

13,01

Влияние ускоряющего напряжения в процессе импульсного облучения ионами Cr^+ на состав приповерхностных слоев углеродистой стали Ст3

© В.Л. Воробьев¹, П.В. Быков¹, В.Я. Баянкин¹, С.Г. Быстров¹, В.Е. Порсев¹, О.А. Буреев²

¹ Физико-технический институт УрО РАН, Ижевск, Россия

² Институт электрофизики УрО РАН, Екатеринбург, Россия

E-mail: Vasily_L.84@mail.ru

(Поступила в Редакцию 30 июня 2014 г.

В окончательной редакции 24 сентября 2014 г.)

Выявлено формирование в приповерхностных слоях образцов стали Ст3, облученных ионами Cr^+ , оксидов Cr_2O_3 , CrO_2 , CrO_3 и FeO , Fe_2O_3 . С увеличением ускоряющего напряжения содержание оксидов уменьшается, что обусловлено более интенсивным распылением поверхности и ростом температуры. Установлено увеличение твердости приповерхностного слоя глубиной ~ 250 nm на 20% после облучения с ускоряющим напряжением 20 kV.

Работа выполнена при финансовой поддержке программы Президиума РАН № 12-П-2-1014.

1. Введение

Эксплуатационные свойства металлов и сплавов (износостойкость, циклическая усталость и др.) определяются структурно-фазовым состоянием поверхностных слоев и их можно значительно улучшить путем модифицирования поверхности. Как известно, для поверхностной обработки металлов и сплавов используется метод ионной имплантации [1–8]. Важнейшими особенностями этого метода в отличие от других методов ионно-вакуумной обработки являются минимальное изменение геометрических размеров изделия и возможность обработки при низкой температуре, что во многих случаях исключает коробление изделия. Однако трудность применения метода ионной имплантации обусловлена недостаточной изученностью процесса связи параметров имплантируемых ионов (энергия, плотность ионного тока, доза облучения) с их концентрацией в твердом теле, а также отсутствием методик выбора технологических режимов обработки.

В связи с этим целью настоящей работы является исследование влияния ускоряющего напряжения при импульсном облучении ионами Cr^+ на состав приповерхностных слоев, морфологию поверхности и микротвердость углеродистой стали Ст3.

2. Материал и методика исследования

Образцы Ст3 представляли собой пластины длиной 30 mm, сечением 8×2 mm, вырезанные из листа в состоянии поставки электроискровой резкой. Состав образцов в исходном состоянии: Fe — основа, C — 0.2 wt.%, Mn — 0.4 wt.%, Si — 0.15 wt.%. Образцы подвергались механической полировке с использованием

полирующих паст и очистке в органических растворителях. Рекристаллизационный отжиг образцов осуществлялся при температуре 800°C в течение 2 h в вакууме $\sim 10^{-4}$ Pa.

Облучение ионами Cr^+ проводилось с использованием источника на основе импульсной вакуумной дуги в импульсно-периодическом режиме с параметрами, представленными в табл. 1. Абсолютное значение дозы определялось по плотности среднего тока ионов пучка в предположении, что все ионы однозарядные. Средняя зарядность ионов в пучке +3.7. Образцы крепились на массивном водоохлаждаемом коллекторе, температура образцов до облучения составляла 20°C. Во время облучения для оценки температуры использовались показания термопары, присоединенной к контрольному образцу, который облучался ионным пучком одновременно с образцами. В таблице приводятся максимальные

Таблица 1. Режимы импульсного облучения ионами Cr^+ (флюенс 10^{18} cm^{-2}) образцов из углеродистой стали Ст3 (сталь 3)

Режим	Примечание
20 kV, 2.6 mA/cm ² , 25 Hz, 0.4 ms, 140°C	Время облучения 1 h 43 min; смена облучаемой стороны проводилась при атмосферном давлении (на воздухе)
30 kV, 3.2 mA/cm ² , 25 Hz, 0.4 ms, 300°C	Время облучения 1 h 23 min; смена облучаемой стороны проводилась при атмосферном давлении (на воздухе)
40 kV, 4.2 mA/cm ² , 25 Hz, 0.4 ms, 310°C	Время облучения 1 h 3 min; смена облучаемой стороны проводилась при атмосферном давлении (на воздухе)

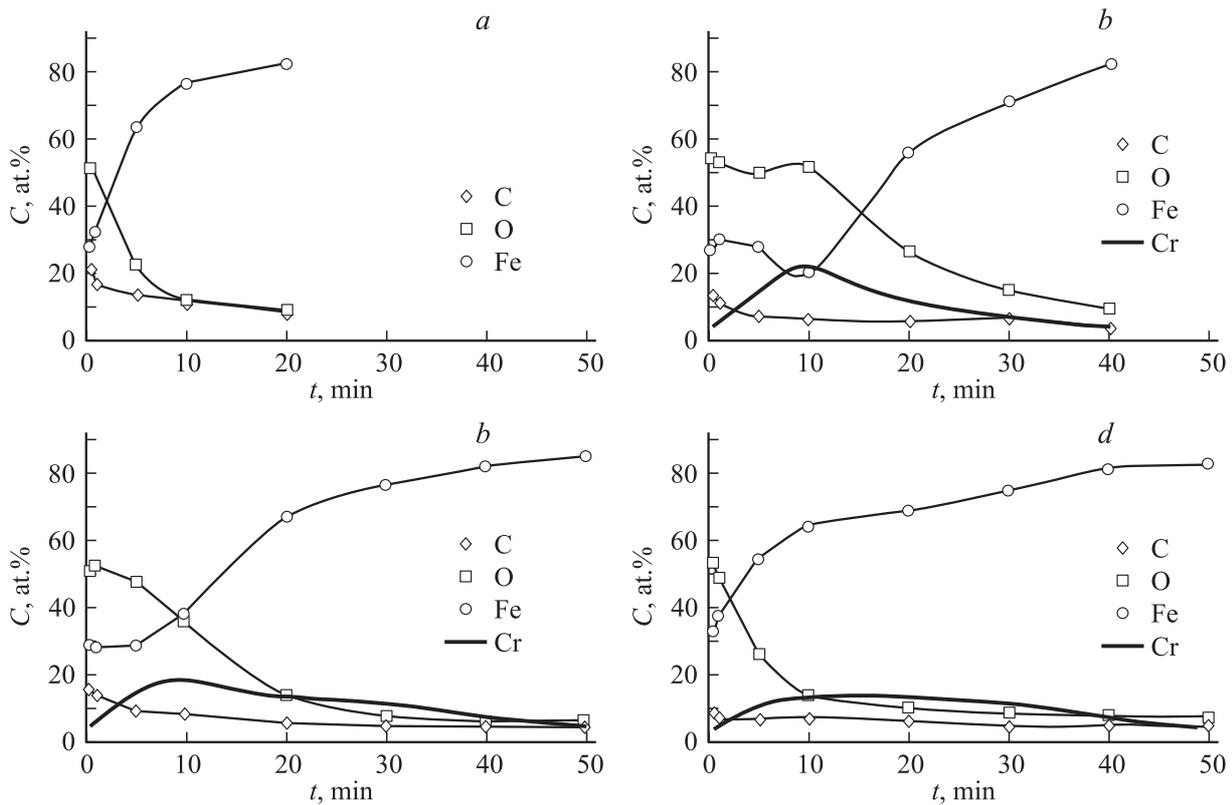


Рис. 1. Концентрационные профили распределения элементов по глубине в образцах стали Ст3 в исходном состоянии (а) и после облучения ионами Cr^+ с ускоряющими напряжениями 20 (b), 30 (c) и 40 kV (d).

ная температура контрольного образца, достигнутая во время ионной обработки. После имплантации образцы охлаждались в вакууме в течение 10–20 min.

Химический состав приповерхностных слоев определялся методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии на спектрометре SPECS с использованием AlK_{α} -излучения ($E = 1486.6 \text{ eV}$) в сочетании с послойным травлением ионами аргона (расчетная скорость травления $\sim 1 \text{ nm/min}$).

Значения энергии Гиббса образования оксидов Cr_2O_3 , FeO и Fe_2O_3 рассчитывались с учетом температурных изменений термодинамических параметров по программе [9].

Топография поверхности исследовалась методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) на микроскопе SOLVER 47 PRO в контактном режиме. Средняя арифметическая шероховатость (R_a) поверхности рассчитывалась по изображениям 15 участков с базовым размером $1 \times 1 \mu\text{m}$ для каждого образца с помощью программы Image Analysis 3.5.0.

Рентгеноструктурный анализ выполнялся на дифрактометре ДРОН-3 при использовании CuK_{α} -излучения, $U = 30 \text{ kV}$, $I = 40 \text{ mA}$. Съемка проводилась в непрерывном режиме набора импульсов, расчетное время экспозиции составляло 3 s, время набора импульса 5 s. Регистрировался интервал $2\theta = 30\text{--}110^\circ$, $\Delta 2\theta = 0.1^\circ$.

При данных параметрах съемки глубина анализа поверхности составляла $\sim 3 \mu\text{m}$.

Микротвердость поверхностных слоев определялась методом индентирования на установке Nano Test 600 по методике Оливера–Фарра с использованием индентора Берковича (трехгранная алмазная пирамида с углом при вершине 65.3° и радиусом закругления около 200 nm). Измерение проводилось в трех режимах.

1. Нагрузка на индентор устанавливалась таким образом, чтобы глубина индентирования составляла $\sim 250 \text{ nm}$.

2. Нагрузка на индентор 100 mN , глубина отпечатка индентора $\sim 1.3 \mu\text{m}$.

3. Нагрузка на индентор 250 mN , глубина отпечатка индентора $\sim 2.3 \mu\text{m}$.

Время нагрузки и разгрузки при индентировании 20 s, время выдержки при нагружении 10 s, процедура измерения проводилась не менее 15 раз.

3. Результаты и их обсуждение

Имплантация стали ионами хрома в импульсно-периодическом режиме приводит к изменению элементного состава приповерхностного слоя стали (рис. 1). Происходит легирование приповерхностного слоя хромом. С увеличением ускоряющего напряжения макси-

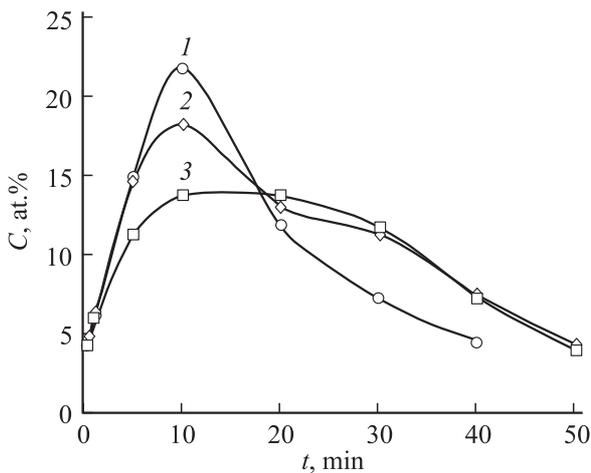


Рис. 2. Концентрационные профили распределения хрома по глубине в образцах стали Ст3, облученных ионами Cr^+ с ускоряющими напряжениями 20 (1), 30 (2) и 40 kV (3).

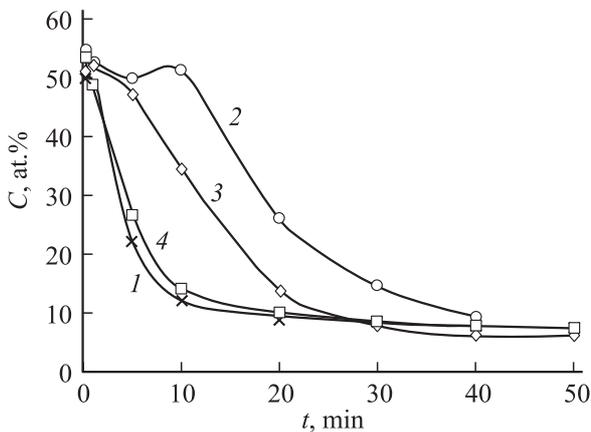


Рис. 3. Концентрационные профили распределения кислорода по глубине в образцах стали Ст3 в исходном состоянии (1) и после облучения ионами Cr^+ с ускоряющими напряжениями 20 (2), 30 (3) и 40 kV (4).

мум концентрационного распределения хрома уменьшается от 22 до 13 at.% (рис. 2). Практически при всех режимах облучения зафиксировано увеличение содержания кислорода в приповерхностных слоях образцов относительно содержания кислорода в приповерхностном слое исходного образца, за исключением облучения при максимальном ускоряющем напряжении (рис. 3). В этом случае концентрационный профиль распределения кислорода практически повторил концентрационный профиль кислорода в приповерхностном слое исходного образца (рис. 3). С увеличением ускоряющего напряжения содержание кислорода уменьшается (рис. 3). Анализ рентгеновских фотоэлектронных (РФЭС) спектров $\text{Cr } 2p_{3/2}$ и $\text{Fe } 2p_{3/2}$ свидетельствует о формировании в приповерхностных слоях облученных образцов таких оксидов, как Cr_2O_3 , CrO_2 , CrO_3 и FeO , Fe_2O_3 [10] (рис. 4). Однако если после ионного облучения с ускоря-

ющим напряжением 20 kV оксиды хрома сохраняются до глубины 30 nm и более (рис. 5, a), то после облучения с ускоряющим напряжением 40 kV оксиды хрома уже на глубине 10 nm практически отсутствуют (рис. 5, b). А оксиды железа, сохраняющиеся до глубины 10 nm и более при ускоряющем напряжении 20 kV (рис. 6, b), после облучения с 40 kV ограничиваются 5 nm (рис. 6, c).

Термодинамические расчеты энергии Гиббса ΔG_f образования оксидов Cr_2O_3 , FeO и Fe_2O_3 при комнатной температуре (27°C) и при температурах 140 и 310°C, соответствующих температурам образцов, достигнутым в процессе ионной имплантации с ускоряющими напряжениями 20 и 40 kV соответственно, выявили увеличение ΔG_f с ростом температуры (табл. 2). Это свидетельствует о том, что образование оксидов хрома и железа с увеличением температуры затрудняется. Кроме того, с ростом температуры могут протекать процессы разложения оксидов [11]. Например, температура разложения CrO_3 составляет 197°C [11]. Кроме этого увеличение ускоряющего напряжения приводит к более интенсивному распылению поверхности [12]. Таким образом, предполагается, что уменьшение концентрации кислорода в приповерхностных слоях образцов с увеличением ускоряющего напряжения в процессе импульсного облучения обусловлено затруднением формирования оксидов хрома и железа вследствие роста температуры образцов и более интенсивного распыления поверхности.

Исследования топографии поверхности методом АСМ свидетельствуют о том, что хотя изменения рельефа поверхности образцов до и после облучения не проявляются в изменении параметра шероховатости R_a (табл. 3), но вид рельефа поверхности изменяется (рис. 7). Если в исходном состоянии рельеф поверхности представляет собой следы предшествующей механиче-

Таблица 2. Изменение энергии Гиббса ΔG_f образования оксидов хрома и железа при повышении температуры

Оксид	$\Delta G_f, \text{kJ/mol}$		
	27°C	140°C	310°C
Cr_2O_3	-2094	-1031	-983
FeO	-241	-237	-226
Fe_2O_3	-741	-711	-662

Таблица 3. Изменение средней арифметической шероховатости R_a поверхности образцов углеродистой стали Ст3, облученной ионами Cr^+

Ускоряющее напряжение, kV	Шероховатость R_a, nm	Среднеквадратичное отклонение
—	9.5	2.3
20	7.1	2.3
30	11.0	4.1
40	10.5	3.5

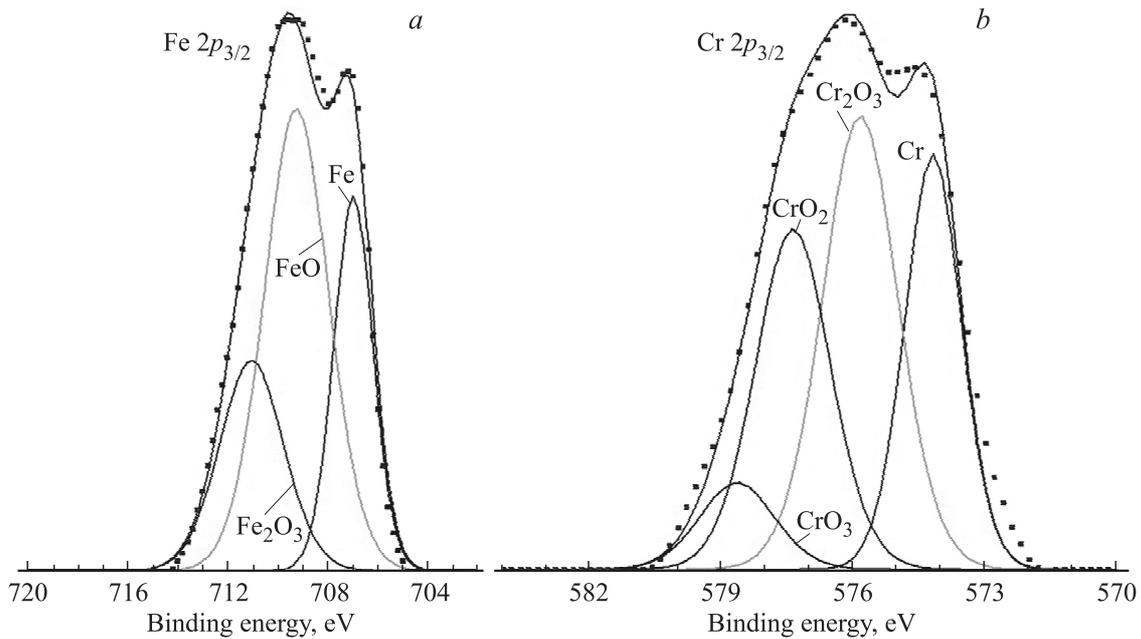


Рис. 4. РФЭ-спектры Fe $2p_{3/2}$ (a) и Cr $2p_{3/2}$ (b) на глубинах ~ 10 и ~ 30 nm соответственно в образце, облученном ионами Cr^+ с ускоряющим напряжением 20 kV.

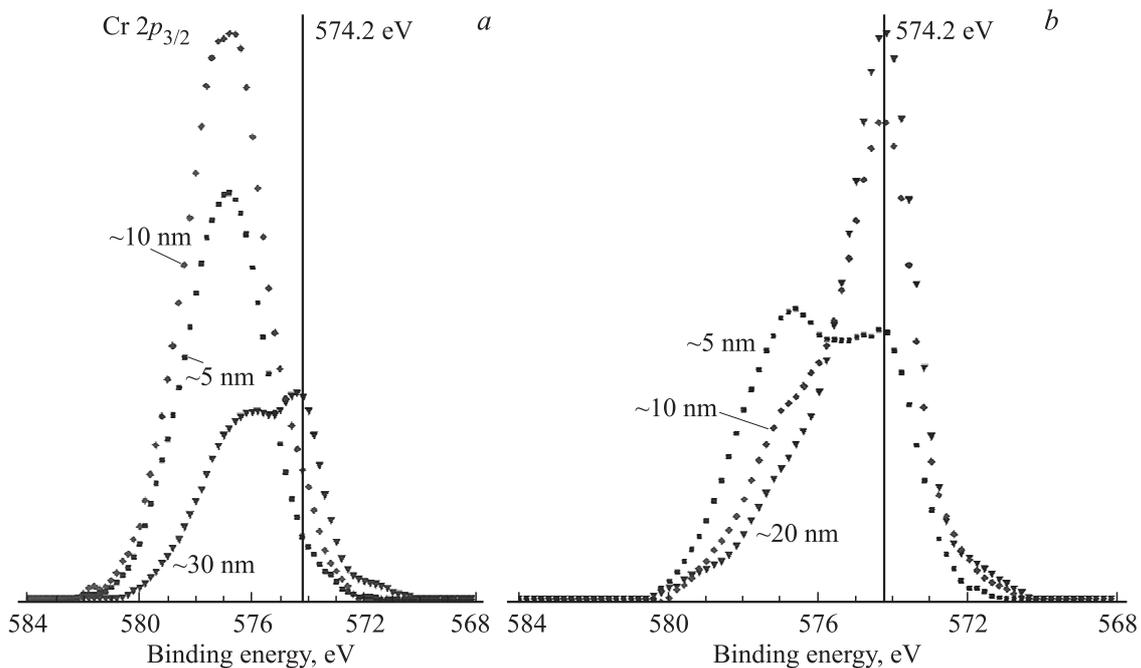


Рис. 5. РФЭ-спектры хрома Cr $2p_{3/2}$ образцов стали Ст3, облученных ионами Cr^+ с ускоряющими напряжениями 20 (a) и 40 kV (b).

ской полировки (рис. 7, a), то после облучения на более однородной поверхности проявляются пики округлой формы (рис. 7, b, c). Подобные изменения морфологии поверхности исследуемой стали наблюдались при облучении ионами Mn^+ и Ar^+ [13,14]. Наличие порядка в расположении атомов и существование резкой границы раздела твердое тело–вакуум может приводить к воз-

никновению в мишени ряда „структурных“ эффектов, отождествляемых с монокристаллами, — преимущественное распыление атомов вдоль плотноупакованных направлений [12], что может являться причиной появления наблюдаемых пиков.

Исследования методом измерения твердости по методике Оливера–Фарра выявили увеличение твердости

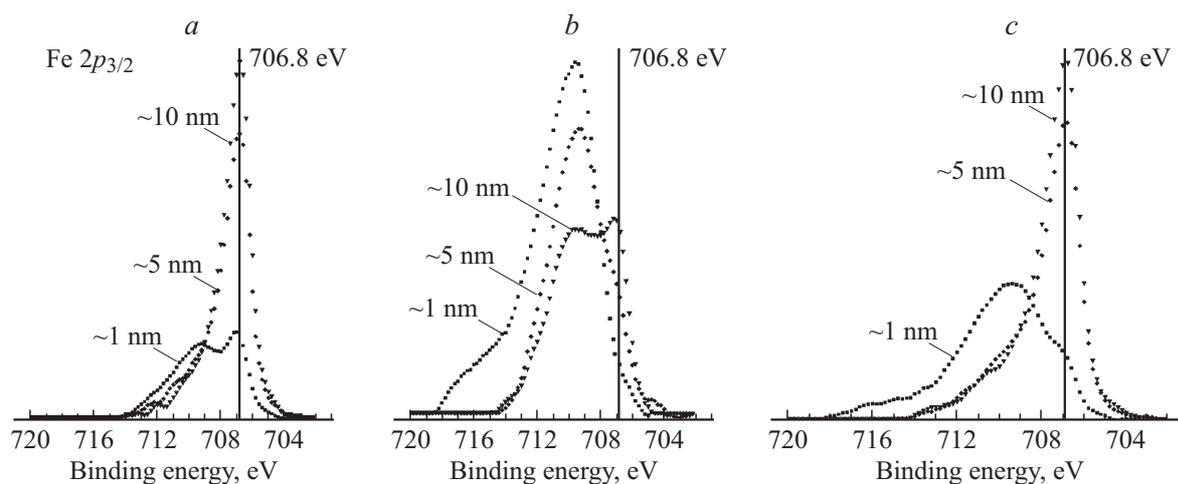


Рис. 6. РФЭ-спектры железа $Fe\ 2p_{3/2}$ образцов стали Ст3 в исходном состоянии (a) и после облучения ионами Cr^+ с ускоряющими напряжениями 20 (b) и 40 кВ (c).

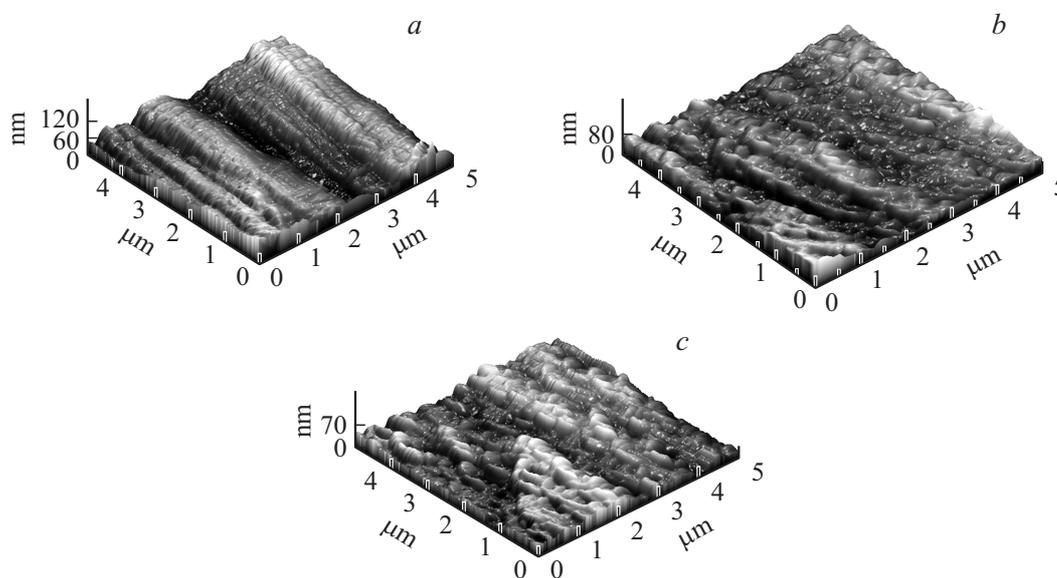


Рис. 7. Морфология поверхности образцов углеродистой стали Ст3 в исходном состоянии (a) и после облучения ионами Cr^+ с ускоряющими напряжениями 30 (b) и 40 кВ (c).

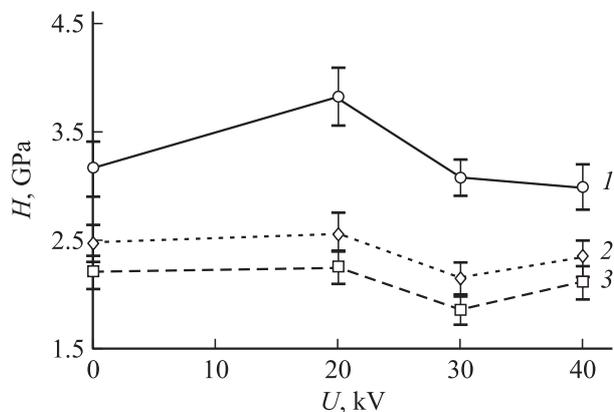


Рис. 8. Изменение микротвердости поверхностных слоев глубиной ~ 250 нм (1), ~ 1.3 (2) и ~ 2.3 мкм (3) в зависимости от ускоряющего напряжения импульсного облучения ионами Cr^+ .

приповерхностного слоя глубиной 250 нм на 20% после облучения с ускоряющим напряжением 20 кВ (кривая 1 на рис. 8). Естественно предположить, что ее увеличение обусловлено образованием радиационных дефектов [6], а также упрочнением оксидами хрома и железа. С уве-

Таблица 4. Значения параметра решетки образцов, облученных ионами хрома Cr^+

Ускоряющее напряжение, кВ	Параметр решетки, Å
—	2.867 ± 0.001
20	2.868 ± 0.001
30	2.866 ± 0.001
40	2.866 ± 0.001

личением ускоряющего напряжения вследствие роста температуры образцов и увеличения плотности ионного тока наряду с процессами разложения оксидов предположительно протекают процессы термического [15] и радиационно-стимулированного [16] отжига генерируемых ионным облучением дефектов, что приводит к снижению твердости приповерхностного слоя глубиной 250 нм с увеличением ускоряющего напряжения. Измерения твердости приповерхностных слоев глубиной ~ 1.3 и ~ 2.3 μm и рентгеноструктурные исследования (глубина анализа ~ 3 μm) изменений твердости на этих глубинах и параметра решетки образцов до и после облучений не выявили (кривые 2, 3 на рис. 8 и табл. 4). Это свидетельствует о том, что дефекты, генерируемые в приповерхностных слоях под воздействием ионного пучка, не распространяются на глубины более 1.3 μm .

4. Выводы

1. Установлено формирование в приповерхностных слоях облученных образцов оксидов Cr_2O_3 , CrO_2 , CrO_3 и FeO , Fe_2O_3 , содержание которых с увеличением ускоряющего напряжения уменьшается.

2. Выявлено увеличение на 20% твердости приповерхностного слоя глубиной ~ 250 нм после облучения с ускоряющим напряжением 20 кВ. Изменения структуры и микротвердости приповерхностных слоев глубиной более 1.3 μm при исследуемых параметрах ионного облучения не происходит.

Список литературы

- [1] Е.В. Легостаева, Ю.П. Шаркеев. Трение и износ **23**, 5, 529 (2002).
- [2] В.И. Лаврентьев, А.Д. Погребняк. Металлофизика и новейшие технологии **18**, 11, 18 (1996).
- [3] Ю.В. Мартыненко. Итоги науки и техники. Сер. Пучки заряженных частиц и твердое тело **7**, 82 (1993).
- [4] Н.В. Плешивцев, Е.А. Красиков. Металлы **4**, 98 (1995).
- [5] В.А. Шулов, Н.А. Ночовная, А.И. Рябчиков, А.Г. Пайкин. Физика и химия обраб. материалов **4**, 17 (2004).
- [6] Ф.Ф. Комаров. Ионная имплантация в металлы. Металлургия, М. (1990). 216 с.
- [7] В.Л. Воробьев, П.В. Быков, В.Я. Баянкин, А.А. Шушков, А.В. Вахрушев, Н.А. Орлова. Физика и химия обраб. материалов **6**, 5 (2012).
- [8] В.Л. Воробьев, П.В. Быков, В.Я. Баянкин, С.Г. Быстров, В.Е. Порсев, О.А. Бурев. Физика и химия обраб. материалов **3**, 18, (2013).
- [9] Московский энергетический институт (Технический университет) [Электронный ресурс]. Режим доступа: <http://twomas.mpei.ac.ru/mas/Worksheets/ChemTD/NOS/Fe2O3.mcd> (дата обращения 17.03.2014).
- [10] В.И. Нефедов. Рентгеноэлектронная спектроскопия химических соединений. Химия, М. (1984). 256 с.
- [11] В.А. Рабинович, З.Я. Хавин. Краткий химический справочник. Химия, Л. (1977). 376 с.
- [12] Р. Бериш. Распыление твердых тел ионной бомбардировкой. Мир, М. (1984). 336 с.
- [13] В.Л. Воробьев, П.В. Быков, В.Я. Баянкин. ФММ **113**, 11, 1153 (2012).
- [14] В.Л. Воробьев, П.В. Быков, В.Я. Баянкин, А.А. Шушков, А.В. Вахрушев. ФММ **115**, 8, 853 (2014).
- [15] А.П. Гуляев. Металловедение. Металлургия, М. (1977). 648 с.
- [16] В.В. Овчинников. УФН **178**, 9, 992 (2008).