

УДК 539.121.8.04;621.9.047.7

ВЛИЯНИЕ ОБРАБОТКИ ПУЧКАМИ ИОНОВ (Cr+V) ПОВЕРХНОСТНОГО СЛОЯ СТАЛИ 38ХНЗМФА НА ИЗНОСОСТОЙКОСТЬ

А.Р. Сунгатулин, В.П. Сергеев*, М.В. Федорищева, О.В. Сергеев

Институт физики прочности и материаловедения СО РАН, г. Томск

*Томский политехнический университет

E-mail: techimpl@mail.tomsknet.ru

Исследовано изменение структурно-фазового состояния и распределения элементов в поверхностном слое стали 38ХНЗМФА при имплантации пучками ионов (Cr+V), а также изменение износостойкости и твердости при работе в паре трения «сталь 38ХНЗМФА – полиамид ПА-66». Обнаружено повышение трибомеханических свойств стали при модификации поверхностного слоя композиционным ионным пучком, которое связывается с изменением структурно-фазового состояния этого слоя.

Ключевые слова:

Имплантация пучками ионов (Cr+V), пара трения «сталь 38ХНЗМФА – полиамид ПА-66», микротвердость и износостойкость, фазовый состав.

Key words:

Implantation by ion beams (Cr+V), friction pair «steel 38ХНЗМФА – polyamide ПА-66», microhardness and wear resistance, phase composition.

1. Введение

Повышение износостойкости является актуальной задачей для ряда принципиально важных схем контактного взаимодействия металлополимерных пар трения, в частности, для широко применяемых в химической и газовой промышленности механических уплотнений, регулирующих значительные перепады давлений водородосодержащих газов [1]. Исследования поведения поверхностных слоев материалов при нагружении, выполненные в последние годы, показывают, что получение неравновесных состояний тонких поверхностных слоев позволяет улучшать триботехнические и механические свойства материалов. Эффективным путем является создание в поверхностном слое наноструктуры, имеющей значительную объемную долю дефектной фазы. В результате создается поверхностный наноструктурированный слой, который способен затруднять генерацию дислокаций и образование микротрещин в поверхностном слое и их проникновение в объем материала, что задерживает деградацию поверхностного слоя и предотвращает преждевременный износ и разрушение материала.

Одним из методов создания неравновесных наноструктур в поверхностном слое металлов и сплавов является обработка ионными пучками высокой энергии [1]. В работе [2] отмечается, что ионная имплантация в поверхностный слой мартенситных сталей ШХ-15 и 38ХНЗМФА нескольких элементов одновременно, таких, как (Ti+V) и (Al+V), при прочих равных условиях обработки является более эффективной, чем имплантация одного элемента. Целью настоящей работы является изучение влияния поверхностной обработки композиционным пучком ионов (Cr+V) стали 38ХНЗМФА на ее микротвердость и износостойкость при изнашивании в паре трения с полиамидом ПА-66, а также на элементный состав и структурно-фазовое состояние поверхностного слоя.

2. Методика эксперимента

Облучение композиционными пучками (Cr+V) ионов проводилась с помощью вакуумно-дугового импульсного ионного источника типа «ДИАНА-2» при ускоряющем напряжении 80 кВ, амплитуде тока ионного пучка – 580 мА, частоте импульсов – 50 Гц, длительности импульса – 250 мкс. Остаточное давление в вакуумной камере $\sim 3 \cdot 10^{-3}$ Па. Двухкомпонентные пучки ионов (Cr+V) получали путем применения композиционных катодов, содержащих по данным рентгенофазового анализа 60 об. % Cr и 40 об. % V, изготовленных методом порошковой металлургии. Методом рентгеноструктурного анализа установлено, что материал катода представляет собой двухфазную смесь CrV с орторомбической кристаллической решеткой (пространственная группа $Cmcm$) и Cr_3V_2 с тетрагональной кристаллической решеткой ($I4/mcm$). Температура нагрева образцов в процессе имплантации не превышала 150 °С. Суммарное время имплантации – 18 мин.

Методы приготовления образцов и материалы, методики исследования их поверхностного слоя, определения микротвердости и применяемая для этого аппаратура описаны нами ранее в [3]. Испытание на трение и износ проводилось на машине трения 2070СМТ-1. Величина износостойкости определялась как отношение времени изнашивания Δt к величине убыли массы образца Δm . В отличие от [3] изнашивание образцов проводили в водной среде по схеме «вал-колодка». В качестве детали типа «вал» использовался диск, изготовленный из полиамида ПА-66. Время изнашивания каждого образца – 8 ч. Образцы взвешивались до и после изнашивания. Измерение нанотвердости поверхностного слоя проводилось с помощью нанотвердомера Nano-Hardness Tester CSM. Концентрационные профили элементов по толщине поверхностного слоя исследовались масс-спектрометром вторичных ионов MC-7201M.

Рентгеноструктурные исследования образцов до и после имплантации выполняли с помощью дифрактометра ДРОН-3 в интервале углов $19...150^\circ$ в фильтрованном CuK_α -излучении. Использование основных дифракционных максимумов позволило провести качественный фазовый анализ и рассчитать параметры кристаллических решеток основной фазы. Электронно-микроскопические исследования проводили на электронном микроскопе ЭМ-125 с использованием режима микродифракции и методики темного поля. По данным электронной микроскопии проводили идентификацию фаз, измеряли размер зерна композитного покрытия.

3. Результаты и обсуждение

На основании полученных кривых изменения глубины наноиндентирования $h(P)$ были определены значения микротвердости H и модуля упругости E поверхностного слоя образцов. Изучение их кинетики изнашивания позволило установить величину износостойкости. Видно (табл. 1), что облучение пучками ионов ($\text{Cr}+\text{V}$) образцов, изготовленных из стали 38ХНЗМФА, не приводит в пределах погрешности измерений к изменению микротвердости и модуля упругости, но почти в 2 раза увеличивает износостойкость поверхностного слоя стали 38ХНЗМФА. Для того чтобы выяснить причину наблюдаемого изменения трибомеханических свойств были выполнены послойный анализ элементного состава поверхностного слоя, обработанного пучком ионов, и исследование его структуры и фазового состава.

Таблица 1. Средние значения твердости H , модуля упругости E и износостойкости $\Delta t/\Delta m$ исходных и имплантированных образцов стали 38ХНЗМФА в паре трения с полимером «Полиамид – ПА-66» при изнашивании в дистиллированной воде

Тип образцов	H , ГПа	E , ГПа	$\Delta t/\Delta m$, 10^6 с/г
Исходные	$7,63 \pm 0,65$	220 ± 20	$1,0 \pm 0,1$
Обработанные пучком ионов ($\text{Cr}+\text{V}$)	$8,48 \pm 0,5$	200 ± 20	$1,9 \pm 0,2$

На рис. 1 приведены кривые изменения атомной концентрации $C(h)$ ионов хрома и бора с ростом глубины h ионно-имплантированного поверхностного слоя образцов стали, полученные с помощью метода масс-спектрометрии вторичных ионов. Видно, что с ростом глубины концентрация имплантированных ионов повышается от некоторой начальной величины C_0 до максимального значения $C_{\max}$, а затем плавно понижается до нуля. Сравнение полученных кривых $C(h)$ показывает, что в пределах экспериментальной погрешности среднее значение глубины внедрения ионов бора, так же как и ионов хрома, равно $\langle h_b \rangle = \langle h_c \rangle = 40 \pm 4$ нм. Определенное на основе полученных концентрационных профилей среднее значение глубины внедрения ионов бора значительно ниже расчетной величины проективной длины их пробега $R_p = 93$ нм в железе [4] при

ускоряющем напряжении 80 кВ и величине зарядности этих ионов, равной $+1e$.

Отклонение экспериментальных значений от расчетных может быть связано с отсутствием в пучке отдельных положительно заряженных ионов бора в связи с недостаточно высокой энергией дуги, испаряющей и ионизирующей материал катода в ионном источнике. По-видимому, в данном случае ионный пучок состоит из ионов металла и однозарядных положительно заряженных металл-металлоидных заряженных комплексов CrB^+ , которые, будучи ускоренными электрическим полем до энергии 80 кэВ, распадаются при соударении с поверхностью образца на ионы Cr^+ и B^+ , обладающие меньшими энергиями. В этом случае средняя энергия ионов бора должна быть меньше 80 кэВ и, следовательно, средняя длина их пробега менее 93 нм [4], что и зафиксировано в эксперименте. Среднее значение глубины внедрения ионов хрома больше расчетной величины их среднего проективного пробега – 24 нм [4], что может быть обусловлено повышением их зарядности выше $+1e$ [5].

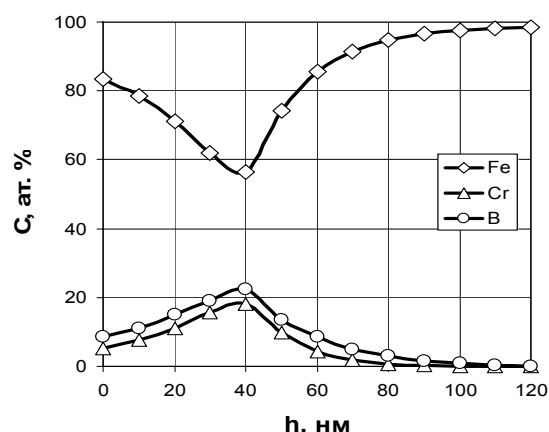


Рис. 1. Кривые изменения атомной концентрации $C(h)$ ионов хрома и бора с ростом глубины h имплантированного поверхностного слоя образцов стали 38ХНЗМФА, полученные с помощью метода масс-спектрометрии вторичных ионов

Методом рентгеноструктурного анализа исследована сталь 38ХНЗМФА в исходном состоянии и после имплантации в нее ионов Cr и В. Установлено, что в исходном состоянии сталь имеет параметр решетки, характерный для сталей этого класса, $a = 2,8666$ Å. Имплантация упомянутых выше ионов приводит к изменению параметра решетки основной фазы. Различие в параметре решетки исходной стали и имплантированной ионами Cr и В незначительно: $2,8666$ и $2,8683$ Å, В

соответственно. Это связано с тем, что α -Fe с хромом образует непрерывную область твердых растворов. Имея близкие атомные радиусы (1,27 у α -железа и 1,25 Å у хрома), хром практически полностью растворяется в α -Fe. Бор может входить решетку α -Fe как примесь внедрения в небольшом количестве: не более 0,001 %. В решетке хрома растворяется не более 2 % бора. Из сопоставления

равновесных диаграмм состояния Fe-B и Cr-B можно сделать заключение, что бор в твердый раствор α -FeCr должен входить в большем количестве, чем в α -Fe [6]. Таким образом, наблюдаемое увеличение параметра решетки в облученном поверхностном слое стали 38ХНЗМФА связано, по-видимому, с внедрением ионов бора в кристаллическую решетку.

На рис. 2 приведено электронно-микроскопическое изображение тонкой структуры стали 38ХНЗМФА в исходном состоянии. Видно, что сталь представляет собой пакетно-пластинчатый мартенсит с выделениями цементита Fe_3C игольчатой формы внутри мартенситных кристаллов. Необходимо отметить, что после ионной имплантации выделения цементита, характерные для исходного состояния, практически исчезают. По всей видимости, бор, образуя на поверхности стали соединение Fe_3B , вместе с цементитом Fe_3C преобразуются в сложный борокарбид железа с такой же как у цементита кристаллической решеткой. Исходная сталь под действием ионов фрагментируется (рис. 3, а). Размеры фрагментов составляют около 100 нм.

Электронно-микроскопические исследования показали, что на поверхности стали 38ХНЗМФА после ионной имплантации образуется сложный

комбинированный агрегат, состоящий из двух-, трех- и четырехфазных смесей. Встречаются они примерно в равных объемных долях. Наиболее простая смесь двухфазная: α -Fe+CrB (табл. 2). Как правило, CrB – мелкие частицы размером меньше 10 нм (в небольшом количестве), которые располагаются на дислокациях внутри фрагментов α -фазы. Следующая смесь, трехфазная, наряду с α -фазой содержит крупные выделения CrB_2 и близкие к аморфным выделения Cr_3B_3 (табл. 2). Эта последняя фаза рассеяна в ряде крупных и мелких образований. Четырехфазные образования содержат все перечисленные ранее фазы (табл. 2). В связи с этим контраст на электронограммах достаточно сложный. Микродифракционная картина, полученная с таких участков структуры, представляет собой, как правило, кольцевые рефлексы (рис. 3, б, в). Внутри первого кольца видны затемненные кольца, так называемое гало, имеющие радиусы, соответствующие фазе Cr_3B_3 с тетрагональной кристаллической решеткой ($I4/mcm$) с параметрами: $a=0,537$ нм; $c=1,0184$ нм.

На изображениях поверхности, полученных методом электронной микроскопии, видны мелкие частицы округлой формы размером около 10 нм, которые представляют собой фазу CrB с тетрагональной кристаллической решеткой $Cmcm$ с пара-

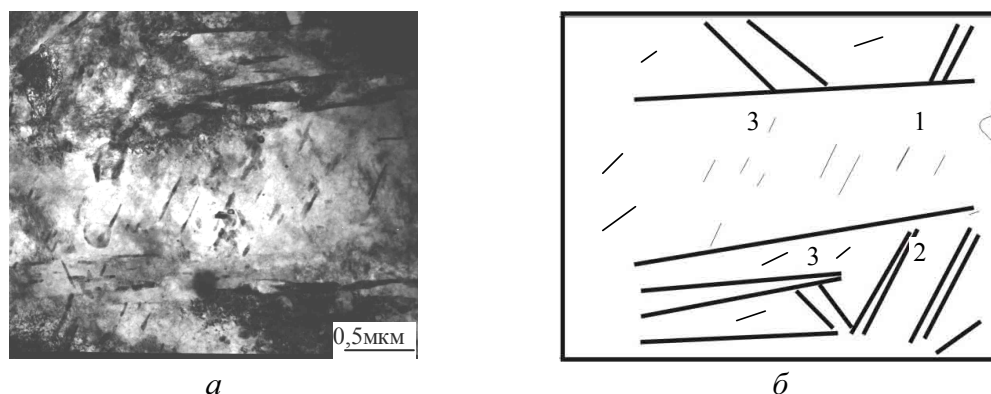


Рис. 2. Электронно-микроскопическое изображение тонкой структуры стали 38ХНЗМФА в исходном состоянии и схема расположения пластин (1) и рек (2) в ней. (3) – игольчатые выделения цементита в структуре стали

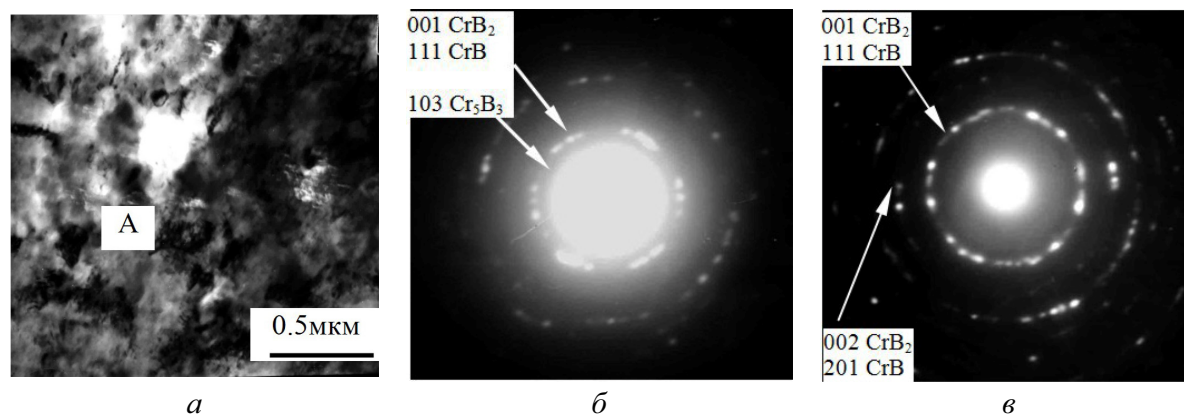


Рис. 3. Электронно-микроскопическое изображение (а) поверхностного слоя стали 38ХНЗМФА, обработанного пучком ионов (Cr+B); микродифракционные картины (б, в), полученные вблизи участка А, демонстрирующие обнаруженные фазы

метрами $a=0,2946$ нм, $c=1,568$ нм. Частицы фазы CrB_2 , обладающей гексагональной плотноупакованной кристаллической решеткой, имеют более крупный размер. Зерна этой фазы имеют вытянутую форму с размерами 30×100 нм и представлены точечными рефлексами на микродифракционной картине.

Таблица 2. Фазовый состав поверхностного слоя стали 38ХНЗМФА, обработанного пучком ионов ($\text{Cr}+\text{V}$), и характеристики входящих фаз

Фазовый состав участков имплантированного поверхностного слоя	Фаза	Тип структуры	Размер образований, нм
$\alpha\text{-Fe}$	$\alpha\text{-Fe}$	$Im\bar{3}m$	100 (фрагменты)
$\alpha\text{-Fe}+\text{Cr}_5\text{B}_3+\text{CrB}_2$	Cr_5B_3	$I4/mcm$	Близкая к аморфной
$\alpha\text{-Fe}+\text{Cr}_5\text{B}_3+\text{CrB}_2+\text{CrB}$	CrB	$Cmcm$	10
$\alpha\text{-Fe}+\text{CrB}_2+\text{CrB}$	CrB_2	$P6_3/mmm$	30×100

Средняя скалярная плотность дислокаций в стали в исходном состоянии составляет $5 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-2}$. При этом дислокации распределены равномерно по всему материалу. В имплантированной стали дислокации распределены неравномерно: встречаются места с большой скалярной плотностью дислокаций (средняя скалярная плотность дислокаций в них составляет $1,5 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-2}$) и места, совершенно свободные от дислокаций. Вероятно, что в ходе имплантации произошел дислокационный возврат.

Выводы

Исследовано изменение структурно-фазового состояния и распределения элементов в поверхностном слое стали 38ХНЗМФА при имплантации пучками ионов ($\text{Cr}+\text{V}$). Показано, что при обработке стали пучком ионов ($\text{Cr}+\text{V}$) происходит фрагментация поверхностного слоя и увеличение параметра его решетки. Этот слой обогащается атомами внедренных элементов до разной степени и на различную глубину, что определяет не только градиент химического состава, но и изменение структурно-фазового состояния по глубине слоя. При имплантации композиции ионов происходит интенсивное выделение новых мелкодисперсных упрочняющих фаз и растворение исходных. В поверхностном слое стали 38ХНЗМФА формируются участки, содержащие разное соотношение фаз: $\alpha\text{-Fe}$, Cr_5B_3 , CrB_2 , CrB . Увеличивается параметр кристаллической решетки имплантированной стали. В результате такого изменения структурно-фазового состояния повышаются микротвердость и модуль упругости поверхностного слоя имплантированных образцов стали 38ХНЗМФА и износостойкость при работе в паре трения с полиамидом ПА-66.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Байбарацкая М.Ю., Блесман А.И., Калистратова Н.П., Овчар З.Н. Исследование модифицированных структур стальных деталей металлополимерных трибосистем // Трение и износ. – 1998. – Т. 19. – № 4. – С. 510–516.
2. Сергеев В.П., Сунгатулин А.Р., Сергеев О.В., Пушкарева Г.В. Нанотвердость и износостойкость высокопрочных сталей 38ХНЗМФА и ШХ15, имплантированных ионами ($\text{Al}+\text{V}$), ($\text{Ti}+\text{V}$), Ti // Известия Томского политехнического университета. – 2006. – Т. 309. – № 1. – С. 120–125.
3. Сергеев В.П., Федорищева М.В., Сунгатулин А.Р., Козлов Э.В., Коротаев А.Д. Изменение износостойкости стали 38ХНЗМФА при магнетронном напылении нанокомпозитных покрытий на основе Fe-Cr-Ni-N // Физическая мезомеханика – 2005. – Т. 8. – Спец. выпуск. – С. 117–120.
4. Таблицы параметров пространственного распределения ионно-имплантированных примесей / Под ред. А.Ф. Буренкова, Ф.Ф. Комарова, М.А. Кумахова, М.М. Темкина. – Минск: Изд-во БГУ, 1980. – 352 с.
5. Brown, I.G., Feinberg B., Galvin J.E. Multiply stripped ion generation in the metal vapor vacuum arc // J. Appl. Phys. – 1988. – V. 63. – № 10. – P. 4889–4898.
6. Диаграммы состояния двойных металлических систем: Справочник в 3 т.: Т. 1 / Под ред. Н.П. Лякишева. – М.: Машиностроение, 1996. – 996 с.

Поступила 30.03.2009 г.