Моделирование азотирования стали 40X высокоинтенсивным сфокусированным ионным пучком

Чан Ми Ким Ан, Т.В. Коваль

Национальный исследовательский Томский политехнический университет

634050, пр. Ленина 30, Томск, Россия

e-mail: tranmykiman@gmail.com, tvkoval@mail.ru

DOI 10.31554/978-5-7925-0524-7-2018-173-177

В терминах параметров азотирования получены уравнения, которые, могут быть использованы для расчета толщины составного слоя с учетом распыления поверхности стали 40X низкоэнергетическим (1-3 keV) интенсивным ионным пучком (с плотностью тока до 0.5 A/cm^2). Проведено исследование влияния плотности ионного тока на глубину азотирования и изменение микроструктуры. Результаты численных расчетов сопоставляются с экспериментами.

Введение

Азотирование является одним из наиболее эффективных способов поверхностного упрочнения инструментальных материалов, повышающее твердость и износостойкость, коррозионную стойкость [1,2]. В работе [3,4] показано, что с увеличением плотности ионного тока до $5\text{--}10 \text{ mA/cm}^2$ глубина проникновения примеси азота в поверхность обрабатываемой детали при имплантации ионов азота низкой энергии увеличивается. При высокоинтенсивной ионной имплантации энергия ионов перестает быть параметром и доминирующим процессом становится распыление поверхности ионным пучком, приводящее к уменьшению легированного слоя, верхний предел имплантированной примеси ограничен 20–50 at.% (6–20 wt.%) [5,6].

В работе [7] впервые была показана возможность плазменно-иммерсионного формирования высокоинтенсивных импульсно-периодических пучков ионов низкой энергии с плотностью тока в диапазоне $10^{-2} \text{ -- } 1 \text{ A/cm}^2$. В эксперименте [8] радиальная неоднородность плотности тока на образце использовалась для изучения влияния плотности тока на азотирование стали 40X. В такой системе азотирование является гибридным процессом, сочетающим ионную имплантацию и плазменное азотирование.

При высокоинтенсивной импульсной имплантации азота в поверхностном слое

обрабатываемой детали развиваются процессы радиационно-стимулированной диффузии, обеспечивающие высокую скорость и глубину насыщения ($\sim 10\text{--}150 \text{ }\mu\text{m}$). Азот диффундирует в объем материала, преимущественно вдоль границ зерен, двойников и дислокаций [5]. При этом глубина азотированного слоя контролируется диффузионной подвижностью и зависит от дозы и длительности обработки, температуры поверхности образца. Характерная глубина, на которую возможно радиационно-стимулированная диффузия, определяется из эксперимента. Причины радиационно-ускоренного глубинного переноса внедренных при ионной имплантации атомов могут быть также упругие напряжения, возникающие в имплантированном слое [9].

Доминирующими параметрами, влияющими на кинетику роста слоев, являются температура и время азотирования, тип процесса азотирования (газовое, плазменное азотирование или высокоинтенсивная ионная имплантация), рассеяние поверхности, поверхностная концентрация, и композиционная зависимость диффузии азота в фазах нитрида железа. Из-за числа и универсальности этих параметров трудно создать модель, включающую в себя все важные факторы кинетики и, следовательно, формирования составных слоев. Идеальное условие для формирования фаз имеет система Fe-N [10,11].

Цель данной работы – моделирование радиационно-стимулированной диффузии

азота, получение уравнений для прогнозирования толщины бинарного соединения ε и γ' слоев в терминах параметров процесса азотирования с учетом распыления поверхности стали 40X высокоинтенсивным импульсным ионным пучком.

Диффузионно-кинетическая задача

Характеристики импульсного ионного пучка: плотность ионного тока j , энергия ионов W , коэффициент заполнения импульсов $D_\tau = \tau/T$, частота следования импульсов $f = 1/T$, T_{tot} – время обработки мишени ионным пучком.

Диффузионная задача формулируется для образца, который для процесса диффузии может рассматриваться, как бесконечно большой в математическом смысле. Поверхностный состав азотированного металла М может быть предсказан с учетом бинарной фазовой диаграммы М-Н, на основании которой могут быть теоретически сформированы несколько фаз и соединений во время процесса азотирования.

Из экспериментальных работ [13,14] следует, что в результате имплантации азота ($j = 2...10 \text{ mA/cm}^2$, $W = 1...3 \text{ keV}$, независимо от способа предварительной обработки поверхности стали 40X, в азотированном слое, образуются: твердый раствор азота в α -железе, нитрид γ' -Fe₄N и нитрид ε -Fe₃N, соотношение фаз определяется температурой имплантации и способом предварительной подготовки поверхности.

Поэтому поверхностный состав азотированной стали 40X может быть предсказан с учетом фазовой диаграммы Fe-N. В системе Fe-N максимальная концентрация азота в ε -слое (Fe₂₋₃N) достигает 11.15 wt.%, концентрация азота в γ' -слое (Fe₄N) в диапазоне 5.76–5.91 wt.%, максимальная растворимость азота в α железе $\sim 0.1 \text{ wt.}\%$ [10,11]. На рис. 1 показаны схематически концентрация азота в слоях ε и γ' , а также α -диффузионная зона.

Рис. 1. Распределения азота в слоях.

Распределение концентрации $C_i(x,t)$ на глубине x в момент времени t в каждом слое (фазе) i ($i = 1,2,3$) определяется из решения уравнений

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = D_i \frac{\partial C_i^2}{\partial x^2} \quad (1)$$

при выполнении условия сохранения масс (условие Стефана) на границах между слоями:

$$\begin{aligned} (C_{\min}^1 - C_{\max}^2) \left(\frac{d\lambda_\varepsilon}{dt} + v \right) = \\ = - \left[D_{\gamma'} \frac{\partial C_{\gamma'}(x,t)}{\partial x} - D_\varepsilon \frac{\partial C_\varepsilon(x,t)}{\partial x} \right]_{x=\lambda_\varepsilon}, \end{aligned} \quad (2)$$

$$\begin{aligned} (C_{\min}^2 - C_{\max}^3) \left[\frac{d(\lambda_\varepsilon + \lambda_{\gamma'})}{dt} + v \right] = \\ = - \left[D_\alpha \frac{\partial C_\alpha(x,t)}{\partial x} - D_{\gamma'} \frac{\partial C_{\gamma'}(x,t)}{\partial x} \right]_{x=\lambda_\varepsilon + \lambda_{\gamma'}}, \end{aligned} \quad (3)$$

здесь $D_{\varepsilon,\gamma',\alpha}$ – коэффициенты диффузии азота, $\lambda_{\varepsilon,\gamma',\alpha}$ – толщина слоев, v – скорость распыления поверхности. Из уравнений (1) – (3) можно получить систему дифференциальных уравнений для ε и γ' слоев:

$$\frac{d\lambda_\varepsilon}{dt} = \frac{D_\varepsilon \Delta C_1}{\Delta C_{12}} \frac{1}{\lambda_\varepsilon} - \frac{D_{\gamma'} \Delta C_2}{\Delta C_{12}} \frac{1}{\lambda_{\gamma'}} - v, \quad (4)$$

$$\frac{\partial \lambda_{\gamma'}}{\partial t} = \frac{D_{\gamma'} \Delta C_2}{\Delta C_{23}} \frac{1}{\lambda_{\gamma'}} - \frac{C_{3\max}}{\Delta C_{23}} \sqrt{\frac{D_\alpha}{\pi t}} - \frac{d\lambda_\varepsilon}{dt} - v, \quad (5)$$

где $\Delta C_1^i = C_{\max}^i - C_{\min}^i$, $\Delta C_{12} = C_{\min}^1 - C_{\max}^2$,
 $\Delta C_{23} = C_{\min}^2 - C_{\max}^3$.

При высокоинтенсивной ионной имплантации большое значение приобретает рассеяние поверхности ионами азота, приводящее к уменьшению легированного слоя. Скорость распыления образца v и глубина кратера ($h = vt$) пропорциональны плотности тока пучка j (рис. 3) и коэффициенту распыления Y :

$$v = 3,75 \cdot 10^{-4} \frac{YAD_{\tau}j}{\rho} (\mu m / h), \quad (6)$$

здесь ρ – плотность распыляемого материала (g/cm^3), A – атомная масса (u), j ($\mu A/cm^2$). Экспериментально $Y=10^{-3}-10^{-1}$ at./part. Уравнения (4) и (5) описывают взаимосвязанный рост ε и γ' слоев, доминирующими параметрами которого являются время, коэффициенты диффузии и скорость распыления. При отсутствии распыления и в предположении, что ширина слоя является функцией квадратного корня времени $\lambda_{\varepsilon, \gamma'} : \sqrt{t}$, решение системы (4) - (5) допускает аналитические оценки для ширины слоев, совпадающие с работой [12].

Увеличение температуры азотирования приводит к увеличению коэффициента диффузии азота во всех фазах $D_{\varepsilon, \gamma', \alpha} = D_{0, \varepsilon, \gamma', \alpha} \exp(-E_{\varepsilon, \gamma', \alpha} / RT)$, где R – универсальная газовая постоянная, $E_{\varepsilon, \gamma', \alpha}$ – энергия активации диффузии азота в металле, $D_{0, \varepsilon} = 2.1 \cdot 10^{-8} m^2/s$, $D_{0, \gamma'} = 1.7 \cdot 10^{-9} m^2/s$, $D_{0, \alpha} = 6.6 \cdot 10^{-7} m^2/s$, $C_{\min}^1 \approx 7.71$ wt.%, $C_{\max}^2 \approx 5.91$ wt.%, $C_{\min}^3 \approx 5.76$ wt.% [10- 12].

Увеличение температуры азотирования приводит к уменьшению отношений $D_{\alpha}/D_{\varepsilon}$ и $D_{\gamma'}/D_{\varepsilon}$, при этом увеличивает отношение $D_{\alpha}/D_{\gamma'}$. С ростом плотности тока коэффициент радиационно-стимулированной диффузии возрастает за счет уменьшения энергии активации. В численных расчетах для $j = 0.5 A/cm^2$, $E_{\varepsilon} = 69792 J/mol$, $E_{\gamma'} = 40275 J/mol$; для $j = 0.02 A/cm^2$, $E_{\varepsilon} = 74250 J/mol$, $E_{\gamma'} = 44733 J/mol$; $E_{\alpha} = 77900 J/mol$.

Уравнения (1) - (5) образуют полную диффузионную модель для азотирования

чистого железа и нелегированных сталей, позволяющую моделировать развитие составного слоя во время плазменного азотирования. Для легированных сталей следует рассматривать важную реакцию - осаждение нитрида в диффузионной зоне [12]. При высокоинтенсивной имплантации азота нитриды могут существовать в виде твердого раствора и находиться в свободном состоянии, располагаясь в дефектах, трещинах [5, 8].

Результаты вычислений

Численные расчеты проведены для сравнения с экспериментальными данными и проверки адекватности выбранной модели. На рис. 2 показана толщина слоев ε и γ' в зависимости от времени азотирования при разной концентрации ионов на границе поверхности. Сравнение кривых 2 и 3 (при постоянной интегральной дозе) показывает, что с уменьшением скорости набора дозы толщина глубоких слоев увеличивается за счет слоя γ' . Эти результаты имеют согласие с экспериментом [14] по азотированию стали 40X ионным пучком ($j=1..2 mA/cm^2$, $W=1 keV$, $T = 400 ^\circ C$), в котором получено, что при минимальной плотности тока образуется в поверхностным слое стали большое количества нитридной γ' -фазы с низкой концентрацией азота и высокой твердостью (9.0...9.5 GPa).

В экспериментальной работе [13] получено, что при импульсной имплантации азота ($T_{tot} = 2 h$, $j = 2 mA/cm^2$, $W = 3 keV$) независимо от способа предварительной обработки поверхности стали 40X, в азотированном слое образуются: твердый раствор азота в α -железе, слой (γ' -Fe₄N) и ε -слой (Fe₃N). На рис. 2 расчетные кривые 4 получены в предположении, что при увеличении энергии иона ($W = 3 keV$) повышается скорость диффузионно-контролируемых процессов.

В эксперименте [8] при импульсной имплантации азота концентрация на поверхности не превышает 20 at.%. Параметры ионного пучка: $j_{\max} = 0.5 A/cm^2$, энергия ионов 1.3 keV, длительность импульса $\tau = 4 \mu s$, $D_{\tau} = 0.4$, $T_{tot} = 80 min$. В эксперименте [8] и численных расчетах

радиальное распределение плотности тока пучка на мишени (рис. 3) используется для исследования влияния плотности тока на азотирование стали 40X.

Рис. 2. Толщина слоев ϵ (---) и γ' (—) в зависимости от времени азотирования при разной концентрации на границе поверхности: 1 – 7 wt.%, 2 – 6.5 wt.%, 3 – 12 wt.%, 4 – 13 wt.%.

При плотности тока $50 \dots 500 \text{ mA/cm}^2$ существенную роль на формирование слоев играет рассеяние поверхности ионами азота. С увеличением плотности тока, с одной стороны, увеличивается доза ионов, поступающих в приповерхностные слои образца, а с другой стороны, растет скорость рассеяния поверхности образца бомбардирующими ионами. На рис. 3 показана глубина распыления поверхности от расстояния до центра кратера (или от плотности тока пучка), при увеличении температуры образца с 450°C до 680°C , глубина кратера изменяется с 160 до 210 μm и связано с увеличением коэффициента распыления $Y(T)$.

Рис. 3. Распределение относительной плотности тока пучка (1) и глубины распыления поверхности: 2 – $T = 650^\circ\text{C}$, 3 – $T = 450^\circ\text{C}$.

На рис. 4 показаны результаты численного решения уравнений (4) – (5) с учетом распыления поверхности стали при

разных значениях относительной плотности тока $j/j_{\text{max}} = 0.1 \dots 1$ (рис. 3).

Рис. 4. Ширина слоя $\lambda_{\gamma'}$ от времени: 1 – $j/j_{\text{max}} = 0.1$; 2 – 0.25 ; 3 – 0.5 ; 4 – 1

Скорость роста каждого слоя (рис. 3 и рис. 4) высокая на первичных стадиях азотирования и уменьшается с увеличением плотности тока пучка и времени азотирования.

На рис. 5 показана микрофотография металлографического шлифа образца стали 40X после высокоинтенсивной имплантации азота при температуре 500°C [8]. Видно, что глубина модифицированного слоя составляет 130 μm для плотности тока 0.25 A/cm^2 . Поверхностный слой состоит областей с разной контрастностью. Однородная структура может быть связана с формированием нитридов, а изменение контрастности другой области с формированием фаз на границах зерен.

Рис. 5. Микрофотографии металлографических шлифов модифицированного образца при температуре 500°C , полученные на расстоянии от центра кратера 4 мм [8]

В эксперименте [8] зависимость твердости модифицированного слоя

коррелирует с распределением концентрации азота по глубине, а ее максимальная величина ~ 9 GPa указывают на формирование слоя γ' .

Задача теплопроводности

Моделирование азотирования стали 40X высокоинтенсивным ионным пучком включает задачу нагрева мишени за счет бомбардировки ионов. Для определения динамики температуры решалось уравнение теплопроводности для аксиально-симметричной геометрии эквивалентной экспериментальной [8]. Равновесная температура образца достигается, когда перенос тепловой энергии через электрическое соединение, держатель и потери излучаемой энергии на стенку вакуумной камеры соответствует среднему вкладу энергии ионов. Как в эксперименте [8], так и в расчетах варьирование температурой обеспечивается за счет излучения тепловой энергии при изменении диаметра коллектора. На рис. 6 показана геометрия расчетной области, динамика температуры в центре поверхности образца ($r=0$) и $r=1$ cm при двух радиусах коллектора $R_{\text{колл}} = 1.5$ cm и 4 cm.

Рис. 5. Геометрия расчетной области, динамика температуры в центре поверхности образца ($r=0$) и $r=1$ cm; $R_{\text{колл}} = 1.5$ cm и $R_{\text{колл}} = 4$ cm

Заключение

В терминах параметров азотирования получены уравнения для толщины ϵ и γ' слоев с учетом распыления поверхности железа и легированной стали. Скорость роста каждого слоя высокая на первичных

стадиях азотирования и уменьшается с увеличением плотности тока пучка и времени азотирования.

При высокоинтенсивной ($j > 10$ mA/cm²) низкоэнергетической (1...3 keV) имплантации азота в стали 40X толщина ϵ -слоя меньше, чем γ' -слой за счет распыления поверхности ионами азота.

Результаты численного моделирования имеют согласие с экспериментами по азотированию стали 40X и позволяют прогнозировать структуру поверхностных слоев при изменении геометрии системы и параметров высокоинтенсивного низкоэнергетического пучка ионов азота.

Работа выполнена при финансовой поддержке российского научного фонда (грант №17-19-01169).

Список литературы

- [1] Totten G.E., Funatani K., Xie L. // Handbook of Metallurgical Process Design. NY: CRC Press, 2004. 284p.
- [2] Pant P., Dahlmann P., Schlump W., Stein G. // Steel research. 1987. V.58. P.18–25.
- [3] Wei R. // Surf. Coat. Technol.. 1996. V.83. P.218–227.
- [4] Goncharenko I.I., Grigoriev S.V., Lopatin I.V., Koval N.N., et al. // Surf. Coat. Technol.. 2003. V.169–170. P.419–423.
- [5] Анищик В.М., Углов В.В. // Модификация инструментальных материалов ионными и плазменными пучками. Минск: изд-во БГУ, 2003. 191 с.
- [6] Wei R. // Surf. And Coat. Technol. 1996. V.83. P.218–227.
- [7] Ryabchikov A.I., Ananin P.S., Dektyarev S.V., Sivin D.O., Shevelev A.E. // Vacuum. 2017. V.143. P.447–453
- [8] Рябчиков А.И., Сивин Д.О., Ананьин П.С., Иванова А.И., Углов В.В., Корнева О.С. // Изв. Высш. учебных заведений. Физика. Т.61. №2. С.60–66.
- [9] Углов В.В. // Радиационные эффекты твердых телах. Минск: изд-во БГУ, 2001. 207 с.
- [10] Hosseini S.R., Kermanpur A. & Ashrafizadeh F. // Proc. 8th Conference Surface Engineering and Heat Treatment, Iranian Society of Surf. Sci. & Tech., Kerman, 2007, P.571–578.
- [11] Sun Y. and Bell T. // Mater. Sci. and Eng. A. 1997. V.224. P.33–47.
- [12] S. R. Hosseini, F. Ashrafizadeh and A. Kermanpur // Iranian Journal of Science & Technology, Transaction B: Engineering. 2010. V.34, №B5, P.553–566. Printed in The Islamic Republic of Iran.
- [13] Ковалевская Ж.Г., Кукаренко В.А. // Известия Томского политехнического университета. 2014. Т.324. №2. С.118–127.
- [14] Kukarenko V. A., Bueli A.V. // Surf. And Coat. Technolol. 2000. V.127. №2-3. P.174–178