

ФИЗИКА ПРОЧНОСТИ И ПЛАСТИЧНОСТИ

PACS numbers: 61.82.Bg, 62.20.Qr, 81.07.Bc, 81.15.Jj, 81.30.Hd, 81.40.Wx, 81.65.Lp

Наноструктурирование поверхностных слоев коррозионностойких аустенитных сталей в процессе высокоинтенсивной ионно-лучевой обработки

А. В. Белый, В. А. Кукареко*, И. И. Таран

Государственное научное учреждение
«Физико-технический институт НАН Беларуси»,
ул. Купревича, 10,
220141 Минск, Республика Беларусь,
*Государственное научное учреждение
«Объединенный институт машиностроения НАН Беларуси»,
ул. Академическая, 12,
220072 Минск, Республика Беларусь

Исследовано структурно-фазовое состояние поверхностных слоев и прочностные характеристики образцов аустенитных сталей 08X18H9 и 10X17H13M2T, подвергнутых ионно-лучевому азотированию с высокой плотностью ионного пучка при различных температурах. Показано, что в процессе ионно-лучевой обработки образуется модифицированный слой, толщина которого зависит от температуры и достигает 20 мкм. Анализ результатов рентгенофазовых исследований свидетельствует об образовании при температурах свыше 720 К наноразмерных частиц CrN, которые приводят к упрочнению поверхностного слоя. Также показано, что в результате образования частиц CrN происходит уменьшение концентрации хрома в матричной γ -фазе, приводящее к формированию частиц α -фазы (Fe,Ni), связанное с фазовым $\gamma \rightarrow \alpha$ -превращением.

Досліджено структурно-фазовий стан поверхневих шарів та міцнісні характеристики зразків аустенітних криць 08X18H9 й 10X17H13M2T, підданих йонно-променевому азотуванню з високою густиною йонного жмута за різних температур. Показано, що в процесі йонно-променевого оброблення виникає модифікований шар, товщина якого залежить від температури й сягає 20 мкм. Аналіза результатів рентгенофазових досліджень свідчить про утворення при температурах понад 720 К нанорозмірних частинок CrN, які призводять до зміцнення поверхневого шару. Також показано, що в результаті утворення частинок CrN відбувається зменшення концентрації хрому в матричній γ -фазі, що призводить до формування частинок α -фазы (Fe,Ni), зв'язане з фазовим $\gamma \rightarrow \alpha$ -перетворенням.

Structure-phase state of surface layers and strength characteristics of 08X18H9 and 10X17H13M2T austenite-steel samples subjected to high-density ion-beam nitriding at various temperatures are investigated. As shown, a modified layer with the temperature-dependent thickness reaching 20 μm is formed during ion-beam processing. The X-ray analysis testifies formation of nanosize CrN particles, which cause layer strengthening at temperatures higher than 720 K. The formation of CrN particles causes decrease of chromium concentration in matrix γ -phase and formation of α -phase (Fe,Ni) particles that is conditioned by $\gamma \rightarrow \alpha$ -transformation.

Ключевые слова: аустенитные стали, ионно-лучевая обработка, диффузия, структурные превращения.

(Получено 21 октября 2010 г.)

1. ВВЕДЕНИЕ

Интенсивное развитие методов получения наноструктурных материалов обусловлено их уникальными свойствами [1]. Ионная имплантация, в частности, метод высокоинтенсивного ионно-лучевого легирования химически активными ионами, принадлежит к числу перспективных методов наноструктурирования поверхности металлических материалов. Изменяя параметры режимов облучения (напряжение, ток пучка, дозу, температуру), можно реализовать широкую гамму свойств поверхностного слоя металла. В частности, можно повысить (понижить) химическую активность поверхности, добиться высокой прочности поверхностного или подповерхностного слоя, создать слой, играющий роль твердой смазки, улучшить жаростойкость поверхности, изменять подвижность приповерхностных дислокаций и других дефектов строения, обеспечить формирование вблизи поверхности наноразмерных высокопрочных выделений. В зависимости от флюенса ионов возможно образование в поверхностных слоях разбавленных, пересыщенных (метастабильных) твердых растворов, выделений новых фаз, а также потери дальнего порядка в расположении атомов, образующих кристаллическую решетку. Определение конкретных концентрационных и температурных параметров реализации той или иной структуры представляет достаточно сложную задачу, требующую учета параметров ионно-лучевой обработки (энергии, угла падения, зарядового состояния имплантируемых частиц, плотности ионного тока, температуры процесса), а также исходного фазового состава и структуры обрабатываемого материала.

В данной статье представлены результаты исследований влияния температурных режимов низкоэнергетического ионно-лучевого азотирования с высокими плотностями ионного тока на структуру, фазовый состав аустенитных сталей 08X18H9 и 10X17H13M2T, а также прочностные характеристики ионно-модифицированных тонколисто-

ТАБЛИЦА 1. Химический состав образцов аустенитных сталей (в масс. %).

Марка стали	C	Cr	Ni	Mo	Ti	Mn	Si	Fe
08X18H9	0,08	17,5	9,2	–	0,2	0,5	0,3	основа
10X17H13M2T	0,10	16,8	13,6	2,8	0,7	0,2	0,3	основа

вых образцов стали 08X18H9.

2. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТОВ

В работе были использованы тонколистовые образцы (толщиной 0,5 мм) холоднокатаных аустенитных сталей 10X17H13M2T и 08X18H9, химический состав которых приведен в таблице 1. В исследованиях использовались образцы указанных сталей без предварительной термической обработки.

Ионно-лучевая обработка азотом осуществлялась в рабочей камере вакуумной установки УВН-2М, оснащенной ионным источником типа ускорителя с анодным слоем. Для исследования структурно-фазового состава были выбраны следующие режимы: энергия ионов 2,5 кэВ, плотность ионного тока 2,0 мА/см². Температура образцов в процессе ионно-лучевой обработки составляла 670, 720, 770, 820 и 870 К. Время обработки составляло 2 часа, что обеспечивало флюенс имплантированных атомов азота $3 \cdot 10^{19}$ см⁻². Образцы аустенитной стали 08X18H9 для испытаний на растяжение подвергались ионно-лучевому азотированию с двух сторон с теми же энергетическими параметрами пучка при температурах 770 и 870 К.

Структура и фазовый состав имплантированных тонколистовых образцов определялась методом рентгеновской дифрактометрии на «ДРОН-3» в монохроматизированном CoK_α -излучении с использованием стандартной картотеки PDF-2. Расчет эффективного размера ферромагнитных частиц α -Fe выполнялся по величине физического уширения дифракционной линии (111) с использованием метода Селякова–Шеррера [2].

Испытания на растяжение выполнялись на испытательном оборудовании INSTRON Satec 300LX. Микротвердость измерялась на приборе ПМТ-3 при нагрузке 0,49 Н.

3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

3.1. Структурное состояние и фазовый состав образцов стали 08X18H9 после различных режимов ионно-лучевой обработки

В исходном неимплантированном состоянии сталь 08X18H9 имеет аустенитную структуру с периодом кристаллической решетки $a =$

$= 0,3589$ нм. Микротвердость тонколистовой стали в исходном состоянии составляла $H_{0,98} = 2400\text{--}2500$ МПа. На рисунке 1 представлены данные дифрактометрической съемки стали 08X18H9 в исходном состоянии, а также после ионно-лучевого азотирования при различных температурах.

В неимплантированной стали наряду с матричной γ -фазой была зарегистрирована α -фаза с ОЦК-кристаллической решеткой (рис. 1, а), содержание которой составило около 20% об. Структура образцов характеризуется высокой степенью текстурованности. В частности, дифракционные линии от плоскостей с большими межплоскостными расстояниями (например, 111 и 200) имеют весьма низкую относительную интенсивность (рис. 1, а). Дифракционные ли-

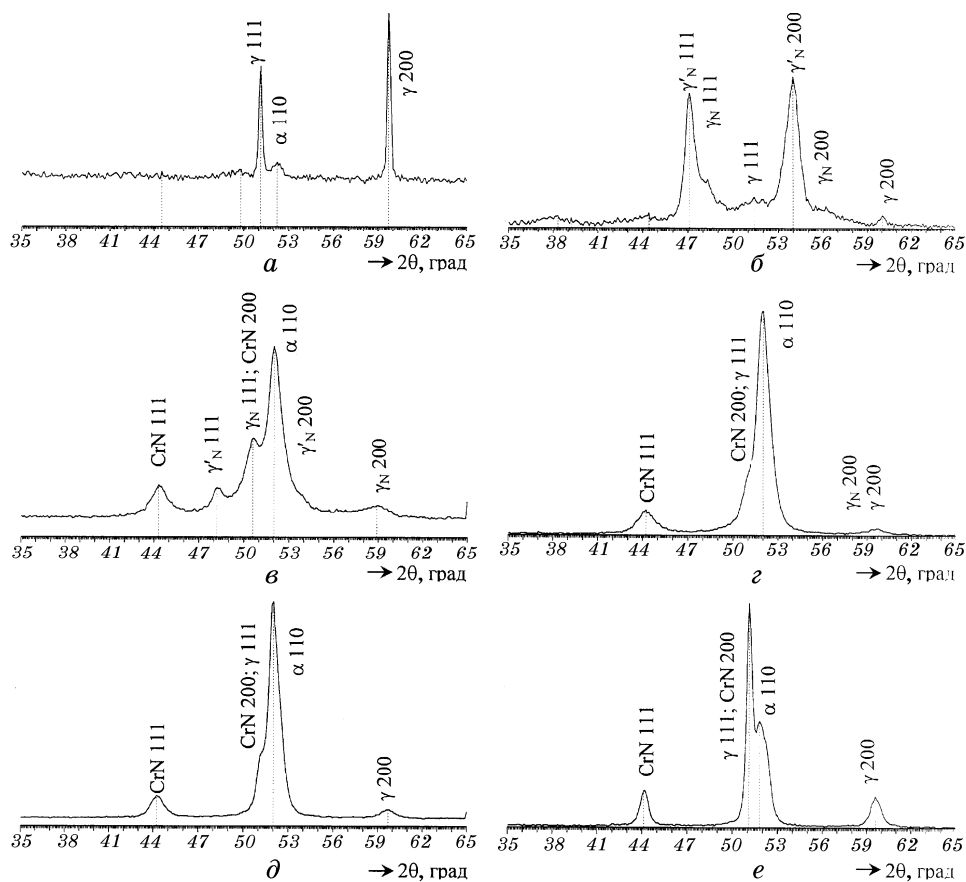


Рис. 1. Фрагменты рентгеновских дифрактограмм (CoK_α) образцов стали 08X18H9, обработанных по различным режимам: исходное состояние (а), имплантация N^+ при 670 К (б), при 720 К (в), при 770 К (г), при 820 К (д), при 870 К (е).

нии 220 и 311 матричной γ -фазы, напротив, характеризуются высокой интенсивностью, что свидетельствует об образовании в плоскости прокатки текстуры типа латуни $\{011\}\langle 112\rangle$, которая после отжига преобразуется в текстуру $\{113\}\langle 211\rangle$ [3]. Пониженные значения параметра кристаллической решетки и сравнительно высокий уровень ее микротвердости могут свидетельствовать о высокой концентрации дефектов кристаллической решетки (в частности, вакансий и линейных дефектов), образующихся в процессе технологического цикла получения тонколистового проката стали. Такой операцией, в частности, может являться финишная холодная прокатка листа. В пользу указанного заключения также свидетельствует присутствие в образцах стали α -фазы, образующейся в результате пластической деформации метастабильного аустенита.

Имплантиция стали азотом при 670 К приводит к образованию модифицированного слоя, содержащего на поверхности нитридную фазу γ'_N . При этом сохраняется исходная текстура материала. В частности, линии 111 и 200 фазы γ'_N сохраняют весьма низкую интенсивность. В более глубоких подповерхностных слоях по мере понижения содержания азота нитридная фаза γ'_N переходит в твердый раствор азота в матричной γ -фазе (рис. 1, б). Кроме этого на дифракционной картине регистрируются слабые линии от нелегированной матричной γ -фазы, что связано с малой толщиной модифицированного слоя, соизмеримого с глубиной эффективного рассеивающего слоя для кобальтового излучения (~ 15 мкм).

В образцах, обработанных при 720 К, вследствие увеличения толщины модифицированного слоя, дифракционных линий от нелегированной аустенитной фазы не регистрируется (рис. 1, в). Кроме этого дифракционные данные свидетельствуют о трансформации исходной текстуры. В слое происходит перекристаллизация материала и, наряду с фазой γ'_N , обнаруживается присутствие наноразмерных частиц нитрида хрома CrN, а также наночастиц α -фазы (Fe,Ni) с ОЦК-решеткой, что свидетельствует о высокой диффузионной подвижности атомов хрома при температуре обработки 720 К. Период кристаллической решетки частиц CrN составляет 0,4132 нм. Необходимо отметить, что регистрируемое в эксперименте значение параметра кристаллической решетки CrN несколько ниже табличных значений ее периода ($a = 0,4140$ нм), что связано с дефицитом атомов азота в кристаллической решетке образующегося нитрида, либо с его легированностью атомами железа, имеющими меньший атомный радиус по сравнению с атомами хрома [4]. Выделение частиц нитрида хрома приводит к обеднению матричной фазы хромом и образованию в ней частиц α -фазы (Fe,Ni) с ОЦК-решеткой. Таким образом, обнаруживается существенное ускорение процессов выделения нитридов хрома, что связано с высокой плотностью дефектов кристаллической решетки, присущих исследуемой

стали. Высокая концентрация дефектов обуславливает описанное выше различие в структурном состоянии ионно-имплантированных при 720 К слоев.

В модифицированных при температурах 770–820 К слоях стали 08X18H9 преимущественно присутствуют наночастицы нитрида CrN и α -(Fe,Ni) фазы, а также аустенит (рис. 1, з, д). Увеличение температуры обработки от 770 до 820 К приводит к закономерному увеличению размера присутствующих в модифицированной стали частиц CrN (рис. 2) и α -(Fe,Ni), а также приводит к возрастанию содержания в модифицированном слое аустенита. Кроме этого в имплантированной при 820 К стали обнаруживается снижение (на $\approx 10\%$) относительного содержания частиц нитрида CrN (рис. 3). Наиболее существенные изменения в структурно-фазовом состоянии модифицированных азотом слоев фиксируются после высокотемпературной ионно-лучевой обработки при 870 К. По данным рентгенофазового анализа в имплантированном при 870 К слое значительно повышается содержание аустенита (до 50–60% об.). Размер частиц нитридной фазы CrN возрастает до 15 нм, а параметр ее кристаллической решетки увеличивается до $a = 0,4136$ нм. Вместе с тем объемная доля частиц CrN, содержащихся в модифицированном азотом при 870 К слое, несколько снижается и составляет только 75–80% от содержания частиц CrN в слое, сформированном в результате имплантации при 770 К. Таким образом можно констатировать, что увеличение температуры ионно-лучевой обработки от 770 до 870 К приводит к уменьшению содержания частиц нитрида хрома в модифицированном слое и увеличению концентрации в нем

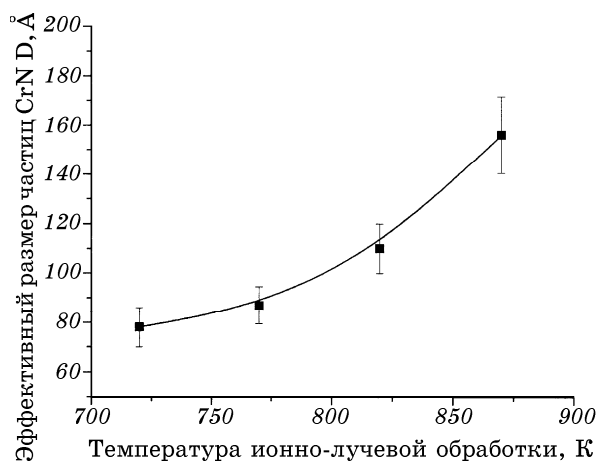


Рис. 2. Эффективный размер частиц, формирующихся в модифицированном ионами азота поверхностном слое стали 08X18H9 после обработки при температурах 720–870 К.

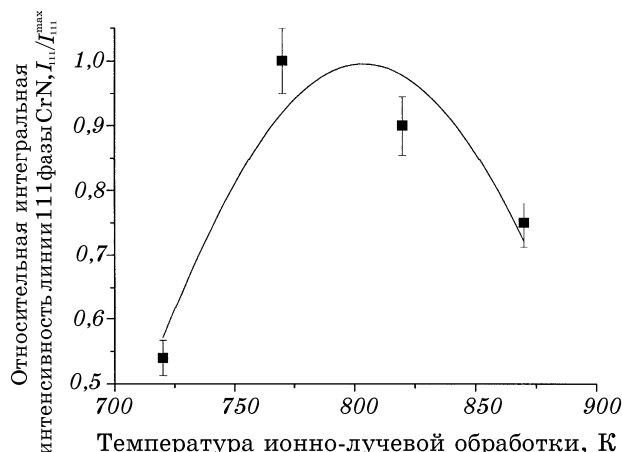


Рис. 3. Относительная интегральная интенсивность дифракционной линии 111 фазы CrN, после ионно-лучевой обработки стали 08X18H9 при температурах 720–870 К.

аустенита. Указанная закономерность связана с увеличением глубины насыщенного слоя и обусловленному этим понижению средней концентрации азота в слое. Снижение средней концентрации имплантированного азота приводит к выделению в поверхностном слое меньшего количества частиц нитрида хрома и, как следствие, к возрастанию содержания несвязанного в нитридную фазу хрома в γ -твердом растворе слоя. В результате устойчивость аустенитной γ -фазы возрастает, и ее содержание в модифицированном слое увеличивается, что обуславливает интенсивное снижение микротвердости модифицированного азотом слоя до 9000 МПа (рис. 4).

При сопоставлении данных по фазовому составу образцов имплантированных ионами азота сталей типа X18H9 с различным исходным структурным состоянием можно отметить, что для стали характерна ускоренная кинетика выделения частиц нитрида хрома CrN и распада азотистого аустенита γ_N в процессе ионно-лучевой обработки. Обнаруженная особенность формирования структуры образцов сталей X18H9 с различным исходным структурным состоянием связана с повышенной плотностью дефектов кристаллической решетки в стали 08X18H9.

Данные измерений микротвердости образцов стали 08X18H9, прошедшей обработку по различным режимам, представлены на рис. 4. Ионная обработка приводит к увеличению микротвердости образцов до 9000–12800 МПа. Относительно низкая микротвердость для модифицированного при 670 К слоя связана с его малой толщиной и продавливанием слоя при измерениях твердости. Наиболее высокий уровень значений микротвердости зарегистри-

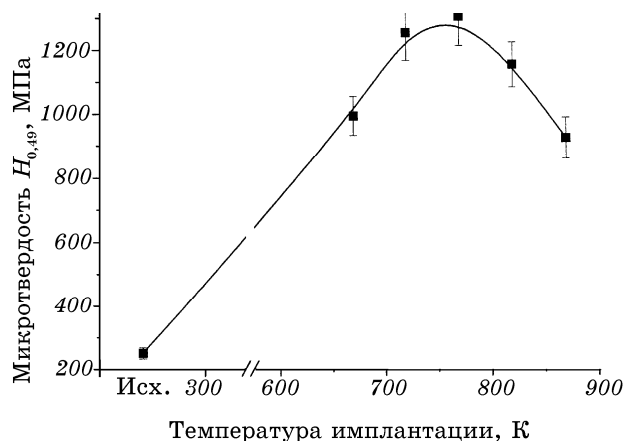


Рис. 4. Микротвердость образцов стали 08X18H9, подвергнутых ионно-лучевому азотированию по различным температурным режимам.

рован после обработки при 720–770 К. Азотирование стали при 770–820 К обеспечивает увеличение микротвердости образцов до 12000–12800 МПа. Повышение температуры обработки до 820–870 К приводит к снижению микротвердости слоя, что связано со значительным повышением содержания аустенита и снижением объемной доли частиц CrN.

Результаты испытаний на растяжение имплантированных образцов представлены в табл. 2. Толщина модифицированного слоя составляет 10–14 мкм. Суммарная толщина имплантированных слоев составляет 8–10% от общей толщины образца. Несмотря на столь малую долю обработанной площади поперечного сечения, результаты испытаний показали, что при температурах обработки 770 и 870 К пределы прочности увеличились на 10% и на 6,5% соответственно от среднего значения для исходных образцов. Предел текучести снизился на 3% для образца, имплантированного при 770 К и на 6% для образца, имплантированного при $T = 870$ К. Удлинение при разрыве для образца, обработанного при 770 К, повысилось на 18%, а для об-

ТАБЛИЦА 2. Результаты испытаний образцов на растяжение.

№ образца	Температура обработки, К	Предел прочности, МПа	Предел текучести, МПа	Удлинение при разрыве, %
1	Исх.	636	305	31,0
2	Исх.	627	309	30,6
3	770	700	297	47,9
5	Исх.	621	306	27,4
6	870	669	288	28,9

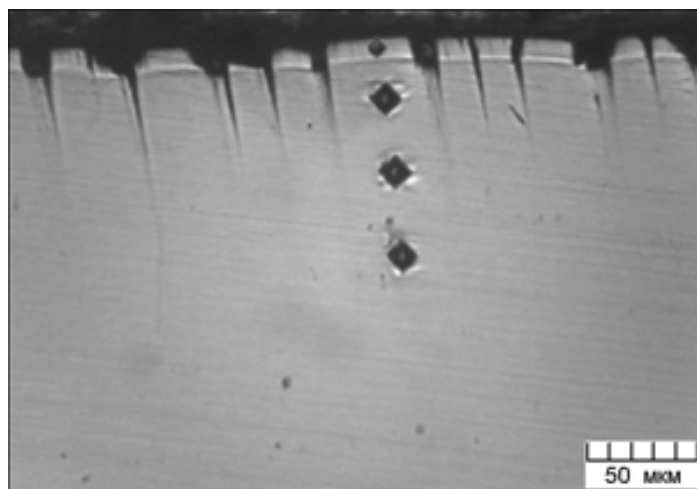


Рис. 5. Микрофотография поперечного шлифа образца стали 08X18N9 после ионно-лучевого азотирования при температуре 770 К и испытания на растяжение.

разца, обработанного при 870 К, зарегистрировано снижение значения на 2,5% для 870 К. Таким образом, испытания на растяжения показали, что наиболее высокие прочностные характеристики имеют образцы, обработанные при температуре 770 К.

На рисунке 5 показана микрофотография поперечного шлифа образца стали 08X18N9, имплантированного при 770 К образцов после испытания на растяжение. Рисунок отображает область в непосредственной близости (~ 5 мм) от шейки разрушения. Видно различие в морфологии поверхности разрушения, связанное с наличием трещин в твердом модифицированном слое имплантированного образца. В области, удаленной на ~ 20 мм от шейки разрушения, плотность трещин уменьшается. Микротрещины распространяются в образце под углом 10–15°, скалывая модифицированный слой.

При одноосном растяжении зарождение микротрещин происходит под модифицированным слоем, при достижении критического размера трещины «проламывают» модифицированный слой и образуют магистральную трещину разрушения. Поверхностный слой с высокими прочностными характеристиками блокирует процессы зарождения и перемещения дислокаций и формирование микротрещин на поверхности образца. При температурах ионной обработки свыше 800 К прочность снижается, что подтверждается данными микротвердости, вследствие снижения объемной доли упрочняющих частиц нитрида хрома. Таким образом, наличие упрочненного поверхностного слоя замедляет кинетику зарождения и распространения трещин в области упругой области деформации.

3.2. Структурное состояние и фазовый состав модифицированных поверхностных слоев тонколистовой стали 10X17H13M2T после различных режимов ионно-лучевой обработки

В исходном состоянии сталь 10X17H13M2T имеет матричную аустенитную γ -фазу с ГЦК-решеткой ($a = 0,3598$ нм). В стали не содержится карбидных фаз (рис. 6, а). Твердость стали составляет $HV = 1800$ МПа. Имплантация ионами азота при 670 К приводит к образованию на поверхности стали модифицированного азотом слоя толщиной ≈ 7 мкм (рис. 7, а) с микротвердостью $H_{\mu} = 8100$ МПа.

На дифрактограмме, полученной от поверхностных слоев имплантированной при 670 К стали 10X17H13M2T, вблизи рентгеновских линий от матричной γ -фазы регистрируется появление дифракционных максимумов, смещенных в сторону малых углов рассеяния (рис. 6, б). Указанная дифракционная картина свидетельствует об образовании твердого раствора азота в аустените (γ_N -фаза). При этом существенно возрастает параметр кристаллической решетки γ -фазы. Вместе с тем угловое смещение дифракционных линий с различными индексами интерференции неодинаково и не согласуется с зависимостью Вульфа–Брэгга, что указывает на искажения кристаллической решетки, насыщенной азотом γ_N -фазы. В

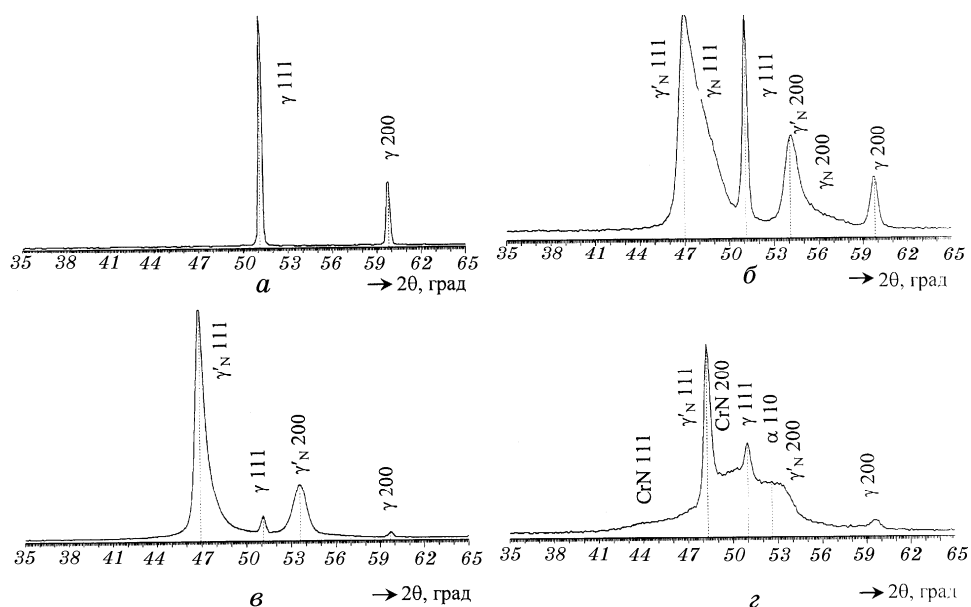


Рис. 6. Фрагменты рентгеновских дифрактограмм (CoK_{α}) от поверхностных слоев стали 10X17H13M2T, обработанной ионами азота при различных температурах: исходное состояние (а), имплантация N^+ при 670 К (б), при 720 К (в), при 770 К (г).

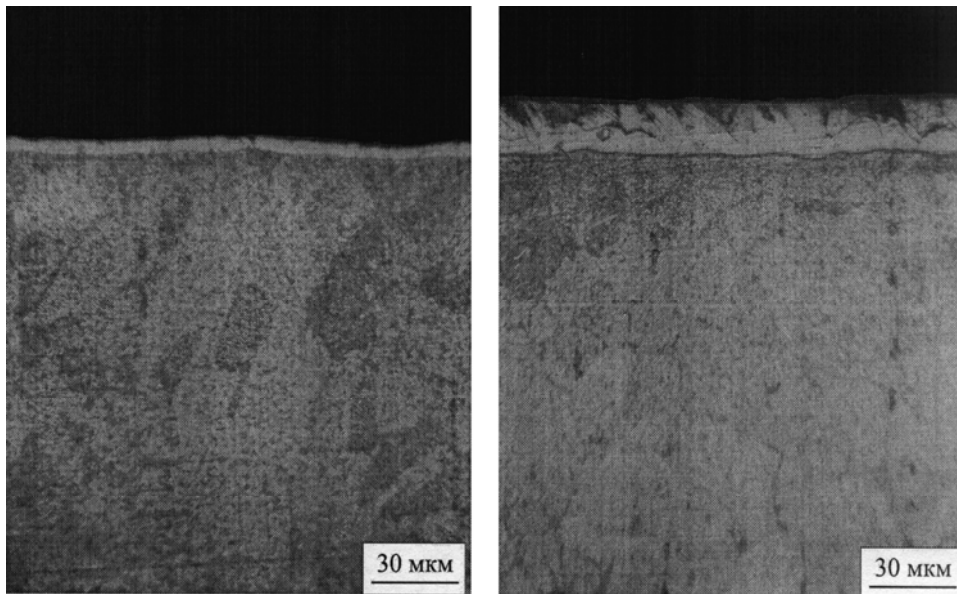


Рис. 7. Микроструктура стали 10X17H13M2T, подвергнутой ионно-лучевому азотированию по различным режимам: температура 670 К (а), 770 К (б).

литературе [5, 6] кристаллическая структура поверхностных слоев имплантированной азотом при температурах 600–670 К аустенитной стали типа AISI 304 обычно описывается как кубическая гранецентрированная (ГЦК), с высокой концентрацией двойников и дефектов упаковки, генерируемых внутренними макронапряжениями, присутствующими в азотированных слоях [6]. Присутствие дефектов упаковки изменяет порядок укладки атомных слоев, что может приводить к локальным трансформациям решетки ГЦК \rightarrow ГПУ [2]. В работах [7, 8] такая решетка трактуется как фаза γ_N с гексагонально-искаженной ГЦК-кристаллической решеткой, переходящая в глубине слоя в азотистый аустенит.

Увеличение температуры обработки до 720 К приводит к возрастанию толщины слоя до 10 мкм, а твердость поверхности увеличивается до 10800 МПа. Твердость сердцевины сохраняется на уровне $HV = 1800$ МПа. Увеличение температуры обработки до 770 К приводит к увеличению микротвердости поверхностного слоя до $H_{0,49} = 11800$ МПа (рис. 8) и к образованию в слое частиц кубического моонитрида хрома CrN (рис. 6, з). Глубина азотированного слоя при этом достигает 20 мкм (рис. 7, б).

Моонитрид хрома CrN имеет ГЦК-решетку ($a = 0,4140$ нм), структурного типа NaCl. Кроме этого в азотированном слое регистрируется образование α -(Fe,Ni) фазы с ОЦК-кристаллической решеткой. Образование α -фазы с ОЦК-кристаллической решеткой вы-

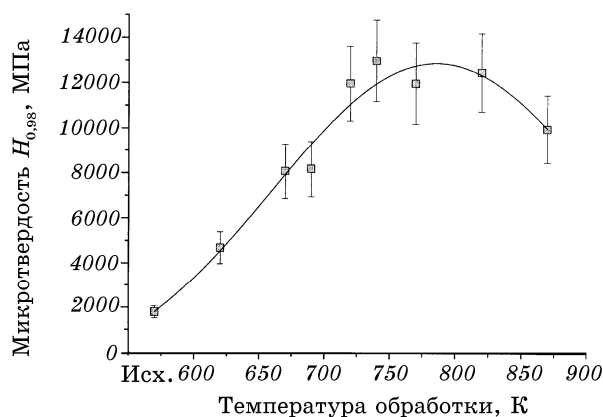


Рис. 8. Зависимость микротвердости от температуры ионно-лучевой обработки стали 10X17H13M2T.

звано выделением большого количества моонитрида CrN и обеднением вследствие этого матричной γ -фазы хромом [11], что приводит к снижению стабильности матричной ГЦК-решетки и к образованию α -фазы при охлаждении стали с температур азотирования. Высокое физическое уширение дифракционных линий от CrN и α -(Fe,Ni) свидетельствует о малом размере их частиц. Выполненные оценки показывают, что эффективный размер частиц CrN составляет 5–6 нм. Обработка стали ионами азота при температуре 770 К приводит к уменьшению содержания в слое γ_N -фазы, что свидетельствует об уходе атомов азота из твердого раствора в частицы CrN.

4. ВЫВОДЫ

Исследовано структурное состояние, фазовый состав и микротвердость модифицированных поверхностных слоев тонколистовой стали 08X18H9 и 10X17H13M2T, после различных режимов ионно-лучевой обработки. Показано, что ионное азотирование тонколистовой нержавеющей стали 08X18H9 при температурах 620–770 К приводит к образованию модифицированных слоев толщиной от 3 до 20 мкм. Микротвердость модифицированных слоев составляет 13000 МПа. В модифицированном слое зарегистрировано присутствие нитрида хрома CrN, а также частиц α -фазы (Fe,Ni), связанное с фазовым $\gamma \rightarrow \alpha$ -превращением, стимулированным понижением концентрации хрома в матричной γ -фазе в результате образования частиц CrN. При увеличении температуры ионно-лучевой обработки стали выше 770 К в модифицированном ионами азота слое регистрируется снижение содержания CrN и появление γ -фазы, сопровождающееся понижением микротвердости слоя. Сделано заклю-

чение, что образование γ -фазы в модифицированном при 820–870 К слое связано с понижением концентрации азота в слое и увеличением содержания хрома в матричной γ -фазе. Ионно-лучевая обработка образцов стали 10X17H13M2T при температуре 770 К приводит к увеличению микротвердости поверхностного слоя до $H_{0,49} = 11800$ МПа и к образованию в слое наноразмерных частиц кубического моонитрида хрома CrN и α -фазы (Fe,Ni). Обнаружена ускоренная кинетика выделения частиц нитрида хрома CrN и распада азотистого аустенита γ_N в процессе ионно-лучевой обработки тонколистовой стали 08X18H9 по сравнению со сталью 12X18H10T. Сопоставляя данные по фазовому составу имплантированной стали 10X17H13M2T с результатами исследования стали 08X18H9, обработанной при тех же температурных режимах, можно отметить, что для молибденсодержащей стали характерна замедленная кинетика формирования частиц CrN и распада γ_N -фазы. Указанная особенность формирования модифицированных слоев в стали 10X17H13M2T связана с пониженной диффузионной подвижностью атомов в стали, легированной молибденом.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. А. И. Гусев, *Нанокристаллические материалы* (Москва: Физматгиз: 2001).
2. Я. С. Уманский, Ю. А. Скаков, А. Н. Иванов, *Кристаллография, рентгенография и электронная микроскопия* (Москва: Металлургия: 1982).
3. Р. Хоникомб, *Пластическая деформация металлов* (Москва: Мир: 1972).
4. Х. Гольдшмидт, *Сплавы внедрения* (Москва: Мир: 1971), т. 1.
5. D. L. Williamson, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, **235**: 473 (1992).
6. J. P. Riviere, *Surf. Coat. Technol.*, **158–159**: 99 (2002).
7. А. В. Белый, В. А. Кукареко, В. Е. Рубцов, А. В. Колубаев, *Физическая мезомеханика*, **5**, № 1: 41 (2002).
8. А. В. Белый, В. А. Кукареко, И. И. Таран и др., *Поверхность*, № 7: 105 (2006).