

# Азотирование материалов в плазме электронного пучка

*Н.В. Гаврилов, С.Н. Григорьев<sup>1</sup>, Ю.Ф. Иванов<sup>1</sup>, А.С. Каменецких, Н.Н. Коваль<sup>1</sup>, Ю.А. Колубаева<sup>1</sup>, А.С. Мамаев, А.Д. Тересов<sup>1</sup>*

Институт электрофизики УрО РАН  
620016 Россия, г. Екатеринбург

E-mail: gavrilov@ier.uran.ru

<sup>1</sup>Институт сильноточной электроники СО РАН  
634055 Россия, г. Томск

E-mail: koval@opee.hcei.tsc.ru

Исследована модификация поверхностного слоя образцов технически чистого титана и углеродистой стали под действием электронного пучка в среде ионизованного пучком азота при давлениях  $10^{-2}$  – 1 Па. В экспериментах использовались плазменные источники электронов с сеточной стабилизацией, обеспечивающие генерацию импульсных (300 А, 25 keV, 20 – 200  $\mu$ s) и непрерывных (3,5 А, 0,2 – 1 keV) электронных пучков. Импульсная обработка, проводившаяся в режиме плавления поверхностного слоя, привела к измельчению зеренной структуры, формированию наноразмерных нитридных фаз, увеличению микротвердости обработанной поверхности. В непрерывном режиме генерации пучка при температуре образцов титана 600 °С без высокоэнергетичной ионной бомбардировки были получены насыщенные азотом слои толщиной 10 – 30  $\mu$ m с максимальной микротвердостью до 20 GPa. Отсутствие ионного распыления препятствует развитию микрорельефа поверхности и позволяет проводить обработку в труднодоступных для плазмы глубоких и узких полостях.

## I. Азотирование в непрерывном режиме генерации пучка

### Введение

Ионно-плазменное азотирование, обеспечивающее диффузионное насыщение поверхностного слоя сталей, титана и его сплавов азотом, способствует значительному улучшению механических свойств этих широко используемых в технике материалов. Меняя состав газовой среды и давление газа, температуру и время обработки, можно получать слои с определенной структурой и фазовым составом, обеспечивая требуемые свойства изделий.

В последние годы интенсивно развивается метод азотирования металлов и сплавов при пониженных температурах, обеспечивающий сохранение структурно-фазового состояния и свойств материала в объеме изделий [1]. Одним из основных направлений развития метода является интенсификация тлеющего разряда и переход в область более низких давлений газа ( $\sim 1$  Па), что обеспечивается использованием различных разновидностей сильноточного несамостоятель-

ного разряда [2,3], а также дугового разряда с катодным пятном [4,5]. Снижение давления и переход катодного слоя в бесстолкновительный режим приводят к увеличению энергии бомбардирующих поверхность ионов, что, согласно [6], способствует генерации в приповерхностном слое вакансий, ускоряющих диффузию атомов азота. Ионная бомбардировка приводит к удалению оксидных пленок, препятствующих диффузии азота, однако, следствием интенсивного ионного распыления является увеличение шероховатости поверхности [7].

Для химико-термической обработки материалов в плазме могут быть эффективно использованы не только газовые разряды, но и низкоэнергетичные электронные пучки большого сечения. В [8] сообщается о многократном повышении микротвердости стали AISI 316 в результате воздействия ионов из плазмы электронного пучка. Образцы располагали в нескольких сантиметрах от ленточного пучка, распространявшегося в азот-аргоновой смеси низкого давления (21,3 Па), и с помощью внешнего источника

нагревали до температур 325 – 462 °С. Энергия электронов в пучке составляла 2 keV, средний ток пучка – 50 mA, напряжение смещения на образцах – 350 V. Электронный пучок был использован не только для генерации плазмы, но и для одновременного нагрева образцов в работе [8]. На поверхности образцов из Cr-Mo стали, нагреваемых пучком до 500 °С, был получен азотированный слой толщиной до 60 μm с повышенной в 1,5 – 2 раза микротвердостью. Ток пучка составлял 3,6 A, энергия электронов – 140 eV, давление N<sub>2</sub> – 0,15 Pa. Образцы находились под плавающим потенциалом. Авторы отмечают, что в зависимости от энергии электронов средняя высота микрон неоднородностей на поверхности образцов возрастала с 9 nm до 32 – 420 nm.

В настоящей работе с использованием плазменного источника электронов с сеточной стабилизацией [10] в широком диапазоне изменения параметров электронного пучка, давления газа и напряжения смещения на образцах проведены эксперименты по низкотемпературному (T = 600 °С) азотированию технически чистого титана. Проведена зондовая диагностика плазмы, измерена микротвердость и определен фазовый состав азотированных слоев.

### Методика эксперимента

В экспериментах использовался источник электронов (рис. 1) с плазменным катодом на основе тлеющего разряда низкого давления, электродная система которого состоит из полого катода 1 и полого анода 2 диаметром 130 mm и длиной 100 mm каждый, которые сообщаются через апертуру диаметром 10 mm. Электроны из плазмы анодной части тлеющего разряда извлекаются через отверстия в сетке 3, площадь поверхности которой, определяющая величину поперечного сечения электронного пучка 4, составляла 40 cm<sup>2</sup>. Поскольку сетка подвергается распылению ионами пучковой плазмы с энергией, равной энергии электронов в пучке, а распыленные атомы с высокой вероятностью могут попадать на поверхность об-

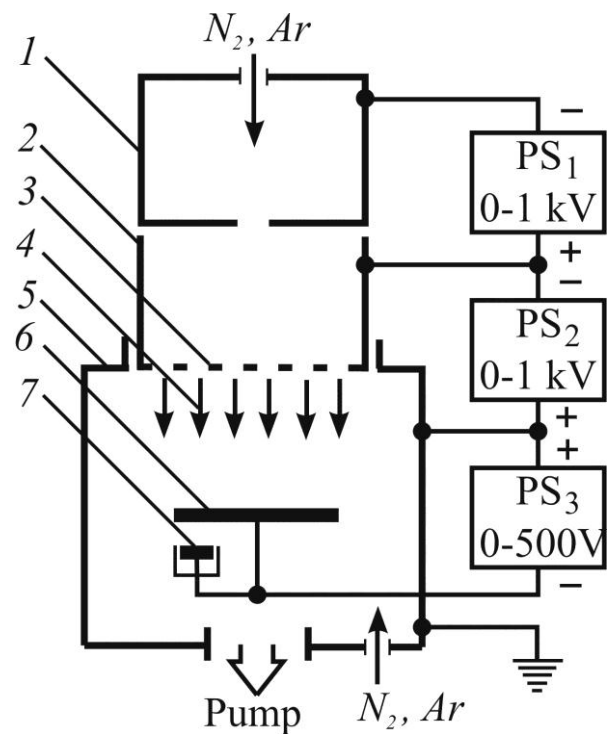


Рис.1. Схема газоразрядного устройства.

разцов, сетка была изготовлена из титана. Электронный источник установлен на рабочей камере 5, внутри которой на расстоянии 100 mm от сетки расположен электрически изолированный держатель образцов 6, температура которого измерялась с помощью термопары.

Рабочая камера откачивалась турбомолекулярным насосом ТМН-500 до давления  $2 \times 10^{-3}$  Pa. Азотирование проводилось при регулируемом в пределах 0,01 – 1 Pa давлении азота или газовой смеси Ar + N<sub>2</sub>. Двухканальная система напуска газа, в которой использовались регуляторы расхода F-201CV (Bronkhorst High-Tech), обеспечивала подачу газа в электродную систему источника и в рабочую камеру. Использовались азот особой чистоты (99,999%) и аргон высокой чистоты (99,998%). В области повышенных давлений давление газа регулировалось изменением скорости откачки камеры. Диапазон давлений газа в рабочей камере был ограничен условиями устойчивого горения разряда (0,01 Pa) и стабильной генерации электронного пучка (1 Pa). Ток

пучка составлял 0,1 – 2,5 А, ускоряющее напряжение регулировалось в пределах 0,1 – 1 кV. Электронный пучок формировался в слое пространственного заряда между пучковой плазмой и сеткой плазменного катода.

Образцы с размерами 10x20x1 mm изготавливались из листового титана марки BT1-00 (99,5-99,9 % Ti). Подготовка проводилась на шлифовально-полировальном станке PHOENIX BETA 1c (Buehler GmbH). Образцы вначале шлифовались на абразивной SiC бумаге с размером зерна 40, 15 и 9  $\mu\text{m}$ , затем полировались с использованием алмазной суспензии с зернистостью 1  $\mu\text{m}$ . После химической очистки в ультразвуковой ванне с растворителем образцы устанавливались в рабочую камеру, где в течение 20 минут очищались распылением ионами аргона при плотности тока 2  $\text{mA/cm}^2$  и энергии ионов 500 eV. Микротвердость образцов измерялась на микротвердометре ПМТ-3 (ЛОМО, Россия), рентгеноструктурный анализ проводился на дифрактометре D8 DISCOVER (Bruker AXS), средняя величина микронеоднородностей на поверхности измерялась сканирующим бесконтактным интерференционным профилометром New View 5010 (Zigo Corp.).

## Результаты эксперимента и их обсуждение

Отношение тока пучка к току тлеющего разряда или эффективность извлечения электронов из плазмы  $\alpha$  в источнике электронов с сеточной стабилизацией при изменении давления газа меняется в широких пределах [10]. Стабильное функционирование плазменного катода с высокой эффективностью ( $\alpha = 0,5 - 1$ ) обеспечивалось уменьшением размера отверстий сеток с ростом давления газа в пределах 6 - 0,5 mm (рис. 2). В [11] из баланса токов для эмитирующей электроны плазмы было получено соотношение, описывающее связь между параметрами плазмы эмиттера электронов, эффективностью эмиссии и геометрическими размерами электродов плазменного катода в виде:

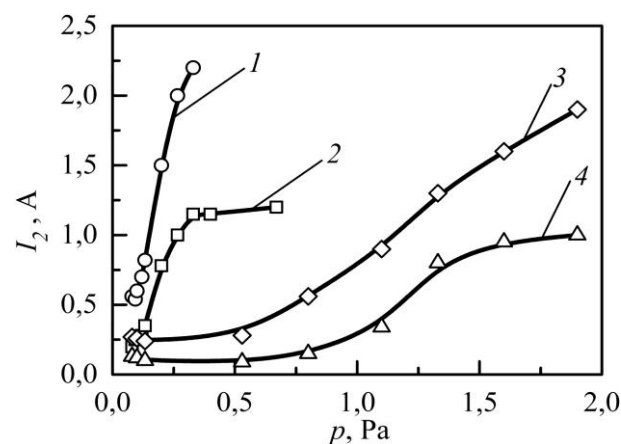


Рис. 2. Зависимость тока пучка от давления азота при размере отверстий сетки 1, 2 – 3 mm и 3, 4 – 0,6 mm. Ток разряда: 1, 3 – 2 А и 2, 4 – 1 А. Ускоряющее напряжение 200 В.

$$\frac{1}{\alpha} = 1 + \frac{S_g}{S_e} \left[ \exp\left(-\frac{\Delta\Phi}{kT_e}\right) - \sqrt{\frac{m}{M}} \right],$$

где  $S_e$  – площадь эмитирующей электроны открытой границы плазмы,  $S_g$  – площадь поверхности плазмы, с которой на сетку поступают заряженные частицы,  $\Delta\Phi$  – разность потенциалов плазмы и сетки,  $T_e$  – электронная температура,  $m$ ,  $M$  – масса электрона и иона. Рост давления приводит к увеличению плотности ионного тока на сетку из катодной плазмы, сокращению толщины ионного слоя в отверстиях сетки и росту величины  $S_e$ . Для стабильного функционирования плазменного катода требуется ограничить рост  $\alpha$ , что достигается уменьшением размера ячеек сетки.

Плотность тока насыщения ионов из генерируемой электронным пучком плазмы и потенциал плазмы измерялись с помощью плоского зонда с охраняющим кольцом 7 (рис.1), установленного на расстоянии 10 mm от держателя образцов и экранированного держателем от прямого действия электронного пучка. Максимум зависимости плотности ионного тока на экранированный зонд в плазме от энергии электронов (рис. 3а) с ростом давления газа смещается в область более высоких энергий, плотность ионного тока при этом возрастает. Однако,

при росте давления в  $\sim 24$  раза максимальная плотность тока ионов при токе пучка 2 А увеличилась от 1 до  $5,5 \text{ mA/cm}^2$ . Характер полученных зависимостей обусловлен изменением средней длины ионизационного пробега электронов и числа совершаемых электроном ионизаций при изменении давления газа и энергии электронов.

Плавающий потенциал зонда (рис. 3б) при всех использованных в экспериментах величинах давления газа и энергии электронного пучка был близок к потенциалу стенок рабочей камеры. Снижение плавающего потенциала зонда в области наименьших энергий электронов и низких давлений газа обусловлено повышением температуры плазменных электронов.

Нагрев образцов до необходимой температуры обеспечивался при различных сочетаниях значений тока пучка и ускоряющего напряжения (рис. 4). В условиях эксперимента температура образцов, равная  $600 \text{ }^\circ\text{C}$ , достигалась при плотности мощности электронного пучка  $5 - 10 \text{ W/cm}^2$  в широком диапазоне ускоряющих напряжений  $0,2 - 1,0 \text{ kV}$ .

Многokратный рост плотности ионного тока из плазмы при увеличении давления газа не приводил в экспериментах к росту микротвердости поверхности образцов, напротив, величина  $H$  снижалась с ростом давления газа на  $\sim 25\%$  при нагрузке  $0,1 \text{ N}$ . При увеличении энергии электронов с  $0,3$  до  $1 \text{ keV}$  и снижении тока электронного пучка для поддержания постоянства температуры микротвердость поверхности образцов при нагрузке  $0,1 \text{ N}$  возрастала примерно вдвое.

Изменение величины  $H$  можно объяснить влиянием ионного распыления поверхности образцов в процессе азотирования. Поскольку плотность ионного тока с ростом энергии электронов снижалась даже при постоянном токе пучка (рис. 3а), интенсивность ионного распыления с ростом величины  $U_2$  должна снижаться. Влияние ионного распыления на состояние поверхности титана должно также зависеть от величины напряжения смещения. При низких напряжениях смещения поверхность образцов по-

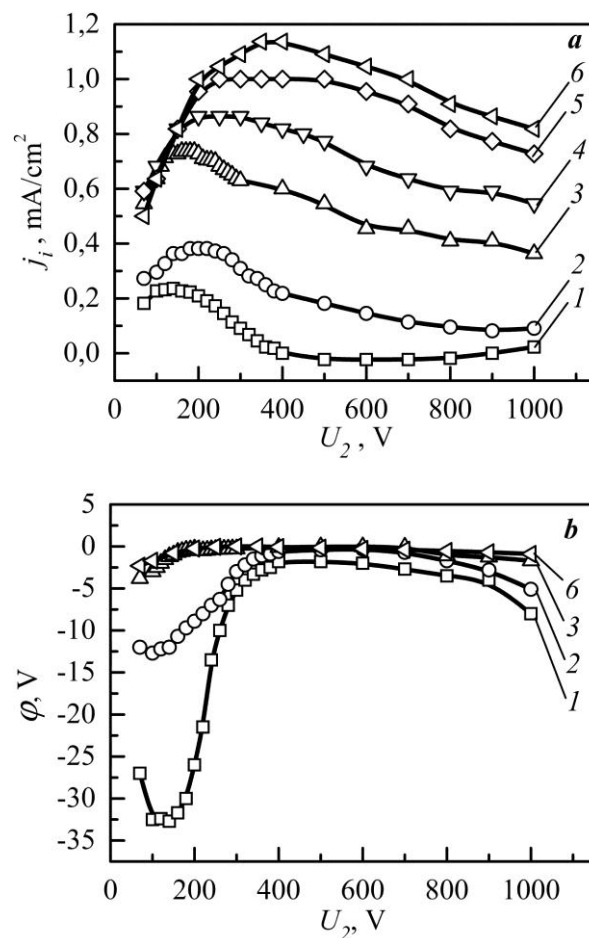


Рис. 3. Зависимости плотности ионного тока на зонд (а) и плавающего потенциала образцов (б) от ускоряющего напряжения  $U_2$  при давлении азота: 1 – 0,08, 2 – 0,4, 3 – 0,65, 4 – 1, 5 – 1,3, 6 – 1,7 Па. Ток пучка 0,4 А. Напряжение смещения на образцах и зонде  $-50 \text{ V}$ .

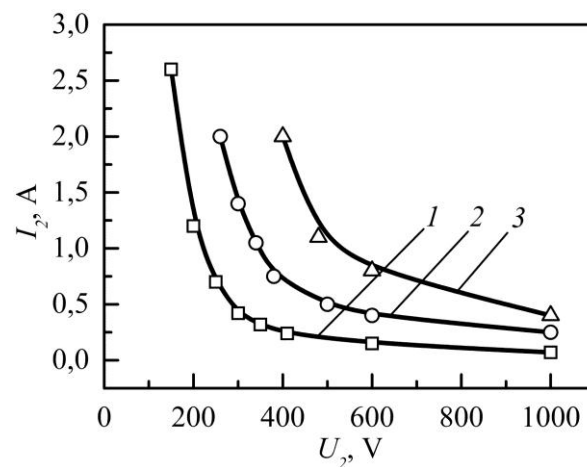


Рис. 4. Изотермы, соответствующие условиям нагрева образцов до 1 –  $450$ , 2 –  $600$  и 3 –  $800 \text{ }^\circ\text{C}$ .

сле обработки приобретала характерный для нитрида титана золотистый цвет, а по мере роста напряжения смещения цвет образцов менялся на матовый металлический.

На рис. 5 показан профиль микротвердости образцов, азотированных в течение 6 часов в азоте при разных значениях напряжения смещения, которое регулировалось в диапазоне 0 – 1,7 кВ. Повышение напряжения смещения от 0 до 380 В приводило к снижению величины микротвердости на поверхности образцов в 2 раза. Однако, влияния напряжения смещения на микротвердость и глубину слоя диффузного насыщения азотом при этом не наблюдалось.

Если принять во внимание, что коэффициент распыления титана ионами аргона с энергией 500 эВ составляет  $\sim 0,5$  atom/ion [12], то при ядерной плотности титана  $5,6 \times 10^{22}$  atom/cm<sup>3</sup> толщина удаленного в результате ионного травления слоя за 1 h при плотности ионного тока 1 mA/cm<sup>2</sup> составит 3,2 мкм. Отсюда следует, что при низкой температуре образцов в процессе азотирования и, соответственно, невысокой скорости формирования и малой толщине азотированного слоя процесс ионного распыления может оказывать значительное влияние на параметры слоя.

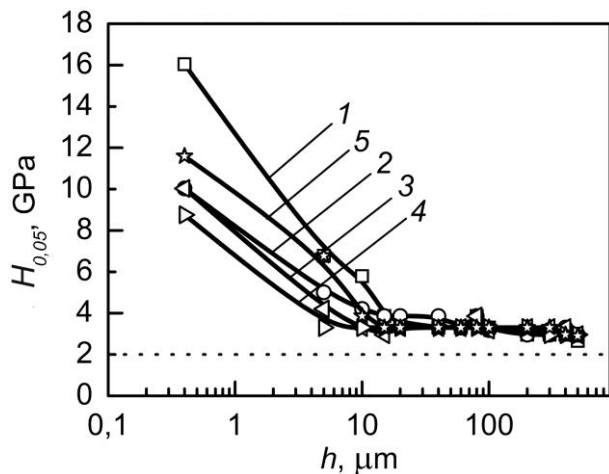


Рис. 5. Профили микротвердости образцов ВТ1-00 азотированных в течение 6 h при напряжении смещения 1 – 0, 2 – 50, 3 – 150, 4 – 360, 5 – 1700 В. Ускоряющее напряжение – 500 В. Температура – 600 °С. Давление N<sub>2</sub> – 0,1 Па. Величина потока N<sub>2</sub> – 60 ccm.

Другим негативным следствием ионного травления является повышение средней величины микронеоднородностей на поверхности образца с ростом величины напряжения смещения (рис. 6.). Плотность ионного тока на образцы составляла 1 – 2 mA/cm<sup>2</sup>, начальная энергия электронов – 500 эВ. При напряжениях смещения, превышающих ускоряющее напряжение, образцы нагревались ионной бомбардировкой. Существенный рост шероховатости наблюдался при увеличении напряжения смещения свыше 150 эВ. Средняя величина микронеоднородностей достигла 0,5 мкм за 6 часов азотирования при напряжениях смещения > 1 кВ.

Использование низкого или плавающего потенциала образцов при азотировании в плазме электронного пучка позволяет проводить обработку в узких пазах с толщиной, меньшей характерной толщины катодного слоя тлеющего разряда при ионном азотировании. Для доказательства этого утверждения был проведен эксперимент по азотированию трех образцов с размерами 10x20x1 мм, установленных с зазором в 0,5 мм параллельно друг другу и направлению электронного пучка.

Образцы находились под плавающим потенциалом. Ток пучка составлял 0,65 А,

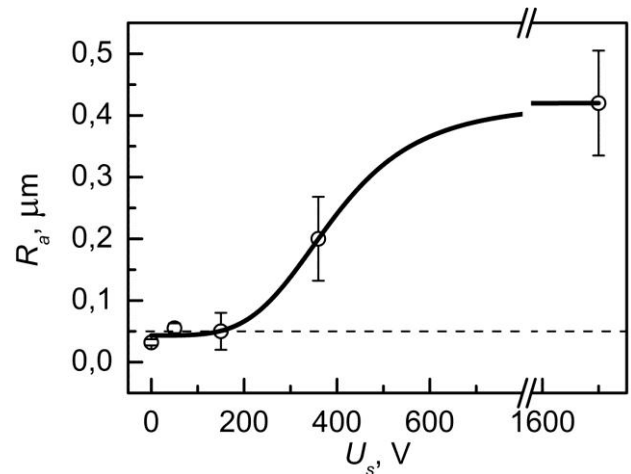


Рис. 6. Зависимость средней высоты микронеоднородностей от напряжения смещения для образцов, азотированных в течение 6 h в азоте. Ускоряющее напряжение – 500 В. Температура – 600 °С. Давление N<sub>2</sub> – 0,1 Па. Величина потока N<sub>2</sub> – 60 ccm.

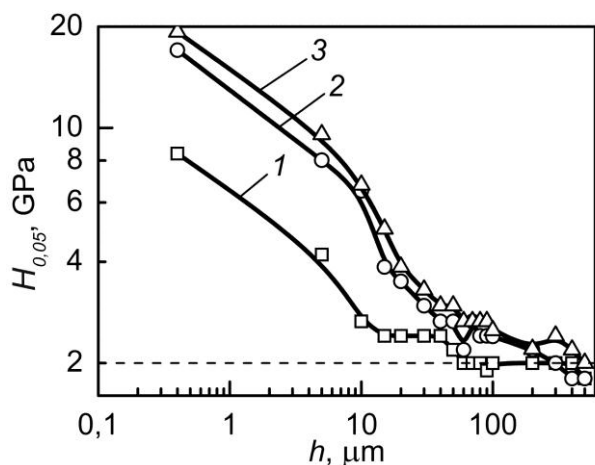


Рис. 7. Профили микротвердости образцов VT1-00, азотированных в течение 1 – 1, 2 – 2, 3 – 4 h в смеси газов  $\text{Ar}:\text{N}_2 = 40:60$  об.% с общим давлением 0,2 Pa. Ускоряющее напряжение – 200 V. Напряжение смещения на образцах – 16 V. Температура – 600 °C.

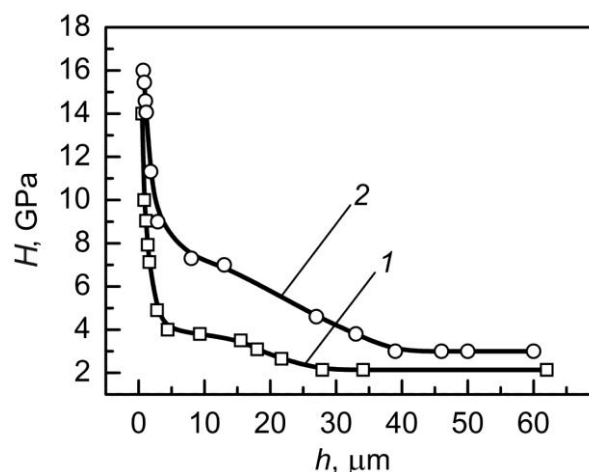


Рис. 8. Профили микротвердости образцов VT1-00, азотированных при температурах 1 – 600 и 2 – 700 °C в течение 4,5 h в смеси газов  $\text{Ar}:\text{N}_2 = 40:60$  об.% с общим давлением 0,2 Pa. Ускоряющее напряжение – 750 V. Напряжение смещения на образцах – 50 V.

энергия электронов 750 eV, давление газовой смеси – 0,1 Pa. После азотирования в течение 1 часа микротвердость как внешних поверхностей образцов, так и внутренних поверхностей, расположенных в узких зазорах, увеличилась с  $H_{0,2} = 1,8$  GPa до  $H_{0,2} = 3,5 \pm 0,5$  GPa, то есть, удалось реализовать близкое к равномерному упрочнение.

На рис. 7 показаны результаты измерения профиля микротвердости титана при различных длительностях процесса азотирования. Полученные зависимости характеризуются наличием упрочненного поверхностного слоя с резким изменением микротвердости до  $\sim 1,5 H_0$  на глубине 10 – 30  $\mu\text{m}$ , и протяженной области, в которой микротвердость спадает до  $\sim 1,1$  от исходного значения  $H_0 \sim 1,9 \pm 0,1$  GPa. При продолжительности азотирования 4 h протяженность этой области достигала 500  $\mu\text{m}$ .

Повышение температуры азотирования с 600 °C до 700 °C позволяет существенно повысить скорость диффузного насыщения азотом титана и протяженность упрочненного слоя (рис. 8.).

Рентгеноструктурный анализ образцов (рис. 9) показал, что при относительно невысоких температурах (600 °C) и малых длительностях (до 4,5 h) процесса обработ-

ки на поверхности образцов технически чистого титана формируется только нитридная  $\epsilon$ -фаза  $\text{Ti}_2\text{N}$ , содержание которой возрастает со временем. Более глубокие слои материала представляют твердый раствор азота в  $\alpha$ -Ti.

## Обсуждение

В работе [13] было показано, что потенциал образцов относительно плазмы не оказывает определяющего влияния на результаты азотирования в тлеющем разряде постоянного тока и сделан вывод об определяющей роли в азотировании нейтральных частиц, в частности, атомарного азота. Широкое применение импульсного тлеющего разряда в установках азотирования обусловлено не только уменьшением вероятности дугообразования, но и возможностью влиять на состав плазмы изменением длительности и скважности импульсов. Пониженная температура электронов на стадии распада плазмы (afterglow) способствует колебательному возбуждению молекул азота, которые на стадии активного разряда эффективно ионизируются и диссоциируют [14, 15]. В последние годы активно разрабатывается метод азотирования с использованием имеющего потенциал катода тлеющего раз-

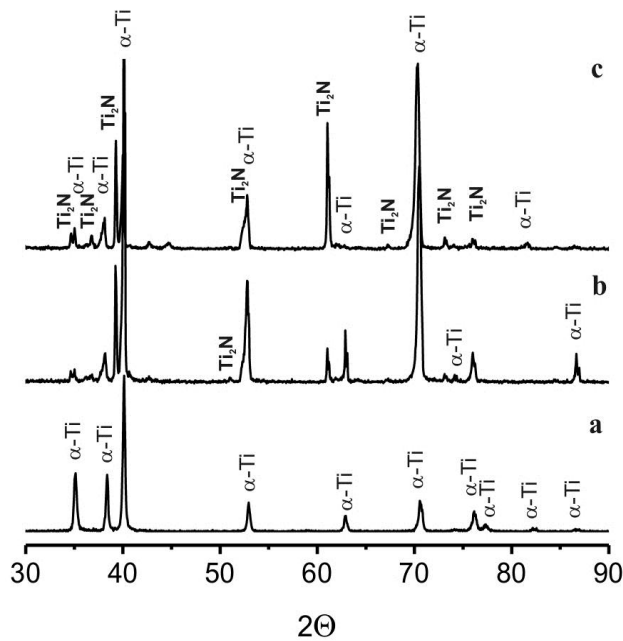


Рис. 9 Рентгеновские дифрактограммы образцов до (a) и после азотирования при 600 °С в смеси газов  $\text{Ar:N}_2 = 40:60$  об. % в течение 2 (b) и 4,5 (c) h.

ряда активного экрана, внутрь которого помещаются электрически изолированные изделия. Этот метод обеспечивает равномерное азотирование изделий сложной геометрии, в частности, с острыми режущими кромками [16, 17].

Полученные в экспериментах с плазмой электронного пучка результаты также свидетельствуют о том, что плотность ионного тока и энергия ионов не являются определяющими факторами процесса азотирования, напротив, в условиях эксперимента рост плотности ионного тока и повышение энергии ионов интенсифицировали ионное распыление поверхности, что привело к снижению ее микротвердости.

Увеличение давления газа в наших экспериментах также не способствовало росту микротвердости, что может быть связано либо с уменьшением концентрации активных частиц в объеме, либо с изменением условий их адсорбции на поверхности твердого тела.

В разрядах низкого давления рост плотности плазмы и температуры плазменных

электронов способствуют росту скорости процессов возбуждения колебательных и электронных уровней молекул азота и их последующей диссоциации из возбужденного состояния электронным ударом [18], поэтому рост электронной температуры при снижении давления азота мог быть причиной наблюдавшегося в экспериментах увеличения микротвердости. Азотирование в труднодоступных для плазмы полостях также может быть следствием действия атомарного азота.

Невысокая скорость формирования азотированного слоя в экспериментах, скорее всего, обусловлена низкой плотностью мощности электронного пучка, необходимой для поддержания температуры образцов, равной 600 °С, и, соответственно, ограниченной скоростью генерации активных частиц. Этот недостаток планируется устранить использованием импульсно-периодического режима генерации электронного пучка. Несомненный интерес представляет также снижение энергии электронного пучка до значений, близких к максимуму сечения диссоциации молекулы азота электронным ударом через электронно-возбужденные состояния ( $< 150$  eV).

## Заключение

Использование в экспериментах источника электронов с сеточной стабилизацией параметров эмитирующей плазмы и одноэлектронной ускоряющей системой формирования широкого пучка обеспечила возможность генерации электронного пучка в широких диапазонах значений тока пучка (0,1 – 2 А) и энергии электронов (0,1 – 1 keV) при давлениях газа (0,01 – 1 Па). Результаты экспериментов показали, что при низкотемпературном (600 °С) азотировании титана в плазме электронного пучка рост плотности ионного тока и энергии ионов приводят к уменьшению микротвердости азотированного слоя.

Нагрев образцов электронным пучком позволяет проводить азотирование титана при невысоком или плавающем потенциале

образцов относительно плазмы, что исключает развитие микрорельефа поверхности и

делает возможной обработку внутри глубоких и узких полостей.

## II. Азотирование в импульсном режиме генерации пучка

### Введение

Эффективность, долговечность и надежность деталей и узлов систем и механизмов в значительной степени определяются поверхностными свойствами, что делает разработку методов поверхностного упрочнения актуальной задачей современного материаловедения. Особый интерес с этой точки зрения представляют методы химико-термической обработки. В настоящее время успешно развиваются методы обработки, сочетающие высокоскоростные нагрев и охлаждение поверхностного слоя с его насыщением легирующими элементами [19 – 21]. Насыщение поверхности легирующими элементами в условиях импульсного нагрева высокоинтенсивными потоками энергии, обеспечивающими скорость нагрева и охлаждения обрабатываемой поверхности до  $10^9$  K/s, позволяет сочетать наноструктурирование поверхностного слоя со стабилизацией элементов наноструктуры атомами и фазами внедрения [22].

Одним из перспективных способов такого способа модифицирования структуры приповерхностного слоя изделий в настоящее время является электронно-пучковая импульсная обработка [23]. Создание многофазного слоя с нано- и субмикроструктурной зеренной и субзеренной структурой достигается в результате электронно-пучковой обработки в среде ионизованного азота, позволяющей в субмиллисекундном диапазоне времени аккумулировать энергию в приповерхностном объеме материала с одновременным насыщением поверхностного слоя элементами внедрения из атмосферы рабочей камеры установки. Высокие температуры нагрева позволяют осуществлять жидко- и твердофазное насыщение подложки, сверхвысокие скорости кристаллизации

и последующего охлаждения дают возможность фиксировать нано- и субмикроструктурное многофазное состояние приповерхностного слоя материала.

Цель настоящей работы – выявление закономерностей и механизмов модифицирования структуры приповерхностного слоя сплавов на основе железа и титана, подвергнутых импульсной высокоинтенсивной электронно-пучковой обработке в среде ионизованного азота.

### Материал и методика исследования

В качестве материала исследования использовали технически чистый титан BT1-0 (пластинки размерами 10x10x3 mm) и углеродистую сталь 30ХГСА (диски диаметром 15 mm и толщиной 6 mm). Модификацию поверхностного слоя образцов осуществляли в среде ионизованного азота (давление газа  $3,5 \times 10^{-2}$  Pa) путем импульсной электронно-пучковой обработки на установке «SOLO» в предплавильном (сталь 30ХГСА) и плавильном (технически чистый титан BT1-0) режимах.

Схема работы и характерные осциллограммы токов электронного источника представлены на рис. 1 и 2. По существу газоразрядная система плазменного эмиттера состоит из двух газоразрядных систем. Первая, образованная поджигающим электродом 1 и полым катодом 2, составляет систему иницирующего дугового разряда. Основной разряд зажигается между цилиндрическим электродом 2, выполняющим в этом разряде роль полого катода, и полым анодом 3, состоящим из двух электродов – цилиндрического и эмиссионного электрода, закрытого мелкоструктурной сеткой 4. Извлечение и ускорение электронов осуществляется под действием постоянного напряжения, приложенного между эмисси-

онным сетчатым 4 и цилиндрическим ускоряющим 5 электродами. Эмитированные плазменным катодом электроны ускоряются в слое пространственного заряда, состоящем из катодной плазменной эмиссионной поверхности, стабилизированной мелкоструктурной металлической сеткой 4, и подвижной границы плазменного анода, возникающего в результате ионизации газа ускоренными электронами. Ускоренный электронный пучок транспортируется в продольном магнитном поле двух катушек Геймгольца 6 до коллектора 8, где располагаются облучаемые образцы 7. Данная система позволяет генерировать электронный пучок длительностью 20 – 200  $\mu\text{s}$ , током до 300 А, энергией до 25 keV и частотой следования импульсов 0,3 – 20 Hz. В экспериментах использовался азот особой чистоты (99,999%). Исследования фазового состава и дефектной субструктуры осуществляли методами металлографии (прибор OLYMPUS GX71 с цифровой камерой DP70), сканирующей электронной микроскопии (SEM-515 «Philips») и дифракционной электронной микроскопии (ЭМ-125). Микротвердость образцов измерялась на микротвердомере ПМТ-3 (ЛОМО, Россия); нагрузка на индентор 50 г.

## Результаты исследования и их обсуждение

### Структурно-фазовое состояние поверхностного слоя образца стали 30ХГСА

Электронно-пучковая обработка (15 keV; 50  $\mu\text{s}$ ; 10 J/cm<sup>2</sup>, 0,3 Hz; 50 импульсов; 3,5·10<sup>-2</sup> Pa) предварительно закаленной стали в среде ионизованного азота сопровождается формированием в поверхностном слое спектра структур, основными из которых являются следующие.

1. Структуры термического преобразования мартенсита исходного состояния стали. К ним отнесем следующие: 1) Пакеты мартенсита, частично сохранившие границы кристаллов мартенсита, либо состоящие из кристаллов мартенсита, поперечные размеры которых равны (3 – 4) поперечным раз-

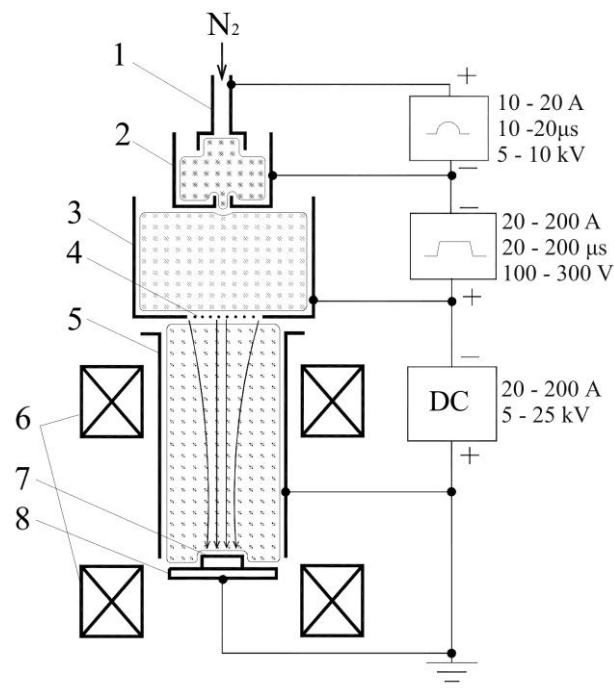


Рис. 1. Схема устройства.

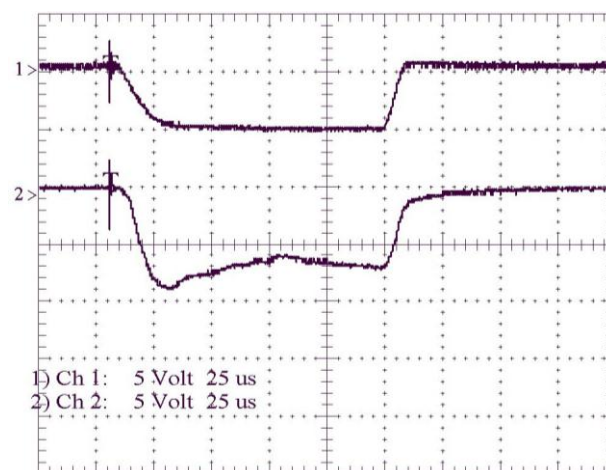


Рис. 2. Характерные осциллограммы тока разряда 1 и тока в ускоряющем промежутке 2 электронного источника. Масштаб: 100A/div, 25  $\mu\text{s}$ /div.

мерам кристаллов мартенсита исходного состояния. Механизм преобразования пакета – рассыпание малоугловых границ кристаллов мартенсита. В объеме пакета сохраняется высокая плотность дислокаций ( $\sim 6 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ ); 2) Структура зеренного типа. Границы кристаллов мартенсита не вы-

являются; скалярная плотность дислокаций  $\sim 2,5 \times 10^{10} \text{ см}^{-2}$ .

2. Структуры, формирующиеся в результате полиморфного  $\alpha \Rightarrow \gamma \Rightarrow \alpha$  превращения. К ним отнесем следующие: 1) пакетный мартенсит с широкими прослойками  $\gamma$ -фазы. В объеме кристаллов мартенсита сохраняется достаточно высокая плотность дислокаций ( $\sim 4,5 \times 10^{10} \text{ см}^{-2}$ ); 2) двухфазная структура субзеренного типа, в которой  $\alpha$ - и  $\gamma$ -фазы выявляются и в виде субзерен и в виде прослоек, разделяющих субзерна. Объемная доля  $\gamma$ -фазы в такой структуре может достигать 50 % объема материала. В объеме субзерен  $\alpha$ - и  $\gamma$ -фаз наблюдаются хаотически распределенные дислокации; скалярная плотность дислокаций уменьшается в  $\sim 10$  раз ( $\sim 1 \times 10^{10} \text{ см}^{-2}$ ) по сравнению со структурой исходного состояния. В субзернах аустенита, размеры которых превышают  $\sim 0,5 \text{ мкм}$  наблюдаются кристаллы пластинчатого мартенсита, т.е. в процессе высокоскоростного охлаждения в поверхностном слое протекает полиморфное превращение  $\alpha \Rightarrow \gamma \Rightarrow \alpha$  мартенситного типа.

Формирование пластинчатого мартенсита, не характерного для данной марки стали, большая объемная доля остаточного аустенита указывают, очевидно, на насыщение поверхностного слоя стали азотом, присутствующим в рабочей камере электронно-пучковой установки в виде рабочего газа. Следовательно, электронно-пучковая обработка стали 30ХГСА в атмосфере ионизированного азота сопровождается азотированием образца. Отсутствие нитридных фаз в поверхностном слое может указывать на малую длительность времени термического воздействия пучка электронов.

Увеличение длительности импульсов воздействия пучка электронов до  $150 \text{ мкс}$  при сохранении неизменными остальных параметров электронно-пучковой обработки приводит к более существенной (по сравнению с рассмотренными выше) модификации структурно-фазового состояния поверхностного слоя предварительно закаленной

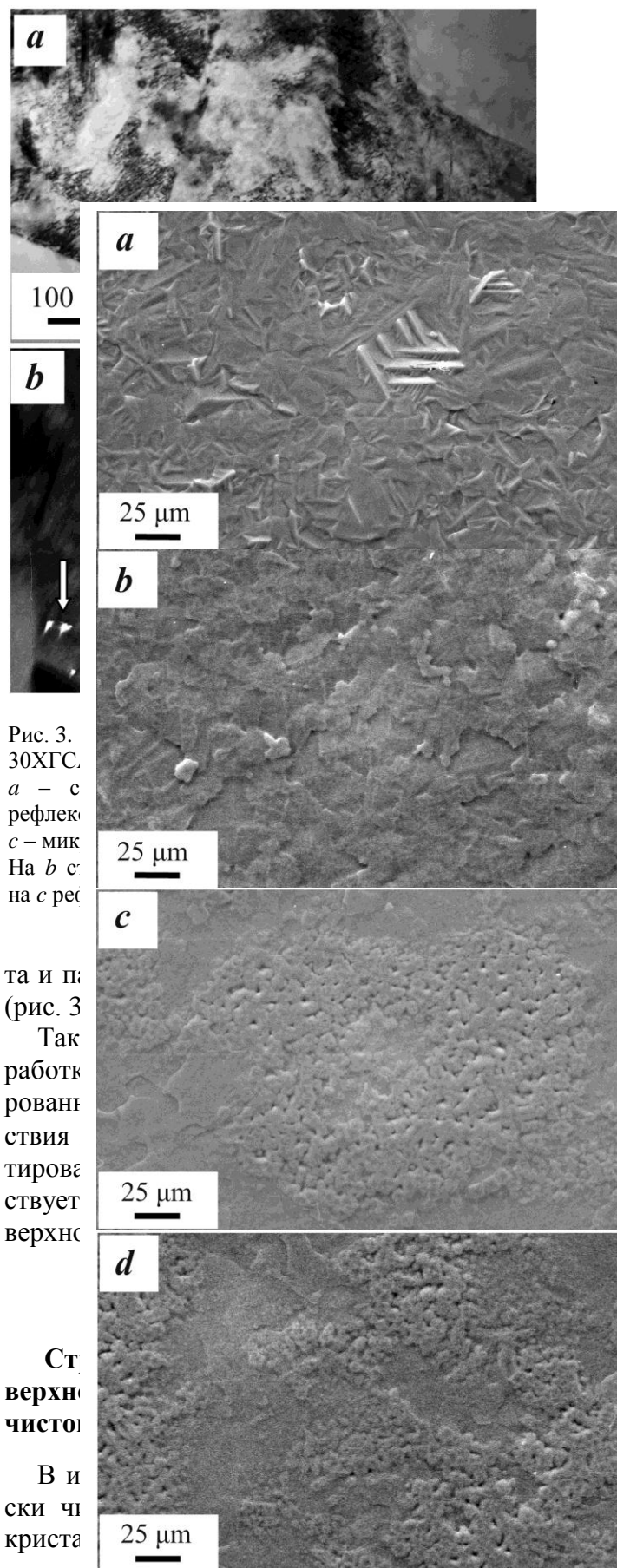


Рис. 3. 30ХГСА. *a* – с рефлекс *c* – мик. На *b* *c* на *c* реф.

та и п (рис. 3). Так работк рован ствия тиров ствует верхн

Ст верхн чисто

В и ски чи криста

Рис. 4. Структура поверхности технического чистого титана ВТ1-0, подвергнутого импульсной электронно-пучковой обработке в среде ионизированного азота ( $21 \text{ Дж/см}^2$ ;  $50 \text{ мкс}$ ;  $0,3 \text{ Гц}$ ;  $3 \times 10^{-2} \text{ Па}$ ); *a* – 5 имп.; *b* – 50 имп.; *c* – 100 имп.; *d* – 200 имп. воздействия электронного пучка.

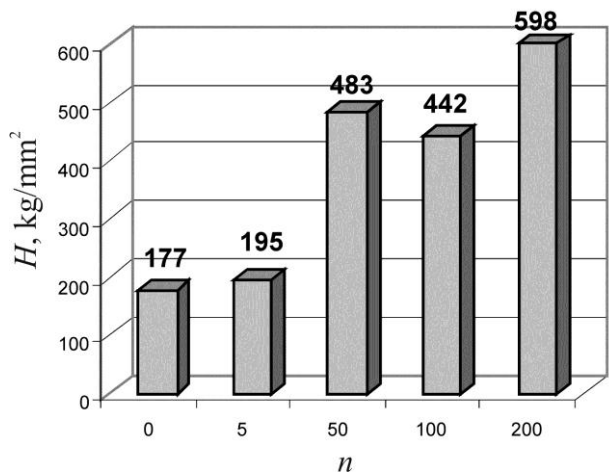


Рис. 5. Зависимость микротвердости  $HV$  от числа импульсов  $n$  воздействия электронного пучка для образца из сплава ВТ1-0, обработанного импульсным электронным пучком ( $21 \text{ J/cm}^2$ ;  $50 \text{ }\mu\text{s}$ ;  $0,3 \text{ Hz}$ ) в среде ионизированного азота при давлении  $3 \times 10^{-2} \text{ Pa}$ .

После 5 импульсов воздействия электронного пучка ( $21 \text{ J/cm}^2$ ;  $50 \text{ }\mu\text{s}$ ;  $0,3 \text{ Hz}$ ,  $3 \cdot 10^{-2} \text{ Pa}$ ) в поверхностном слое обработанного материала выявляются островки, размер зерен которых  $2\text{--}4 \text{ }\mu\text{m}$  (рис. 4, а). После 50 импульсов воздействия электронного пучка вся поверхность обработки образца является мелкозернистой ( $D = 2,5\text{--}4 \text{ }\mu\text{m}$ ) (рис. 4, б). После 100 импульсов воздействия на поверхности обработки формируется двухслойная структура, состоящая из основного слоя с размерами зерен  $5\text{--}15 \text{ }\mu\text{m}$  и расположенных на нем островков с размером зерен  $D = 1\text{--}3 \text{ }\mu\text{m}$  (рис. 4, с). После 200 импульсов площадь слоя с мелкозернистой структурой существенно увеличивается (рис. 4, д).

Измельчение зеренной структуры поверхностного слоя и формирование двухслойной композиции сопровождается существенным (в  $3\text{--}3,5$  раза) увеличением микротвердости поверхностного слоя (рис. 5).

Следует отметить, что обработка титана в среде нейтрального газа аргона не позволяет получить подобную двухслойную структуру. Вариация количества импульсов воздействия при фиксированных значениях плотности энергии пучка электронов и длительности импульса воздействия, вариация

плотности энергии пучка электронов при фиксированных значениях количества и длительности импульса воздействия сопровождается закономерным изменением зеренной структуры поверхностного слоя. Именно, измельчением до  $1\text{--}3 \text{ }\mu\text{m}$  при оптимальных параметрах пучка и последующим ростом вследствие перегрева материала.

Таким образом, выполненные исследования показывают, что многоимпульсная обработка титана электронным пучком в среде ионизированного азота (суммарное время химико-термической обработки, инициированной воздействием электронного пучка  $\sim 1 \text{ min}$ ) при общем времени воздействия пучка  $\sim 10 \text{ ms}$  сопровождается насыщением поверхностного слоя образца азотом и, по-видимому, формированием нитридных фаз.

## Заключение

Осуществлена электронно-пучковая обработка предварительно закаленной стали 30ХГСА и технически чистого титана ВТ1-0 электронным пучком субмиллисекундной длительности воздействия в среде ионизированного азота. Наряду с эффектами, связанными с термическим воздействием пучка электронов на структуру поверхностного слоя, выявлены эффекты модификации структуры, обусловленные насыщением поверхностного слоя азотом.

Работа выполнялась при частичной финансовой поддержке РФФИ (проекты №06-08-00128 и №08-08-92207), часть исследований выполнялась в рамках совместного проекта фундаментальных исследований СО РАН - УрО РАН, а также Программы фундаментальных исследований Президиума РАН и Гранта Президиума РАН №27.4.

## Список литературы

- [1] Zhecheva A., Sha W., Malinov S., Long A. // Surface and Coatings Technology. 2005. Vol. 200. P. 2192-2207.
- [2] Meletis E.I. // Surface and Coatings Technology. 2002. Vol. 149. P. 95-113.
- [3] Ахмадеев Ю.Х., Гончаренко И.М., Иванов Ю.Ф., Коваль Н.Н., Щанин П.М. // Письма в ЖТФ. 2005. Т. 31. Вып. 13. С. 24-30.

- [4] Андреев А.А., Саблев Л.П., Шулаев В.М., Григорьев С.Н. // Вакуумно-дуговые устройства и покрытия. Харьков.: НТЦ ХФТИ. 2005. 235 с.
- [5] Akhmadeev Yu.H., Koshkin K.A., Shnaider A.V., Vershinin D.S. // Proc. 9<sup>th</sup> Int. Conf. Modification of Materials with Particle Beams and Plasma Flows. Tomsk. 2008. P. 338-340.
- [6] Панайоти Т.А. // Физика и химия обработки материалов. 2003. Вып. 4. С. 70-78.
- [7] Singh G.P., Alphonsa J., Barhai P.K., Rayjada P.A., Raole P.M., Mukherjee S. // Surface and Coating Technology. 2006. Vol. 200. P. 5807-5811.
- [8] Muratore C., Leonhardt D., Walton S.G., Blackwell D.D., Fernsler R.F., Meger R.A. // Surface and Coatings Technology. 2005. Vol. 191. P. 255-262.
- [9] Abraha P., Yoshikawa Y., Katayama Y. // Vacuum. 2009. Vol. 83. P. 497-500.
- [10] Гаврилов Н.В., Каменецких А.С. // Журнал технической физики. 2007. Т. 77. Вып. 3. С. 12-16.
- [11] Гаврилов Н.В., Емлин Д.Р., Каменецких А.С. // Журнал технической физики. 2008. Т. 78. Вып. 10. С. 59-64.
- [12] Каминский М. // Атомные и ионные столкновения на поверхности металла. М.: Мир, 1967. 506 с.
- [13] Tibbetts G.G. // J. Appl. Phys. 1974. Vol. 45. N 11. P. 5072-5073.
- [14] Alves Jr., C., Rodrigues, J.A., Martinelli, A.E. // Surf. Coat. Techn. 1999. Vol. 122. N 2-3. P. 112.
- [15] Bruhl S.P., Russell M.W., Gomez B.J., Grigioni G.M., Feugeas J.N., Ricard A. // Phys. D: Appl. Phys. 1997. Vol. 30. P. 2917-2922.
- [16] Ribeiro K.J.B., de Sousa R.R.M., de Araujo F.O., de Brito R.A., Barbosa J.C.P., Alves C. Jr. // Mat. Sci. Eng. 2008. Vol. A 479. P. 142-147.
- [17] Li C.X., Bell T., Dong H. // Surface Engineering. 2002. Vol. 18. N 3. P. 175-181.
- [18] Полак Л.С., Овсянников А.А., Словецкий Д.И., Вурзель Ф.Б. // Теоретическая и прикладная плазмохимия. М.: Наука, 1975. 304 с.
- [19] Грибков В.А., Григорьев Ф.К., Калинин Б.А., Якушин В.Л. // Перспективные радиационно-лучевые технологии обработки материалов. М.: Круглый год. 2001. 528 с.
- [20] Углов В.В., Анищик В.М., Черенда Н.Н., Стальмошонко Е.К., Асташинский В.М., Кузьмицкий А.М. // ФХОМ. 2005. №2. С. 36-41.
- [21] Uglov V.V., Cherenda N.N., Anishchik V.M., Stalmashonok A.K., Kononov A.G., Petuhov Yu.A., Astashynski V.M., Kuzmitski A.M. // J. High Temp. Mater. Proces. 2007. Vol. 11, № 3. P. 383-392.
- [22] Багаутдинов А.Я., Будовских Е.А., Иванов Ю.Ф., Громов В.Е. // Физические основы электро-взрывного легирования металлов и сплавов. Новокузнецк: Изд-во СибГИУ, 2007. 301 с.
- [23] Коваль Н.Н., Иванов Ю.Ф. // Известия ВУЗов. Физика. 2008. №5. С. 60-70.