

ВЕСЦІ НАЦЫЯНАЛЬНАЙ АКАДЭМІІ НАВУК БЕЛАРУСІ № 1 2016
СЕРЫЯ ФІЗІКА-ТЭХНІЧНЫХ НАВУК

УДК 621.762:71

А. В. БЕЛЫЙ¹, А. Л. ЖАРИН², А. Н. КАРПОВИЧ¹, А. К. ТЯВЛОВСКИЙ²

**РАБОТА ВЫХОДА ЭЛЕКТРОНА И ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
ХРОМСОДЕРЖАЩИХ ИОННО-ЛЕГИРОВАННЫХ СТАЛЕЙ**

¹ *Физико-технический институт НАН Беларуси, Минск, Беларусь, e-mail: vmo@tut.by,*

² *Белорусский национальный технический университет, Минск, Беларусь, e-mail: tyavlovsky@bntu.by*

Исследовано изменение работы выхода электрона и ее локального распределения по поверхности применительно к ряду хромсодержащих сталей, обработанных концентрированными потоками ионов азота при различных температурах. Полученные результаты сопоставлены с данными исследования химического состава, микроструктуры и микротвердости изучаемых образцов, испытания сталей на износо- и коррозионную стойкость. Обнаружена корреляция изменения значений работы выхода электрона, микроструктуры и физико-механических свойств поверхностных слоев. Показано, в частности, что максимальной скоростью коррозионного разрушения характеризуются участки поверхности с максимальным локальным значением работы выхода электрона. Возникающие при ионно-лучевой обработке дефекты строения создают локальные электрические неоднородности, которые существенно влияют на величину работы выхода электрона.

Ключевые слова: ионная имплантация, стали, работа выхода электрона, микроструктура, износостойкость, коррозионная стойкость

A. V. BYELI¹, A. L. ZHARIN², A. N. KARPOVICH¹, A. K. TYAVLOVSKY²

**ELECTRON WORK FUNCTION AND PHYSIC-MECHANICAL PROPERTIES OF CHROMIUM-CONTAINING
ION-DOPED STEELS**

¹ *Physical Technical Institute of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus, e-mail: vmo@tut.by,*

² *Belarusian National Technical University, Minsk, Belarus, e-mail: tyavlovsky@bntu.by*

Variation and local surface distribution of electron work function for a number of chromium steels bombarded with high-current density nitrogen ions beam at different temperatures have been investigated. Data obtained are compared with results of chemical composition analysis, analysis of microhardness and microstructure of blocks, data of wear and corrosion tests. Correlation between electron work function, microstructure and physical-mechanical properties of ion implanted surface layers has been established. It has been demonstrated that surface areas with the biggest local value of electron work function reveal the most intensive corrosion rupture. Ion beam induced structural defects create local electrical disturbances, which significantly influence electron work function.

Keywords: ion implantation, steels, electron work function, microstructure, wear resistance, corrosion resistance

Введение. Ионная имплантация относится к числу перспективных технологических процессов повышения физико-механических свойств металлов и сплавов [1]. Применение методов, основанных на измерении работы выхода электрона (РВЭ), дает ценную информацию о состоянии и свойствах исследуемой поверхности [2–5]. Авторами [6] показано, что ионно-лучевое азотирование аустенитной стали 12X18H10T обеспечивает увеличение среднего значения РВЭ. Вместе с тем по данным [7] формирование нанокристаллической структуры металлов, характерной для ряда случаев ионно-лучевой обработки, приводит к снижению РВЭ. В случае никеля формирование наноструктуры с характерным размером менее 200 нм приводит к снижению РВЭ на 0,15 эВ.

Проведенные ранее исследования показали, что на величину РВЭ значительно влияет пластическая деформация материала [8], которая, как правило, начинается с его поверхностных слоев, обладающих минимальной сдвиговой устойчивостью на всех структурных и масштабных уровнях [9]. Поверхностные дефекты создают локальные электрические неоднородности, существенно влияющие на величину РВЭ [2–5]. В наибольшей степени данный эффект проявляется для линейных дефектов (краевых и винтовых дислокаций). Атомы в окрестности дислокаций испытывают значительное гидростатическое давление, создаваемое полем ее напряжений. Авто-

рами [10] теоретически оценено локальное изменение РВЭ в месте выхода дислокаций на поверхность. Показано, что у ядра дислокации значение РВЭ снижается примерно на 0,3 эВ.

Цель данной работы – установление корреляции структурно-фазовых превращений, изменения РВЭ и физико-механических свойств ряда хромосодержащих сталей (аустенитная сталь 12Х18Н10Т, мартенситная сталь 40Х13 и низколегированная хромом сталь 40Х) при обработке пучками ионов азота высокой плотности.

Методика исследований. Химический состав изучаемых сталей приведен в табл. 1. Исследования проводились на их плоских образцах, поверхность которых подвергалась предварительной механической полировке. Ионно-лучевая обработка осуществлялась в рабочей камере вакуумной установки УВН-2М, оснащенной холловским ионным источником (источник с замкнутым дрейфом электронов), формирующим пучок ионов поперечным сечением 120×25 мм. Для обеспечения равномерности облучения использовалась система механического сканирования образцов. Имплантация проводилась при энергии ионов азота 2,5 кэВ и плотности ионного тока 2 мА/см². Температура образцов в процессе ионно-лучевой обработки составляла 670 и 770 К и контролировалась с помощью хромель-алюмелевой термопары, расположенной в непосредственной близости от облучаемой поверхности. Образцы подвергались ионно-лучевой обработке в течение 2 и 3 ч, что обеспечивало флюенс легирования соответственно 1,0 и 1,5×10²⁰ ион/см².

Микротвердость измерялась при нагрузке 1 Н. Относительная погрешность измерений не превышала 15%.

Триботехнические испытания в режиме трения без смазочного материала проводились по схеме возвратно-поступательного движения контактирующих тел при средней скорости взаимного перемещения около 0,1 м/с. Номинальное давление при испытаниях составляло 1 МПа. Перед испытаниями рабочие поверхности контактирующих тел обезжиривались. Величина износа образцов измерялась по потере массы.

Т а б л и ц а 1. Химический состав изучаемых сталей

Марка стали	C,%	Cr,%	Mn,%	Mo,%	Ni,%	Si,%	Ti,%
40Х	0,42	0,17	0,5	0,9	0,3	0,17	–
40Х13	0,4	13,0	0,8	–	0,5	0,8	0,2
12Х18Н10Т	0,12	17,5	0,22	2	13,6	0,42	0,5

Современные методы зондовой электрометрии [11] обеспечивают, наряду с определением интегральной РВЭ изучаемой поверхности, получение топологических карт распределения величины РВЭ по поверхности.

В данной статье РВЭ измерялась методом Кельвина, который заключается в определении контактной разности потенциалов (КРП), возникающей между поверхностью образца и поверхностью вибрирующего зонда. Суть метода состоит в том, что вибрирующий зонд и изучаемый образец образуют переменный плоский конденсатор с воздушным зазором. Зонд изготовлен из никеля (материала с относительно стабильной величиной РВЭ). Величина КРП определяется разностью РВЭ вибрирующего зонда и исследуемого образца. Исследование распределения РВЭ по поверхности металлов проводили на установке, схема которой приведена на рис. 1 [6]. Установка состоит из двухкоординатного привода перемещения рабочего столика, блока управления и сбора данных, выполненного на базе стандартного персонального компьютера, и вибрирующего зонда. Привод обеспечивает сканирование исследуемой поверхности площадью 150×150 мм с точностью перемещения 10 мкм. Датчик Кельвина регистрирует изменения контактной разности потенциалов в диапазоне ± 5 мВ. Разрешающая способность датчика составляет 250 мкм.

Отличительными особенностями используемой методики являются бесконтактный характер определения РВЭ, неразрушающий характер воздействий на изучаемый образец, возможность выявления дефектов структуры, недоступных для оптической и электронной микроскопии. Испытания на коррозионную стойкость проводились посредством выдержки образцов в 10%-ном водном растворе NaCl в течение 500 ч.

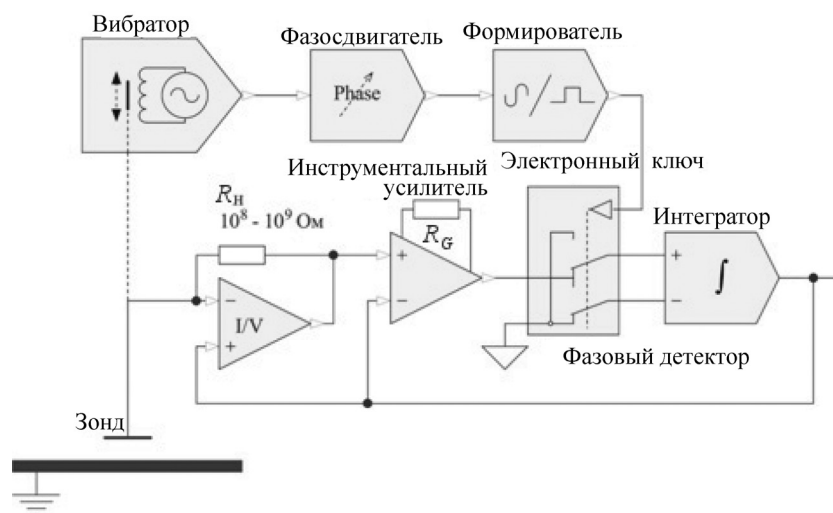


Рис. 1 Блок-схема установки для измерения контактной разности потенциалов по методу Кельвина

Результаты исследований и их обсуждение. В табл. 2 приведены параметры исследуемых сталей [1, 12]. Из нее видно, что облучение поверхности сталей концентрированными потоками ионов азота приводит к насыщению до anomalно высоких концентраций азота поверхностных слоев толщиной в несколько десятков микромметров с образованием в них твердых растворов внедрения и выделений нитридных фаз на базе матричной и легирующих фаз.

Таблица 2. Результаты структурно-фазового анализа исследуемых сталей

Сталь	Температура обработки, К	Глубина слоя, мкм	$H_{0,19}$, МПа	Основные фазы
12X18H10T	Исходный образец	–	2400	γ
	670	5–6	4000	γ_N, γ'_N
	770	15–20	14000	$\gamma_N, \gamma'_N, CrN, \alpha-Fe$
40X13 закалка	Исходный образец	–	6500	$\alpha-Fe$
	670	12–15	17000	$\epsilon, \gamma', \alpha'', \alpha_N$
	770	30–40	12000	$CrN, \alpha-Fe$
40X закалка	Исходный образец	–	6700	$\alpha-Fe$
	670	15–20	9600	$\epsilon, \gamma', \alpha-Fe$
	770	30–40	9700	$\gamma', \epsilon, \alpha-Fe$

Ионная имплантация азота в аустенитную сталь приводит к образованию γ'_N -фазы, выделению наноразмерных частиц CrN и $\alpha-Fe$, образующихся в результате $\gamma \rightarrow \alpha$ -превращения обедненного хромом аустенита.

Для ионной обработки при 670 К характерно образование азотистого аустенита и нитридной фазы на основе ГЦК-решетки с гексагональными искажениями. Имплантация при 770 К приводит к образованию в поверхностном слое частиц CrN , а также к появлению азотистого мартенсита в результате $\gamma \rightarrow \alpha$ -превращения обедненного хромом аустенита.

На основании данных, полученных при имплантации азотом мартенситных нержавеющей сталей, следует отметить, что после обработки при 770 К в поверхностном слое регистрируется присутствие только частиц нитрида хрома (CrN). Дифракционные линии α -фазы у сталей сужаются, а слой внутреннего азотирования не регистрируется, что указывает на глубокий распад пересыщенного азотом матричного твердого раствора (α_N -мартенсита). Для такого структурного состояния характерны пониженные твердость модифицированного слоя и его коррозионная стойкость, что обусловлено уходом атомов хрома из α -твердого раствора в частицы CrN . Низкоэнергетическое азотирование стали 40X при 670 и 770 К приводит к образованию диффузионных слоев толщиной 40–80 мкм с микротвердостью 9,5–11 ГПа.

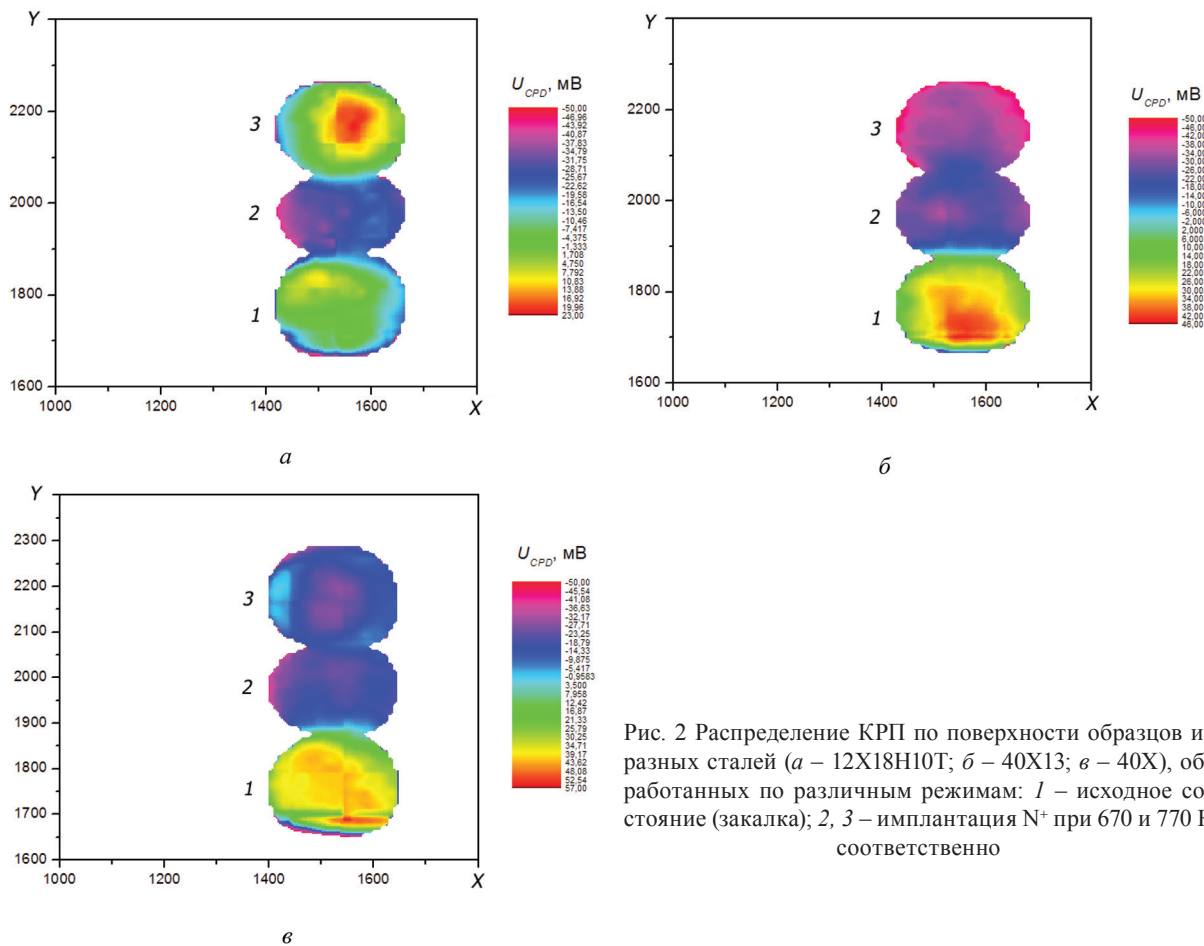


Рис. 2 Распределение КРП по поверхности образцов из разных сталей (а – 12Х18Н10Т; б – 40Х13; в – 40Х), обработанных по различным режимам: 1 – исходное состояние (закалка); 2, 3 – имплантация N^+ при 670 и 770 К соответственно

На рис. 2 представлены результаты сканирования поверхностей сталей 12Х18Н10Т, 40Х13 и 40Х. Распределение значений КРП по поверхности образца отражает как неоднородность структуры поверхности, связанную с наличием дефектов кристаллического строения, адсорбированных слоев и т. д., так и изменение интегральных свойств поверхности под действием ионно-лучевой обработки. На рис. 3 приведены результаты статистической обработки полученных данных по локальному распределению величины РВЭ.

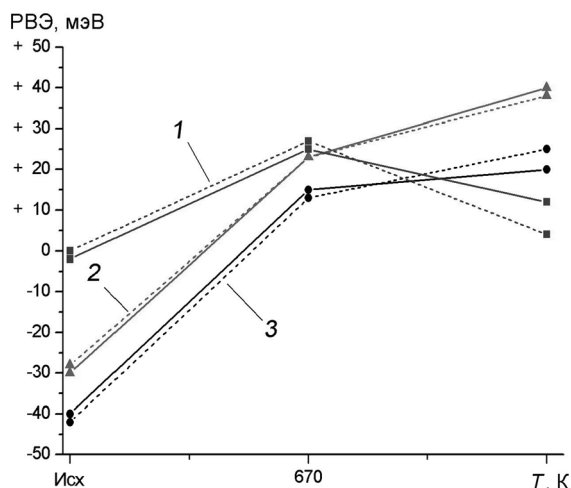


Рис. 3. Изменение РВЭ в функции температуры ионно-лучевой обработки: 1 – сталь 40Х; 2 – сталь 40Х13; 3 – сталь 12Х18Н10Т. Сплошные линии соответствуют обработке в течение 2 ч, а штриховые – обработке в течение 3 ч

данных по локальному распределению величины РВЭ.

В случае исходных неимплантированных образцов из стали 12Х18Н10Т РВЭ равнялась от -30 до 40 мэВ. Ионно-лучевая обработка при 670 К приводит к повышению РВЭ до 20 – 25 мэВ. Увеличение температуры обработки до 770 К практически не влияет на величину РВЭ.

Сходные зависимости получены при обработке стали 40Х13. У исходных образцов РВЭ составляла от -30 до 40 мэВ. После обработки при 670 К она возросла до -30 мэВ, а у образцов, обработанных при 770 К, составляла порядка -40 мэВ. Время ионно-лучевой обработки практически не влияло на величину РВЭ.

В случае стали 40Х с низким содержанием хрома получены другие результаты. Для необработанных образцов РВЭ близка к нулю; обработка

при 670 К приводит к увеличению РВЭ примерно до 30 мЭВ, а обработка при 770 К вызывает снижение РВЭ до значений 10–0 мЭВ

В табл. 3 представлены результаты исследования интенсивности износа изучаемых сталей от температуры ионно-лучевой обработки [13–15]. Ионно-лучевая обработка сталей с высокой концентрацией хрома при 670 К не обеспечивает существенного прироста износостойкости в связи с малой толщиной модифицированного слоя.

Т а б л и ц а 3. Износостойкость сталей в функции температуры ионно-лучевой обработки

Сталь	Исходный образец	Обработка при 670 К	Обработка при 770 К
	Интенсивность изнашивания		
12X18 Н10Т	0,8	0,7	0,4
40X13	0,7	0,4	0,4
40X	3,2	1,1	2,3

Переход к ионной обработке при 770 К способствует значительному росту износостойкости поверхности. Высокая износостойкость слоя, модифицированного при 770 К, обусловлена его большой толщиной и фазовым составом упрочненного слоя, содержащего частицы высокопрочного нитрида хрома в вязкой матричной α -фазе.

Модифицирование азотом поверхностного слоя закаленной низколегированной стали 40X вызывает замедление кинетики накопления повреждений в приповерхностных слоях при контактом взаимодействии и существенно увеличивает ее износостойкость. Более высокий уровень триботехнических свойств образцов стали 40X, обработанных при 670 К, связан с образованием высокоазотистого нитрида Fe_3N . Повышение температуры обработки до 770 К способствует выделению в слое пластинчатых нитридных частиц $\gamma\text{-Fe}_4\text{N}$ и вызывает снижение удельной энергии разрушения слоя и его износостойкости.

Рассмотрим взаимосвязь структурно-фазовых изменений, происходящих в сталях при ионной имплантации, изменений величины РВЭ и физико-механических свойств поверхностных слоев сталей. Важным фактором, определяющим величину РВЭ, является электронная структура твердого тела. Увеличение электронной концентрации приводит к повышению значений РВЭ [13–15]. В случае ионно-лучевой обработки стали 12X18Н10Т при 670 К основная часть имплантируемых атомов размещается в междоузлиях кристаллической решетки матричной фазы. Азот располагается в октаэдрических порах решетки аустенита в виде катиона N^{3+} , теряя три p -электрона с внешней оболочки $1s^22s^2p^3$. Валентные электроны переходят на незавершенные внутренние d -орбитали атомов металла. Вследствие этого значение электронной концентрации для атомов насыщенного азотом металла увеличивается и приводит к росту РВЭ. При повышении температуры ионно-лучевой обработки в поверхностных слоях стали начинают образовываться частицы CrN . Обеднение твердого раствора приводит к $\gamma \rightarrow \alpha$ -превращению с образованием наноразмерных частиц α -фазы, что замедляет рост РВЭ, а при достаточно высоких температурах приводит к ее снижению.

Аналогично можно описать процессы при ионно-лучевой обработке мартенситной стали 40X13 с высоким содержанием хрома. В отсутствие значительной концентрации хрома в поверхностных слоях (сталь 40X) влияние ионно-лучевой обработки менее выражено. Можно предположить, что при увеличении температуры обработки доминирующими факторами оказываются образование высокоазотистого нитрида Fe_3N (при низкой температуре обработки) и пластинчатых частиц $\gamma\text{-Fe}_4\text{N}$, снижающих энергию разрушения слоя (при высокой температуре обработки).

Данные, приведенные на рис. 4, демонстрируют взаимосвязь коррозионной стойкости поверхностей сталей 40X13 и 40X, подвергнутых ионно-лучевому азотированию, с величиной РВЭ и локальной КРП.

Как можно видеть, в областях с наибольшим значением КРП поверхность корродирует наиболее интенсивно (например, участок с $R = 0,7$ мм для образца из стали 40X). Интенсивная коррозия наблюдается также в областях с большим градиентом значений КРП. Образцы с равномер-

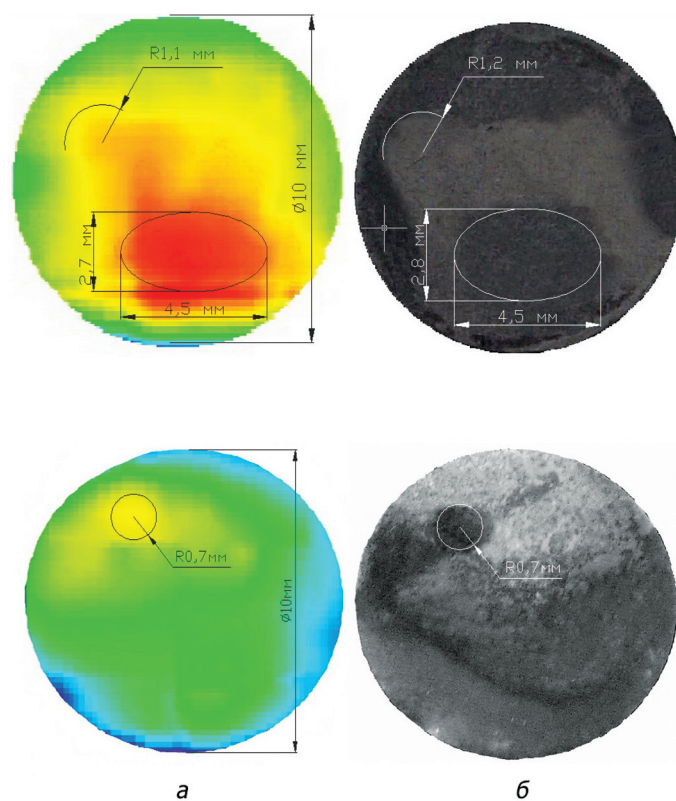


Рис. 4 Образцы сталей 40X13 (верхние) и 40X (нижние) после ионно-лучевого азотирования при 770 К: *а* – картина распределения КРП по поверхности образца до коррозионных испытаний; *б* – поверхность образца после 500 ч выдержки в растворе NaCl

ным распределением КРП по поверхности не имеют отдельно выделенных очагов коррозии. В этих случаях коррозия на поверхности образцов развивалась с одинаковой интенсивностью.

Заключение. Проведенные исследования показали, что мониторинг работы выхода электрона является эффективным методом контроля состояния и свойств ионно-модифицированных поверхностных слоев металлов и сплавов. Ионно-лучевая обработка сталей 12X18H10T и 40X13 при 670 К приводит к формированию в поверхностных слоях твердого раствора азота в матричной γ -фазе с искаженной ГЦК-решеткой и обеспечивает увеличение среднего значения РВЭ по сравнению с необработанной сталью. Повышение температуры азотирования приводит к образованию многофазной структуры (CrN, α -фаза, γ -фаза) и сопровождается некоторым снижением РВЭ.

Локальные поверхностные области с наибольшим значением и максимальным градиентом величины КРП корродируют наиболее интенсивно. Увеличение КРП объясняется снижением концентрации азота в матричных γ - и α -фазах, содержащихся в поверхностном слое модифицированных при высоких температурах сталей.

Список использованной литературы

1. Белый, А. В. Инженерия поверхностей конструкционных материалов концентрированными потоками ионов азота / А. В. Белый, В. А. Кукареко, А. Патеюк. – Минск: Белорусская наука, 2007.
2. Жарин, А. Л. Метод контактной разности потенциалов и его применение в трибологии / А. Л. Жарин. – Минск: Бестпринт, 1996.
3. Zharin, A. Contact Potential Techniques as Probing Tools in Tribology and Surface Mapping / A. Zharin // In book: Scanning Probe Microscopy in Nanoscience and Nanotechnology. Ed. by B. Bushan. – Berlin: Springer, 2009. – P. 687–720.
4. Вудраф, Д. Современные методы исследования поверхности / Д. Вудраф, Т. Делчар. – М: Мир, 1989.
5. Ибрагимов, Х. И. Работа выхода электрона в физико-химических исследованиях / Х. И. Ибрагимов, В. А. Корольков. – М.: Интермет. Инжиниринг, 2002.
6. Исследование влияния ионно-лучевой обработки стали 12X18H10T на работу выхода электрона / А. В. Белый [и др.] // Весці НАН Беларусі Сер. фіз.-тэхн. навук. – 2008. – № 4. – С. 62–66.

7. Влияние границ зерен на работу выхода электрона нанокристаллического никеля / Р. Х. Хисамов [и др.] // Физика твердого тела. – 2013. – Т. 55, вып. 1. – С. 3–6.
8. Жарин, А. Л. Методы зондовой электрометрии для разработки и исследования свойств перспективных материалов / А. Л. Жарин, К. В. Пантелеев, А. К. Тявловский // Перспективные материалы и технологии: монография. В 2 т. – Витебск: Изд-во ВГТУ, 2015. – Т.1.
9. Алехин, В. П. Физика прочности и пластичности поверхностных слоев материалов / В. П. Алехин. – М.: Наука, 1983.
10. Партенский, М. Б. Изменение энергии Ферми металлического кристалла, обусловленное дислокациями / М. Б. Партенский // Физика металлов и металловедение. – 1971. – Т. 32, № 3. – С. 510–514.
11. Zharin, A. L. Application of Macro- and Micro Kelvin Probe in Tribological Studies / A. Zharin // In book: Fundamentals of Tribology and Bridging the Gap Between the Macro and Micro Nanoscales. – Netherlands: Kluwer Academic Publishers, 2001. – P. 445–466.
12. Byeli, A. V. The structural State and Wear Resistance of Chromium Steels Modified with Nitrogen Ions / A. V. Byeli, V. A. Kukareko // The Physics of Metals and Metallography. – 2007. – Vol. 104. – P. 641–649.
13. Холлек, Х. Двойные и тройные, карбидные и нитридные системы переходных металлов / Х. Холлек. – М.: Металлургия, 1988.
14. Ивановский, А. Л. Влияние структурных микронеоднородностей на электронное строение карбида, нитрида и оксида титана / А. Л. Ивановский // Металлофизика. – 1992. – Т. 14, № 3. – С. 88–90.
15. Григорович, В. К. Электронное строение и термодинамика сплавов железа / В. К. Григорович. – М.: Наука, 1970.
16. Фоменко, В. С. Эмиссионные свойства материалов. Справочник / В. С. Фоменко. – Киев: Наукова думка, 1970.
17. Васильев, Б. В. Состояние электронов проводимости и работа выхода металла / Б. В. Васильев, М. И. Каганов, В. Л. Любошиц // УФН. – 1994. – Т. 164, № 4. – С. 375–378.

Поступила в редакцию 09.01.2016