

Увеличение давления рабочего газа приводит к кластеризации потока реагентов и формированию аморфных слоев с ультраразвитой поверхностью.

Наличие на поверхности роста подслоя легкоплавкого металла (цинка) увеличивает длину миграции осаждаемых атомов и изменяет условия формирования зародышей оксидной пленки.

Исследование выполнено при финансовой поддержке грантов РФФИ в рамках научных проектов № 16-07-00469, 16-07-00503 и 16-57-00089 Бел_а с использованием оборудования Аналитического центра коллективного пользования Дагестанского научного центра Российской академии наук.

Литература

1. J. Dalla Torre, G.H. Gilmer, D.L. Windt, F.H. Baumann, H. Huang, T. Diaz de la Rubia, M. Djafari Rouhani, Monte Carlo modeling of thin film deposition: influence of grain boundaries on the porosity of barrier layer films, in: Technical Proceedings of the 1999 International Conference on Modeling and Simulation of Microsystems, 467–470.
2. P.V. Kashtanov, B.M. Smirnov, R. Hippler, Magnetron plasma and nanotechnology, Phys. Usp. 50 455-488 (2007).
3. A.Kh. Abduev, A.Sh. Asvarov, A.K. Achmedov, I.K. Kamilov, S.N. Suljanov. ZnO layers growth mechanism, in: NATO science series, II, Math. Phys. Chem, 194 15-24 (2005).
4. H. Levinstein, The Growth and Structure of Thin Metallic Films, Journal of Applied Physics, 20 306-315 (1949).
5. Sh. Ye, A.R. Rathmell, Z. Chen, I.E. Stewart, B.J. Wiley, Metal Nanowire Networks: The Next Generation of Transparent Conductors, Advanced Materials, 26 6670-6687 (2014).

Электронно-пучковое модифицирование поверхности материалов

*С.В. Федоров, Мин Хтет Со
ФГБОУ ВО МГТУ «СТАНКИН»
Москва 127055 Вадковский пер. 1, av288291@akado.ru*

Полученные экспериментальные результаты свидетельствуют о возможности получения на поверхности широкого круга материалов слоев, модифицированных микролегированием при помощи электронно-пучковой технологии. Такие слои получались, благодаря инициированию экзотермических химических реакций между основой и нанесенной на нее тонкой пленкой. При этом в продуктах реакции было обнаружено образование новых фазовых составляющих.

Electron-beam modification of materials surface. S.V.Fedorov, Min Htet Soe. The experiments show that it is possible to obtain a wide range of the layers materials on the surface by alloying with electron beam technology. Such layers were obtained due to the initiation of exothermic chemical reactions between substrate and a thin film deposited on it. Some new phase components were found in the products of reaction.

Введение

В настоящее время известно достаточно много способов модифицирования поверхности широкого круга материалов за счет поверхностного легирования. Здесь наибольшее распространение получили методы химико-термической обработки (ХТО), к которым относятся технологии, связанные с диффузионным насыщением поверхностного слоя. Обычно

такие процессы принято проводить, как финишную операцию в технологической цепочке изготовления инструмента за исключением некоторых случаев, когда на поверхность, упрочненную ХТО, наносится износостойкое покрытие [1].

Так, практически для всех теплостойких сталей наиболее универсальным стало азотирование, имеющее весьма большое количество разновидностей [2]. Что касается таких материалов, как твердые сплавы, то в этом случае химико-термическая обработка не столь распространена, хотя, например, известны способы боротитанирования и азотирования. Однако для протекания необходимых химических реакций процессы приходится проводить при температуре до 1100 °С, что неизбежно накладывает некоторые существенные ограничения в связи с возможным снижением вязкости твердого сплава.

Альтернативой традиционным способам химико-термической обработки может служить создание легированного поверхностного слоя с повышенной износостойкостью с использованием реакции самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС), основанного на использовании внутренней энергии химического взаимодействия исходных реагентов.

Как правило реагенты в СВС процессах используются в виде тонкодисперсных порошков, жидкостей или газов. Известны подобные процессы в системах порошок жидкость, газозвесь, в многослойных пленках. В этой статье рассматриваются особенности получения микролегированных приповерхностных слоев в системах, состоящих из массивного объекта с нанесенной на него тонкой пленкой.

В основу процесса положена задача надежного интегрирования синтезированного соединения в поверхностный слой изделия путем возбуждения химической реакции между металлами IV–V групп с неметаллами 2-го периода на его поверхности. При этом изделие должно содержать такие неметаллы в своей структуре или быть способным к насыщению ими с образованием твердого раствора или каких-либо неустойчивых соединений. Металл наносится в виде покрытия на поверхность изделия, например, с использованием магнетронного распыления. Затем инициируется реакция самораспространяющегося высокотемпературного синтеза, осуществляемая в режиме теплового взрыва путем импульсного нагрева поверхности изделия. В ряде случаев возможно взаимодействие между металлическими фазами основы и покрытия с образованием интерметаллидных фаз.

При создании СВС системы можно использовать достаточно большой спектр химически активных при высокой температуре веществ в качестве реагентов [3]. Одновременно могут быть использованы другие вещества в качестве наполнителей или разбавителей, в том числе принимающие участие в синтезе, как побочные продукты реакции. Здесь важна не столько химическая природа реагентов, сколько величина теплового эффекта реакции, условия теплопередачи и кинетика фазовых и структурных превращений.

Основной способ инициирования реакции СВС синтеза – подвод теплового импульса с формированием волны горения по межфазной границе. Но процесс проходит более эффективно в случае нагрева всей поверхности объекта в режиме теплового взрыва. Оценка коэффициента диффузии в таких реакциях в $10^{10} - 10^{15}$ раз больше, чем обычно наблюдается в твердой фазе. В случае высоких тепловых потерь за счет интенсивного отвода тепла в подложку процесс может терять устойчивость. Однако с увеличением температуры поверхности скорость фронта СВС будет расти экспоненциально.

В нашем случае образцы материалов были подвергнуты воздействию серии импульсов широкоапертурного низкоэнергетического сильноточного электронного пучка (НСЭП), чтобы инициировать экзотермические химические реакции, как в жидкой, так и в твердой фазах, между металлической пленкой и азотом, углеродом или алюминием, которые имеются в составе основы, как в свободном виде, так и в составе соединений.

Обработка проводилась в установке «РИТМ-СП», которая представляет собой комбинацию источника низкоэнергетических сильноточных электронных пучков «РИТМ», и двух магнетронных распылительных систем на единой вакуумной камере. Установка позволяет осуществлять напыление пленок разных материалов на поверхность нужного изделия и последующее жидкофазное перемешивание материалов пленки и подложки интенсивным импульсным электронным пучком [4], которое называют микролегированием. Генерация НСЭП включает в себя эмиссию электронов, образование пучка в плазмонаполненной диоде и

его транспортировку в плазменном канале. Использование такой схемы генерации позволяет получить пучок микросекундной (около 5 мкс) длительности с плотностью тока до 10^5 А/см² при ускоряющем напряжении от 15 до 30 кВ. Площадь единовременной обработки составляет около 50 см².

При импульсной обработке электронами поверхностный слой вещества с нанесенным на него легирующим покрытием подвергается циклическому нагреву. При быстром нагреве электронным пучком со скоростью до 10^6 К/с и последующем скоростном охлаждении объекта ($10^4...10^9$ К/с) его внешние слои охлаждаются быстрее сердцевины, поэтому в них появляются растягивающие напряжения [5]. Источником возбуждения волн напряжений может являться эффект термоупругости, вызванный резким расширением разогретого до высоких температур тонкого поверхностного слоя, а также импульс отдачи, обусловленный испарением материала в зоне облучения и последующим разлетом паров. После прохождения упругой волны в момент релаксации упругих напряжений происходит лавинообразное появление структурных дефектов, которое усиливается процессом переноса вещества, получившим название эффекта дальнего действия.

Микролегирование образцов твердого сплава составом Nb₇₀Hf₂₂Ti₈.

В этом разделе рассматриваются процессы микролегирования поверхности материалов с использованием реакции образования карбида гафния в составе сложного карбида на поверхности карбидной фазы твердого сплава, являющейся донором атомов углерода, в том числе свободного.

Для проведения экспериментов в качестве материала основы были использованы пластины H13A производства Sandvik coromant. На образцы при помощи магнетрона наносилась тонкая, толщиной 150 – 250 нм, пленка сплава NbHfTi с целью синтеза слоя из износостойких нестехиометрических карбидов с ГЦК структурой на следующем этапе обработки [6].

Быстрые процессы плавления и затвердевания дают возможность образовывать в твердом сплаве необычные структуры. И, хотя согласно современным представлениям наибольшее влияние на прочность твердого сплава оказывает состояние связки, изменение структуры которой зачастую может приводить к разупрочнению, здесь не меньшее влияние оказывает и изменяющаяся структура карбидной фаз. Основную роль в данном случае должно играть механическое активирование быстропротекающих в веществе физико-химических процессов, которые будут иметь место, как в жидкой, так и в твердой фазах.

Нанесение на поверхность инструмента тонкого слоя карбидообразующих элементов Nb, Hf и Ti перед обработкой электронным пучком позволяет за счет микролегирования при протекании реакции СВС получить многофазную карбидную структуру. Внешний слой обогащается тугоплавкими карбидными фазами типа MC, которые, благодаря экстремально высокой скорости охлаждения, в конечном продукте вырасти не успевают, и остаются мелкими и гомогенно распределенными.

Дополнительно изменяется химический потенциал системы. Появление расплава в объеме более тугоплавких частиц приводит к резкому увеличению межфазной поверхности и возрастанию скорости реакции карбидообразования. Благодаря дополнительному выделению энергии в ходе реакции СВС, успевают произойти взрывные химические реакции. К тому же такие соединения, как γ -WC, TiC, NbC и HfC имеют возможность образовывать нестехиометрические структуры, диапазон нестехиометрии которых варьируется от 0.5 до 0.97 и эффектов, связанных с обезуглероживанием поверхности, можно избежать.

Здесь следует отметить роль карбида гафния, имеющего одну из самых высоких теплот образования (теплота образования 252 кДж/моль, температура плавления 3890 К, температура горения 3900 К) и приблизительно вдвое превышающую теплоту образования NbC. На рис.1 представлена структура поверхности твердого сплава после микролегирования различными ниобиевыми сплавами. Воздействие электронным пучком на пленку сплава, где гафний отсутствует, не приводит образованию однородной структуры без микротрещин. Внутренней тепловой энергии химического взаимодействия исходных реагентов в этом случае недостаточно.

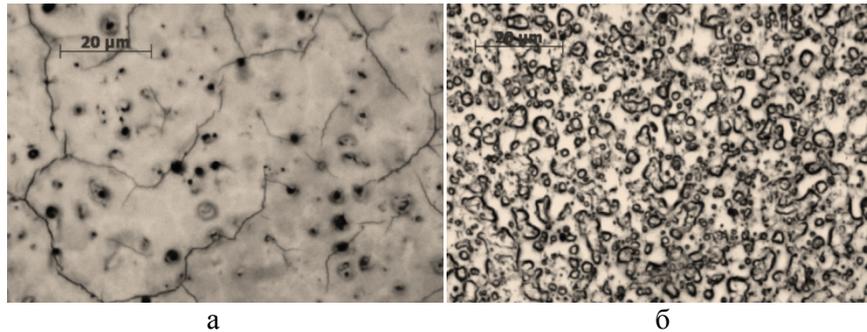


Рис. 1. Структура поверхности твердого сплава после микролегирования при помощи НЭСП различными ниобиевыми сплавами: а) $Nb_{60}Ti_{30}Al_{10}$, б) $Nb_{70}Hf_{22}Ti_8$.

Рентгеноструктурный анализ подтверждает изменение фазового состава, а на поверхности образцов появляется характерная структура, позволяющая подтверждать успешное протекание СВС в каждом конкретном случае (рис 1б). Мощное тепловое воздействие НЭСП на поверхность твердого сплава Н13А с нанесенной на нее пленкой сплава NbHfTi толщиной около 200 нм приводит к образованию ГЦК карбидной фазы, идентифицированной, как $(Nb,Hf,Ti)C_x$. Наблюдаются отражения фазы γ -WC с периодом решетки 0.424 нм. Обращает на себя внимание однотипная ГЦК структура ниобиевого карбида и высокотемпературного карбида вольфрама.

Максимальная толщина, в которой удается получить модифицированную СВС структуру, составляет 3-4 мкм. Множественное инициирование процесса практически не изменяет первоначальную микроструктуру, но может отрицательно сказаться на состоянии подложки из-за термоциклирования. Чтобы превращение прошло полностью, как правило, бывает достаточно серии из пяти-шести импульсов НЭСП.

Микролегирование предварительно азотированной быстрорежущей стали цирконием.

Рассмотрим процесс образования нитрида циркония, где в качестве доноров атомов азота выступили неустойчивые нитриды железа предварительно азотированной быстрорежущей стали.

Для проведения экспериментов в качестве материала основы были использованы предварительно азотированные в двухступенчатом вакуумно-дуговом разряде [7] на глубину порядка 50 мкм пластины из быстрорежущей стали Р6М5.

На рис.2а продемонстрировано воздействие серии импульсов НЭСП с плотностью энергии 4.5 Дж/см² длительностью 5 мкс на поверхность азотированного образца из стали Р6М5. Теплового воздействия пучка электронов достаточно, чтобы верхний слой металла не только расплавился, но и начал активно испаряться, обнажая карбидную составляющую. Облучение НЭСП вызывает диссоциацию нитридов железа, особенно ϵ -фазы, на поверхности образуется большое количество остаточного аустенита (рис.2б).

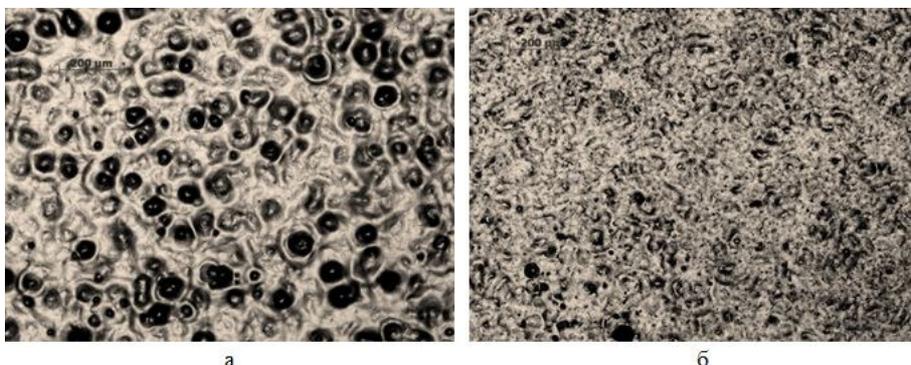


Рис.2 а) Структура поверхности азотированной быстрорежущей стали Р6М5 после воздействия НЭСП, б) То же после электронно-пучкового легирования цирконием.

После нанесения на образцы при помощи магнетронного распылителя тонкой, толщиной 150 – 250 нм, пленки Zr и последующего воздействия электронным пучком удается инициировать СВС реакцию образования ZrN. За счет образования на поверхности тугоплавкой нитридной пленки испарение металла значительно сокращается, а структура становится мелкодисперсной (рис.5б). Кроме того, следует отметить, что в последнем случае содержание остаточного аустенита в приповерхностном слое заметно меньше. Zr обнаруживается в приповерхностном слое толщиной около 2 мкм.

Микролегирование поверхности алюминиевого сплава титаном.

Образование интерметаллидных фаз можно рассмотреть на примере взаимодействия алюминия с титановым покрытием.

Для обработки электронно-пучковым микролегированием был выбран сплав Д16. На плоские образцы из этого сплава наносилось титановое покрытие с тем, чтобы после обработки электронным пучком в результате СВС реакции получить на поверхности слой, обогащенный интерметаллидными фазами системы Al-Ti.

На рис.3 представлен образец после обработки электронным пучком с плотностью энергии 4.0 Дж/см² по нанесенной магнетронным распылителем пленке титана. Рентгеноструктурный анализ подтверждает образование интерметаллидной фазы Al₃Ti (структурные типы t18, a=0.384 нм, c=0.858 нм и t132/30, a=0.3875 нм, c=3.384 нм, температура плавления 1390 °С). Увеличение плотности энергии до 4.5 Дж/см² приводит к испарению нанесенной пленки вместе с поверхностным слоем алюминия. В этом случае содержание интерметаллидной фазы существенно сокращается.

На алюминиевых сплавах хорошо проявляется «полирующий» эффект. При обработке в режиме интенсивного плавления с частичным испарением поверхностного слоя происходит его рафинирование, измельчение кристаллической структуры до субмикронных размеров, сглаживание микрорельефа. Исходная шероховатость R_A равная 2.5 мкм уменьшилась до 0.8 мкм.

Важным практическим свойством наблюдаемых эффектов является их устойчивость и хорошая воспроизводимость.

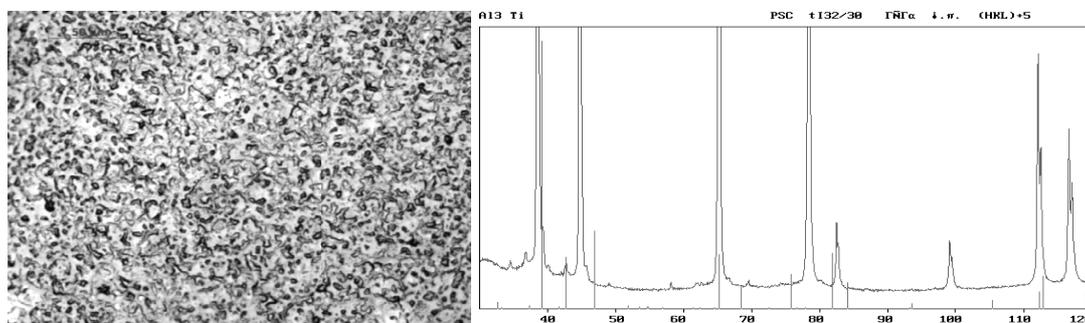


Рис.3. Образование кристаллов интерметаллида Al₃Ti на поверхности алюминиевого сплава в результате электронно-пучковой обработки по нанесенной пленке Ti. а) оптическое изображение поверхности, б) дифрактограмма (Cu).

Заключение

Полученные экспериментальные результаты свидетельствуют о возможности получения на поверхности широкого круга материалов слоев, модифицированных микролегированием. Задача состоит в повышении термической стабильности неравновесных структурно-фазовых состояний, позволяющих получить уникальные физические и прочностные свойства. Такие слои получались, благодаря инициированию химических реакций между основой и нанесенной на нее тонкой пленкой. При этом в продуктах реакции было обнаружено образование новых фазовых составляющих.

Работа проведена при поддержке Минобрнауки России в рамках выполнения государственного задания № 11.1817.2017/ПЧ.

Литература

1. A.A. Vereschaka, Improvement of working efficiency of cutting tools by modifying its surface properties by application of wear-resistant complexes, *Advanced Materials Research*, Volume 712-715 (2013), 347-351
2. E.V. Berlin, N.N. Koval, L.A. Seidman, Plasma thermochemical surface treatment of steel parts, Moscow, Technosphaera, 2012, (in Russian).
3. A.S. Rogachev, A.S. Mukasyan, Combustion for material synthesis, NY, CRC Press Reference, 2014.
4. A.B. Markov, E.V. Yakovlev, V.I. Petrov, Formation of Surface Alloys with a Low-Energy High-Current Electron Beam for Improving High-Voltage Hold-Off of Copper Electrodes // *IEEE Transactions on Plasma Science*, 41 (2013), 2177-2182.
5. I. Proskurovsky, V.P. Rotshtein, G.E. Ozur, Yu.F. Ivanov, A.B. Markov, Physical Foundations for Surface Treatment of Materials with Low Energy, High Current Electron Beams, *Surface and Coatings Technology*, 125 (2000), no. 1-3, 49—56.
6. S.N. Grigor'ev, S.V. Fedorov, M.D. Pavlov, A.A. Okun'kova, Ye Min Soe, Complex surface modification of carbide tool by Nb, Hf and Ti alloying followed by hardfacing (TiAl)N, *Journal of Friction and Wear*, Volume 34 (2013), Issue 1, 14-18.
7. S.N. Grigoriev, A.S. Metel', S.V. Fedorov, Modification of the structure and properties of high-speed steel by combined vacuum-plasma treatment, *Metal Science and Heat Treatment*, Volume 54 (2012), Issue 1-2, 8-12.

Формирование структурной стабильности осаждаемых покрытий системы Ti-N в процессах вакуумно-ионноплазменной обработки

*Л.М.Петров, *К.В.Григорович, В.В. Зеленков, *Г.С. Спрыгин, А.Н. Смирнова, *Я.Я.Химюк, Д.М. Дормидонтов*

ОАО «Национальный институт авиационных технологий», Москва. E-mail: info@niat.ru

**ФГБУН Институт металлургии и материаловедения им. А.А.Байкова Российской академии наук, Москва, e-mail: grigorovichkv@gmail.com*

Рассмотрено влияние воздействия потока газо-металлической плазмы системы Ti-N на равномерность, структурную стабильность, оцениваемую по изменению элементного состава обрабатываемого поверхностного слоя стали 40Х в зависимости от параметров процесса. Показано, что интенсивность изменения свойств формируемого поверхностного слоя зависит от параметров процесса осаждения покрытия.

Formation of the structural stability in Ti-N coatings deposited during vacuum-ion plasma treatment. L.M. Petrov, K.V.Grigorovich, V.V.Zelenkov, G.S.Sprygin, A.N.Smirnova, V.D.Semionov, Ya.Ya.Khimyuk, D.M. Dormidontov. The influence of Ti-N gas and metal plasma stream on the uniformity and structural stability is considered. The stability is evaluated by change in the elemental composition of 40H steel surface layer under treatment depending on the process parameters. Dependence of the intensity of change in the properties of the generated surface layer upon the process parameters of the coating deposition is shown.

Метод вакуумной ионно-плазменной (ВИП) обработки, позволяет формировать широкую гамму внешних, внутренних и комбинированных покрытий, нашедших широкое применение в машиностроении, что позволило обеспечить работоспособность деталей и изделий в период их эксплуатации. Этот метод упрочняющей поверхностной обработки обладает значительными технологическими возможностями по формированию многослойных,