Том 15 номер 1

МОДИФИКАЦИЯ ЭЛЕМЕНТНОГО И ФАЗОВОГО СОСТАВА БЫСТРОРЕЖУЩЕЙ СТАЛИ Р18 КОМПРЕССИОННЫМ ПЛАЗМЕННЫМ ПОТОКОМ

Черенда Н.Н.¹, УгловВ.В.¹, Асташинский В.М.², Пунько А.В.³, Торват Г.⁴, Штрицкер Б.⁴

¹Белорусский государственный университет, Минск, Беларусь ²Институт молекулярной и атомной физики НАН РБ, Минск, Беларусь ³Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники, Минск, Беларусь ⁴Аугсбургский университет, Аугсбург, Германия

Изменение элементного и фазового состава поверхностного слоя быстрорежущей стали P18 при воздействии компрессионного потока азотной плазмы было исследовано в данной работе. Показано, что изменение давления азота в вакуумной камере и количества импульсов влияет на концентрацию азота внедряемого из плазмы. Воздействие плазменного потока также приводит к перераспределению вольфрама в слое глубиной до 1 мкм. Для фазового состава стали после обработки характерно формирование азотсодержащего аустенита, преципитатов нитрида ε-Fe₃N, а также частичное растворение карбидов легирующих элементов. Для оценки температуры поверхностного слоя при плазменном воздействии проведены расчеты температурных полей.

введение

Использование компрессионных плазменных потоков (КПП) открывает широкие возможности для модификации материалов [1, 2]. Сформированные в магнето-плазменном компрессоре плазменные потоки азота, водорода, гелия с малой расходимостью, высокой плотностью энергии (до 25 Дж/см²) позволяют модифицировать слой толщиной несколько десятков микрометров за сравнительно небольшое время ~ 80-100 мкс. Использование азота как плазмогенерирующего газа может приводить к формированию нитридов в поверхностном слое стали, повышая тем самым ее трибологические свойства. Тогда малая величина времени обработки будет являться преимуществом данного метода по сравнению с другими методами азотирования [3-6]. Ранее проведенные исследования показали, что обработка стали У8А азотным КПП приводит к увеличению твердости образца в 3.5 раза [2], достигая величины твердости высоколегированной стали.

Целью данной работы являлось исследование влияния воздействия азотного КПП на элементный и фазовый состав быстрорежущей стали. Воздействие проводилось при различном давлении азота в вакуумной камере и при различном количестве импульсов для определения режимов, приводящих к максимальной концентрации азота в модифицированном слое.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Объектом исследования являлась быстрорежущая сталь P18 следующего состава: 0.8% C, 18.7% W, 4.3% Cr, 1.9% V, в вес.%. Образцы стали были подвергнуты стандартной термической обработке, характерной для этого типа сталей. Основными фазами в исходном состоянии являлись α-Fe, содержащее атомы легирующих элементов, а также карбиды M₆C, MC и M₂₃C₆ (M: W, Cr, V).

Для генерации компрессионного плазменного потока использовался магнитоплазменный компрессор компактной геометрии, детальное описание которого приводится в [1]. Эксперименты проводились в режиме "остаточного газа" - при заполнении камеры азотом, давление (*P*) которого изменялось в диапазоне 0.4 — 4 кПа. Длительность плазменного разряда (импульса) составляла ~ 100 мкс. Количество импульсов (*N*) изменялось от 1 до 5. Начальное напряжение (U_0) на конденсаторной батарее — 3 кВ. Согласно калориметрическим исследованиям (*P*=0.4 kPa, U_0 =3 kV) величина плотности энергии поглощенной поверхностью образца составляла ~ 5 Дж/см² за импульс.

Анализ элементного состава образцов проводился с помощью Оже-электронной спектроскопии (ОЭС) на спектрометре PHI-660 (Perkin Elmer) при пошаговом распылении поверхностного слоя образца ионами аргона с энергией 3 кэВ.

2005

Для построения абсолютной шкалы глубины использовался метод резерфордовского обратного рассеяния (РОР) ионов гелия с энергией 6 МэВ. Использование такой высокой энергии для анализа позволяет увеличить выход ионов гелия, рассеянных на атомах азота, за счет резонанса. Обработка полученных спектров РОР проводилась с помощью программы SIMNRA [7] с учетом не резерфордовских сечений рассеяния. Фазовый состав образцов исследовался с помощью рентгено-структурного анализа (РСА) на дифрактометре SIEMENS D500 в геометрии Брэгг-Брентано, в Си Ка излучении. Расчетная глубина проникновения рентгеновских лучей составляла 0.7..1.2 мкм в диапазоне углов 20=30°..50°. При расчете предполагалось, что в образце поглощается до 75% излучения. Морфология поверхности образцов исследовалась с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на микроскопе LEO 1455VP. В процессе исследований СЭМ использовался электронно-зондовый микроанализ для изучения распределения элементов по поверхности образца.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Проведенные исследования показали, что изменение параметров обработки КПП — количества импульсов и давления азота в вакуумной камере, существенно влияют на распределение азота в обработанных образцах. На рис. 1 представлены концентрационные профили азота в стали, полученные с помощью ОЭС. Как видно из рисунка, все концентрационные профили имеют вид, характерный для диффузионного распределения, но различаются по глубине проникновения. Кроме того, концентрация азота на поверхности для режима *P*=2.7 кПа и *N*=1 отличается более, чем в два раза от концентрации азота на поверхности для других режимов. Последнее может быть связано с существованием поверхностного углеродного слоя различной толщины на поверхности образцов. Так как концентрация атомов в ОЭС обычно нормируется на 100%, то присутствие поверхностного углерода может искажать реальную концентрацию элементов на поверхности образца. Концентрация элементов на глубине, соответствующей 0.5 минутам распыления, (то есть на глубине, где концентрация углерода примерно соответствует концентрации углерода в исходном образце стали) будет более точной. Максимальная поверхностная концентрация углерода (75 ат.%) наблюдалась как раз при обработке образцов КПП с *P*=2.7 кПа и *N*=1. Следовательно, если пренебречь различием концентрации азота на поверхности, то можно сделать следующие выводы. Увеличение концентрации азота в вакуумной камере (в диапазоне 0.4-2.7 кПа) ведет к увеличению содержания азота в модифицированном слое и увеличению глубины проникновения азота. Увеличение количества импульсов при Р=2.7 кПа также ведет к увеличению содержания азота в модифицированном слое и увеличению глубины проникновения. Однако



Рис. 1 Распределение азота по глубине, определенное с помощью ОЭС, в образцах, обработанных КПП с различными режимами



Рис. 2 Распределение азота по глубине, полученное с помощью различных методов, в образце, обработанном КПП с *P*=2.7 кПа и *N*=5



Рис. ЗРаспределение вольфрама по глубине, полученное с помощью РОР, в образцах, обработанных КПП с различными режимами

дальнейшее увеличение давления азота может приводить к уменьшению концентрации азота в образце. Такого рода нелинейная зависимость концентрации азота от давления азота наблюдалась при лазерном азотировании аустенитной стали [8].

На рис. 2 приведены концентрационные профили азота, полученные методами РОР и ОЭС, в образце стали, обработанном КПП с P = 2.7 кПа и N = 5. Как видно из рисунка, использование высокой энергии анализирующего пучка в методе РОР позволяет достаточно точно определить концентрацию азота в поверхностном слое, несмотря на плохую чувствительность данного метода к легким примесям. Глубина проникновения азота при данном режиме обработки не превышает 350 - 400 нм.

Обработка с помощью КПП приводит к перераспределению вольфрама в поверхностном слое толщиной ~ 1 мкм (рис. 3). В исходном состоянии, у поверхности на глубине ~ 200 нм наблюдается сегрегационный пик вольфрама с концентрацией ~ 8 ат.%. После обработки, с увеличением количества поглощенной образцом энергии концентрация в пике вольфрама уменьшается и при P=2.7 кПа и N=5 сравнивается с концентрацией в глубине образца - 6 ат.%. Данный эффект может быть связан с воздействием высокого градиента температур в поверхностном слое образца, приводящим к частичному растворению карбидов и диффузии легирующей примеси вглубь образца. Растворение карбидов было



WD = 24 r

Photo No. = 3693



Рис. 4 Морфология поверхности исходного образца стали (а), образца стали, обработанного КПП с Р=2.7 кПа и N=5 (б), а также распределение W и Fe по линии "а-б" (в)

зафиксировано с помощью СЭМ (рис. 4). В исходном состоянии (рис. 4а) благодаря элементному контрасту хорошо видны светлые выделения крупных карбидов M₆C и более мелких карбидов МС. После обработки количество карбидов на поверхности уменьшается, исчезает поверхностный рельеф, связанный со шлифовкой образцов (рис. 4б), происходит плавление поверхностного слоя. В некоторых локальных участках растворение карбидов происходит вдоль поверхности, о чем свидетельствует появление характерных "хвостов" (рис. 4б), содержащих вольфрам (рис. 4в). Это может быть связано с движением некоторых объемов плазмы вдоль локальных участков поверхности образца.

Фазовый анализ был проведен на образце стали с максимальным содержанием азота $(P=2.7 \text{ к}\Pi a \text{ и } N=5)$. Результаты фазового анализа представлены на рис. 5. В исходном состоянии хорошо видны дифракционные линии всех карбидов: M₆C, MC и M₂₃C₆. После обработки происходит уменьшение интенсивности дифракционных линий карбидов, что подтверждает ранее представленные данные о частичном растворении карбидов в поверхностном слое. Это позволяет предположить, что температура поверхностного слоя должна была достигать минимум 1573 К – температуры растворения М₆С основного карбида в стали Р18 [9]. Однако нагрев до таких температур должен приводить к формированию аустенита. Как видно из рис. 5,



Рис. 5 Дифрактограммы исходного образца стали (——) и образца, обработанного КПП с Р=2.7 кПа и N=5 (---)

на дифракционной картине наблюдаются линии (111) г-Fe и (200) г-Fe, интенсивность которых превышает интенсивность линии (110) β-Fe. Существование аустенита при комнатной температуре, в данном случае, может быть объяснено внедрением атомов азота или атомов хрома (из растворенных карбидов) в гцк решетку железа [9]. О возможности внедрения в решетку у-Fe атомов легирующих элементов свидетельствует смещение линии (111) у-Fe, по сравнению с табличным значением, в область меньших углов на дифрактограмме. При фазовом анализе была обнаружена одна слабая линия нитрида ε-Fe₃N. Таким образом, несмотря на относительно большое содержание азота в поверхностном слое, только часть азота связана в нитриде железа. Максимальная концентрация азота в аустените может достигать величины 12 ат.% [8]. Следовательно, только у самой поверхности (рис. 1), где концентрация азота превышает эту величину, можно ожидать формирования тонкого слоя, содержащего нитрид железа. В более глубоких слоях, весь азот, преимущественно будет входить в аустенит.

Полученные данные показывают, что температура поверхностного слоя при взаимодействии плазмы с образцом может быть сравнима или выше температуры плавления железа. Температурные поля должны существенно сказываться на распределении примеси в модифицированной области. Поэтому для оценки температуры поверхностного слоя образца при обработке КПП были проведены соответствующие расчеты. В качестве материала образца было выбрано железо для упрощения расчетов, а также из-за отсутствия ряда необходимых данных по стали P18.

При расчете исходили из уравнения теплопроводности, имеющего вид:

$$\frac{\partial}{\partial x}(k(T)\frac{\partial T}{\partial x}) = c(T)\rho\frac{\partial T}{\partial t}$$
(1)

где T = T(x,t)- температура, k = k(T) – теплопроводность материала образца, c = c(T) – теплоемкость, ρ – плотность. Ось X направлена перпендикулярно поверхности пластины, вглубь образца. Расчеты велись в предположении, что температура в некоторой точке кристалла зависит лишь от расстояния между точкой и поверхностью образца; вследствие чего формула (1) является одномерным уравнением.

Задача рассматривалась в области $G = [0 \le x \le d] \times [0 \le t \le 2\tau]$, где d — толщина образца, τ — длительность импульса. С целью задания

начальных и граничных условий были введены следующие предположения:

1. Температура образца в начальный момент одинакова в различных его точках и равна температуре окружающей среды T_{ρ} .

2. Передняя сторона образца (x = 0) соприкасается со средой (азотной плазмой), температура которой изменяется по заданному закону $\theta = \theta(t)$. В связи с этим граничное условие для x = 0 задавалось путем введения теплового потока через поверхность раздела двух сред (плазмы и железа).

3. Температура обратной стороны образца, соприкасающейся с подложкой, неизменна со временем и равна температуре окружающей среды T_{o} , так как образец крепился на теплоизолирующей подложке.

Исследовался вопрос о влиянии температурного поля, оставшегося после предыдущего импульса при облучении серией импульсов. Как оказалось, максимальная разность между температурой на поверхности пластины и ее равновесным значением T_0 перед началом следующего импульса составляет величину порядка 20 К, поэтому поле температур от номера импульса в момент его окончания не зависит.

Таким образом, в соответствии с принятыми предположениями, можно сформулировать начальные и граничные (3 и 1 рода) условия следующим образом:

$$T|_{x=d} = T|_{t=0} = T|_{0}$$

$$\frac{\partial T}{\partial x}|_{x=0} = \lambda \cdot (T|_{x=0} - \theta(t)) \qquad (2)$$

$$\theta(t) = \begin{cases} T_{m}, t \le \tau \\ T_{0}, t > \tau \end{cases} \qquad (3)$$

где $\lambda = \frac{h}{k}$, h - коэффициент теплообмена,<math>k – теплопроводность, T_m – температура потока ионов. Коэффициент теплообмена h, неизвестный теоретически, находился по известной толщине расплавленного слоя путем решения обратной задачи. Относительная погрешность определения h составляла 0.2 %. При расчетах учитывалась зависимость теплоемкости и теплопроводности железа от температуры, приведенная в [10]. Для температуры, выходящей за пределы интервалов, указанных в [10], брались значения теплоемкости и теплопроводности, соответствующие ближайшей границе температурного интервала. Значения теплоемкости и теплопроводности для температуры внутри интервала находились интерполированием кубическими сплайнами.

Основой всех расчетов является поле температур *T*(*x*, *t*), определяемое по уравнению (1), не предусматривающему возможность плавления образца. В связи с этим необходимо ввести поправки в уравнение (1) для учета возможных фазовых превращений. Для учета последних был использован следующий алгоритм:

1. Рассчитывается поле температур по формуле (1).

2. Функция T = T(x, t) подвергается следующему преобразованию:

$$T = \begin{cases} T(\mathbf{x}, t), T \leq T_{nA} \\ T_{nA}, T_{nA} < T < T_{nA} + \Delta T \\ T(\mathbf{x}, t) - \Delta T, T \geq T_{nA} + \Delta T \end{cases} \quad \Delta T = \frac{T_{v}}{\boldsymbol{\mu} \cdot \boldsymbol{c}_{m}}$$

где $T_{_{n\Lambda}}$ — температура плавления, $c_{_m}$ — удельная теплоемкость, $r_{_v}$ — молярная теплота плавления, μ - молярная масса. При определении величины ΔT полагалось, что изменение температуры вещества на ΔT требует столько же энергии, сколько и на плавление той же массы вещества, уже находящегося при температуре плавления. Учет фазовых переходов приводит к появлению на зависимости T(x,t) характерных полок, соответствующих температуре плавления.

Уравнение теплопроводности (1) решалось методом сеток [11]. В расчетах использовалась



Рис. 6 Температурные профили в образце стали в различные моменты времени



Рис. 7 Зависимость толщины расплавленного слоя от времени

двухслойная неявная разностная схема с шеститочечным шаблоном, обеспечивающая сходимость при любом соотношении между шагами по пространственной и временной осям.

Результаты расчетов, отражающих температурные профили $T(x, t = t_0)$ в различные моменты времени $t_o = \{33, 100, 133, 200\}$ мкс и зависимость толщины расплавленного слоя от времени представлены на рис. 6, 7. Согласно результатам расчетов, температура поверхностного слоя железа достигает температуры плавления уже через 33 секунды действия импульса (рис. 6) и становится максимальной в момент окончания действия импульса. Общее время, при котором температура поверхности была равна или больше температуры плавления, составляет 125 мкс (рис. 7). Глубина расплавленного слоя может достигать 20 мкм. Таким образом, расчеты показывают, что при взаимодействии плазмы с поверхностью происходит плавление поверхностного слоя, что подтверждается экспериментальными данными. Это обуславливает диффузионное перераспределение вольфрама в поверхностном слое и диффузионное проникновение атомов азота из плазмы вглубь образца. Если рассчитать время необходимое для диффузионного проникновения азота при температуре плавления на глубину 400 нм (максимальная глубина проникновения азота в эксперименте), исходя из коэффициента диффузии $D = 1.4 \text{ нм}^2/\text{нс} [12]$, то оно составит ~ 30 мкс. Тогда за все время существования расплавленного слоя глубина проникновения азота могла бы составить 836 нм за один импульс. Эта величина превышает экспериментально определенную глубину проникновения за 5 импульсов (рис. 2). Однако необходимо учесть обычно существующую некоторую неопределенность в величине коэффициента диффузии, а также присутствие в исследуемых образцах атомов хрома, которые играют роль центров захвата атомов азота, тем самым, затрудняя диффузию последних. В целом, можно отметить, что проведенные расчеты позволяют получить результаты по порядку величины совпадающие с экспериментальными.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенные исследования позволили установить, что распределение азота в быстрорежущей стали Р18 существенно зависит от параметров воздействия КПП - давления азота в вакуумной камере и количества импульсов. Увеличение давления азота до величины 2.7 кПа и количества импульсов до 5 ведет к увеличению концентрации азота в поверхностном слое. При этих режимах обработки максимальная концентрация азота на поверхности составляет 32 ат.%, а максимальная глубина проникновения ~ 400 нм. Воздействие КПП также приводит к частичному растворению карбидов легирующих элементов, сопровождающемуся уменьшением приповерхностной сегрегации вольфрама и его перераспределением вглубь образца. Анализ полученных данных показывает, что большинство атомов азота входит в состав аустенита, формирующегося при воздействии КПП. Нитрид e-Fe₃N формируется, вероятно, лишь в тонком приповерхностном слое, где концентрация азота превышает порог содержания азота в аустените. Согласно расчетам температурных полей в образце железа при воздействии КПП температура поверхностного слоя может превышать температуру плавления материала и оказывается достаточной для объяснения распределения элементов действием диффузии.

Данная работа была поддержана грантом INTAS YSF 03-55-1345.

Summary

It was found that nitrogen distribution in T1 high-speed steel was strongly dependent on the regimes of the compression plasma flow treatment — nitrogen pressure in the vacuum chamber and the number of pulses. The growth of nitrogen pressure up to the value of 2.7 kPa and the number of pulses up to 5 led to the increase of the nitrogen concentration in the surface layer. The maximum concentration of nitrogen on the surface amounted to 32 at. % and the maximum penetration depth ~

400 nm. The treatment by a compression plasma flow also led to partial dissolution of alloying element carbides which was accompanied by the decrease of tungsten surface segregation and its redistribution to the bulk of the sample. The findings showed that most of nitrogen atoms were incorporated into austenite formed during treatment. e-Fe₃N nitride is probably formed in the thin surface layer only where the nitrogen concentration is greater than the limit of the nitrogen content in austenite. The temperature of the surface layer can be higher than the melting temperature according to the calculation of the temperature fields in iron during treatment. That is why the elements redistribution can be explained by the effect of diffusion.

This work was supported by the INTAS grant YSF 03-55-1345.

Литература

1. V.V. Uglov, V.M. Anishchik, V.V. Astashynski, V.M. Astashynski, S.I. Ananin, V.V. Askerko, E.A. Kostyukevich, A.M. Kuz'mitski, N.T. Kvasov, A.L. Danilyuk The effect of dense compression plasma flow on silicon surface morphology // Surface and Coatings Technology. Vol. 158 – 159, 2002, p. 273-276.

2. V.M. Anishchik, V.V. Uglov, V.V. Astashynski, V.M. Astashynski, S.I. Ananin, E.A. Kostyukevich, A.M. Kuzmitski, N.T. Kvasov, A.L. Danilyuk, I.N. Rumianceva Compressive plasma flows interaction with steel surface: structure and mechanical properties of modified layer //Vacuum. Vol. 70, 2003. p. 269-274. 3. F. Borgioli, E. Galvanetto, A. Fossati, T. Bacci Glowdischarge nitriding and post-oxidising treatments of AISI H11 steel // Surface and Coatings Technology. Vol. 162, 2003. p. 61-66.

4. G.A. Collins, R. Hutchings, K.T. Short, J. Tendys Ionassisted surface modification by plasma immersion ion implantation // Surface and Coatings Technology. Vol. 103-104, 1998. p. 212-217.

5. V.V. Uglov, V.V. Khodasevich, A.K. Kuleshov, J.A. Fedotova, D.P. Rusalsky, R. Guenzel, E. Richter Plasma immersion ion implantation for improvement of mechanical properties of AISI M2 steel // Journal of Vacuum Science and Technology. Vol B17, No 2, 1999, p. 836-839.

6. S. Maendl, R. Sader, G. Thorwarth, D. Krause, H.-F. Zeilhofer, H.H. Horch, B. Rauschenbach Biocompatibility of titanium based implants treated with plasma immersion ion implantation // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research. Vol. B206, 2003. p. 517-521.

7. *M. Mayer* SIMNRA, a Simulation Program for the Analysis of NRA, RBS and ERDA // Proceedings of the 15th International Conference on the Application of Accelerators in Research and Industry. American Institute of Physics Conference Proceedings, Vol. 475, 1999. p. 541-545.

8. *M. Han, F. Landry, K.-P. Lieb, P. Schaaf* Analysis of laser-nitrided stainless steel via nuclear methods // Applied Physics. Vol. A69, 1999. p. S795-S797.

9. Геллер Ю.А. Инструментальные стали.-М.: Металлургия. 1983, 527 с.

10. Физические величины: справочник/Под ред. И.С. Григорьева, Е.З. Мейлихова.-М: Энергоатомиздат. 1991

11. Тихонов А.Н., Самарский А.А. Уравнения математической физики, Москва: МГУ, 1999, 798с

12. *Peter Schaaf.* Laser Nitriding of Iron and Iron Alloys. Habilitation thesis. Georg-August-Universit_At Guttingen. 1999. 187 p.