2 \text{ mA/cm}^2$. При этом глубина модифицированного слоя слабо зависит от времени облучения и величины плотности тока.

Работа финансируется Белорусским республиканским фондом фундаментальных исследований.

Список литературы

1. Davis J.A. and Wilbur P.J. // Journal of Friction and Wear.- 1997.- 18.-p. 9
2. Bull S.J, Jones A.M. and McCabe A.R. // Surface and Coatings Technology.- 1996.-83.-p. 257
3. Wei R. // Surface and Coatings Technology-1996.-83.-p. 218-227
4. Wilbur P.J., Buchholtz B.W. // Surface and Coatings Technology-1996.-79.-, p. 1-8
5. Белый А.В., Кукареко В.А., Лободаева О.В., Шух С.К. // ФММ.-1995.- т. 80.- вып.6.-с. 82-95
6. Белый А.В., Кукареко В.А., Лободаева О.В., Таран И.И., Шух С.К. Ионно-лучевая обработка металлов, сплавов и керамических материалов.-Минск: ФТИ, 1998.- 218 с.
7. Byeli A.V., Kukareko V.A., Lobodaeva O.V., Wilbur P.J., Davis J.A. // Wear.-1997.- 203-204.- p. 596-607
8. Бокштейн Б.С. Диффузия в металлах.-Москва: Металлургия, 1978.- 248 с.
9. Лахтин Ю.М., Коган Я.Д., Шлис Г.-И., Бемер З. Теория и технология азотирования.-Москва: Металлургия, 1991.- 320 с.
10. Jack K. H. // Proceedings of the Royal Society A. - 1951.- 208.- p.216
11. Gras-Marti A. and Littmark U. In: Materials Modification by High-Fluence Ion Beam. Fernanda da Silva M., Dordrecht: Kluwer, (1989)
12. Brookman A. and Tuler, Journal of Applied Physics-1981.- 52(1).-p. 468.

ION CURRENT-BEAM DENSITY AND SURFACE LAYER PARAMETERS OF CHROMIUM CONTAINING FERROUS-BASED ALLOYS ION IMPLANTED WITH NITROGEN

A.V.Byeli¹⁾, V.A.Kukareko²⁾, I.Yu.Tarasevich²⁾, S.K.Shykh¹⁾

¹⁾Physical-Technical Institute, ²⁾Institute of Machine Reliability, Republic of Belarus, Minsk

Phone: (375-17) 284-14-66, Fax: (375-17) 239-31-41

e-mail: byeli@fiztech.belpak.minsk.by

X-ray diffraction and optical microscopy were used to analyze microstructural variations in the surface layer of chromium-containing ferrous-based alloys subjected to low-energy, high-current-density nitrogen ion implantation. The data presented demonstrate that both current-beam density and chemical composition of the surface are extremely important, when the role of diffusion exceeds that of ballistic penetration.

In the case of chromium-poor 40X steel and cast iron low current-beam densities (long time of processing) favor formation of the deep nitrogen-alloyed layer. In the case of chromium-rich 40X13 steel the depth of modified layer does not depend noticeably on the current-beam density. Current-beam density also dramatically influenced phase composition of the steel and increased the concentration of nitrogen-rich phases in the surface layer. Chromium alloying of the steel increases nitrogen solubility and favors formation of well-developed surface layer of inner nitriding and formation of α'' -phase inclusions.

