

УДК 621.785.532: 539.12

А.Н. ГРИГОРЧИК

аспирант, младший научный сотрудник Центра структурных исследований и трибомеханических испытаний материалов и изделий машиностроения

E-mail: grigorchik_a_n@mail.ru

Объединенный институт машиностроения НАН Беларуси, г. Минск, Республика Беларусь

*Поступила в редакцию 03.09.2015.***РАСЧЕТ ГЛУБИНЫ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ИОНАМИ АЗОТА СЛОЕВ В СТАЛИ 06X19H9T С УЧЕТОМ ГЕНЕРИРУЕМЫХ В ПРОЦЕССЕ ИОННОГО АЗОТИРОВАНИЯ ТОЧЕЧНЫХ ДЕФЕКТОВ**

В статье предложена модель, позволяющая сделать теоретическую оценку глубины модифицированного слоя в аустенитной стали 06X19H9T после ионно-лучевого азотирования. В качестве параметров, оказывающих основное влияние на глубину проникновения азота в сталь при ионно-лучевой обработке, выбрано количество генерируемых в процессе обработки точечных дефектов и время насыщения. В работе приведены модельные расчеты глубины модифицированного слоя для различных температур ионно-лучевого азотирования аустенитной стали 06X19H9T.

Ключевые слова: ионно-лучевое азотирование, аустенитная сталь, концентрация точечных дефектов, диффузия, глубина слоя, концентрация азота

Ионно-лучевое азотирование основывается на обработке поверхности материала пучками энергетических ионов азота. При этой обработке в поверхностном слое материала генерируется повышенное количество точечных дефектов. Дефекты кристаллического строения создаются за счет единичного или коллективного смещения атомов обрабатываемого материала. Такой вид воздействия на материал приводит его, как термодинамическую систему в менее стабильное состояние относительно исходного, так как на поверхности создается тонкий слой с повышенным количеством дефектов кристаллического строения. Так, в работе [1] указывается, что основные процессы, которые определяют свойства модифицируемого материала, протекают в поверхностном активированном слое. В частности в указанном слое протекают ускоренные диффузионные процессы, которые обусловлены уменьшением эффективной энергии активации легирующего элемента [1]. Уменьшение энергии активации диффузионных процессов зависит от множества факторов, одним из которых является генерирование большого количества точечных дефектов (вакансия-междоузельный атом) в облученном материале. При этом, как показано в работах [2–3], вакансионный механизм диффузии при облучении рассматривается как преобладающий.

Таким образом, преимущество ионно-лучевого модифицирования перед традиционными методами химико-термической обработки проявляется в ускорении процессов диффузии, которые заключаются в «насильственном» перемещении атомов в кристаллической решетке вследствие атом — атом столкновений. В результате радиационно-ускоренных диффузионных процессов в материале происходят реакции, которые приводят его в более тер-

модинамически стабильное состояние, а именно распад твердых растворов, упорядочение, рост зародышей второй фазы, сегрегацию, образование новой фазы, формоизменение, разупорядочение.

Вместе с тем в связи со сложностью процессов, протекающих при ионно-лучевом модифицировании, до настоящего времени отсутствует модель, достаточно адекватно описывающая влияние неравновесных радиационных точечных дефектов на скорость диффузии в процессе ионно-лучевого азотирования сталей. В связи с этим, представляло интерес на основе учета количества генерируемых точечных дефектов провести теоретический расчет глубины модифицированных атомами азота слоев в типичной аустенитной стали 06X19H9T после обработки при различных температурах, а также сопоставить расчетные значения глубины слоев с экспериментальными данными. При этом полагаем, что диффузионный перенос атомов азота происходит по вакансионному и междоузельному механизмам [3].

Объект исследования и средства моделирования. В качестве объекта исследования выбрана аустенитная сталь 06X19H9T, прошедшая ионно-лучевое азотирование при температурах 650, 750 и 850 К в течение 3 часов. При обработке флюенс составлял $6 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-2}$, а энергия ионов азота — 1 кэВ.

Для расчетов использовалось программное обеспечение Mathcad 14, а для построения графиков — OriginPro7.0.

Описание модели. В процессе ионной бомбардировки в поверхности мишени происходит массовое зарождение дефектов, а именно на глубине, соизмеримой с кинетическим пробегом налетающих атомов азота (R_L). Полный пробег иона азота в мишени будет представлять собой путь, который пройдет частица с начальной энергией E до полной остановки.

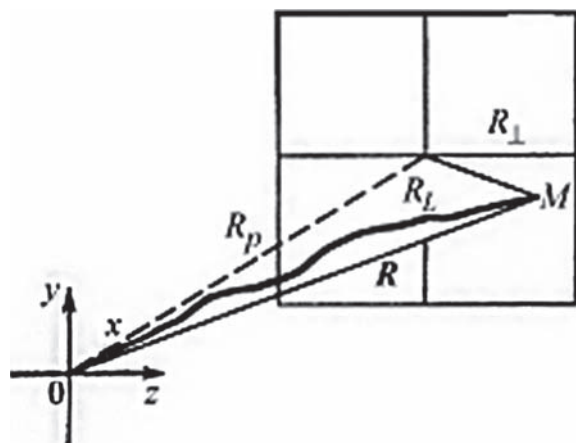


Рисунок 1 — Связь различных кинетических пробегов частиц в мишени при ионно-лучевом азотировании [4]

Можно видеть из рисунка 1, что для определения проективного пробега частицы удобно пользоваться его векторной величиной (R). Векторный пробег — это величина вектора, которая описывает расстояние от точки влета частицы в мишень до точки его полной остановки. При столкновении налетающей частицы с атомом, находящимся в узле кристаллической решетки, эта частица передает ему часть своей энергии. Если переданная энергия больше пороговой величины ($E_d = 20\text{--}40$ эВ для большинства металлов), то атом выбивается из узла кристаллической решетки. Этот выбитый атом может сталкиваться с другими атомами, и если его энергия опять же будет больше порогового значения ($20\text{--}40$ эВ), то новые атомы решетки выбиваются из узлов. Таким образом в структуре мишени генерируется множество атомов отдачи. Один высокоэнергетический ион азота при попадании в мишень (сталь) может генерировать в структуре несколько точечных дефектов (междоузельный атом и вакансия — пара Френкеля).

Для оценки глубины тонкого поверхностного слоя, в котором происходит массовое зарождение пар Френкеля, в последнее время принято использовать модель Линдхарда, Шарфформа и Шиотта (ЛШШ) [4]. Зная, что при ионно-лучевом азотировании энергия налетающих ионов азота составляет 1 кэВ, можно рассчитать длину кинетического пробега частиц в поверхностном слое мишени. Для нашего случая эта величина составит 14,78 нм. В этом тонком «кипящем» слое при облучении генерируются пары Френкеля и образуется огромное количество неравновесных вакансий. По данным [3], приблизительно 75–80 % сгенерированных вакансий в поверхностном слое рекомбинирует, а оставшиеся 20–25 % от общего числа дефектов мигрируют в подповерхностные слои. Чтобы определить число перемещающихся вглубь мишени вакансий необходимо вычислить количество атомов, выбиваемых одним налетающим ионом азота. В качестве международного стандарта для расчета числа сме-

щений в каскаде, которое создается одним налетающим энергетическим ионом, принята модель Торренса–Робинсона–Норретта (ТРН) [4]:

$$v(E^2) = \frac{0,8T}{2E_d}, \quad (1)$$

где E_d — пороговая энергия смещения атома мишени (для атома Fe — 40 эВ); T — энергия первично выбитого атома решетки; E — энергия первичного выбитого атома будет рассчитываться по формуле:

$$T = \frac{4M_1M_2}{(M_1 + M_2)^2} E \sin^2 \frac{\varphi}{2}, \quad (2)$$

где φ — угол падения энергетического иона, при лобовом столкновении атомов $\varphi = 90^\circ$; E — энергия налетающего иона — 1 кэВ.

После подстановки данных получаем энергию первичного выбитого атома равную 320 эВ.

Учитывая, что $T = 320$ эВ получаем, что один налетающий ион (N) выбивает ≈ 3 атома мишени (Fe). Зная, что при ионном азотировании поток частиц в секунду составляет $\Phi_1 = 5,56 \cdot 10^{15}$ см $^{-2}$ (из флюенса $6 \cdot 10^{19}$ см $^{-2}$) можно рассчитать количество атомов мишени, которое выбивается в поверхностном слое (14,78 нм) в секунду облучения [4]:

$$C_d = \Phi_1 \cdot v(E_2) \quad (3)$$

Подставив данные в выражение (3), получаем $\approx 1,70 \cdot 10^{16}$ смещений атомов мишени (Fe) в секунду. С учетом того, что на обрабатываемую поверхность падает 93 % от общего количества частиц [5], получаем $\approx 1,55 \cdot 10^{16}$ смещений атомов мишени (Fe) в секунду. Каждый выбитый атом мишени (Fe) на своем месте оставляет вакансию. Таким образом, количество образовавшихся вакансий при ионно-лучевом азотировании на поверхности можно принять равным выбитому числу атомов Fe. Дальнейшее перемещение части вакансий в глубь мишени (аустенитной стали) будет ограничиваться коэффициентом диффузии точечных дефектов для определенной температуры.

При ионно-лучевом азотировании диффузионный перенос атомов азота происходит по вакансионному и междоузельному механизмам. Следовательно, полагаем, что суммарный коэффициент диффузии атомов азота можно записать, как [3]:

$$D_{\text{sum}} = D_{N_v} + D_{N_i}, \quad (4)$$

где D_{N_v} — коэффициент диффузии азота по вакансиям; D_{N_i} — коэффициент диффузии по междоузлиям.

Коэффициент диффузии вакансий описывается следующим выражением:

$$D_v = \frac{1}{6} a^2 v \exp\left(\frac{-E_v}{K_b T}\right), \quad (5)$$

где a — это минимальное расстояние смещения атома кристаллической решетки ($Fe_\gamma = 2,5 \cdot 10^{-8}$ см); v — частота колебаний атомов решетки — 10^{13} с $^{-1}$; E_v — энергия активации диффузии вакансии в Fe — 1 эВ; K_b —

Таблица 1 — Зависимость коэффициента диффузии вакансий в зависимости от температуры ионно-лучевого азотирования

Температура ионно-лучевого азотирования, К	Коэффициент диффузии вакансий, см ² /с
650	$1,9 \cdot 10^{-11}$
750	$2,0 \cdot 10^{-10}$
850	$1,2 \cdot 10^{-9}$

постоянная Больцмана — $8,625 \cdot 10^{-5}$ эВ/К; T — температура обработки.

В таблице 1 представлены результаты расчетов коэффициента диффузии вакансий для различных характерных температур ионно-лучевого азотирования.

Определив коэффициент диффузии, можно вычислить концентрацию образовавшихся вакансий при обработке за различные промежутки времени. Для расчета концентрации вакансий используется следующая формула [6]:

$$C_v = \frac{Cd}{\sqrt{D_v t}} \operatorname{erfc}\left(\frac{-x}{\sqrt{4D_v t}}\right), \quad (6)$$

где C_d — концентрация вакансий на поверхности мишени (аустенитной стали 06X19H9Т); t — время ионно-лучевого азотирования, с; x — глубина распределения диффундирующих вакансий.

Глубина распределения вакансий определяется из следующего выражения [3]:

$$x = 2\sqrt{D_v t}. \quad (7)$$

Подставив различное время обработки, которое находится в пределах 1...10 800 с, можно построить график зависимости количества вакансий от времени ионного азотирования для различных температур (рисунок 2).

Из рисунка 2 можно видеть, что при увеличении температуры обработки вакансии распределяются по глубине покрытия более равномерно. Это связано с увеличением коэффициента диффузии вакансий при повышении температуры обработки (см. таблицу 1).

Таким образом, зная концентрацию точечных дефектов в различное время обработки можно вычислить коэффициент диффузии атомов азота, связанный с вакансиями:

$$D_{N_v} = \frac{1}{6} a^2 v V \exp\left(\frac{-E_v}{K_b T}\right), \quad (8)$$

где V — атомная доля вакансий в обрабатываемой стали, которая рассчитывается из выражения (9).

$$V = \frac{C_v}{C_{st}}, \quad (9)$$

где C_{st} — атомная концентрация стали. Атомная концентрация стали типа 06X19H9Т составляет $7,29 \cdot 10^{22}$ см⁻³ [7].

Из выражения (8) видно, что коэффициент диффузии атомов азота будет изменяться со временем обработки, так как атомная доля вакансий (V) зави-

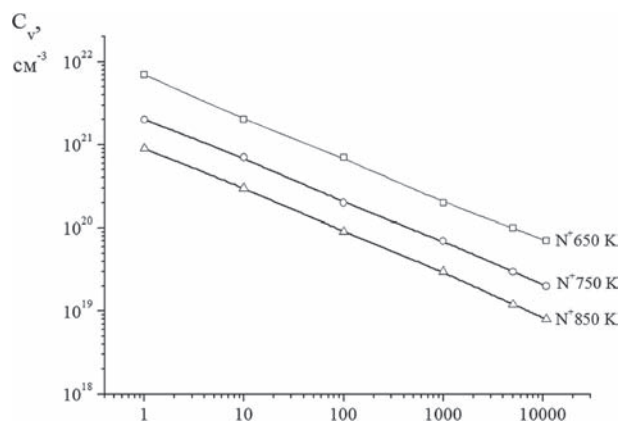


Рисунок 2 — Зависимость концентрации вакансий от времени ионно-лучевого азотирования для различных температур

сит от времени. Рассчитав атомную долю вакансий можно вычислить коэффициент диффузии атомов азота, обусловленный генерируемыми в процессе обработки вакансиями.

Коэффициент диффузии атомов азота по междоузлиям рассчитывается по формуле [8]:

$$D_{N_i} = \frac{1}{6} a^2 v (1-V) \exp\left(\frac{-E_i}{K_b T}\right), \quad (10)$$

где a — длина перемещения атома кристаллической решетки в междоузельное положение ($Fe_\gamma = 1,78 \cdot 10^{-8}$ см); E_i — энергия активации диффузии азота по междоузлиям в Fe_γ — 1 эВ [7].

Данные о концентрации вакансий и изменении коэффициентов диффузии атомов азота по вакансиям и междоузлиям представлены в таблице 2.

Аналогичным образом проводится расчет параметров диффузии азота при ионно-лучевом азотировании для температур 750 и 850 К.

Из данных таблицы 2 можно видеть, что коэффициент диффузии азота, обусловленный генерируемыми вакансиями, влияет на суммарный коэффициент диффузии азота. Вычислив общий коэффициент диффузии атомов азота при ионно-лучевом азотировании аустенитной стали 06X19H9Т, можно построить концентрационные профили азота. Для расчета концентрации азота (C_N) и глубины его проникновения (1) используются выражения (11) и (12), соответственно

$$C_N = \frac{C_0}{\sqrt{D_{sum} t}} \operatorname{erfc}\left(\frac{l}{\sqrt{4D_{sum} t}}\right), \quad (11)$$

где C_0 — концентрация атомов азота на поверхности мишени (аустенитной стали 06X19H9Т) в секунду — $5,56 \cdot 10^{15}$ см⁻²; D_{sum} — суммарный коэффициент диффузии атомов азота в стали 06X19H9Т, см²/с; l — глубина диффузии атомов азота в сталь 06X19H9Т, см.

$$l = 2\sqrt{D_{sum} t}. \quad (12)$$

На рисунке 3 представлены расчетные концентрационные профили азота по глубине аустенит-

Таблица 2 — Данные зависимости суммарного коэффициента диффузии азота в аустенитной стали 06X19H9T от времени ионно-лучевого азотирования при 650 К

Время обработки, с	Концентрация вакансий, см ⁻³	Коэффициент диффузии азота за счет вакансий D_N , см ² /с	Коэффициент диффузии по междоузлиям D_N , см ² /с	Суммарный коэффициент диффузии атомов азота D_{sum} , см ² /с
1	$7 \cdot 10^{21}$	$1,7926 \cdot 10^{-12}$	$7,8035 \cdot 10^{-12}$	$9,5961 \cdot 10^{-12}$
10	$2 \cdot 10^{21}$	$5,1217 \cdot 10^{-13}$	$8,3956 \cdot 10^{-12}$	$8,9078 \cdot 10^{-12}$
100	$7 \cdot 10^{20}$	$1,7926 \cdot 10^{-13}$	$8,5495 \cdot 10^{-12}$	$8,7288 \cdot 10^{-12}$
1000	$2 \cdot 10^{20}$	$5,1217 \cdot 10^{-14}$	$8,6087 \cdot 10^{-12}$	$8,6599 \cdot 10^{-12}$
5000	$1 \cdot 10^{20}$	$2,5608 \cdot 10^{-14}$	$8,6206 \cdot 10^{-12}$	$8,6462 \cdot 10^{-12}$
10800	$7 \cdot 10^{19}$	$1,7926 \cdot 10^{-14}$	$8,6241 \cdot 10^{-12}$	$8,6420 \cdot 10^{-12}$

ной стали 06X19H9T после ионно-лучевого азотирования при различных температурах.

Расчетная и экспериментальная толщины модифицированных азотом слоев приведены в таблице 3.

Из данных, представленных в таблице 3, можно видеть, что приведенная в работе модель расчета глубины модифицированного слоя, образующегося при ионно-лучевом азотировании, дает значения сопоставимые с экспериментальными. В связи с этим, данную модель можно рекомендовать для приблизительной оценки глубины азотированного слоя, сформированного ионно-лучевой обработкой.

Выводы. В работе представлен способ теоретической оценки глубины модифицированного азотом слоя в аустенитной стали 06X19H9T после ионно-лучевого азотирования. Способ основан на

учете количества генерируемых точечных дефектов при облучении и предполагает диффузионный перенос атомов азота по вакансионному и междоузельному механизмам. Получены концентрационные профили азота в аустенитной стали 06X19H9T после ионно-лучевого азотирования при различных температурах. Установлено влияние концентрации генерируемых в процессе обработки точечных дефектов на скорость и глубину формирования модифицированного азотом слоя. Приведенные в работе количественные оценки глубины ионно-модифицированного слоя хорошо согласуются с результатами эксперимента.

Список литературы

1. Князева, А.Г. Диффузия элементов в поверхностном активированном слое / А.Г. Князева, С.Г. Псахье // Физическая мезомеханика. — 2006. — Т. 9, № 2. — С. 49–54.
2. Шепелевич, В.Г. Структурно-фазовые превращения в металлах: пособие для студентов физ. фак. спец. 1-31 04 01 «Физика» / В.Г. Шепелевич. — Минск: БГУ, 2007. — 167 с.
3. Модифицирование и легирование поверхности лазерными, ионными и электронными пучками / под ред. Дж.М. Пота [и др.]; пер. с англ. Н.К. Мышкина [и др.]; под ред. А.А. Углова. — М.: Машиностроение, 1987. — 424 с.
4. Анищик, В.М. Модификация инструментальных материалов ионными и плазменными пучками / В.М. Анищик, В.В. Углов. — Минск: БГУ, 2003. — 174 с.
5. Белый, А.В. Инженерия поверхностей конструкционных материалов концентрированными потоками ионов азота / А.В. Белый, В.А. Кукареко, А.Патеюк. — Минск: Беларус. навука, 2007. — 244 с.
6. Основы фоновых и электронных процессов в кристаллах: пособие по спецкурсам / В.М. Драко [и др.] под ред. А.К. Федотова. — Гомель: Гомельский центр научно-технической и деловой информации, 1999. — 248 с.
7. Martinavicius, A. Structural and transport property changes in austenitic stainless steel induced by nitrogen incorporation: doctor rerum naturalium / A. Martinavicius. — Technische Universitat Dresden, 2010. — 125 p.

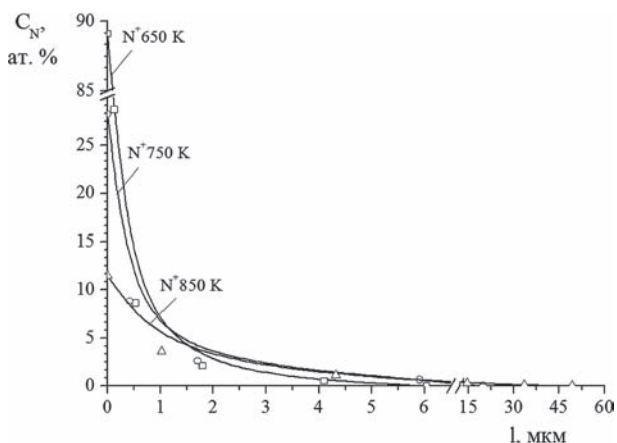


Рисунок 3 — Расчетные концентрационные профили азота по глубине аустенитной стали 06X19H9T после ионно-лучевого азотирования при температурах 650, 750 и 850 К

Таблица 3 — Расчетная и экспериментальная глубина модифицированного азотом слоя на стали 06X19H9T

Режим обработки стали 06X19H9T (модифицирование азотом)	Экспериментальная глубина азотированного слоя, мкм	Расчетная глубина модифицированного слоя, мкм
при 650	5–10	6,1
при 750	25–30	19,8
при 850	40–45	49,3

8. Радиационно-стимулированные процессы формирования и эволюции наноструктур в реакторных материалах. — Режим доступа: <http://www.f-mephi.norod.ru>. — Дата доступа: 26.02.2015.
9. Влияние ионно-лучевого азотирования на структурно-фазовое состояние и триботехнические свойства экономичных газотермических покрытий из проволочных сталей различных классов / В.А. Кукареко [и др.] // Трение и износ. — 2013. — Т. 33, № 6. — С. 621–627.

GRIGORCHIK Aleksandr N.

Post-Graduate Student, Junior Researcher of the Center of Structural Research and Tribo-Mechanical Test of Materials and Machine-Building Output

E-mail: grigorchik_a_n@mail.ru

Joint Institute of Mechanical Engineering of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, The Republic of Belarus

Received 03 September 2015.

THE CALCULATION OF THE DEPTH OF NITROGEN ION MODIFIED LAYER IN 06X19H9T STEEL WITH REGARD TO PINHOLES GENERATED DURING ION NITRIDING

The article suggests a model that allows to make theoretical evaluation of the depth of the modified layer of austenitic 06X19H9T steel after ion beam nitriding. The number of pinholes generated during the processing and the time of saturation have been selected as parameters exerting a major influence on the depth of penetration of nitrogen into steel during ion beam processing. The article presents model calculations of the depth of modified layer for different temperature ion-beam nitriding of austenitic 06X19H9T steel.

Keywords: ion-beam nitriding, austenitic steel, the concentration of point defects, diffusion, layer depth, the concentration of nitrogen

References

1. Knyazeva A.G., Psah'e S.G. Diffuzija jelementov v poverhnostnom aktivirovannom sloe [The diffusion of elements in the activated surface layer]. *Fizicheskaja mezomehanika* [Physical mesomechanics], 2006, vol. 9, no. 2, pp. 49–54.
2. Shepelevich V.G. *Strukturno-fazovye prevrashhenija v metallah* [Structural-phase transformations in metals]. Minsk, BGU, 2007. 167 p.
3. Pouta Dzh.M. [et al.]. *Modificirovanie i legirovanie poverhnosti lazernymi, ionnymi i jelektronnymi puchkami* [Modification and surface alloying by laser, ion, and electron beams]. Moscow, Mashinostroenie, 1987. 424 p.
4. Anishhik V.M., Ugllov V.V. *Modifikacija instrumental'nyh materialov ionnymi i plazmennymi puchkami* [Modification of instrumental materials by ion and plasma beams]. Minsk, Izd. Centr Belorusskogo gosudarstvenno universiteta, 2003. 174 p.
5. Byeli A.V., Kukareko V.A., Patejuk A. *Inzhenerija poverhnoej konstrukcionnyh materialov koncentrirovannymi potokami ionov azota* [Engineering of surfaces of structural materials by the concentrated streams of nitrogen ions]. Minsk, Belarus. navuka, 2007. 244 p.
6. Drako V.M. [et al.]. *Osnovy fononnyh i jelektronnyh processov v kristallah: posobie po speckursam* [Fundamentals of electronic and phonon processes in crystals: a guide to the courses]. Gomel', Gomel'skij centr nauchno-tehnicheskoi i delovoj informacii, 1999. 248 p.
7. Martinavicius A. *Structural and transport property changes in austenitic stainless steel induced by nitrogen incorporation: doctor rerum naturalium*. Technische Universitat Dresden, 2010. 125 p.
8. *Radiacionno-stimulirovannye processy formirovanija i jevoljucii nanostruktur v reaktornyh materialah* [Radiation-induced processes of formation and evolution of nanostructures in reactor materials]. Available at: <http://www.f-mephi.norod.ru> (accessed 26 February 2015).