

*Актс Е.Р., кандидат физико-математических наук, доцент, Набережночелнинский институт ФГАОУ ВПО «Казанский (Приволжский) федеральный университет».*

## ИЗМЕНЕНИЕ ФАЗОВОГО СОСТАВА И СВОЙСТВ ЧУГУНОВ ПРИ ИМПЛАНТАЦИИ В ПОВЕРХНОСТНЫЕ СЛОИ ИОНОВ АЗОТА

*Аннотация: В работе представлены результаты мёссбауэровских исследований графитных чугунов, имплантированных ионами азота. Изучается влияние формы графитных включений и режимов имплантации ионов азота на процессы образования в поверхностных слоях новых фаз и изменение свойств чугунов.*

*Ключевые слова: графитные чугуны; имплантация ионов азота; образование новых фаз; мёссбауэровская спектроскопия.*

Метод ионной имплантации, основанный на внедрении ускоренных ионов различных элементов в поверхностные слои твёрдых тел, является достаточно эффективным, современным способом воздействия на свойства материалов. Посредством ионной имплантации могут быть существенно изменены состав и структура приповерхностных областей облучаемых материалов, что позволяет модифицировать практически все, контролируемые состоянием поверхности свойства твёрдых тел. Первоначально ионная имплантация развивалась как технология управления свойствами полупроводниковых материалов микроэлектроники. В последнее время наблюдается возрастание интереса к изучению возможностей ионной имплантации для модифицирования поверхностно-чувствительных свойств металлов и сплавов. Это послужило основой для формирования нового в ионно-лучевой технологии направления – имплантационной металлургии. По сравнению с традиционными способами обработки поверхности металлических изделий (диффузионным насыщением, напылением, ХТО), ионная имплантация имеет ряд преимуществ: резкое сокращение длительности процесса обработки; повышение пределов растворимости в твёрдом состоянии и независимость образования поверхностных сплавов от констант

диффузии; отсутствие проблем адгезии, так как не существует ярко выраженной границы раздела между модифицированным слоем и объёмом материала; весьма незначительные изменения размеров обрабатываемой детали; возможность проводить селективную обработку отдельных её участков и др. [1].

Прогресс в области имплантационной металлургии связывают, прежде всего, с развитием фундаментальных представлений о взаимодействии ускоренных ионов с поверхностными слоями сложных металлических систем. Большое значение имеют исследования структурно-фазовых превращений и механизмов изменения свойств конкретных металлических материалов при ионном облучении. Что касается чугунов, то эти материалы, относящиеся к разряду очень сложных, неоднородных металлических систем, в отношении перспектив ионно-лучевого модифицирования практически не изучались.

Объектом исследования в настоящей работе являлись графитные чугуны, поверхность которых облучалась потоками ионов азота. Исходная структура образцов представляла собой феррито-перлитную металлическую матрицу с графитными включениями пластинчатой, вермикулярной и шаровидной формы. С целью оценки влияния формы графитных включений на процессы, протекающие в облучаемых слоях, образцы для серии экспериментов подбирались таким образом, чтобы их химический состав, размер графитных включений и плотность распределения графита в металлической матрице были максимально близкими. В таком случае основным переменным фактором становилась общая площадь поверхности графитных включений в единице объёма материала, т.е. плотность границ графита – минимальная для чугунов с компактной-шаровидной формой графитных включений и более высокая для чугунов с вермикулярным и пластинчатым графитом.

Облучение чугунов осуществлялось в ускорителе ИЛУ-3 потоком однозарядных ионов азота с энергией 40 кэВ в диапазоне доз от  $1 \cdot 10^{17}$  до  $5 \cdot 10^{17}$  ион/см<sup>2</sup>, при плотности ионного тока 50 мкА/см<sup>2</sup>. Выбор режимов облучения выполнен на основе анализа сведений из работ, посвящённых исследованию влияния имплантации ионов азота на механические и трибологические свойства

железа и железистых сплавов. До и после облучения чугунов измерялась износостойкость образцов, а также микротвёрдость поверхностных слоёв.

Для регистрации изменений в структурно-фазовом составе облучённых поверхностных слоёв использовалась ядерная гамма-резонансная (мёссбауэровская) спектроскопия (ЯГР-спектроскопия). Мёссбауэровские спектры были получены в геометрии обратного рассеяния посредством регистрации электронов внутренней конверсии, а также вторичного характеристического рентгеновского излучения. Выбор методов измерения спектров обусловлен тем, что образцы исследуемых чугунов являются непрозрачными для мёссбауэровского гамма-излучения и традиционная методика измерения ЯГР-спектров «на просвет» для данных объектов неприемлема. В случае регистрации электронов внутренней конверсии толщина зондируемого слоя (глубина выхода электронов) сравнима со средней глубиной пробега имплантируемых в материал ионов азота. При регистрации вторичного рентгеновского излучения толщина зондируемого слоя на два порядка больше. Это позволяет осуществлять селективные по глубине исследования – получать информацию непосредственно об имплантированном слое и прилежащих к нему слоях с регистрацией изменений в их структуре и фазовом составе. Возможности обычного рентгеноструктурного анализа для решения подобной задачи существенно ограничены, поскольку в формировании рентгеновской дифракционной картины принимает участие поверхностный слой, значительно превышающий по толщине область интенсивного радиационно-индуцированного фазообразования.

Конверсионно-электронные мёссбауэровские спектры отдельных образцов (чугунов с пластинчатым графитом до и после облучения ионами азота), а также результаты математической обработки (аппроксимации) этих спектров представлены на рисунке 1.

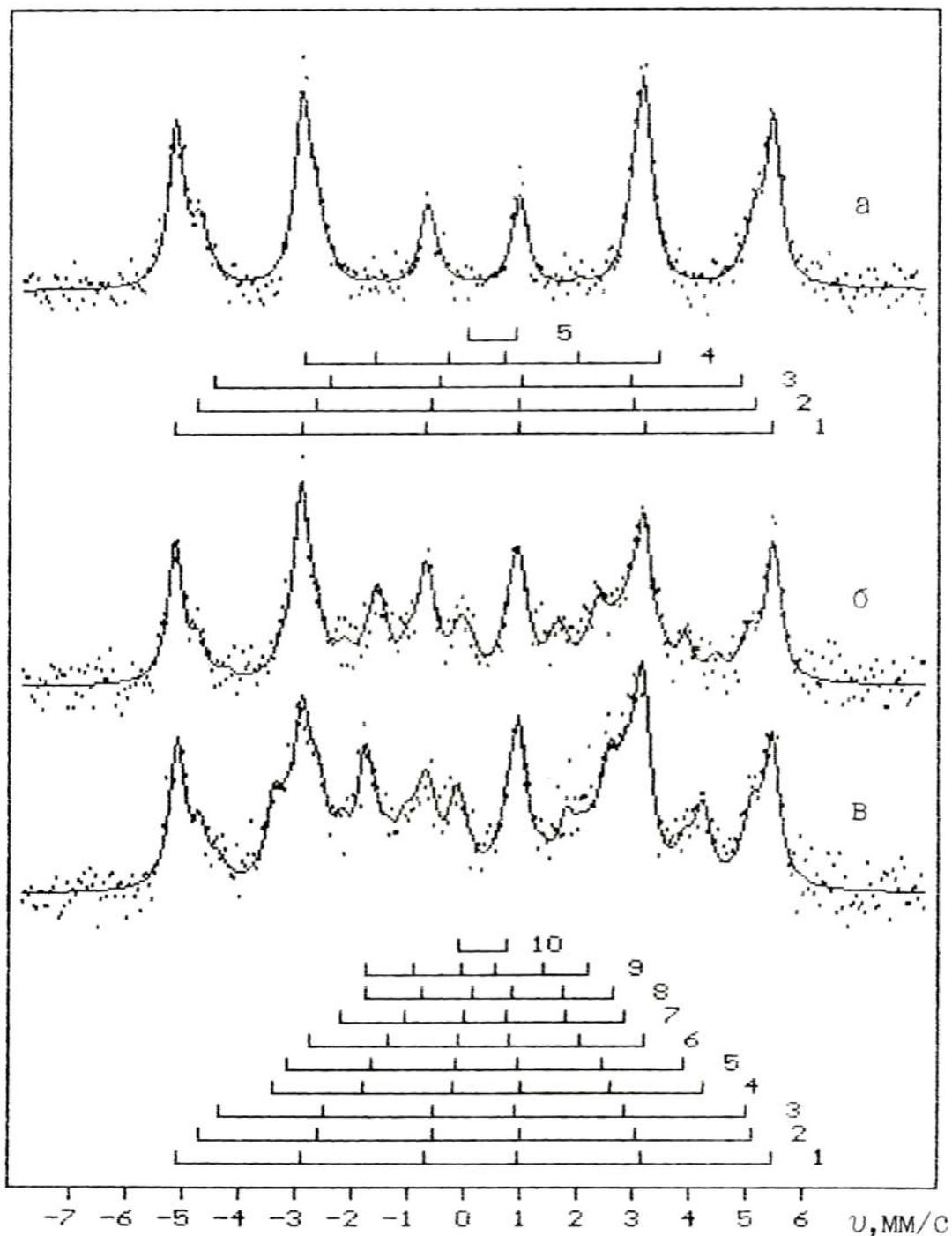


Рис. 1. ЯГР-спектры чугунов с пластинчатым графитом в исходном состоянии (а) и после облучения  $N^+$  при дозах  $2 \cdot 10^{17}$  ион/см<sup>2</sup> (б) и  $5 \cdot 10^{17}$  ион/см<sup>2</sup> (в).  
 (а): 1, 2, 3 – феррит; 4 – цементит; 5 – мелкодисперсные карбиды Fe-C-Si;  
 (б, в): 1, 2, 3 – феррит; 4 – нитрид  $\epsilon$ -Fe<sub>3</sub>N; 5 –  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N; 6 – цементит  $\theta$ -Fe<sub>3</sub>C;  
 7, 8, 9, 10 –  $\epsilon$ -карбиды и карбонитриды.

Анализируя результаты мёссбауэровских исследований, можно отметить, что ЯГР-спектры всех образцов в исходном состоянии практически идентичны и представляют собой типичную для твёрдых растворов замещения на базе  $\alpha$ -железа суперпозицию секстетов, соответствующих атомным конфигурациям с различным числом примесных атомов кремния в ближайшем окружении Fe<sup>57</sup>. Соотношение интенсивностей линий в подспектрах коррелирует с химическим составом чугунов. Во всех спектрах помимо преобладающей ферритной составляющей наблюдается также менее интенсивный секстет линий, характерный для цементита. В целом характер мёссбауэровских спектров находится в хорошем согласии с представлениями об исходной структуре, химическом и фазовом составе исследуемых чугунов.

Облучение чугунов ионами азота приводит к заметному снижению относительной интенсивности компонентов спектра, обусловленных наличием в феррите атомов кремния. В наибольшей степени этот эффект проявляется у чугунов с пластинчатым и вермикулярным графитом при дозах облучения  $D \geq 2 \cdot 10^{17}$  ион/см<sup>2</sup>. Данное явление может быть связано со следующими процессами в облучаемых чугунах. Бомбардировка поверхностных слоёв ускоренными ионами приводит к образованию в материале каскадов атомных смещений и накоплению вдоль траекторий движения имплантируемых частиц большого количества точечных радиационных дефектов. В условиях высоких доз облучения, характерных для проводимых исследований, процессы разупорядочения (накопления дефектов) компенсируются процессами их отжига (динамического межкаскадного и объёмного теплового, за счёт локального разогрева мишени). Значительная часть точечных радиационных дефектов покидает зону их генерации и направляется к местам эффективного захвата (стока), т.е. к границам зёрен, свободным поверхностям и т.п. Как известно, поток дефектов может увлечь за собой атомы примесей, имеющие меньший атомный радиус, чем атомы растворителя [1]. Это приводит к явлению радиационно-индуцированной сегрегации, т.е. скоплению примесных атомов на стоках. Очевидно, в графитных чугунах наиболее эффективным стоком радиационных дефектов являются грани-

цы графитных включений, куда могут вовлекаться атомы растворённого в феррите кремния, а также атомы внедряемого азота. Поскольку плотность стоков (графитных границ) в чугунах с пластинчатым и вермикулярным графитом более высокая, чем в чугунах с шаровидным графитом, то и указанные процессы протекают здесь более эффективно. Другой причиной снижения содержания кремния в феррите может быть его избирательное распыление под действием ионного луча.

Начиная с дозы облучения чугунов  $2 \cdot 10^{17}$  ион/см<sup>2</sup> в их ЯГР-спектрах, полученных регистрацией электронов внутренней конверсии, наблюдаются дополнительные компоненты, что можно объяснить появлением в сплавах новых фаз. При этом в спектрах тех же образцов, но полученных регистрацией вторичного характеристического рентгеновского излучения, дополнительных компонентов не наблюдается. Это говорит о том, что интенсивное фазообразование, вызванное имплантацией в чугуны ионов азота, происходит преимущественно в поверхностных слоях толщиной от нескольких десятков до сотен нанометров [2].

Параметры сверхтонкой структуры (СТС) дополнительных компонентов ЯГР-спектров позволяют связать их с нитридами  $\epsilon$ -Fe<sub>3</sub>N и  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N. У чугунов с пластинчатым графитом при дозе облучения  $2 \cdot 10^{17}$  ион/см<sup>2</sup> доли подспектров  $\epsilon$ -фазы и  $\gamma'$ -фазы в результирующем спектре составляют 6 % и 12 %, а при дозе имплантации  $5 \cdot 10^{17}$  ион/см<sup>2</sup> – 17 % и 8 % соответственно. Доли подспектров  $\epsilon$ -фазы и  $\gamma'$ -фазы у чугунов с вермикулярным графитом при дозе облучения  $2 \cdot 10^{17}$  ион/см<sup>2</sup> составляют 16 % и 7 %, а при дозе  $5 \cdot 10^{17}$  ион/см<sup>2</sup> – 18 % и 12 %. У чугунов с шаровидным графитом лишь при дозе имплантации  $5 \cdot 10^{17}$  ион/см<sup>2</sup> наблюдаются подспектры  $\epsilon$ - и  $\gamma'$ -фаз и их доли составляют 14 % и 5 %, а при дозе облучения  $2 \cdot 10^{17}$  ион/см<sup>2</sup> изменения в ЯГР-спектре незначительные. Математическая обработка ЯГР-спектров чугунов с пластинчатым и вермикулярным графитом свидетельствует также о наличии в данных спектрах парамагнитной и магнитной составляющей с параметрами СТС, распределёнными в достаточно широком диапазоне значений. Доля этих компонентов у сплавов с

пластинчатым графитом при дозе имплантации  $5 \cdot 10^{17}$  ион/см<sup>2</sup> составляет 18 %, а у сплавов с вермикулярным графитом – 13 %. Параметры СТС указанных компонентов позволяют связать их с гексагональными  $\epsilon$ -карбидами и карбонитридами. Метастабильные  $\epsilon$ -карбиды в условиях ионной бомбардировки могут образовываться в каскадах атомных смещений посредством механизма атомного перемешивания [1]. Наиболее вероятным местом образования таких карбидов в чугунах является, очевидно, область границ графита и металлической матрицы. Что касается нитрида  $\epsilon$ -Fe<sub>2+x</sub>N, то азот и углерод являются взаимозаменяемыми в этом соединении и концентрация указанных элементов может изменяться здесь в достаточно широких пределах ( $0 < x < 3,2$ ). Изменение содержания азота и углерода в карбонитриде  $\epsilon$ -Fe<sub>2+x</sub>(N,C) приводит к непрерывному изменению параметров СТС соответствующих подспектров. При  $x \leq 0,3$  магнитная  $\epsilon$ -фаза превращается в парамагнитную.

Результаты измерения износостойкости и микротвёрдости облучённых образцов коррелируют с данными мёссбауэровской спектроскопии. Наибольший эффект возрастания износостойкости и микротвёрдости наблюдается у чугунов с пластинчатой формой графитных включений, а наименьший – у чугунов с шаровидным графитом. При этом микротвёрдость сохраняется повышенной у всех образцов до глубин не менее 50 мкм, что примерно на два порядка больше толщины имплантированного слоя (рис. 2).

Анализируя полученные результаты и сопоставляя их с данными из литературных источников можно выдвинуть следующие предположения:

1. Свободный графитный углерод чугунов способствует вызванному имплантацией ионов азота процессу образования вторичных нитридных и карбонитридных фаз, поскольку относительная доля этих фаз в облучённых чугунах более высокая, чем в чистом железе и углеродистых сталях при аналогичных режимах имплантации [3, 4].

2. Преобладающими фазами, образующимися в чугунах при имплантации ионов азота, являются нитриды, карбиды и карбонитриды  $\epsilon$ -типа. Данные фазы имеют гексагональную кристаллическую решётку, подобную решётке графита,

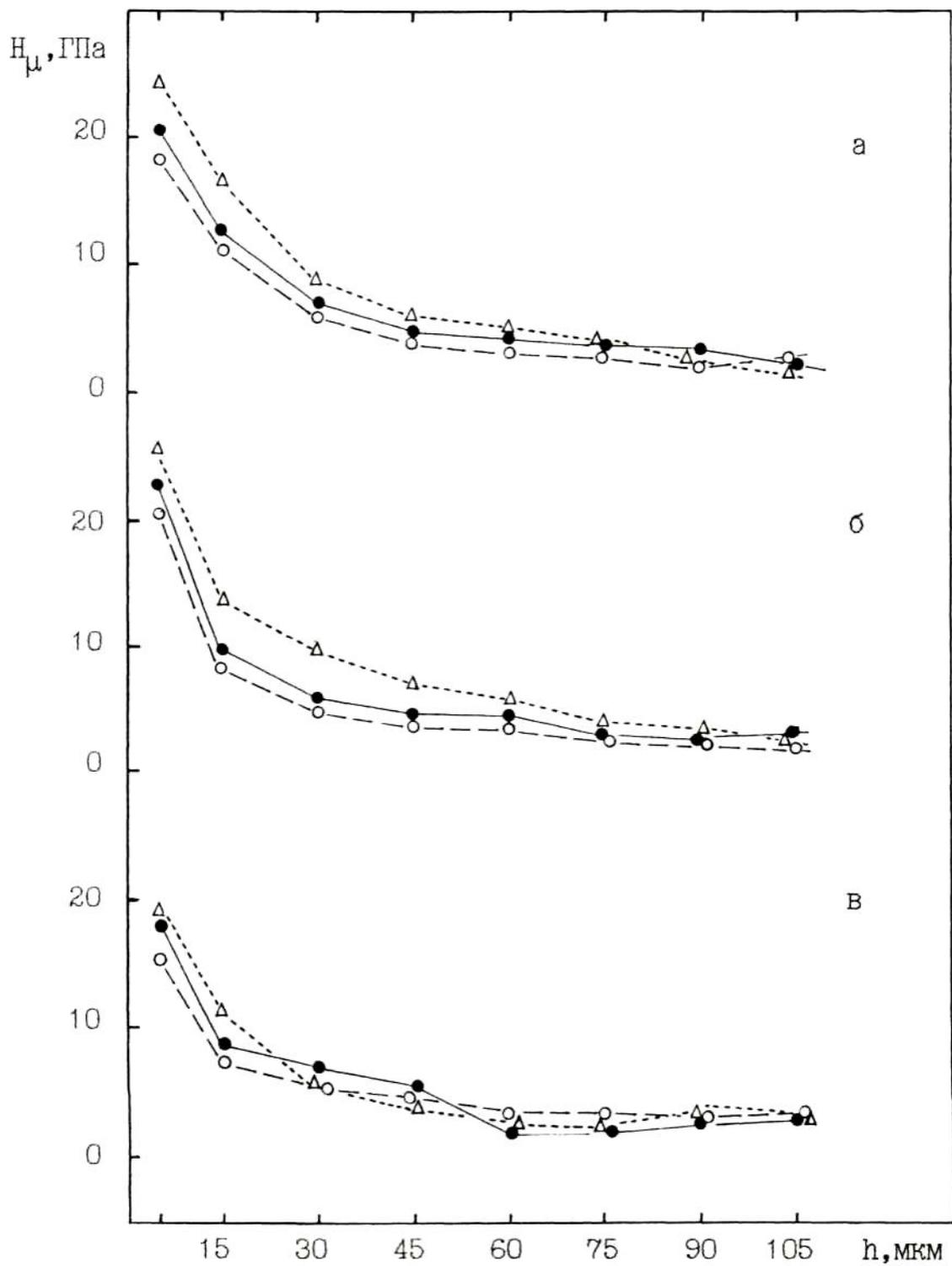


Рис. 2. Микротвёрдость поверхностных слоёв чугунов с графитными включениями пластинчатой формы (а), вермикулярной (б) и шаровидной (в), после облучения ионами азота при дозах  $1 \cdot 10^{17}$  ион/см<sup>2</sup> (○),  $2 \cdot 10^{17}$  ион/см<sup>2</sup> (●),  $5 \cdot 10^{17}$  ион/см<sup>2</sup> (△)

и в широких пределах растворяют азот с углеродом, которые являются здесь взаимозаменяемыми. По-видимому, в неравновесных условиях ионной имплантации и в присутствии свободного углерода образование таких фаз является предпочтительным с термодинамической и кинетической точек зрения. Ведущую роль в механизме фазообразования могут играть процессы радиационно-стимулированной диффузии примесных атомов к границам зёрен и эффект ионного перемешивания.

3. Образование новых фаз происходит преимущественно на границах графитных включений. Эти границы при облучении чугунов ионами азота играют роль эффективных стоков (ловушек) точечных радиационных дефектов. Поток дефектов к стокам увлекает за собой имплантированные в чугун атомы азота, что повышает вероятность образования здесь вторичных азотосодержащих фаз. Более высокая плотность графитных границ в чугунах с пластинчатым графитом приводит к большему количеству вторичных фаз в этих сплавах. Плотность графитных границ в чугунах с шаровидным графитом наименьшая, поэтому процессы фазообразования протекают здесь менее интенсивно.

4. Основной причиной повышения износостойкости и микротвёрдости чугунов является выпадение в облучаемых поверхностных слоях вторичных нитридных и карбонитридных фаз. Наибольший эффект повышения износостойкости и микротвёрдости, наблюдаемый у чугунов с пластинчатым графитом, сопровождается и более высоким содержанием указанных фаз в поверхностных слоях материала. Другим механизмом повышения микротвёрдости чугунов может являться возрастание в облучаемых слоях плотности точечных радиационных дефектов, которые по мере нарастания своей концентрации объединяются в трёхмерные кластеры и дислокационные петли, упрочняющие материал. Повышенную микротвёрдость образцов на глубинах, значительно превышающих средний пробег ионов азота в чугунах, можно объяснить явлением радиационно-стимулированной диффузии имплантируемых атомов и радиационных дефектов в глубь образца.

## Литература

1. Комаров Ф.Ф. Ионная имплантация в металлы. – М.: Metallurgy, 1990. – 216 с.
2. Akst E.R., Romanov E.S., Ivoilov N.G. Investigation Of Phase Formation Processes In Nitrogen Implanted Iron-Carbonaceous Alloys // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 1995. – № 6. – С. 99-105.
3. Longworth G., Hartley N. Mossbauer effect study of nitrogen-implanted iron foils // Thin Solid Films. – 1978. – V.48. – № 1. – P.95.
4. Principi G., Matteazzi P., Ramous E. Mossbauer surface study of nitrogen-implanted high carbon martensite // J.Mater.Sci. – 1980. – V.5. – P.2665.

---

*Akst E.R., candidate of physical and mathematical sciences, assistant professor, Naberezhnye Chelny Institute of Kazan (Volga region) Federal University*

### THE CHANGE OF PHASE COMPOSITION AND PROPERTIES OF CAST IRONS DURING NITROGEN ION IMPLANTATION INTO THE SURFACE LAYERS

*Abstract: The results mossbauer studies of the nitrogen-implanted graphite cast irons are presented. The influence of the shape of graphite inclusions and modes of nitrogen ion implantation on the formation processes of new phases in the surface layers and the properties changes of cast irons were studied.*

*Key words: graphite cast irons; nitrogen ions implantation; the precipitation of new phases; Mossbauer spectroscopy.*