

MARIA RYSKALOK-KUBISIAK  
DANUTA TOKKOWICZ  
ELEONORA URBANIEC  
INSTYTUT METALURGII AGH  
INSTYTUT ODLEWNICTWA AGH

BADANIE STOSUNKÓW FAZOWYCH W WARSTWACH METALICZNYCH  
IMPLANTOWANYCH JONAMI AZOTU I BORU

Streszczenie. Analizowano warstwy stali LH15, NC6, Fe ARNiCO, implantowanych jonami azotu i boru metodą dyfrakcji rentgenowskiej. Badania przeprowadzono dla określenia składu fazowego warstw. Użyto w tym celu aparatury "Kristalloflex" prod. f-my Simens stosując promieniowanie lampy Fe /linie o długości fali  $\lambda_{\alpha_1}/Fe/ = 1.93597 \text{ \AA}$ ,  $\lambda_{\alpha_2}/Fe/ = 1.93991 \text{ \AA}$  przy napięciu 30 kV i prądzie 12 mA. W celu zapewnienia maksymalnej czułości metody zastosowano rejestrację wyników poprzez zliczanie pików dyfrakcyjnych metodą "step-by step" z czasem rejestracji 20 s w każdym punkcie pomiarowym, odstęp wynosił  $0,05^\circ$ . Dodatkowymi badaniami rozstrzygającymi o morfologii warstw była strukturalna analiza rentgenowska. Stwierdzono występowanie borków i azotków żelaza oraz roztworów stałych tych pierwiastków w żelazie w typach zależnych od dozy i energii implantowanych pierwiastków.

Badania rtg warstw implantowanych jonowo są niezwykle skomplikowane z uwagi na to, że uzyskiwane wyniki leżą na granicy czułości aparatury rtg, która obecnie jest produkowana. W związku z tym należało tak ustawić warunki eksperymentalne, aby zapewnić maksymalną czułość dyfraktometru, a także wyeliminować błędy systematyczne pomiarów.

W tym celu zastosowano metodę krokowego zliczania, a wyniki korygowano odnosząc je do wzorca żelaza spektralnie czystego.

Badania rtg przeprowadzono przy pomocy dyfraktometru rtg typu

Kristalloflex prod. Simens z lampą Fe bez filtrów aby nie osłabiać wiązki. Zastosowano identyczne warunki pomiarowe dla badanych próbek : napięcie przyspieszające 20 kV i prąd lampy 16 mA. Zliczanie wykonano w szerokim zakresie kątowym od  $30^{\circ}$  -  $90^{\circ}$ , w którym należało spodziewać się linii dyfrakcyjnych pochodzących od implantowanych warstw, a także od żelaza. Zliczano co  $0.05^{\circ}$  w czasie 20 sek lub 40 sek w każdym punkcie pomiarowym. Próbkę wzorcową nieimplantowaną zliczano co  $0.02^{\circ}$  w całym zakresie pomiarowym od  $30^{\circ}$  -  $90^{\circ}$ . Na podstawie uzyskanych zliczeń sporządzono dla każdej próbki zapis graficzny dla celów analizy fazowej. Wykres sporządzono w takiej skali, aby można było z dużą dokładnością prześledzić zmiany intensywności wiązki na poziomie tła. Silniejsze linie dyfrakcyjne pochodzące od osnowy wykreślono powtórnie w odpowiedniej skali. Zastosowanie metody krokowego zliczania z czasem zliczania 20 sek pozwoliło na zredukowanie statystycznego błędu liczby zliczeń w każdym punkcie  $\pm \Delta N$  do 45 imp., co dla poziomu tła rzędu 1800 - 2000 imp. daje błąd względny ilości zliczeń 2,25%. Zapewnienie maksymalnej czułości pomiaru umożliwiło przeprowadzenie rtg analizy fazowej warstw implantowanych, jednak nie zlikwidowało kłopotów interpretacyjnych.

Bor i azot w połączeniu z żelazem tworzą borki i azotki żelaza. Nie stwierdzono natomiast występowania związków boru z azotem, być może z uwagi na to, że są pierwiastkami lekkimi, co jest niekorzystne w analizie rtg. Najsilniejsza linia dyfrakcyjna borku żelaza  $FeB$  koincyduje z najsilniejszą linią /110/ żelaza i nie może być zidentyfikowana. Pokrywanie się linii dyfrakcyjnych borków i azotków z liniami podstawowymi żelaza lub liniami  $K_{\beta}$  uniemożliwiło zastosowanie w analizie fazowej kryterium trzech najsilniejszych linii przy identyfikacji danej fazy. Z uwagi na niską koncentrację borków i azotków żelaza słabsze linie dyfrakcyjne są poza zasięgiem detekcji /leżą w tle/. Przy identyfikacji faz w badanych warstwach implantowanych posłużono się zasadą zgodności otrzymanych wartości  $d_{nkl}$  z danymi tablicowymi [1], [2].

W badanych próbkach /tab.1/ zidentyfikowano następujące związki:  $FeB$ ,  $\epsilon-Fe_2N_{1-x}$ , oraz azotek żelaza typu  $\epsilon-FeN$ ,  $Fe_3N$  -  $\epsilon-Fe_2N$  [2]

/Tablice 2-7/. W próbkach implantowanych równocześnie borem i azotem nie stwierdzono związków boru z azotem.

Tablica 1

Próbka	Warunki obróbki przed implantacją	Typ osnowy	Implantacja jonowa	Identyfikacja faz
5 polerowana	Hartowanie od temperatury 830°C przez 15 min, chłodzenie w oleju, odpuszczanie w temp. 150°C przez 30 min	stal LH15	N	$\alpha$ -Fe, $\gamma$ -Fe $\epsilon$ -FeN Fe <sub>3</sub> N/ $\epsilon$ -Fe <sub>2</sub> N/
6 n niepolerowana		stal LH15	N	"
20		Fe Armco	nieimplantowana	$\alpha$ -Fe
21		Fe Armco	N	$\alpha$ -Fe, $\epsilon$ -FeN, Fe <sub>3</sub> N, $\gamma$ -Fe-Fe <sub>2</sub> N/
22		Fe Armco	B	$\alpha$ -Fe, FeB
23		Fe Armco	B, N	$\alpha$ -Fe, FeB
24		Fe Armco	2B, N	$\alpha$ -Fe, FeB $\epsilon$ -Fe <sub>2</sub> N <sub>1-x</sub>
25		NC6	nieimplantowana	$\alpha$ -Fe, $\gamma$ -Fe

W celu ewentualnego potwierdzenia wyników analizy fazowej, która wykazała, że jony implantowane znajdują się w sieci osnowy w postaci mikrowydzieleń, wyznaczono parametr sieci żelaza dla badanych próbek.

Wykonano to w oparciu o linie /200/ żelaza zliczane co 0.05°. Dla próbek implantowanych jonami boru i azotu położenia katowe linii /200/ korygowano względem linii /200/ w żelazie spektralnie czystym. Uzyskane wartości ujęto w tab. 9.

Względny błąd stałej sieciowej wyraża się wzorem :

$$|1| \quad \left| \frac{\Delta a}{a} \right| = |\operatorname{ctg} \theta \Delta \theta|$$

Tablica 2. Rentgenowska analiza fazowa  
próbki 5 /polerowana/

nr	$2\theta_s$	$\theta_s$	$d_{hkl}$	$\alpha$ -Fe	$\epsilon$ -FeN $d_{hkl}$	$Fe_3N$ I	$\epsilon$ - $Fe_2N$ I	$\delta$ -Fe $d_{hkl}$	I
1	32.70	16.35	3.441						
2	35.05	17.52	3.220						
3	37.20	18.60	3.037						
4	48.05	24.02	2.380		2.34	100			
5	51.40	25.70	2.234	$K_{\beta}/7/$	2.19	100			
6	56.00	28.00	2.063		2.06	100		2.06	100
7	57.10	28.55	2.027	2.0268	100				
8	65.30	32.65	1.795						
9	75.70	37.85	1.579		1.59			1.80	50
10	84.80	42.40	1.436	1.4332	19				

Tablica 3. Rtg analiza fazowa próbki 6 /niepolerowana/

nr	2 $\theta$	$\theta$	d <sub>hkl</sub>	$\alpha$ -Fe		$\epsilon$ -FeN Fe <sub>3</sub> N- $\epsilon$ -Fe <sub>2</sub> N/		$\delta$ -Fe	
				d <sub>hkl</sub>	I	d <sub>hkl</sub>	I	d <sub>hkl</sub>	I
1	48.30	24.10	2.372			3.34	100		
2	51.60	25.80	2.206	K /4/		2.19	100		
3	56.05	28.02	2.052			2.06	100	2.08	100
4	57.25	28.62	2.022	2.0268	100				
5	65.30	32.65	1.795					1.80	50
6	84.90	42.45	1.435	1.4332	19				

Tablica 4. Rtg analiza fazowa próbki 21

nr	2 $\theta_s$	$\theta_s$	d <sub>hkl</sub>	$\alpha$ -Fe		$\epsilon$ -FeN d <sub>hkl</sub> I		Fe <sub>3</sub> N, Fe <sub>3</sub> N- $\epsilon$ -Fe <sub>2</sub> N/	
				d <sub>hkl</sub>	I	d <sub>hkl</sub>	I	d <sub>hkl</sub>	I
1	52.20	26.10	2.202	K $\beta$ /3/		2.19	100		
2	56.50	28.25	2.046			2.06	100		
3	57.50	28.75	2.014	2.0268	100				
4	75.95	37.97	1.574			1.59	100		
5	85.30	42.65	1.430	1.4332	19				
6	89.30	44.65	1.378			1.34	100		

Tablica 5. Rtg analiza fazowa próbki 22

nr	2 $\theta_s$	$\theta_s$	d <sub>hkl</sub>	$\alpha$ -Fe		FeB	
				d <sub>hkl</sub>	I	d <sub>hkl</sub>	I
1	32.70	16.35	3.441				
2	44.95	22.47	2.298			2.272	s
3	51.65	25.82	K $\beta$ /5/				
4	52.00	26.00	2.210			2.185	bs
5	57.40	28.70	2.017	2.0268	100	2.003	bs
6	72.36	36.17	1.641			1.657	s
7	85.24	42.62	1.430	1.4332	19		

Tablica 6. Rtg analiza fazowa próbki 23

nr	$2\theta_s$	$\theta_s$	$d_{hkl}$	$\alpha$ -Fe		FeB	
				$d_{hkl}$	I	$d_{hkl}$	I
1	48.70	24.35	2.349			2.380	s
2	$K\beta/4/$						
3	51.80	25.90	2.218			2.185	bs
4	57.25	28.62	2.012	2.0268	100	2.003	bs
5	75.80	37.90	1.577			1.583	s
6	85.15	42.57	1.432	1.4332	19		
7	85.35	42.67	1.429			1.418	śr

Tablica 7. Rtg analiza fazowa próbki 24

nr	$2\theta_s$	$\theta_s$	$d_{hkl}$	$\alpha$ -Fe		FeB		$\epsilon$ -Fe <sub>2</sub> N <sub>1-x</sub>	
				$d_{hkl}$	I	$d_{hkl}$	I	$d_{hkl}$	I
1	48.85	24.42	2.343			2.38	s	2.309	11
2	51.70	25.85	2.222	$K\beta/4/$					
3	52.05	26.02	2.208			2.185	bs	2.208	100
4	57.45	28.72	2.016	2.0268	100	2.003	bs		
5	85.34	42.67	1.429	1.4332	19				
6	85.54	42.77	1.426			1.418	śr		

Tablica 8. Rtg analiza fazowa próbki 26

nr	$2\theta_s$	$\theta_s$	$d_{hkl}$	$\alpha$ -Fe		$\delta$ -Fe	
				$d_{hkl}$	I	$d_{hkl}$	I
1	51.50	25.75	$K\beta/3/$				
2	55.95	27.97	2.065			2.07	100
3	57.15	28.57	2.025	2.0268	100		
4	65.30	32.65	1.795			1.80	50
5	77.00	38.50	$K/6/$				
6	85.30	42.65	1.430	1.4332	19		

Stąd wyznaczono względny procentowy błąd pomiaru w stałej sieciowej, który jest rzędu 0,03%.

Tablica 9

Próbka	Implantacja jonami	$a \pm \Delta a$ [Å] obliczone z liniami /200/
5	pole- rowana	N 2.866 ± 0.001
6	niepo- lerowana	N 2.870 ± 0.001
21		N 2.860 ± 0.001
22		B 2.860 ± 0.001
23		B,N 2.864 ± 0.001
24		2B,N 2.866 ± 0.001
25		nieimplantowana 2.860 ± 0.001

Parametr sieci dla  $\alpha$ - Fe wynosi  $a = 2.8664$  Å wg [1]

Jak widać z powyższej tabeli parametr sieci osnowy nie zmienia się po implantacji jonowej co sugerowałoby, że prawdopodobnie pierwiastki implantowane występują w postaci mikrowydzieleń nie tworząc roztworów stałych z materiałem osnowy.

Ten problem pozostał jednak nadal otwarty dla próbek implantowanych azotem i borem, gdyż dopasowanie stosunków intensywności mierzonych  $\frac{I_{110}}{I_{200}}^{exp}$  dla żelaza z wartością obliczoną teoretycznie  $\frac{I_{110}}{I_{200}}^{calc}$  w oparciu o metodę rtg analizy strukturalnej wskazywałoby na obecność tekstury w badanych próbkach /tab 10/ Ze stosunku intensywności dla próbki nieimplantowanej, wyjściowej wyznaczono czynnik cieplny  $B$  [1,3], według wzoru [2]

$$|2| \quad \left| \frac{I_{100}}{I_{200}} \right| = \frac{e^{-2B \frac{\sin^2 \theta_{110}}{\lambda^2}}}{e^{-2B \frac{\sin^2 \theta_{200}}{\lambda^2}}} = \left| \frac{I_{100}}{I_{200}} \right|^{exp}$$

korzystając z zależności |3|

$$|3| \quad I_{hkl} = |F_{hkl}|^2 P_{hkl} \frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin^2 \theta \cos \theta} e^{-2B \frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2} hkl}$$

gdzie  $|F_{hkl}|^2$  - czynnik strukturalny

$P$  - krotność płaszczyzn

$F[G] = \frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin^2 \theta \cos \theta}$  czynnik polaryzacyjny, Lorentza i geometryczny

$e^{-2B \frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2} hkl}$  czynnik temperaturowy

a także uwzględniając, że dla parzystych  $/h + k + l/$  zależność  $F^2 = 4 f^2$  gdzie  $f$  - czynnik atomowy.

Z tych szacunkowych obliczeń widać, że przyjął on bardzo wysoką wartość  $B = 5.675$ , co mogłoby się wiązać z obecnością tekstury w materiale wyjściowym. Ponadto porównanie wartości teoretycznej  $I^{calc} = 0.17$  z wartościami  $I^{exp}$  dla próbki wyjściowej i próbek implantowanych borem i azotem wskazywałoby na to, że implantacja wpływa na częściowe zmniejszenie tekstury próbek implantowanych. Jednak w tych warunkach nie można nic powiedzieć o tym, czy jony implantowane tworzą z żelazem roztwory stałe i jaki jest mechanizm tego zjawiska.

Tablica 10

Linia	$I^{calc}$	$I^{exp}$		
110	1	1	1	1
200	0.17	0.086	0.12	0.11
Próbka		wyjściowa nieimplan- towana	implanto- wana N	implanto- wana B
nr		20	6.n	22

Wyniki niniejszej pracy potwierdziły natomiast tezę, że pierwiastki implantowane bor i azot w żelazie tworzą mikrowydzienienia w postaci borków i azotków.

Ponadto stwierdzono na podstawie analizy fazowej próbki wyjścio-



wej i próbek implantowanych, że implantacja jonowa zmniejsza ilość żelaza  $\gamma$ -Fe w badanych próbkach.

#### Wnioski

1. Pierwiastki implantowane bor i azot w żelazie tworzą mikro-wydziałenia w postaci borków i azotków  
Nie stwierdzono natomiast połączeń między borem i azotem w warstwach implantowanych równocześnie tymi pierwiastkami
2. Parametr sieci osnowy nie zmienia się po implantacji jonami boru i azotu.
3. Implantacja zmniejsza ilość  $\gamma$ -Fe w badanych próbkach
4. Implantacja wpływa na częściowe zmniejszenie tekstury materiału wyjściowego.

#### LITERATURA

1. MIRKIN L.I - Sprawocznik po rentgenostrukturamemu analizu polikristal'kow, Izd-wo F-M, L Moskwa 1961
2. NARITA K.- Kristalliczeskaja struktura i swojstwa niemetalliczeskich wkluczenij w stali. Izd-wo "Metallurgija" Moskwa 1969 r.
3. CHOJNACKI J.- Metalografia strukturalna wyd. Śląsk, Katowice 1966 r.
4. SHUNK F.A. - Constitution of Binary Alloys Second Supplement - Moskwa "Metallurgija" 1973 r.

#### Podziękowanie

Autorki serdecznie dziękują Panu Prof.dr hab.inż.Karolowi Przybyłowiczowi za konsultację przy interpretacji wyników oraz panu dr inż. Zbigniewowi Bonderkowi za organizacyjne wsparcie prac eksperymentalnych.

Pracę wykonano w ramach problemu PW.05.1.1