

ВЛИЯНИЕ ОБРАБОТКИ ПОВЕРХНОСТИ СТАЛИ БОМБАРИДУЮЩИМИ ИОНАМИ НА ЕЕ ТВЕРДОСТЬ И ГЛУБИНУ АЗОТИРОВАНИЯ

В.А. Белоус, Ю.А. Заднепровский, И.С. Домнич, Н.С. Ломино, С.В. Худяков
Институт физики твердого тела, материаловедения и технологий ННЦ ХФТИ
ул. Академическая 1, 61108 Харьков, Украина

В работе исследованы особенности азотирования стали 25Х1МФ в условиях разряда в азотной плазме. При этом предварительный нагрев образцов мог осуществляться как с использованием ионной бомбардировки, так и без ее непосредственного воздействия на нагреваемую поверхность. Образцы, подвергнутые ионной бомбардировке, имеют очищенную от возможных загрязнений и развитую поверхность, способствующую диффузии азота вглубь металла при азотировании. Однако в эксперименте наблюдаются различия по глубине азотирования при нагреве ионами с различным энергосодержанием (например, ионами Ti или Mo). Эти различия связаны с особенностями распылительных процессов, происходящих на поверхности образцов при ионной бомбардировке. Образование нитридных соединений в поверхностном слое может служить барьером, замедляющим проникновение азота в металл, и при бомбардировке ионами титана этот эффект наиболее заметен.

Ключевые слова: ионная бомбардировка; ионы титана и молибдена; сталь; распыленная поверхность; диффузия N.

INFLUENCE OF TREATMENT STEEL SURFACES BY IONS-BOMBARDING ON ITS HARDNESS AND NITRIDING DEPTH

V.A. Belous, Yu.A. Zadneprovskiy, I.S. Domnich, N.S. Lomino, S.V. Khudyakov
National Science Center "Kharkov Institute of Physics & Technology" NSC KIPT
1 Academy Str., 61108 Kharkov, Ukraine

The features of nitriding st. 25CrMoVa under discharge's conditions in nitride plasma were investigated. In this case, preheating of the samples could be carried out both with the use of ion bombardment and without its direct impact on the heated surface. Samples subjected to ion bombardment have a surface free of mixtures and a developed surface that promotes diffusion of nitrogen into the metal during nitriding. However, in the experiment there are differences in the nitriding depth during heating with ions of different energy (Ti or Mo). These differences are associated with the features of the sputtering processes on the surface of samples during ion bombardment. The formation of nitride compounds in the surface layer can serve as a barrier slowing down the penetration of nitrogen into metal, and during bombarding with titanium ions, this effect is most noticeable.

Keywords: ion bombardment; titanium and molybdenum ions; steel; sputtered surface; diffusion of nitrogen.

Введение

При вакуумно-дуговой обработке модифицируемых поверхностей для их нагрева до температуры, необходимой по технологии, обычно используют бомбардировку ионами металлов, входящими в состав материалов катодов. На обрабатываемую поверхность подают высокий (~1 кВ) потенциал от внешнего источника напряжения, и поверхность детали (или образца) при этом подвергается нагреву и распылению. Время, затрачиваемое на эту стадию, зависит от массы детали, поэтому и степень распыления ее поверхности определяется этим временем. Другой важный параметр этого процесса связан с сортом бомбардирующих ионов (их средним зарядом и массой), осуществляющих бомбардировку. В данном эксперименте использованы вакуумно-дуговые источники плазмы с катодами из молибдена (марка МЧВП) или титана (марка ВТ1-0), т.е. бомбардирующими ионами являлись ионы Ti или Mo.

Для того чтобы условия нагрева и распыления экспериментальных образцов соответствовали аналогичным условиям для реальной массивной детали, нами использована массивная болванка, имитирующая обрабатываемую деталь, с посадочными гнездами для размещения образцов. При этом поверхности образцов, расположенных в этих гнездах, находились заподлицо с поверхностью

болванки, и эти образцы были с ней в удовлетворительном тепловом контакте. В качестве материала образцов нами применена жаропрочная релаксационностойкая сталь 25Х1МФ, которая, в частности, используется для изготовления деталей паровых турбин. Размер образцов был 20х10х6 мм, и они имели отверстие для крепления и прижима к корпусу болванки.

Температура образцов в процессе их нагрева контролировалась с помощью инфракрасного пирометра МХ-4 с выводом теплового излучения через смотровые окна из германия или селенида цинка. В процессе выхода на заданный в эксперименте уровень температуры образцов применяли технологию их нагрева, позволявшую выравнивать более высокую температуру бомбардируемых поверхностей с температурой сердцевины болванки. Такая процедура позволяла не допускать излишнего перегрева поверхности образцов.

После достижения на образцах температуры, необходимой для проведения стадии ионного азотирования данной марки стали, в вакуумной камере зажигался двухступенчатый вакуумно-дуговой разряд в атмосфере рабочего газа азота [1]. Параметры азотирования следующие: напряжение – 600 В, плотность ионного тока на образцы – до 10 мА/см², время азотирования – до 40 мин.

Результаты и их обсуждение

Известно, что бомбардировка поверхности образцов ионами с различным энергосодержанием приводит к образованию поверхностного рельефа различной степени развитости, и для бомбардирующих ионов Ti и Mo такие различия в формировании рельефа заметны даже визуально [2]. Надо отметить, что эти процессы – распыление поверхности металла и нагрев ее – в случае использования ионов молибдена более эффективны, чем при использовании в этих целях ионов титана. Это обусловлено и более высокой начальной энергией ионов Mo, вылетающих с поверхности эродировавшего катода- (149 эВ против 59 эВ для Ti) и более высокой энергией, набранной ими в дебаевском слое вблизи обрабатываемой поверхности за счет большей величины средней зарядности ионов молибдена по сравнению с ионами титана (3.07 против 2.03) [3].

Для того чтобы выяснить роль состояния поверхности на характер процесса азотирования, был проведен эксперимент по сравнению нагрева образца до необходимой температуры как с помощью ионной бомбардировки, так и не подвергая образец непосредственным воздействием ею. В этом случае поверхность образца, закрепленного в толще массивной болванки, экранировалась от попадания ионов с помощью подвижной заслонки, а нагрев образца осуществлялся через тепловой контакт с телом болванки, нагреваемой ионной бомбардировкой. (Во время проведения процесса азотирования заслонка убиралась.) Таким образом, модифицируемая поверхность образца не подвергалась ионному распылению и находилась в состоянии исходной полировки.

С помощью электронного микроскопа были получены фотографии поверхностей, нагреваемых за экраном, а также облученных ускоренными ионами металлов. На рис. 1 приведены соответствующие фотографии. Предельная температура образцов при нагреве разными способами не превышала 580°C.

Как видно из этого рисунка, поверхность образца, нагреваемого через тепловой контакт с телом болванки, сохраняет структуру исходной обработки, которая исчезает при ее обработке ионами. При этом наблюдается эффект более высокой распылительной способности ионов Mo по сравнению с ионами Ti. В целом распыление ионами металлов приводит к образованию ячеистых поверхностных структур с характерными размерами ячеек порядка нескольких мкм, и это коррелирует с размерами зерен металла. Кроме этого, на этих фотографиях отчетливо видны новообразования в виде ямок, размеры которых ~ 0.1 мкм при титановой обработке и ~ 0.2 мкм – при молибденовой. Число ямок на единице площади при этом не зависит от вида бомбардирующих ионов и достигает ~200 на площади 1 мкм².

В работе [4] было показано, что при бомбардировке поверхности ионным пучком наблюдается более сильное распыление мест выхода дислокаций на поверхность и образуются так называемые зародышевые ямки травления. Их образование связано с упругими напряжениями в материале, существующими вокруг дислокаций, поскольку сжа-

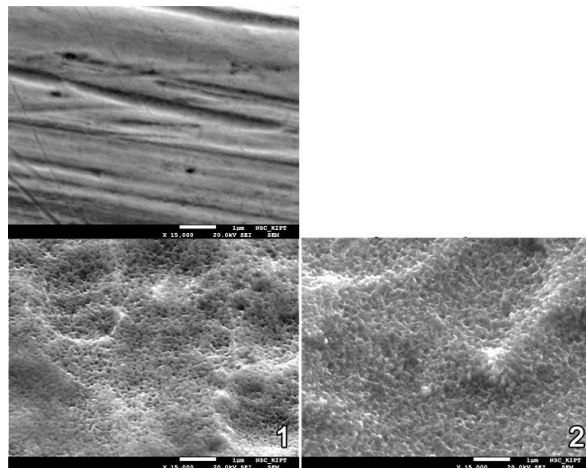


Рис. 1 Сравнительные фотографии поверхностей образцов стали, нагретых разными способами (вверху - за заслонкой, внизу - бомбардировкой ионами Ti (1) и Mo (2)). (Увеличение x15000)

Fig. 1. Comparative photographs of the steel surface of various heated products (up - behind the flap, down - by bombarding with Ti (1) and Mo (2) ions). (Zooming in x15000)

тие, возникающее в месте выхода дислокаций, способствует увеличению скорости распыления. С другой стороны, коэффициент распыления стенок ямки больше, чем плоской поверхности. Максимальное значение коэффициента распыления достигается при углах падения иона на поверхность 70-80°, и в результате ямка растет за счет более интенсивного распыления ее стенок. Таким образом, вследствие указанной зависимости коэффициента распыления от угла падения ионов мелко-масштабная пространственная неоднородность на поверхности облучаемого материала может приводить к развитию достаточно крупных (~ долей мкм) деталей рельефа.

На рис. 2 представлены фотографии изломов образцов, поверхность которых при нагреве была обработана ионами титана (1) и молибдена (2). Эти фотографии иллюстрируют состояние структуры стали по глубине от поверхности. Под влиянием ионной обработки в зоне под облучаемой поверхностью образцов наблюдаются изменения, связанные с укрупнением структурных единиц. Видно, что процессы структурной реструктуризации в случае бомбардировки поверхности ионами Mo осуществляются на большие глубины, чем при бомбардировке ионами Ti.

В поверхностном слое образца, распыляемом ионами титана или молибдена, происходят процессы, известные как ионное перемешивание. При этом часть бомбардирующих ионов может быть замурованной в этом слое. С помощью рентгенофлуоресцентного микроанализа на сканирующем электронном микроскопе (SEM) JSM 7001F были исследованы относительное содержание таких ионов, участвующих в бомбардировке. На рис. 3 представлены результаты исследования массового состава поверхности образцов из ст. 25Х1МФ, отнесенные только к наличию на ней атомов титана или молибдена.

Необходимо отметить, что исходная сталь не содержит титана, но содержит Mo в пределах 0.25

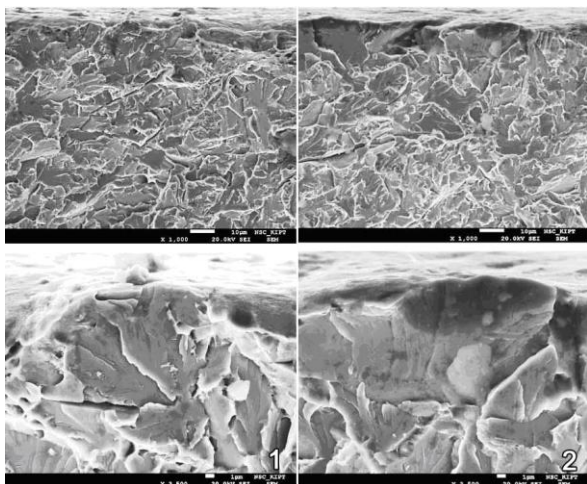


Рис. 2. Фотографии поперечных изломов образцов, поверхность которых обработана ионами титана (1) и молибдена (2). (Верхний ряд увеличение $\times 1000$, нижний ряд - $\times 3500$)

Fig. 2. Photographs of transverse fractures of samples with surfaces treated with titanium (1) and molybdenum (2) ions. (The top row zooming in $\times 1000$, the bottom row - $\times 3500$)

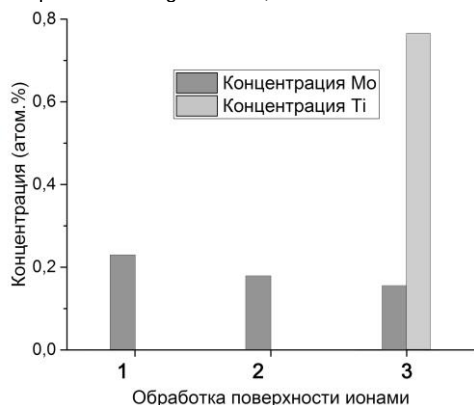


Рис. 3. Относительное содержание атомов Mo и Ti в поверхностном слое образцов стали после ионной бомбардировки (1 – без обработки, 2 – обработка ионами Mo, 3 – обработка ионами Ti)

Fig. 3. The relative content of Mo and Ti atoms in the surface layer of steel after ion bombardment (1 - without treatment, 2 - treatment with Mo ions, 3 - treatment with Ti ions.)

ат.%. Как видно из этого рисунка, содержание молибдена в стали после ее бомбардировки ионами Mo практически не изменилось, но при бомбардировке ионами Ti на поверхности образца отмечено заметное количество титана (до 0.8 ат.%).

Дифрактометрические исследования образцов до и после их азотирования проводились на рентгеновском дифрактометре ДРОН-2.0 в кобальтовом $\text{Co-K}\alpha$ излучении с применением Fe селективно поглощающего фильтра. Дифрагированное излучение регистрировалось сцинтилляционным детектором. Для исследований были взяты следующие образцы стали 25Х1МФ:

- 1 - после ионной бомбардировки Mo;
- 2 - после ионной бомбардировки Mo + азотирование;
- 3 - после ионной бомбардировки Ti;

4 - после ионной бомбардировки Ti + азотирование.

Качественный фазовый анализ образцов проводился по международной базе данных кристаллических соединений ICDD PDF-2. Количественный фазовый анализ и определение параметров решетки фаз проводилось по методу Ритвельда, и результаты сведены в таб. 1.

Таб. 1. Фазовый состав исследуемых образцов

Tab. 1. Phase composition of the samples

Процесс	Фаза	Весовое содержание, %wt	Параметры решетки, Å
Термич. азотирован.	Fe- α	45.1	$a = 2.8706$
	Fe ₃ N	7.5	$a = 4.658$; $c = 4.366$
	Fe ₄ N	47.4	$a = 3.803$
Mo + азотирован.	Fe- α	47.8	$a = 2.8711$
	Fe ₃ N	10.0	$a = 4.661$; $c = 4.366$
	Fe ₄ N	42.2	$a = 3.802$
Ti + азотирован.	Fe- α	47.9	$a = 2.8680$
	Fe ₃ N	31.9	$a = 4.635$; $c = 4.355$
	Fe ₄ N	20.2	$a = 3.790$

Из результатов рентгеноструктурного анализа образцов стали, нагретых для проведения процесса азотирования с помощью разных процессов, можно сделать следующие выводы. В исследуемых под поверхностью образцов зонах наряду с фазой α -Fe обнаружены в заметных количествах пропорциях нитридные фазы Fe₃N и Fe₄N. При этом процентные соотношения этих фаз в случае термического нагрева и нагрева, осуществляемого с помощью ионов Mo, практически не отличаются. Однако при использовании для нагрева ионов Mo наблюдается инверсия весовых содержаний фаз от низших Fe₃N к высшим Fe₄N нитридов.

С помощью микрозондовой диагностики после проведения стадии азотирования исследовалось содержание азота в проазотированных образцах со стороны их поверхности. Такие результаты, представленные на рис. 4, получены как при бомбардировке поверхности образцов ионами Ti, так и Mo.

Из этого рисунка следует, что в поверхностном слое, обработанном ионами Ti, содержание азота выше, чем в слое при обработке ионами Mo. Можно предположить, что титановая пленка, образованная на поверхности нагреваемого ионами Ti образца, на стадии азотирования модифицируется до образования нитридных соединений. В самом деле, титан является очень активным к соединению с азотом, и на поверхности быстро образуется сплошной нитридный слой, который представляет собой барьер для диффузии азота вглубь металла [5]. Подтверждением этому может служить факт, что после азотирования поверхность такого образца принимает окрас близкий к окрасу соединений TiN_x.

С помощью наноиндентора на поперечных шлифах образцов были получены распределения твердости по глубине от поверхности. На рис. 5 представлены эти результаты для трех образцов,

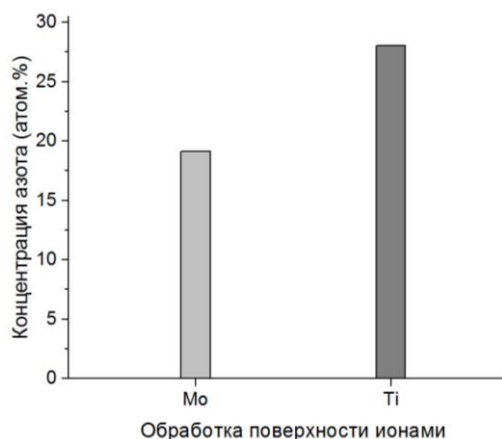


Рис. 4. Относительное содержание азота в приповерхностном слое стальных образцов, обработанных различными ионами

Fig. 4. The relative nitrogen content in the surface layer of steel samples treated with various ions

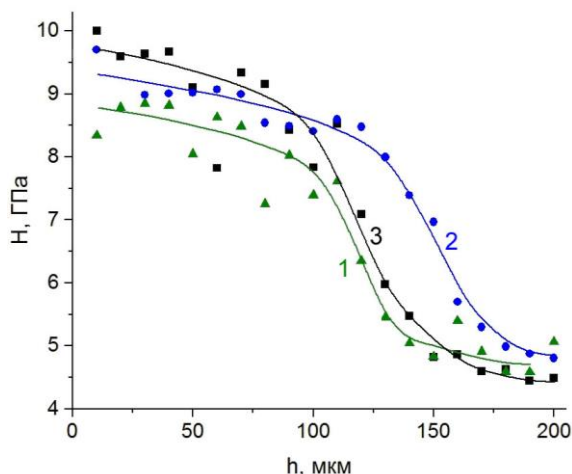


Рис. 5. Распределение твердости по глубине от поверхности проазотированных образцов (1 – бомбардировка ионами Ti, 2 – ионами Mo, 3 – нагрев с заслонкой)

Fig. 5 Distribution of hardness in depth from the surface of nitrated samples (1 - bombardment with Ti ions, 2 - with Mo ions, 3 - heating with flap)

проазотированных в одинаковых условиях, но при разных условиях предварительного нагрева. Температура, при которой стартовал процесс азотирования, для всех трех образцов была одинаковой и составляла $\sim 580^\circ\text{C}$.

Как показано в работе [2], поведение кривых твердости в зависимости от глубины азотирования коррелирует с ходом кривых, демонстрирующих содержание внедренного азота в металл. Из этого рисунка следует, что профили твердости до глубин ~ 100 мкм для всех трех кривых находятся в пределах значения $H = (9 \pm 0.5)$ ГПа. Однако бомбардировка ионами Mo (кривая 3) приводит к большей глубине азотирования.

Известно, что ионная бомбардировка модифицируемых поверхностей, традиционно используемая в различных вакуумно-дуговых технологиях, обладает преимуществами по сравнению с другими методами подготовки этих поверхностей в отношении их очистки от нежелательных загрязнений. В

случае комбинированной обработки (азотирование + упрочняющее покрытие) осаждение покрытия на такую поверхность приводит к высоким адгезионным показателям и улучшению ряда служебных характеристик по сравнению с модифицированием не распыленной ионами поверхности [6]. Как следует из фотографий, приведенных на рис. 1, поверхности металла после бомбардировки ионами Mo и Ti, очищены и таким образом подготовлены к этапу азотирования существенно лучше, чем поверхность металла, нагреваемого без непосредственного взаимодействия с ионными потоками металлов. Тем не менее, при азотировании преимущество в глубине проникновения азота в металл принадлежит нагреву с бомбардировкой ионами Mo. Присутствие титана в поверхностном слое стали, облученной ионами Ti, формирует своеобразный барьер, замедляющий диффузию азота вглубь металла.

Заключение

Нагрев образцов до необходимой для проведения процесса азотирования температуры в зависимости от способа применяемого нагрева может оказывать существенное влияние на глубину азотирования. Использование в этих целях ионной бомбардировки позволяет получить хорошо очищенную и развитую поверхность для обеспечения диффузии азота вглубь металла. В работе исследована специфика титановой бомбардировки поверхности стальных образцов, связанная с образованием поверхностного барьерного слоя на основе нитрида TiN_x , который в процессе азотирования замедляет проникновение азота вглубь металла. Вследствие более высокой распыляющей способности бомбардируемой поверхности для ионов Mo формирования такого барьера не происходит, и в этом случае глубина азотирования выше на 30%.

Библиографические ссылки

1. Саблев Л.П., Ломино Н.С., Стулак Р.И., Андреев А.А., Чикризов А.М. Двухступенчатый вакуумно-дуговой разряд: характеристики и методы создания. Сборник докладов 6-ой международной конференции «Оборудование и технологии термической обработки металлов и сплавов». Харьков: ННЦ ХФТИ; 2005; 2: 159-169
2. Белоус В.А., Заднепровский Ю.А., Домнич И.С., Ломино Н.С., Бевз Т.И. Влияние ионной бомбардировки на процессы азотирования при комплексной модификации поверхности стали. *East European Journal of Physics*. ХНУ. 2018; 4: 98-102.
3. Andre Anders. *Cathodic Arcs*, 2008; 514 p.
4. Мартыненко Ю.В., Московкин П.Г. Ионное травление выходов дислокаций на поверхность. *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования*. 1997; 10: 50-54.
5. Каплун В., Машовець Н., Яковлев В. Підвищення трибологічних властивостей титану і його сплавів низькотемпературним азотуванням у тліючому розряді. *Машинознавство*. 2010; 7(157): 43-47.
6. Белоус В.А., Заднепровский Ю.А., Ищенко М.Г., Ищенко Г.И., Н.С. Ломино. Использование комплексной ионно-плазменной обработки рабочих поверхностей шарнирных соединений для повышения их эксплуатационного ресурса. ВИТТ-2017: Материалы 12-й Международной конференции «Взаимодействие излучения с твердым телом». (2017), г. Минск. Минск: Издательский центр БГУ, 2017. 367-370.

References

1. Sablev L.P., Lomino N.S., Stupak R.I., Andreev A.A., Chikryzhov A.M., in: OTTOM-6, Materialy 6-oy mezhdunarodnoy konferentsii «Oborudovanie i tekhnologii termicheskoy obrabotki metallov i splavov». [Materials of the 6th International Conference on the Equipment and Technologies for Heat Treatment of Metals and Alloys]. Kharkov: NSC KIPT; 2005; 2: 159-169. (in Russia).
2. Belous V.A., Zadneprovskiy Yu.A., Lomino N.S., Domnich I.S., Bevs T.I. Vliyanie ionnoy bombardirovki na protsessy azotirovaniya pri kompleksnoy modifikatsii poverkhnosti stali. [Influence of ionic bombardment on the processes of nitriding during complex modification of steel surface]. «*East European Journal of Physics*». XHY. 2018; 4: 98-102. (in Russia).
3. Andre Anders. Cathodic Arcs, 2008; 514 p.
4. Martynenko Yu.V., Moskovkin P.G. Ionnoe travlenie vykhodov dislokatsiy na poverkhnost'. [Ion etching of dislocation exits to the surface]. *Poverkhnost'. Rentgenovskie, sinkhrotronnye i neytronnye issledovaniya*. 1997; 10: 50-54.
5. Kaplun V., Mashovets' N., Yakovlev V. Pidvishchennya tribologichnikh vlastivostey titanu i yogo splaviv niz'kotemperaturnim azotuvannyam u tliyuchomu rozryadi. [Increase tribological properties of titanium and its alloys by low-temperature nitriding in glow discharge]. *Mashinoznavstvo*. 2010; 7(157): 43-47. (in Ukraine).
6. Belous B.A., Zadneprovskiy Yu.A., Ishchenko M.G., Ishchenko G.I., Lomino N.S. Ispol'zovanie kompleksnoy ionno-plazmennoy obrabotki rabochikh poverkhnostey sharnirnykh soedineniy dlya povysheniya ikh ekspluatatsionnogo resursa. [Increase operational resource hinged joints by use of complex ionic-plasma treatment]. VITT-2017: Materialy 12-y Mezhdunarodnoy konferentsii «Vzaimodeystvie izlucheniya s tverdyim telom». (2017), g. Minsk. Minsk: Izdatel'skiy tsentr BGU, 2017. 367-370. (in Russia).