

ВЫСОКОДОЗОВАЯ НИЗКОЭНЕРГЕТИЧНАЯ ИОННАЯ ИМПЛАНТАЦИЯ АЗОТА В СПЛАВАХ

И.Г. Марченко, И.И. Марченко**, И.М. Неклюдов**

**ННЦ «Харьковский физико-технический институт», г. Харьков;*

***Научный физико-технологический центр, г. Харьков, Украина*

Методами математического моделирования исследованы процессы образования азотированных слоев в сплавах под воздействием низкоэнергетичных ионных потоков. Показано, что изменение концентрации азота в образцах обусловливается процессами распыления поверхности и термической диффузии имплантированных ионов газа с их захватом растворенными атомами примеси. Полученные зависимости глубины проникновения азота в аустенитную сталь хорошо коррелируют с имеющимися экспериментальными данными. Показано, что для различных условий ионной обработки существует оптимальное значение ионного тока, которое позволяет проводить процесс ионного азотирования с минимальными затратами.

В последние годы было показано, что эффективным методом азотирования поверхности металлов и сплавов при умеренных температурах обрабатываемых материалов является низкоэнергетическая высокодозовая имплантация ионов азота. Образующиеся при этом азотированные слои толщиной в несколько микрометров позволяют на длительный срок улучшать свойства изделий. Ионное азотирование дает возможность увеличить твердость поверхности материалов на порядок, а износостойкость – на два порядка [1]. Несмотря на проведенные исследования [2, 3], в настоящее время отсутствует адекватная математическая модель, объясняющая обнаруженные особенности в распространении азота в глубь материала при высокодозовой низкоэнергетической обработке сплавов.

Целью данной работы являлось построение математической модели, описывающей процессы ионного азотирования в сплавах и исследование зависимости концентрации азота от плотности ионного тока.

МЕТОДИКА МОДЕЛИРОВАНИЯ

Процесс ионного азотирования в сплавах можно представить следующим образом. Пучок ионов, состоящий из атомов и молекул азота, взаимодействует с поверхностью твердого тела. Так как энергия связи молекулы азота существенно ниже энергии пучка, то на поверхности происходит диссоциация молекул N_2 . Часть атомов азота отражается от образца, уменьшая таким образом поток внедренных атомов. Остальные ионы азота проникают в глубь материала. При взаимодействии азота с поверхностью происходит распыление атомов мишени. Вследствие распыления происходит травление образца, поэтому поверхность смещается с некоторой скоростью V . Имплантированные атомы азота имеют некое первоначальное распределение по глубине образца, определяемое процессами взаимодействия ионов азота с атомами мишени. В дальнейшем атомы азота проникают в объем материала в результате процессов диффузии. Азот, взаимодействуя с атомами растворенного элемента, способен образовывать примесные комплексы, которые могут распадаться под воз-

действием температуры [2, 4]. Процессы образования комплексов азот - атом примеси в движущейся системе координат, связанной с поверхностью обрабатываемого материала, можно описать следующей системой уравнений:

$$\begin{cases} \frac{\partial c_n}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c_n}{\partial x^2} + V \frac{\partial c_n}{\partial x} + G - \alpha c_n (c_0 - c_p) + \beta c_p \\ \frac{\partial c_p}{\partial t} = V \frac{\partial c_p}{\partial x} + \alpha c_n (c_0 - c_p) - \beta c_p, \end{cases}$$

где c_n – концентрация свободных атомов азота; c_p – концентрация комплексов азота с атомами растворенного компонента; D – коэффициент диффузии азота в материале. Считается, что примесные атомы равномерно распределены по объему материала с некоторой плотностью c_0 . Диффундирующий азот может захватываться атомом примеси с образованием примесного комплекса. Коэффициент $\alpha = 4\pi R_{tr} D$ характеризует эффективность создания примесных комплексов, а $\beta = 4\pi R_{dec} D \exp(-\frac{E_b}{kT})$ –

эффективность их термического распада; R_{tr} и R_{dec} – соответственно радиусы захвата и распада примесного комплекса, величины порядка постоянной решетки. Координата x нормальна к поверхности образца, которая движется со скоростью V в результате распыления материала. Скорость движения поверхности определялась распылением поверхностных атомов: $V = Sj/\rho$, где S – интегральный коэффициент распыления; j – плотность ионного тока; ρ – атомарная плотность материала. Слагаемые в правой части уравнений, пропорциональные V , определяются выбором системы координат, которая смещается вместе с поверхностью твердого тела. Профили распределения имплантированного азота в материале $G(x)$ вычислялись с использованием программы SRIM [5]. Система уравнений решалась численно с использованием программы DMOLN [6], которая основана на методе Гира дифференцирования назад, при следующих начальных и граничных условиях:

$$c_n(x,0) = 0, \quad c_p(x,0) = 0,$$

$$\frac{\partial c_p(0,t)}{\partial x} = 0, \quad \frac{\partial c_n(0,t)}{\partial x} = 0, \quad c_n(x,t)_{x \rightarrow \infty} = 0,$$

$$c_p(x,t)_{x \rightarrow \infty} = 0.$$

В расчетах предполагалось, что коэффициенты диффузии и распыления не зависят от концентрации азота.

В качестве модельной системы был выбран сплав Fe-Cr, являющийся основой аустенитных сталей. В работе [1] установлено, что при температурах до 730 К азот находится в составе так называемого расширенного γ_N -аустенита (expanded austenite) и связан с атомами хрома, не образуя при этом известных химических соединений CrN или Cr₂N. Поэтому используемая модель хорошо применима к данному материалу. Температурная зависимость коэффициента диффузии представлялась в виде $D=D_0 \exp(-E_m/kT)$, где диффузионный фактор $D_0=3 \cdot 10^{-3} \text{ см}^2/\text{с}$, а энергия активации миграции атомов азота $E_m=75 \text{ кДж/моль}$ [7]. В расчетах величина энергии связи атома хрома с азотом E_b равнялась 0,4 эВ, что близко к значению E_b , используемому авторами работ [2, 8]. При сравнении с экспериментальными данными имитировались условия, соответствующие испытаниям. Так как поток состоял из 55% молекулярных и 40% атомных однозарядных ионов [4], то рассчитываемый поток представлял собой суперпозицию из атомов азота различной энергии.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Были проведены расчеты зависимости концентрации азота по глубине в сплаве Fe + 20 ат.%Cr. На рис. 1 сплошной линией приведены данные компьютерных расчетов концентрации азота после его имплантации с энергией 1,2 кэВ до дозы $3,5 \cdot 10^{19}$ ион/см² при плотности ионного тока 1 мА/см² и температуре 673 К.

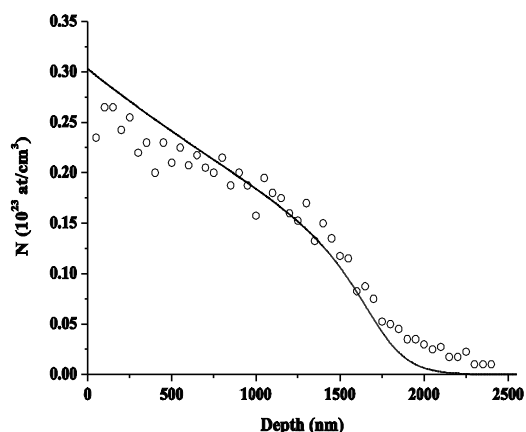


Рис. 1. Концентрация азота в сплаве Fe-Cr и в аустенитной стали после ионного азотирования

Из рисунка видно, что концентрация азота до глубины 1500 нм изменяется медленно, а затем наблюдается ее резкий спад до нуля. Такое поведение

графика концентрации обусловлено образованием комплексов азота с атомами хрома. Маркерами нанесены (см. рис. 1) имеющиеся экспериментальные данные для аустенитной стали AISI 304L [1], содержащей 20 ат.%Cr. Наблюдается хорошее согласие экспериментальных данных и теоретических расчетов. Так расчетная кривая хорошо описывает как линейный участок зависимости концентрации от глубины, так и падение концентрации в конце азотированного слоя.

В отличие от рассматриваемых ранее моделей [8] предложенная в данной статье математическая модель ионного азотирования позволяет не только объяснить форму наблюдаемой концентрационной кривой азота [4], но и исследовать влияние таких параметров ионного потока, как его плотность и энергия на толщину азотированного слоя. Наличие двух конкурирующих механизмов: ионного распыления и термической диффузии приводит к сложному виду зависимости проникновения азота от плотности ионного тока.

На рис. 2 показаны результаты расчетов зависимости количества азота, внедренного в материал на площади в 1 см² при характерном времени обработки 1 ч, для различных значений ионного тока.

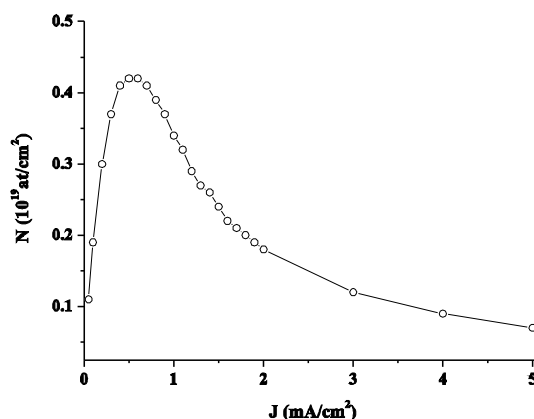


Рис. 2. Изменение количества внедренного азота в сплаве Fe+ 20 ат.% Cr в зависимости от плотности ионного тока. Энергия ионов 1,2 кэВ; температура 673К, время обработки 1 ч

Видно, что для данной температуры наибольшее количество азота, внедренного в материал, будет наблюдаться при плотности ионного тока 0,5 мА. Уменьшение или увеличение ионного тока приводит к уменьшению эффективности процесса азотирования. Таким образом, при разработке технологии азотирования для новых сплавов необходимо учитывать наличие оптимального значения плотности ионного тока.

В работах [9, 10] было показано, что увеличение концентрации азота хорошо коррелирует с увеличением микротвердости поверхности материала, а увеличение глубины азотируемого слоя сопровождается увеличением износостойкости обрабатываемого изделия. Это позволяет использовать расчетные данные по концентрации азота в приповерхностной об-

ласти для прогнозирования изменения поверхностных свойств материала.

ВЫВОДЫ

В статье разработана компьютерная модель ионного азотирования аустенитных сталей, учитывающая диффузию азота, процессы распыления поверхности и образования примесных комплексов азота, позволяющая прогнозировать свойства поверхностных слоев при различных условиях высокодозной ионной имплантации. Данные расчетов хорошо совпадают с имеющимися экспериментальными результатами и отражают особенности формирования азотированных слоев в аустенитных сталях.

Проведенные расчеты показывают, что для различных условий ионной обработки существует оптимальное значение ионного тока, которое позволяет проводить процесс ионного азотирования с минимальными затратами.

Дальнейшее развитие модели связано с учетом процессов фазообразования при более высоких температурах и миграции радиационных дефектов при больших энергиях ионных пучков.

ЛИТЕРАТУРА

1.J.P. Riviere, P. Meheust, J.P. Villain. Wear resistance after low-energy high-flux nitrogen implantation of AISI 304L stainless steel // *Surf. Coat. Technol.* 2002, v. 158-159, p. 647–652.

2.W. Moller, S. Parascondola, T. Telbisova, R. Gunzel, E. Richter. Surface processes and diffusion mechanisms of ion nitriding of stainless steel and aluminium // *Surf. Coat. Tech.* 2001, v. 136, p. 73–79.

3.V.I. Dimitrov, J.D. Haen, G. Knuyt et al. A method for determination of the effective diffusion coefficient and sputtering rate during plasma diffusion treatment // *Surf. Coat. Tech.* 1998, v. 99, p. 234–241.

4.J.P. Riviere, P. Meheust, J.P. Villain et. al. High current density nitrogen implantation of an austenitic stainless steel // *Surf. Coat. Technol.* 2002, v. 158–159, p. 99–104.

5.<http://www.srim.org/>

6.О.В. Баргеньев. *Математическая библиотека ИМ-СЛ*. Ч. 3. М.: «Диалог МИФИ», 2001, 368 с.

7. *Физические величины: Справочник* /Ред. И.С. Григорьев, Е.З. Мейлихов. М.: «Энергоатомиздат», 1991, 1232 с.

8.S. Parascondola, W. Moller, D.L. Williamson. The nitrogen transport in austenitic stainless steel at moderate temperatures // *Appl. Phys. Lett.* 2000, v. 76, p. 2194–2196.

9.C.A. Figueroa, D. Wisnivesky, P. Hammer et al. A comprehensive nitriding study by low energy ion beam implantation on stainless steel // *Surf. Coat. Technol.* 2001, v. 146-147, p. 405–409.

10.M. Berg, C.V. Budtz-Jørgensen, H. Reitz et al. On plasma nitriding of steels // *Surf. Coat. Technol.* 2000, v. 124, p. 25–31.

ВИСОКОДОЗНА НИЗЬКОЕНЕРГЕТИЧНА ІОННА ІМПЛАНТАЦІЯ АЗОТУ У СПЛАВАХ

I.G. Marchenko, I.I. Marchenko, I.M. Neklyudov

Методами математичного моделювання досліджені процеси формування азотованих шарів у сплавах під впливом низькоенергетичних іонних потоків. Показано що зміна концентрації азоту у матеріалах обумовлена процесами розпилу поверхні та термічної дифузії імплантованих іонів з подальшим їх захватом розчиненими атомами домішок. Отримані залежності глибини проникнення азоту у аустенітну сталь гарно корелюють з отриманими експериментальними даними. Показано, що для різних умов іонної обробки існує оптимальне значення іонного току, яке дозволяє проводити процес іонного азотування з мінімальними затратами.

HIGH DOSE LOW ENERGY ION IMPLANTATION IN ALLOYS

I.G. Marchenko, I.I. Marchenko, I.M. Neklyudov

A computer simulation of alloys ion nitriding has been developed. The nitration rate of steel surface layers has been estimated at various temperatures and ion current densities. The obtained data on the ion penetration are in a good agreement with the current experimental data. It is revealed that for various ion treatment conditions there is an optimum ion current value, by which the losses of the ion nitration are minimum.