

УДК 621.7+536.75

ИОННАЯ ИМПЛАНТАЦИЯ С ОСАЖДЕНИЕМ ПОКРЫТИЙ НА БЫСТРОРЕЖУЩИЕ СТАЛИ

Доктора техн. наук, профессора СЕНЧИЛО И. А., МРОЧЕК Ж. А., ХЕЙФЕЦ М. Л., ТОЧИЛО В. С.

*Санкт-Петербургский государственный технический университет,
Белорусский национальный технический университет,
Полоцкий государственный университет*

Ионная имплантация с осаждением покрытий – технология формирования параметров качества в процессе как ионной обработки, так и последующей эксплуатации поверхности. В результате высокоэнергетической обработки в модифицированном переходном поверхностном слое может быть получена достаточно высокая концентрация вводимых атомов [1, 2]. Однако поскольку бомбардирующие ионы претерпевают многочисленные упругие соударения с атомами кристаллической решетки, в имплантированном слое образуется большое количество радиационных дефектов, как правило, на 2...3 порядка превосходящее число имплантированных атомов. Эти два процесса оказывают существенное влияние на физико-механические и физико-химические свойства поверхности, приводя в некоторых случаях к структурным и фазовым превращениям. Сформированный данным методом слой композиционного материала обеспечивает эксплуатацию, при которой система трения самоорганизуется в направлении низкой интенсивности участка нормального износа [1, 2].

С целью выявления механизмов диссипации и поглощения энергии ионных потоков барьерами, сформированными предыдущей обработкой, было проведено компьютерное моделирование поведения атомов модифицирующего элемента [3] (в нашем примере – хрома) в кристаллической решетке мартенсита закаленной инструментальной быстрорежущей стали Р6М5.

Сразу после имплантации эти атомы (ионы) попадают в положение внедрения. Они либо рас-

полагаются в междоузлиях (тетраэдрических или октаэдрических), либо образуют несимметричные гантельные конструкции. Такие конфигурации атомов хрома являются неравновесными из-за больших упругих искажений решетки вокруг них. В то же время эти конфигурации должны обладать высокой подвижностью из-за энергии, вводимой в систему. При миграции внедренных атомов возможно: 1) взаимодействие с вакансиями и переход в стабильные конфигурации замещения; 2) взаимодействие между собой или с другими примесями в твердом растворе (например, с углеродом) с образованием комплексов; 3) уход на стоки (дислокации, границы зерен, межфазные границы) [4]. Концентрация вакансий в поверхностном модифицированном слое в процессе имплантации существенно повышается за счет вносимых радиационных повреждений. Поэтому одной из наиболее вероятных диффузионно-контролируемых реакций является переход внедренных атомов хрома в позиции замещения.

Для анализа поведения атомов хрома в решетке мартенсита и оценки возможности и вероятности образования комплексов атомов хрома был использован метод молекулярной динамики. Для его реализации необходимо знать потенциалы межатомного взаимодействия [5] в системе железо–хром.

Оценка возможности и вероятности образования, а также роста комплексов атомов хрома в решетке мартенсита проводилась путем расчета энергии связи для различных комбинаций атомов хрома, помещенных в узлах кристаллической

решетки. Расчет производится для двух-, трех- и четырехатомных конфигураций. Возможность образования комплекса определялась знаком энергии его связи, а вероятность возникновения той или иной конфигурации – величиной этой энергии. Энергия связи комплекса из n атомов находилась из зависимости

$$E_{\text{св}}^n = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n [\Phi_{\text{CrCr}}(r_{ij}) - \Phi_{\text{FeCr}}(r_{ij})] + E_R^n - nE_R^1,$$

где Φ_{CrCr} и Φ_{FeCr} – потенциалы взаимодействия атомов Cr и атомов Cr и Fe; E_R^n и E_R^1 – энергии релаксации комплекса из n атомов Cr и одного атома Cr. Энергии релаксации представляют разности полных потенциальных энергий кристаллита, содержащего дефект, до релаксации и после нее.

Анализ выполненных расчетов равновесных конфигураций изолированных атомов хрома в позиции замещения в решетке мартенсита показал, что параметр решетки должен увеличиться в среднем на $(4...14) \cdot 10^{-2} \%$ в зависимости от концентрации хрома в твердом растворе. При этом расчетный релаксационный объем для одного атома хрома должен составить $-0,11 \Omega_0$. Знак минус в зависимости предсказывает появление в поверхностном модифицированном слое полезных для эксплуатации в условиях трения сжимающих напряжений.

Расчеты показали, что при всех возможных вариантах относительного расположения атомов хрома в узлах решетки мартенсита им энергетически выгодно образовывать комплексы, особенно в случае, когда атомы хрома являются ближайшими соседями. Можно отметить, что с увеличением числа атомов хрома в комплексе энергия связи растет: для двух атомов $E_{\text{св}}^{2\text{Cr}} = +0,09 \pm 0,01$ эВ, для трех атомов $E_{\text{св}}^{3\text{Cr}} = +0,17 \pm 0,01$ эВ, для четырех атомов $E_{\text{св}}^{4\text{Cr}} = +0,23 \pm 0,01$ эВ. Этот факт также свидетельствует об энергетической целесообразности таких соединений.

Экспериментальные исследования ионно-вакуумных процессов подтвердили результаты расчетов. При анализе ОЖЭ-спектров было выявлено наличие модифицированного переход-

ного слоя на быстрорежущей стали Р6М5 толщиной около 1 мкм (рис. 1а). В этой зоне зафиксирован рост величины микротвердости от 5000 МПа в исходном состоянии до 20000 МПа после модификации при нагрузке на индентер 10 г (рис. 1б).

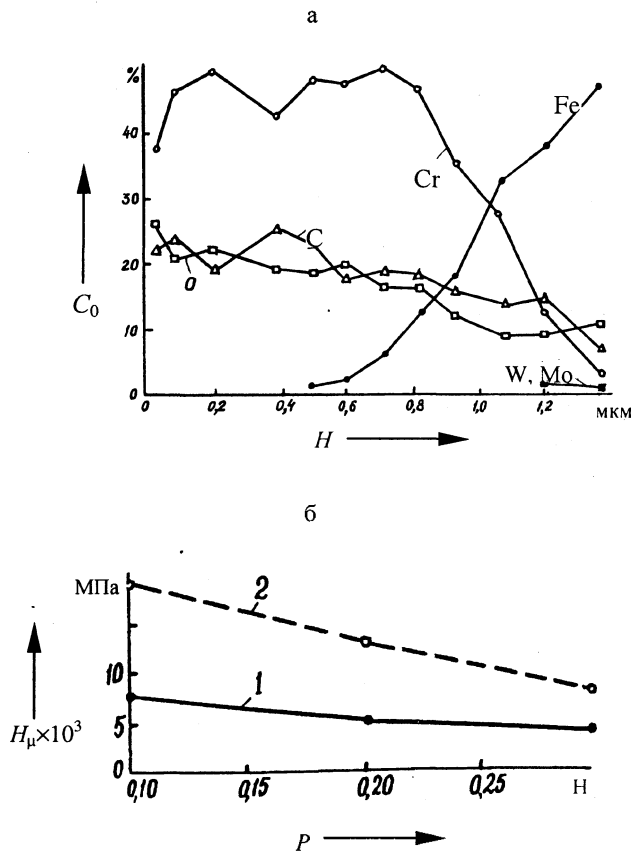


Рис. 1. Зависимости распределения химических элементов на поверхности образца из быстрорежущей стали Р6М5 после ионно-вакуумной модификации (а), изменения микротвердости H_μ поверхности от нагрузки P на инденторе (б) в исходном состоянии (1) и после модификации (2)

В результате рентгеноструктурного анализа было зафиксировано значимое увеличение параметра решетки мартенсита в модифицированной поверхности с 0,2879 до 0,2883 нм. Одновременно отмечено смещение основных рефлексов мартенсита в сторону меньших углов дифракции для линий (110) и (200) или некоторое уменьшение полуширин линий отражения мартенсита. Все это подтверждает расчеты об упрочнении модифицированного слоя хромом и увеличении уровня сжимающих напряжений.

Исследование микроструктуры показало, что после ионно-вакуумной обработки снижается

общее количество микротрещин в поверхностной области без существенного изменения картины распределения фаз. Сформированная переходная зона становится барьером для выхода на поверхность микродефектов и приводит к повышению износостойкости быстрорежущей стали.

В результате комбинированная ионно-вакуумная модификация поверхности инструментальной быстрорежущей стали хромом приводит к ее упрочнению, что и было предсказано моделированием диссипации энергии процессов ионной обработки и эксплуатации изделия.

Предсказанные расчетом образование и рост комплексов хрома в решетке мартенсита энергетически выгодны и могут быть зародышами предвыделений интерметаллидной фазы, повышающей эксплуатационные трибологические свойства поверхности. Экспериментальный материал, основанный на результатах исследования структуры многокомпонентных покрытий при нормальном и наклонном к поверхности падении ионов, позволил рассмотреть механизмы формирования покрытий [6, 7].

Предположим, что имеется подложка с идеально гладкой поверхностью, на которой расположены два микровыступа. Пусть к ней приложен отрицательный ускоряющий потенциал. Примем, что ионный поток, направленный к подложке, состоит из однозарядных ионов двух элементов, значительно отличающихся по массе. Вдали от подложки ионы имеют скорость, вектор которой направлен перпендикулярно поверхности подложки. При подлете ионов к микровы-

ступам их направление меняется ввиду значительного изменения напряженности электрического поля. Вследствие различия масс ионов их отклонения будут разными. Траектория движения ионов с меньшей массой имеет большую кривизну, и они преимущественно осаждаются в районе вершины микровыступов. Ионы с большей массой и нейтральная фаза (пар, капли, осколки) осаждаются более равномерно.

Таким образом, вследствие неоднородности напряженности электрического поля у поверхности подложки наблюдается сепарация ионного потока по массе, а в реальной ситуации – и по заряду. Такая сепарация ионного потока на первом этапе формообразования покрытия приведет к его быстрому росту на вершине микровыступа. Причем по мере роста радиус закругления вершины будет уменьшаться. Все это приведет к тому, что в какой-то момент времени радиус закругления вершины микровыступа, а следовательно, и напряженность электрического поля достигнут таких величин, что коэффициенты распыления и конденсации здесь станут равными и рост микровыступа прекратится. В то же время между микровыступами по-прежнему будет идти рост покрытия за счет преимущественного осаждения тяжелых ионов и нейтральной фазы, приводящий к тому, что в определенный момент пространство между ними заполнится настолько, что оно само станет местом для роста нового микровыступа-пика, т. е. здесь произойдет повышение напряженности электрического поля, и процесс повторится (рис. 2а).

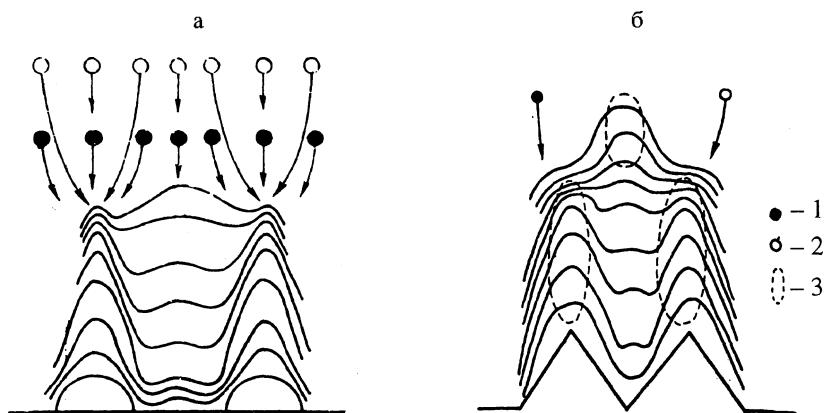


Рис. 2. Модель формирования многокомпонентного покрытия на микровыступах (а) и макровыступах (б):
1 – тяжелые ионы; 2 – легкие; 3 – зоны самораспыления

В рассматриваемой модели сепарация ионного потока осуществляется по массе. В то же время в реальном процессе в потоке присутствуют ионы с различными по величине зарядами, что будет приводить и к сепарации по заряду. Рассмотрим влияние энергии ионов на процесс формирования пиков. При ионно-вакуумной обработке процесс конденсации сопровождается распылением ионов. Причем если на поверхности конденсации имеются выступы, способствующие повышению напряженности электрического поля, то на них следует ожидать интенсификации процесса самораспыления.

Коэффициент ионного распыления материалов зависит от угла падения ионов, следовательно, увеличение пика будет происходить неравномерно. На склонах микровыступов рост окажется меньше, чем на вершине, что приведет к заострению и достижению такой напряженности электрического поля, при которой рост пика прекратится. С повышением энергии ионов одинаковой массы максимумы коэффициента распыления смещаются в сторону больших углов [7], поэтому пик заостряется быстрее, а следовательно, быстрее будет достигаться условие, при котором распыление начнет превалировать над конденсацией, т. е. с ростом энергии ионов высота образующихся пиков уменьшается.

При угле падения ионов на подложку, отличном от нормального, для структуры покрытия характерно наличие полос. Причем на сторонах выступа с меньшим отклонением от нормали осаждаются преимущественно легкие и многозарядные ионы, а на стороне с большим отклонением – тяжелые и однозарядные ионы, а также нейтральные фазы. В данном случае роста пика с заострением его вершины не наблюдается, а покрытие наращивается полосами, формирующимися за счет сепараций ионного потока. Увеличение абсолютных значений потенциала смещения, прикладываемого к подложке, повышая энергию ионов, стимулирует самораспыление, при этом формирующиеся полосы будут выражены менее отчетливо [6, 7].

В результате при конденсации многокомпонентного ионного потока будут существовать зоны, в которых концентрируются преимущественно легкие и многозарядные ионы, и где процесс самораспыления осуществляется более интенсивно, чем в других областях (рис. 26). Следовательно, в покрытии содержание легких

элементов и элементов, образующих многозарядные ионы, из-за самораспыления будет уменьшаться.

Таким образом, модель формирования многокомпонентных вакуумных электродуговых покрытий основана на принципе сепарации ионов по массе и заряду в районах выступов различного происхождения в результате повышения на них напряженности электрического поля. Следовательно, при отсутствии электрического потенциала или при равенстве масс входящих в поток ионов различных компонентов пикообразная структура наблюдаться не должна.

В результате исследования ионно-вакуумной обработки можно отметить, что в модифицированном поверхностном слое детали происходят специфические процессы, тормозящие развитие микропластичности вследствие проявления разностных дефектов в смещениях при движении дислокаций. Эти процессы аналогичны образованию разностных дислокаций при перемещении совершенных дислокаций через границу с малой некогерентностью [4, 5]. Внешним воздействием, которое заставит систему организовываться в направлении, предсказанном расчетом, может быть как энергия ионов и атомов, которую они приобретают, участвуя в процессах ионной имплантации и ионного осаждения покрытия, так и энергия, выделяемая при прохождении процессов, сопутствующих эксплуатации изделия, на стадиях приработки, износа и разрушения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Синергетические аспекты физико-химических методов обработки / А. И. Гордиенко, М. Л. Хейфец, Б. П. Чеминов и др. – Мн.: ФТИ НАНБ; Полоцк: ПГУ, 2000. – 172 с.
2. Хейфец М. Л., Кожуро Л. М., Мрочек Ж. А. Процессы самоорганизации при формировании поверхностей. – Гомель: ИММС НАНБ, 1999. – 276 с.
3. Кирсанов В. В. ЭВМ – эксперимент в атомном материаловедении. – М.: Энергоатомиздат, 1990. – 304 с.
4. Хирт Дж., Лоте И. Теория дислокаций. – М.: Атомиздат, 1972. – 600 с.
5. Козн М. Л., Хейне Ф., Филлипс Дж. К. Квантовая механика вещества // Успехи физических наук, 1984. – Т. 142. – № 2. – С. 309–329.
6. Емельянов В. А., Мрочек Ж. А., Иванов И. А. Вакуумно-плазменные способы формирования защитных и упрочняющих покрытий. – Мн.: Интеграл, 1998. – 286 с.
7. Мрочек Ж. А., Эйзнер Б. А., Марков Г. В. Основы технологии формирования многокомпонентных вакуумных, электродуговых покрытий. – Мн.: Навука і тэхніка, 1991. – 96 с.