

ПРИПОВЕРХНОСТНАЯ СТРУКТУРА И СВАЙСТВА СПЛАВА 36НХТЮ ПОСЛЕ ИОННОЙ ИМПЛАНТАЦИИ

Б.Т. Туякбаев, Б.К. Ахметжанов, М.К. Скаков, Д. Ерболатулы

Восточно казахстанский государственный университет им. С. Аманжолова, Казахстан,
г. Усть-Каменогорск

В статье показаны изменения структуры и свойств дисперсионно-твердеющего сплава 36НХТЮ, имплантированного ионами Ti^+ , Ta^+ , N^+ . Установлено, что ионная имплантация приводит к формированию имплантированного слоя порядка $0,2 \div 0,3$ мкм. Имплантация ионами азота повышает циклическую стойкость сплава. Ионная имплантация Ti^+ , Ta^+ позволяет резко увеличить коррозионную стойкость. Проведена оценка глубины проникновения и распределения ионов в сплаве.

Введение

Как известно [1], ионная имплантация является современным методом поверхностного легирования материалов и широко применяется для повышения служебных свойств различных изделий, работающих в сильноагрессивных средах. Ионная имплантация используется для обработки особо тонких конструкций упругих чувствительных элементов приборов, для которых состояние поверхностного слоя является определяющим фактором, влияющим на метрологические характеристики и ресурс работы приборов. При обработке концентрированными потоками энергии одновременно осуществляются радиационное, тепловое, ударно-механическое воздействия. Развивающиеся при этом процессы перестройки структуры происходят в условиях, далеких от термодинамически равновесных, и позволяют получать поверхностные слои с уникальным комплексом физико-механических свойств [2].

В связи с вышеизложенным, целью настоящей работы является изучение влияния ионной имплантации на структуру и свойства дисперсионно-твердеющего сплава 36НХТЮ с учетом глубины проникновения и распределения имплантированных ионов.

Материал и методика эксперимента

В качестве объекта исследования был выбран аустенитный дисперсионно-твердеющий сплав 36НХТЮ [3], широко используемый при изготовлении упругих чувствительных элементов (пружин, мембран, сильфонов, трубок Бурдона) приборов теплотехнического контроля.

Механические испытания проводили согласно ГОСТ 1497-73: определяли пределы текучести $\sigma_{0,2}$, прочности σ_b , усталости σ_0 и относительное удлинение δ . Усталостные испытания проводили в условиях чистого изгиба. Цикл нагружения асимметричный отнулевой, база испытаний составляла 10^7 цикла.

Коррозионные испытания проводили по стандартной методике в соответствии с общими требованиями по ГОСТ 9.905-82 с использованием потенциостата П-5848. Анодно-поляризационные кривые снимали методом склейки, т.е. с рабочим раствором соприкасалась только исследуемая поверхность образца. Площадь поверхности образца составила 1 см^2 . Поверхность образца готовили по стандартной методике. Статистическую обработку результатов эксперимента проводили на ПЭВМ с использованием стандартных программ статистической обработки и корреляционного анализа. Скорость развертки потенциала составила 10^{-3} В/с в различных диапазонах тока, что соответствует нормативным данным. Электродами сравнения служили насыщенный хлорсеребряный и водородный электроды.

Перед проведением ионной имплантации образцы толщиной $0,3 \text{ мм}$ электролитически полировали. Имплантацию ионами N^+ , Ti^+ , Ta^+ проводили на установке «Везувий 2-450» по

режиму: энергия ионов 100 кэВ, интегральная доза облучения $5 \times 10^{16} \div 5 \times 10^{17}$ ион/см². Температуру поверхности поддерживали на уровне 100⁰С с охлаждением противоположной стороны образца.

Электронно-микроскопические исследования тонких фольг, приготовленных методом струйной полировки проводили на электронном микроскопе ЭМ-125К.

Для формирования различных исходных структурных состояний образцы сплава 36НХТЮ подвергали термической и механико-термической обработкам, режимы которых приведены в таблице 1.

Экспериментальные результаты и их обсуждение

Путем закалки сплава на твердый раствор от 970⁰С, 2 мин. и старения при 700⁰С, 4 часа нами была получена структура смешанного типа распада аналогично [3]. Такая термическая обработка, как известно, используется при изготовлении мембран и сильфонов с глубоким профилем гофры. Для изделий простой формы применяется механико-термическая обработка, состоящая из закалки на твердый раствор, холодной пластической деформации со степенью обжатия $\varepsilon=50\%$ и последующего старения при 700⁰С, 4 часа. После деформации в сплаве формируется ячеистая, слабо разориентированная структура с азимутальной разориентацией ячеек, не превышающей 1-3⁰. При последующем старении развиваются комплексные реакции рекристаллизации и распада с выделением метастабильной γ' -фазы, а на поздних стадиях старения или при температуре более 800⁰С выделяется стабильная η -фаза типа Ni₃Ti [3].

В таблице 1 приведены полученные данные по механическим, а в таблице 2 приведены значения по электрохимическим свойствам сплава 36НХТЮ до и после имплантации ионами титана с дозой 1×10^{17} ион/см². Из представленных данных видно, что после ионной имплантации существенного изменения уровня механических свойств не произошло, за исключением некоторого роста предела усталости. Последнее, вероятно, обусловлено не только залечиванием поверхностных дефектов, но и увеличением плотности дислокаций в подповерхностном слое.

В качестве критерия оценки коррозионных свойств принимали величины коррозионного тока и тока пассивации, потенциалы пассивации и начала пассивации, а также ширину области пассивного состояния, определяемого величиной $\Delta\phi$.

Таблица 1

Механические характеристики сплава 36НХТЮ после стандартного режима обработки и радиационно-термической обработки

Примечание	Режим термической обработки			Режим ионной имплантации	Механические свойства			
	Режим закалки	Степень деформации	Режим старения		$\sigma_{0,2}$, МПа	σ_b , МПа	δ , %	σ_0 , МПа
Известные стандартные способы обработки	970 ⁰ С 2 мин	-	700 ⁰ С 4 часа	-	910	1210	15	62
	970 ⁰ С 2 мин	50%		-	899	918	0,16	50
	970 ⁰ С 2 мин	50%	700 ⁰ С 4 часа	-	1100	1300	10	69
Предлагаемый способ	970 ⁰ С 2 мин	-	700 ⁰ С 4 часа	E=100 кэВ, D=10 ¹⁷ ион/см ²	940	1220	14	68

	970°C 2 мин	50%	-	E=100 кэВ, D=10 ¹⁷ ион/см ²	845	882	1,73	65
	970°C 2 мин	50%	700°C 4 часа	E=100 кэВ, D=10 ¹⁷ ион/см ²	1070	1260	11	1171

Сравнение этих характеристик до и после имплантации показывает (см. таблицу 2), что образование на поверхности образца имплантированного слоя приводит к резкому повышению коррозионной стойкости. Об этом свидетельствует смещение потенциалов начала пассивации $\phi_{пп}$, и собственно пассивации $\phi_{п}$ к более отрицательным значениям. Кроме того, после имплантации происходит расширение области пассивного состояния. Сравнение величин коррозионного тока и тока начала пассивации показывает, что в имплантированных образцах эти токи более чем на порядок меньше, чем токи для образцов после обычной термической и механико-термической обработок. Натурные испытания мембранных блоков из сплава 36НХТЮ, имплантированных титаном, показали высокую коррозионную стойкость в морской воде.

Таблица 2

Коррозионные характеристики сплава 36НХТЮ после стандартного режима обработки и радиационно-термической обработки

Примечание	Режим термической обработки			Электрохимические свойства					
	Режим закалки	Степень деформации	Режим старения	$\phi_{пп}$, В	$\phi_{п}$, В	$\Delta\phi$, В	$j_{п}$, А×см ⁻²	$j_{кор}$, А×см ⁻²	$\phi_{п}$, А×см
Известные стандартные способы обработки	970°C 2 мин	-	700°C 4 часа	0,075/ 0,285	0,293/ 0,488	0,71/ 0,91	0,94	0,22	12
	970°C 2 мин	50%		0,092/ 0,321	0,311/ 0,494	0,67/ 0,84	1,2	0,34	28
	970°C 2 мин	50%	700°C 4 часа	0,078/ 0,292	0,295/ 0,490	0,71/ 0,86	0,95	0,24	90
Предлагаемый способ обработки	970°C 2 мин	-	700°C 4 часа	0,180/ 0,061	0,049/ 0,218	0,98/ 0,95	0,015	0,006	90
	970°C 2 мин	50%	-	0,186/ 0,054	0,051/ 0,264	0,94/ 1,06	0,01	0,008	100
	970°C 2 мин	50%	700°C 4 часа	-/ 0,046	0,045/ 0,127	1,03/ 1,29	0,009	0,004	60

Примечание: в числителе приведены значения потенциала хлорсеребряного электрода сравнения, в знаменателе – водородного.

Для определения глубины проникновения и распределения внедренных ионов использовали теорию ЛШШ (Линхарда, Шарфа и Шиотта) [4]. Пробег ионов для чистого металла определяется по формуле:

$$R_p = \frac{6E M_1 + M_2 (Z_1^{2/3} + Z_2^{2/3})^{1/2}}{\rho M_1 Z_1}, \quad (1)$$

где E- энергия частицы, M₁ и Z₁ - масса и атомный номер падающей частицы, M₂ и Z₂ - масса и атомный номер атома мишени. Так как материалом мишени выбран сплав 36НХТЮ,

то для определения пробега ионов для сплава $R_p(A_xB_y)$ нужно использовать следующую формулу:

$$R_p(A_xB_y) \cong N_{cn} \left[\frac{(R_p(A)/N_A)(R_p(B)/N_B)}{(y \cdot R_p(A)/N_A) + (x \cdot R_p(B)/N_B)} \right], \quad (2)$$

где N_{cn} - атомная плотность сплава, $x+y=1$, $R_p(A)$, $R_p(B)$, N_A и N_B - проективные пробеги и атомные плотности в чистых подложках А и В соответственно.

Для определения концентрации ионов по глубине $C(x)$ использовали Гауссовское распределение:

$$C(x) = \frac{D}{\sqrt{2\pi\Delta R_p}} \cdot \exp\left\{-\frac{(x - R_p)^2}{2\Delta R_p^2}\right\}, \quad (3)$$

где D - интегральная доза облучения на единицу площади мишени.

На основе проведенных расчетов получены следующие результаты: пробег ионов титана в железе составил $R_p(Ax)=0,25$ мкм, пробег ионов титана в никеле составил $R_p(Bx)=0,31$ мкм, для сплава $R_p(AxBx)=0,29$ мкм. Схематические распределения внедренных при имплантации ионов титана, тантала и азота в сплаве 36НХТЮ показаны на рисунке 1.

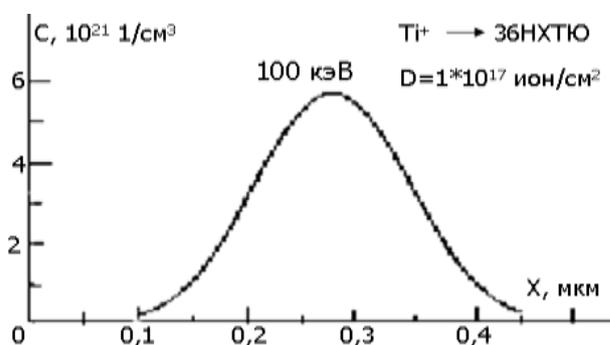


Рис.1 Распределение внедренных при имплантации ионов титана, тантала и азота в сплаве 36НХТЮ

Проведенные электронно-микроскопические исследования дислокационной структуры приповерхностного слоя сплава 36НХТЮ после имплантации ионами азота и титана показали (см. рис. 2), что на глубине, превышающей расчетный пробег ионов, наблюдается неоднородное распределение дислокаций, встречаются длинные прямолинейные дислокации со следами скольжения, а также дислокационные петли, возможно, вакансионного происхождения.

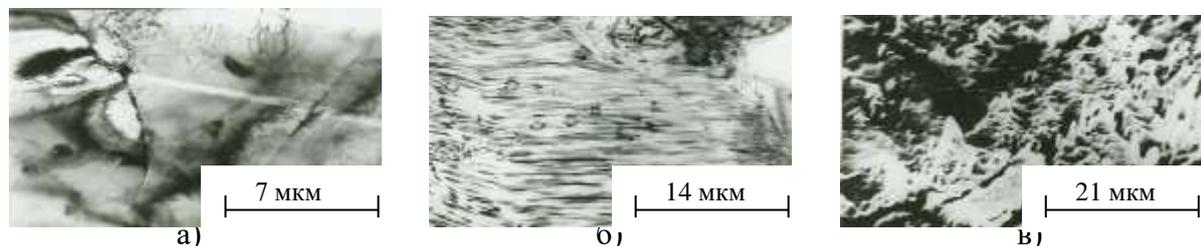


Рис. 2. Электронно-микроскопические изображения структуры сплава после ионной имплантации: а - дислокационные петли вакансионного происхождения (глубина $5 \div 10$ мкм); б -дислокационная структура под поверхностью имплантированного слоя (глубина $15 \div 30$ мкм); в - распыление поверхности при ионной имплантации азота 5×10^{17} ион/см²

На рис. 3 представлены типичные кривые накопления остаточной пластической деформации с ростом числа циклов нагружения для образцов в исходном состоянии и после имплантации азота с различными дозами облучения. Видно, что рост $\Delta\varepsilon_{ост}$ протекает в несколько стадий, отличающиеся скоростью изменения. При этом особенностью кривой 1 для образцов без ионной имплантации является отсутствие монотонности хода на второй и третьей стадиях.

При изменении числа циклов нагружения наблюдается возрастание $\Delta\varepsilon_{ост}$, которое затем сменяется резким падением с последующим увеличением. Даже на заключительной стадии, характеризующейся наиболее интенсивным накоплением остаточной деформации и заканчивающееся разрушением, иногда наблюдается отклонение от монотонности хода. Структурными исследованиями было установлено, что причиной зигзагообразного хода кривых является образование микротрещин на поверхности образцов. Количество микротрещин значительно больше на наружной стороне, где действуют растягивающие напряжения, чем на сжимаемой, прилегающей к оправке. Возникая на растягиваемой или сжимаемой поверхностях, микротрещины приводят соответственно к резкому изменению $\Delta\varepsilon_{ост}$.

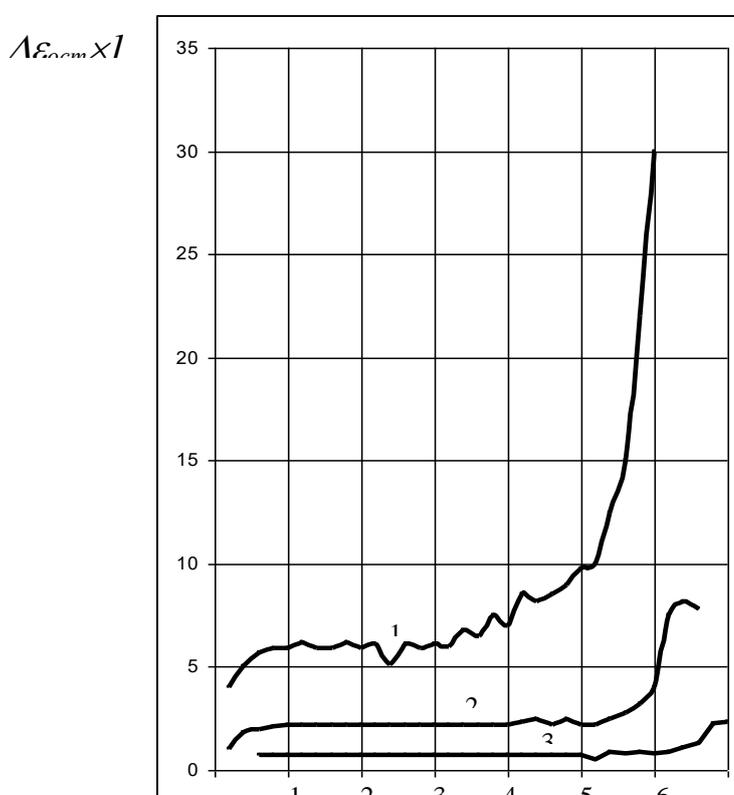


Рис.3 Зависимость накопленной при циклировании микропластической деформации от числа циклов нагружения. (1-исходное состояние: закалка 970⁰С, 2 мин.+старение 700⁰С, 4 часа; 2-ионная имплантация азота с дозой облучения 5×10¹⁷ ион/см²; 3 - то же, что и 2, доза облучения 1,2×10¹⁷ ион/см²).

Имплантация азота приводит к меньшей скорости накопления остаточной деформации, увеличивается циклопрочность, а колебательный характер изменения $\Delta\varepsilon_{ост} \sim \ln N$ выражен значительно слабее. Кроме того, обнаружена дозовая зависимость степени накопления остаточной деформации.

В ходе металлографических исследований, проведенных нами дополнительно, было обнаружено, что имплантированный слой препятствует развитию процессов скольжения,

полосы скольжения не образуются, что обусловлено наличием значительных сжимающих напряжений. После ионной имплантации основным механизмом разрушения является разрушение по границам зерен, а не разрушение, инициируемое полосами скольжения. Обнаружено, что в неимплантированных образцах образуются экструзии в полосах скольжения, и в них зарождаются усталостные трещины. В имплантированных образцах повышение сопротивления усталости достигается за счет залечивания поверхностных дефектов и за счет подавления образования дислокационных каналов. Необходимо отметить, что при усталостных испытаниях наблюдается значительно меньший разброс экспериментальных данных.

Зависимость циклической стойкости от дозы облучения обусловлено распылением поверхности образца (см. рис. 2, в). Так, при дозе облучения 5×10^{17} ион/см² распыление препятствует формированию поверхностного имплантированного слоя, наблюдается интенсивное образование дефектов и их комплексов, снижающих не только циклическую, но и коррозионную стойкость.

Для защиты мембранных блоков, работающих в атмосфере влажного воздуха с хлором, обычно используют покрытия из тантала. Покрытия, полученные стандартными способами, не обеспечивают необходимой защиты и, кроме того, при работе в условиях повторного статистического нагружения наблюдаются дефекты типа отслоений, что ухудшает метрологические характеристики приборов. Для устранения имеющихся недостатков была проведена имплантация ионов тантала в заготовки для мембран. Результаты коррозионных испытаний показали высокую эффективность метода ионной имплантации.

В практике изготовления упругих чувствительных элементов широко используются различные способы сварки элементов приборов с арматурой. При этом формируется структурная неоднородность в виде основного металла, зоны термического влияния и сварного шва. Как правило, в этих участках ранее всего наблюдаются различного вида коррозионные повреждения, включая питтинговую и межкристаллитную коррозии. Для защиты изделий от коррозионных повреждений весьма перспективно использование ионной имплантации, что подтвердили проведенные нами эксперименты. После ионной имплантации титаном, танталом происходит полное устранение всех видов структурных неоднородностей. При металлографических исследованиях не удалось установить различия в структурах основного металла, зоны термического влияния и сварного шва. Одновременно с увеличением коррозионной стойкости сварного соединения происходит повышение циклической прочности. Образование микротрещин наблюдается не только в области сварного соединения, но и в участках основного металла.

Заключение

Таким образом, проведенные экспериментальные исследования свидетельствуют, что имплантация ионами Ti^+ и Ta^+ с энергией ионов 100 кэВ и интегральной дозой облучения $5 \times 10^{16} \div 5 \times 10^{17}$ ион/см² приводит к формированию в сплаве 36НХТЮ имплантированного слоя толщиной порядка 0,2÷0,3 мкм. Ионная имплантация Ti^+ позволяет резко увеличить коррозионную стойкость в морской воде, а имплантация Ta^+ – в среде влажного хлора. Имплантация ионами азота приводит к формированию развитой дислокационной структуры в подповерхностных слоях, на глубинах, значительно превышающих расчетный пробег внедренных ионов, залечиванию поверхностных дефектов и, как следствие, повышению циклической стойкости сплава.

Список литературы

1. Комаров Ф.Ф. Ионная имплантация в металлах. –М.: Металлургия. 1990.-С.216

2. Кадыржанов К.К., Комаров Ф.Ф., Погребняк А.Д., Русаков В.С., Туркебаев Т.Э. Ионно-лучевая и ионно-плазменная модификация материалов. Издательство Московского университета. 2005. - 640 с.
3. Суховаров В.Ф. Прерывистое выделение фаз в сплавах. - Новосибирск: Наука. 1983. - 168 с.
4. Диденко А.Н., Шаркеев Ю.П., Козлов Э.В., Рябчиков А.И. Эффекты дальнего действия в ионно-имплантированных металлических материалах. – Томск: НТЛ. 2004. – 326с.

ИОНДЫ ИМПЛАНТАЦИЯДАН КЕЙІНГІ 36НХТЮ ҚОРЫТПАСЫНЫҢ ҚҰРЫЛЫМЫ МЕН ҚАСИЕТТЕРІ

Б.Т.Тұяқбаев, Б.Қ. Ахметжанов, М.Қ. Сқақов, Д. Ерболатұлы

С. Аманжолов атындағы Шығыс Қазақстан Мемлекеттік университеті, Қазақстан, Өскемен қ.

Мақалада 36НХТЮ дисперсиялық қатайғыш қорытпаны N^+ , Ti^+ , Ta^+ иондарын имплантацияланғандағы құрылымдар мен қасиеттері көрсетілген. Ионды имплантация $0,2\div 0,3$ мкм имплантацияланған қабаттың құрылатыны анықталған. Азот иондарымен өндегенде қорытпаның циклдық тұрақтылығын жоғарлатады. Ti^+ , Ta^+ иондарымен имплантациялағанда коррозияға төзімділік қасиеті өсетіні анықтаған.

SURFACE STRUCTURE OF PROPERTIES ALLOY 36NHTU POST ION IMPLANTATION

B.T.Tujakbaev, B.K.Ahmetzhanov, M.K.Skakov

East Kazakhstan state university him. S. Amanzholova, Kazakhstan, Ust-Kamenogorsk

The articles are shown structure and properties of dispersion-hardening alloy 36NHTU implanted by ions Ti^+ , Ta^+ and N^+ . It is established, that ionic implantation leads to formation of an implanted layer about $0,2\div 0,3$ micrometer. Implantation by ions of nitrogen leads to increase of cyclic resistance of an alloy. Ionic implantation Ti^+ , Ta^+ allows to increase corrosion stability sharply.