

УДК 539.534.9. 539.538

## СТРУКТУРА И ИЗНОСОСТОЙКОСТЬ СТАЛИ 38ХНЗМФА, МОДИФИЦИРОВАННОЙ ПУЧКАМИ ИОНОВ (Cr+V)<sup>+</sup>

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

Институт физики прочности и материаловедения СО РАН, г. Томск

\*Томский политехнический университет

\*\*Томский государственный архитектурно-строительный 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 улучшение трибомеханических свойств стали при модификации поверхностного слоя композиционным ионным пучком, которое связывается с изменением структурно-фазового состояния этого слоя.*

### Ключевые слова:

*Ионная имплантация, пара трения, износостойкость, нанотвердость, структурно-фазовое состояние.*

### Key words:

*Ionic implantation, pair friction, wear resistance, nanohardness, phase composition.*

### 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 имплантации пучками ионов (Cr+V) на износостойкость стали 38ХНЗМФА при изнашивании в паре трения «сталь – полиамид ПА-66», а также влияния ионной имплантации на структурно-фазовые превращения при поверхностной обработке композиционным пучком ионов (Cr+V).

### Методика эксперимента

Облучение композиционными пучками (Cr+V) ионов проводилась с помощью вакуумно-дугового импульсного ионного источника «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 было  $3 \cdot 10^{-3}$  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<sub>5</sub>V<sub>3</sub> с тетрагональной кристаллической решеткой *I4/mcm*. Температура нагрева образцов в процессе имплантации не превышала 150 °С.

Методы приготовления образцов и материалы, методики исследования их поверхностного слоя, определения микротвердости и применяемая для этого аппаратура описаны нами ранее в [3]. 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 составляло 8 ч. Образцы взвешивались до и после изнашивания. Износостойкость определялась как отношение времени изнашивания  $\Delta t$  к разности массы  $\Delta m$  до и после износа образца.

Концентрационные профили элементов в покрытии-методом исследовали методом масс-спектроскопии вторичных ионов (МСВИ) с помощью прибора MS-7201M (SELM1). Для исследования твердости и модуля упругости покрытий использовали наноиндентор Nanotest 600.

Рентгеноструктурные исследования образцов до и после имплантации выполняли с помощью

дифрактометра ДРОН-7 в интервале углов 19...150° в фильтрованном  $\text{Cu}_{K\alpha}$ -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 темнопольного изображения. По данным электронной микроскопии проводили идентификацию фаз, измеряли размер зерна композитного покрытия.

**Результаты эксперимента и обсуждение**

На основании полученных кривых 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 (Cr+B) 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.

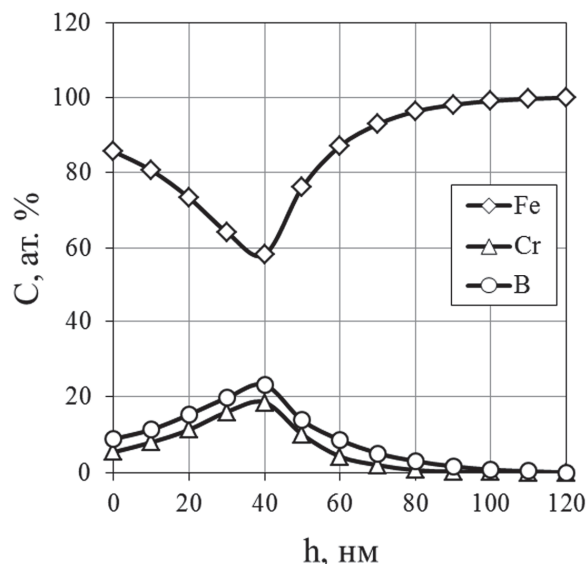
**Таблица 1.** Средние значения твердости  $H$ , модуля упругости  $E$  и износостойкости  $\Delta t/\Delta m$  исходных и имплантированных образцов стали 38ХНЗМФА в паре трения с полимером «Полиамид – ПА-6б» при изнашивании в дистиллированной воде

Образцы	$H$ , ГПа	$E$ , ГПа	$\Delta t/\Delta m$ , 10 <sup>6</sup> с/г
Исходные	7,63±0,65	220±20	1,0±0,1
Обработанные пучком ионов (Cr+B)	8,48±0,5	200±20	1,9±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  $\langle h_B \rangle = \langle h_{Cr} \rangle = 40 \pm 4$  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 уско-

ряющем 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 комплексов  $\text{CrV}^+$ , которые, будучи ускоренными электрическим полем до энергии 80 кэВ, распадаются при соударении с поверхностью образца на ионы  $\text{Cr}^+$  и  $\text{V}^+$ , 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 соответственно. Это связано с тем, что  $\alpha$ -Fe с хромом образует непрерывную область твердых растворов. Имея близкие атомные радиусы (1,27 Å у  $\alpha$ -железа и 1,25 Å у хрома), хром практически полностью растворяет-

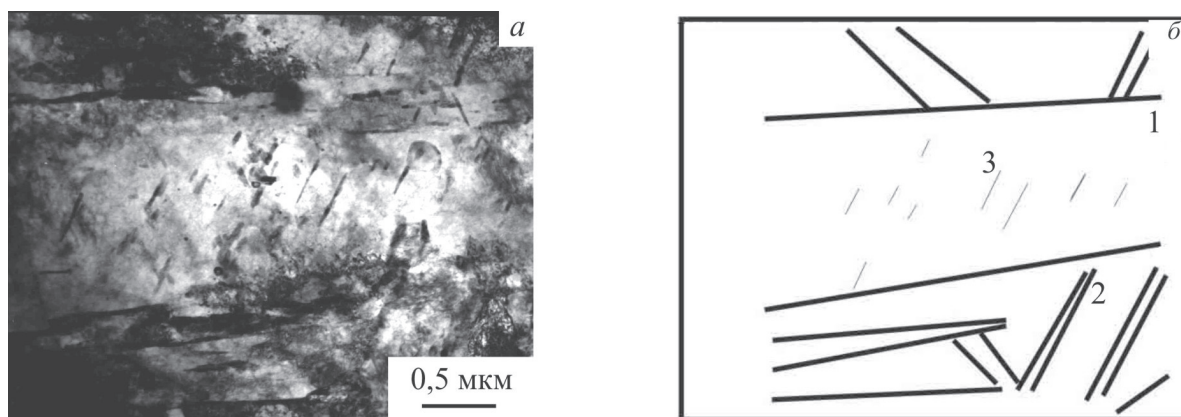


Рис. 2. Электронно-микроскопическое изображение тонкой структуры стали 38XN3MFA: в исходном состоянии (а) и схема расположения пластин (1) и реек (2) в ней (б); (3) – игольчатые выделения цемента в структуре стали

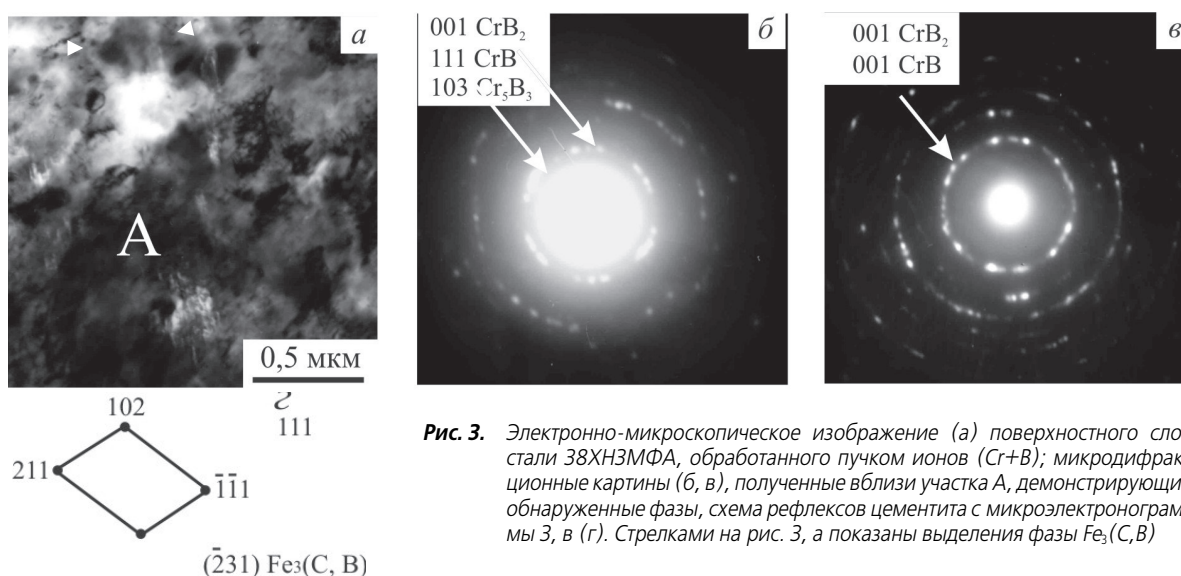


Рис. 3. Электронно-микроскопическое изображение (а) поверхностного слоя стали 38XN3MFA, обработанного пучком ионов (Cr+B); микродифракционные картины (б, в), полученные вблизи участка А, демонстрирующие обнаруженные фазы, схема рефлексов цемента с микроэлектрограммы 3, в (г). Стрелками на рис. 3, а показаны выделения фазы  $Fe_3(C, B)$

ся в  $\alpha$ -Fe. Бор может входить в решетку  $\alpha$ -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  $\alpha$ -FeCr должен входить в большем количестве, чем в  $\alpha$ -Fe [6]. Таким образом, наблюдаемое увеличение параметра решетки в облученном поверхностном слое стали 38XN3MFA связано, по-видимому, с внедрением ионов бора в кристаллическую решетку.

На рис. 2 приведено электронно-микроскопическое изображение тонкой структуры стали 38XN3MFA в исходном состоянии.

Видно, что сталь представляет собой пакетно-пластинчатый мартенсит с выделениями цемента  $Fe_3C$  игольчатой формы внутри мартенситных кристаллов. Карбиды  $Fe_3C$  изоморфны боридам  $Fe_3B$  [7], т. е. обе фазы обладают орторомбической решеткой, имеют одинаковую симметрию ( $Pnma$ ) и практически одинаковые параметры кристаллической решетки. Поэтому при легировании бором легко образуются тройные фазы соответствующей симметрии, а именно,  $Fe_3(C, B)$  [8]. После ионной

имплантации характерные для исходного состояния выделения цемента (рис. 2, б), видоизменяются, а именно происходит утонение, дробление и уменьшение объемной доли цементитных пластин. До ионной обработки размеры цементитных пластин составляли  $\delta \times l = 10 \times 150$  нм и имели объемную долю  $\delta = 0,9$  %, после обработки  $\delta \times l = 5 \times 90$  нм и объемную долю 0,1 %. При этом частицы карбидов обрастают дислокациями, плотность которых резко увеличивается: до имплантации скалярная плотность дислокаций в окрестности частиц составляла  $1,5 \cdot 10^9$  см<sup>-2</sup>, после имплантации –  $7,0 \cdot 10^{10}$  см<sup>-2</sup>. Кроме того, после имплантации происходит изменение контраста на межфазных границах  $\alpha$ -фаза–цементит и уменьшение интенсивности рефлексов цемента на электрограммах (на электрограммах, полученных от таких участков, рефлексов карбидных фаз практически не обнаруживается) (рис. 3, з). Распад некоторой части кристаллов цемента приводит к тому, что образуются: а) сегрегации атомов углерода на субграницах и в ядрах дислокаций; б) атмосферы вокруг дислокаций [9].

Электронно-микроскопические исследования также показали, что на поверхности стали

38ХНЗМФА после ионной имплантации образует сложную фрагментированную структуру, включающая участки, состоящие из двух-, трех- и четырехфазных смесей. Встречаются они примерно в равных объемных долях. Наиболее простая смесь двухфазная:  $\alpha$ -Fe+CrV (табл. 2). Как правило, CrV – мелкие частицы размером меньше 10 нм (в небольшом количестве), которые располагаются на дислокациях внутри фрагментов  $\alpha$ -фазы. Следующая смесь, трехфазная, наряду с  $\alpha$ -фазой содержит крупные выделения CrV<sub>2</sub> и близкие к аморфным выделения Cr<sub>3</sub>V<sub>3</sub> (табл. 2).

**Таблица 2.** Фазовый состав поверхностного слоя стали 38ХНЗМФА, обработанного пучком ионов (Cr+V), и характеристики входящих фаз

Фазовый состав	Фаза	Тип структуры	Размер фаз, нм
$\alpha$ -Fe	$\alpha$ -Fe	<i>Im3m</i>	100 (фрагменты)
$\alpha$ -Fe+Cr <sub>3</sub> V <sub>3</sub> +CrV <sub>2</sub>	Cr <sub>3</sub> V <sub>3</sub>	<i>I4/mcm</i>	Близко к аморфной
$\alpha$ -Fe+Cr <sub>3</sub> V <sub>3</sub> +CrV <sub>2</sub> +CrV	CrV	<i>Cmcm</i>	10
$\alpha$ -Fe+CrV <sub>2</sub> +CrV	CrV <sub>2</sub>	<i>P6/mmm</i>	30×100
Fe <sub>3</sub> (V,C)	Fe <sub>3</sub> (V,C)	<i>Pnma</i>	5×90

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<sub>3</sub>V<sub>3</sub> 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 CrV с тетрагональной кристаллической решеткой с параметрами кристаллической решетки  $a=0,2946$  нм,  $c=1,568$  нм. Частицы фазы CrV<sub>2</sub>, обладающей гек-

сагональной 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.

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

### Выводы

Установлено, что при обработке стали 38ХНЗМФА пучком ионов (Cr+V) происходит:

- 1) повышение износостойкости поверхностного слоя имплантированных образцов стали 38ХНЗМФА, в то время как микротвердость и модуль упругости в пределах экспериментальной погрешности остаются неизменными;
- 2) фрагментация поверхностного слоя стали;
- 3) поверхностный слой стали 38ХНЗМФА 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. Увеличивается параметр кристаллической решетки имплантированной стали;
- 4) легирование цементита бором и Fe<sub>3</sub>C превращается Fe<sub>3</sub>(C,V), одновременно имеет место утонение, дробление и уменьшение объемной доли пластин борированного цементита;
- 5) интенсивное выделение новых мелкодисперсных упрочняющих фаз и растворение исходных. В поверхностном слое стали 38ХНЗМФА формируются участки, содержащие разное соотношение фаз:  $\alpha$ -Fe, Cr<sub>3</sub>V<sub>3</sub>, CrV<sub>2</sub>, CrV.

### 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 (Al+V), (Ti+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 нанокompозитных 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.
7. Самсонов Г.В., Винницкий И.М. Тугоплавкие соединения (справочник). – М.: Металлургия, 1976. – 500 с.
8. Гурьев А.М., Лыгденов Б.В., Попова Н.А., Козлов Э.В. Физические основы химико-термоциклической обработки сталей. – Барнаул: Изд-во Алт. ГТУ, 2008. – 250 с.
9. Демиденко В.С., Наумов И.И., Козлов Э.В. и др. Структурная неустойчивость в металлах и сплавах // Известия вузов. Сер. Физика. – 1998. – Т. 41. – № 8. – С. 16–25.