

УДК 621.77.016:62178.061

DOI: 10.30987/article_5cda64cd74fc24.33017288

В.А. Логвин, И.В. Терешко, С.А. Шептунов

ФОРМИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ ТОНКОГО ПОВЕРХНОСТНОГО СЛОЯ α -Fe ПЛАЗМОЙ ТЛЕЮЩЕГО РАЗРЯДА

Разработана теория, поясняющая формирование структуры в тонком поверхностном слое материала после низкоэнергетического воздействия плазмы тлеющего разряда, с целью разработки новых способов, технологий и автоматизированных устройств для создания автоматизированной технологической среды. Исследовано влияние низко-

энергетической обработки в тлеющем разряде на изменение дислокационной структуры в тонком поверхностном слое на примере отожжённого α -Fe.

Ключевые слова: плазма, тлеющий разряд, дислокационная структура, автоматизированная технологическая среда.

V.A. Logvin, I.V. Tereshko, S.A. Sheptunov

STRUCTURE FORMATION OF α -Fe THIN SURFACE LAYER WITH GLOW DISCHARGE PLASMA

A theory explaining a structure formation in a thin surface layer of material after a low-energy impact of glow discharge plasma with the purpose of the development of new methods, technologies and automated devices for the formation of automated technological environment is developed. An impact of low-

energy processing in a glow discharge upon dislocation structure changes in a thin surface layer by the example of annealed α -Fe is investigated.

Key words: plasma, glow discharge, dislocation structure, automated technological environment.

Введение

Создание новых технологий по формированию в поверхностном слое материалов необходимых физико-механических свойств, адаптированных для использования в автоматизированной технологической среде, становится всё более актуальной проблемой современного машиностроения. Повышение скоростей, давлений и температур на рабочих поверхностях деталей в технических системах, при которых им предстоит работать, подразумевает повышение их надежности и долговечности. Это приводит к повышению требований к параметрам качества поверхностных слоев материала деталей, поскольку они обеспечивают антикоррозионную и антирадиационную устойчивость, противодействие истиранию и разрушению, удержание смазочного и других видов технологических материалов, а также иные эксплуатационные характеристики изделий. Уже сточение требований к структуре и свойствам поверхностных слоев поспособствовало развитию способов ионно-

плазменной обработки, применение которых оказывается более целесообразным и целенаправленным, а также экономически выгодным по сравнению с традиционными технологиями.

Наиболее энергоэффективными способами ионно-плазменной обработки являются способы, заключающиеся в воздействии плазмы тлеющего разряда, сформированной в контролируемых технологических средах [1; 2]. В поверхностном слое материалов под действием широкого спектра энергий излучения плазмы тлеющего разряда происходят структурные превращения, которые обуславливают изменение их свойств. Использование воздействия тлеющего разряда позволяет формировать новые структурно-фазовые состояния с высокой плотностью дефектов, которые меняют физико-механические и химические свойства тонкого поверхностного слоя, определяющие служебные характеристики материалов.

Задачей настоящей работы является

разработка теории, поясняющей формирование структуры в тонком поверхностном слое материала после воздействия плазмы тлеющего разряда, с целью разработки но-

Методика исследования

Для оценки наибольшей атомной плотности в тонком поверхностном слое материалов после обработки в тлеющем разряде можно использовать зависимость [3; 4]

$$N_p = \frac{0,4D}{\Delta R_p},$$

где N_p - атомная плотность, атом/см³; D - ионная доза, атом/см²; ΔR_p - среднеквадратичный разброс пробегов бомбардирующих ионов в поверхностном слое материала образца-мишени, см.

Для тонкого поверхностного слоя при обработке плазмой тлеющего разряда величина проективного пробега ионов сопоставима с толщиной дефектного слоя с максимальной атомной плотностью. При определении максимальной атомной концентрации C_p на поверхности материала при обработке в тлеющем разряде необходимо учитывать атомную плотность N_p внедрённых ионов и исходную атомную плотность образца-мишени N . Соотношение концентраций внедрённых атомов на пиковом участке может быть определено по зависимости [3; 4]

$$C_p = \frac{N_p}{N_p + N}.$$

Величину внедренной примеси $C(x)$ по глубине в нормальном направлении к поверхности образца-мишени для небольших доз облучения, что характерно для обработки в тлеющем разряде, учитывая, что максимальный проективный пробег R_p в нашем случае сопоставим с ΔR_p - среднеквадратичным разбросом пробегов бомбардирующих ионов, можно оценить, используя распределение Гаусса [4-6]:

$$C(x) = \frac{D}{\sqrt{2\pi}\Delta R_p} \exp\left\{-\frac{(x-R_p)^2}{2\Delta R_p^2}\right\},$$

где D - среднеинтегральная доза облучения на единицу площади образца-мишени, ион/см².

Для такого распределения значение $x = R_p$ соответствует максимальной концентрации внедренной примеси $C_{max} =$

вых способов, технологий и автоматизированных устройств для создания автоматизированной технологической среды.

$\frac{D}{\sqrt{2\pi}\Delta R_p}$. Величина ΔR_p равна ширине распределения Гаусса на его полувысоте, деленной на $2(2\ln 2)^{1/2}$ [3; 4].

Изменение физико-химических свойств металлов происходит при больших дозах ионного облучения ($\sim 5 \cdot 10^{16} \dots 10^{18}$ ион/см²) [3; 4]. При этом все атомы поверхностного слоя с внедрёнными ионами за время облучения могут многократно смещаться из своих положений равновесия, профили внедренной примеси меняются (за счет процессов распыления и увеличения объема материала, ускоренной диффузии и сегрегации, ионного перемешивания и формирования стабильных фаз, в частности химических соединений с образованием полиметаллидов). На распределение внедренных атомов оказывает влияние динамика атомных столкновений и кинетика накопления радиационных дефектов. Теория, описывающая распределение внедренных атомов в металлах, на данный момент времени отсутствует.

Распыление материалов в тлеющем разряде является одним из основных факторов, определяющих качественное изменение концентрации легирующей примеси в поверхностном слое. При коэффициенте распыления более двух быстро устанавливается динамическое равновесие между количеством внедренных и распыленных атомов, а при коэффициенте распыления меньше единицы внедряемая примесь может накапливаться неограниченно с наращиванием слоя атомов легирующего элемента [4; 5], что не характерно для обработки в тлеющем разряде.

Все попытки теоретического описания пробегов ионов и радиационного искажения материала образца-мишени используют предположение, что тормозящая среда аморфна. Основные инструментальные сплавы являются поликристаллическими материалами. Но отдельные атомы

кристаллической решетки вдоль основных кристаллографических направлений могут формировать каналы, ограничиваемые несколькими плотноупакованными рядами или двумя плоскостями. Ионы, проникающие в такие каналы, не сталкиваются с атомами решетки и поэтому обладают более низкой скоростью потери энергии и, соответственно, большим пробегом, что приводит к эффекту каналирования [3; 4]. Распределение по глубине каналируемых ионов сложно описать. Оно зависит от качества подготовки поверхностей, температуры и совпадения этих плоскостей с направлением движения ионов, количества радиационных повреждений и, как правило, при обработке инструментальных материалов наблюдается редко.

Для экспериментальных исследований использовались образцы в форме параллелепипедов 10x10x8 мм. Исходная плотность дислокаций не превышала $0,8 \cdot 10^9 \text{ см}^{-2}$, напряжение в разряде - от 0,8 до 3,0 кВ при выпрямленном токе силой 30...40 мА, продолжительность воздействия на образец - от 15 до 90 мин. Образец помещался в газоразрядную камеру на катод. Разряд зажигался в атмосфере остаточных газов воздуха после откачки до давления 1,2...1,6 Па. В процессе обработки температура образцов не превышала 60 °С. В ходе эксперимента ток проходил как через образец, так и через остальную площадь катода, многократно превосходящую размеры образца. Исследования проведены методом дифракционной электронной

микроскопии на тонких фольгах, полученных на различных расстояниях от облучаемой поверхности. Исследования структуры приповерхностных слоев железа проведены на расстояниях не более 1 мкм от облучаемой поверхности.

Для послойных исследований облученные и необлученные образцы разделялись параллельно поверхности облучения при помощи электроэрозионного оборудования. Для удаления окисной пленки использовалась химическая и электролитическая полировка. Для защиты поверхности облучения от воздействия химических реактивов использовался лак, который в последующем удалялся при помощи растворителя. Контроль удаляемых полировкой слоев осуществлялся микрометрическим измерением и взвешиванием на электронных весах.

Для исследований использовался электронный микроскоп Tesla BS-540 с ускоряющим напряжением 120 кВ с гониомической приставкой, позволяющей наклонять образец относительно электронного луча на угол $\pm 20^\circ$, и прецессией оси поворота, а также ЭМВ-125 с ускоряющим напряжением 125 кВ. Рентгеноструктурные исследования выполнялись на дифрактометре ДРОН-1,5 в $\text{Fe}_{K\alpha}$ -излучении. По положению линий на рентгенограмме определялись параметры решетки исследуемых материалов. При количественной оценке результатов контролировались: скалярная плотность дислокаций - ρ ; концентрация дислокационных петель - n .

Результаты исследований и их обсуждение

В приповерхностных слоях образцов $\alpha\text{-Fe}$ 0...1 мкм под воздействием плазмы тлеющего разряда создается сложная многофазная и многослойная структура (рис. 1).

Первый поверхностный слой представляет двухфазную смесь аморфного железа и окисла Fe_3O_4 . Так как чистое железо аморфизуется плохо, то, скорее всего, дополнительно в аморфном состоянии находится твердый раствор в железе атомов газов и примесей, присутствующих в камере при обработке (N_2 , C , O_2).

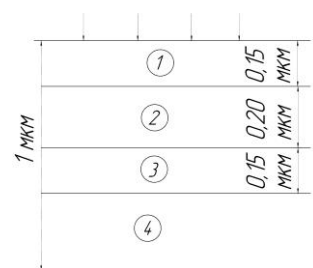


Рис. 1. Схематическое представление расположения приповерхностных слоев в $\alpha\text{-Fe}$ (в тонком поверхностном слое) после воздействия тлеющего разряда

Следующий слой - микрокристаллический, толщиной от 0,15 до 0,35 мкм. В этом слое присутствуют микрокристаллы со средним размером около 0,15 мкм, имеющие форму многогранников и состоящие из оксидов Fe_2O_3 и FeO , а также карбидов Fe_2C и округлых оксидов Fe_3O_4 , имеющих средний размер около 0,12 мкм.

Слой 3 состоит из достаточно крупных (1...1,5 мкм) кристаллов железа с небольшой плотностью дислокаций ($\rho = 1,5 \cdot 10^9 \text{ см}^{-2}$). Внутри кристаллов железа присутствуют сферические кристаллические частицы окислов железа, которые наблюдались в предыдущем слое. Также в слое присутствует фаза FeO нанокристаллической структуры в виде прослоек толщиной 0,03...0,04 мкм и длиной 0,2...0,3 мкм. Исходя из анализа дифракционной картины Fe в этом слое представлено в виде твердого раствора, содержащего элементы внедрения, о чём свидетельствует отсутствие линий Кикучи на микроэлектроннограммах.

Слой 4 является двухфазным и состоит из кристаллов чистого железа, что подтверждает присутствие линий Кикучи на электронограммах. Размер зерен железа - более 5 мкм. Плотность дислокаций в этом слое выше ($\rho = 3,2 \cdot 10^9 \text{ см}^{-2}$). Можно предположить, что примеси внедрения перешли в дислокации. Кроме того, в α -фазе присутствуют дислокационные петли. Вторая фаза - сферические металлические частицы Fe_3O_4 диаметром около 0,12...0,15 мкм. Основная масса частиц связана дислокациями. На границах зерен железа концентрация частиц Fe_3O_4 существенно выше.

В следующем слое материала представлено железо, содержащее дефекты строения. Этот слой распространяется вглубь материала. Образование многофазных структурных слоёв связано с прохождением тока в металл из плазмы тлеющего разряда. Наряду с электронным присутствием ионный токоперенос. Элементы внедрения, взаимодействуя с железом, образуют твердый раствор из оксидов и кар-

бидов, который при больших концентрациях элементов внедрения и их малой подвижности аморфизуется. Повышение концентрации кислорода приводит к появлению аморфных и квазиаморфных окислов.

С удалением от поверхности концентрация элементов внедрения убывает, уменьшается разнообразие возникающих фаз и возрастает степень совершенства кристаллической структуры. На глубине более 1 мкм, куда элементам внедрения проникать затруднительно, присутствует только α -фаза.

По результатам анализа изменений дефектной структуры в объёме исследуемого α - Fe можно выделить три отличительных слоя (рис. 2). Первый слой - глубиной до 0,5 мм от поверхности, в котором плотность дислокаций меняется от $0,8 \cdot 10^9 \text{ см}^{-2}$ у поверхности, что близко к значению плотности дислокаций у исходного материала, с постепенным ростом до $3 \cdot 10^9 \text{ см}^{-2}$ к нижней границе слоя. У нижней границы слоя дислокации расположены в виде скоплений, местами трансформируются с образованием сеток и субграниц.

Следующий слой располагается на глубине от 0,5 до 1,5 мм. В объёме материала этого слоя плотность дислокаций осциллирует, нарастая почти до $4 \cdot 10^9 \text{ см}^{-2}$ и спадая к нижней границе слоя до $2 \cdot 10^9 \text{ см}^{-2}$ (рис. 3).

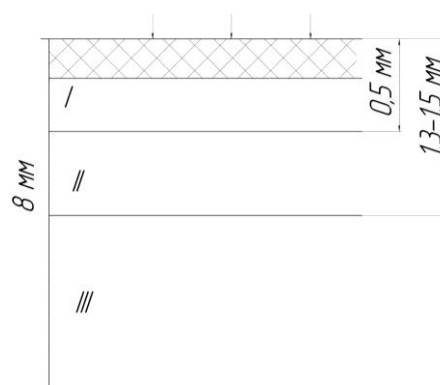


Рис. 2. Схематическое представление послойного расположения в объёме α - Fe после воздействия тлеющего разряда

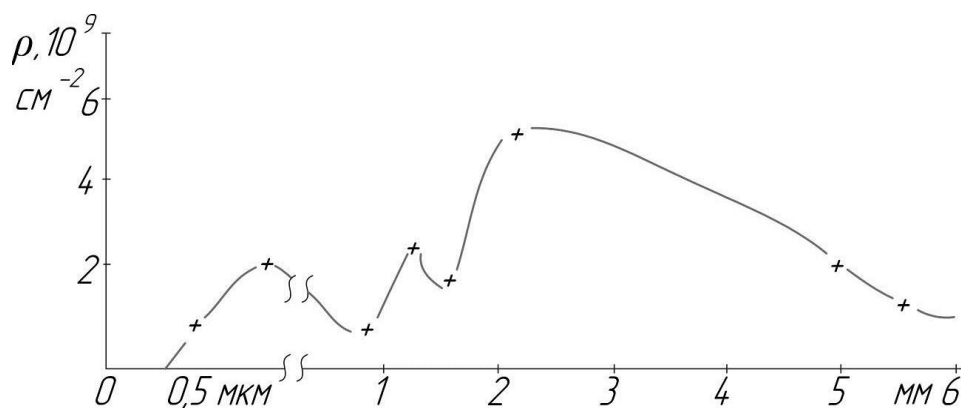


Рис. 3. Зависимость скалярной плотности дислокаций ρ от расстояния до поверхности облучения в α -Fe после воздействия тлеющего разряда

Дислокационная структура представлена в виде хаоса с образованием субгранниц. Скопления не наблюдаются они раз-

рушились, но выросла плотность петель (рис. 4).

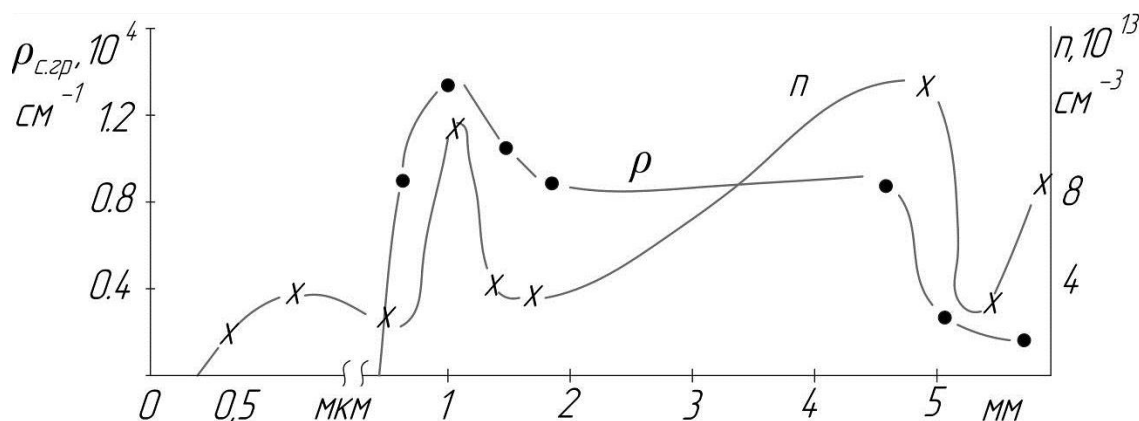


Рис. 4. Зависимость плотности субгранниц $\rho_{\text{суб.гр.}}$ и концентрации дислокационных петель n от расстояния до поверхности облучения в α -Fe после воздействия тлеющего разряда

Ниже глубины в 1,5 мм расположен значительный по толщине слой с максимальной плотностью дислокаций (рис. 3). В нём представлены сформированные фрагментированные структуры (рис. 4) в виде дислокационных субгранниц с малоугловой разориентировкой, не превышающей $0,5^\circ$. Субгранницы при этом хорошо организованы и состоят из одной или двух систем дислокаций. Плотность дислокационных петель в центре слоя максимальна (рис. 4).

Структура слоев хорошо просматривается, при этом осциллирует по глубине, что наглядно представлено на рис. 3. Профили концентраций точечных дефектов не только способствуют разграничению на

характерные слои, но и позволяют выделить и четвертый слой. При этом субгранницы проявляются только во втором слое, а плотность дислокаций дважды достигает максимума (во втором и третьем слоях). Это свидетельствует о том, что если в приповерхностных слоях идет фазообразование, то в объеме материала идет процесс образования субструктур. Образуется фрагментированная субструктура, не характерная для малых плотностей дефектов, присутствующих в материале. Установлено, что при комнатной температуре активная пластическая деформация вызывает начало формирования фрагментированной структуры не ранее, чем достигнута $\rho = 1,5 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-2}$. Это наблюдается при плотно-

стях по меньшей мере на 0,5 порядка выше, чем плотности, при которых наблюдается формирование фрагментированной структуры под действием плазмы тлеющего

Заключение

Установлено, что по результатам воздействия плазмы тлеющего разряда наблюдаются два эффекта: близкодействие и дальноедействие. Близкодействие обусловлено ионным токопереносом, что приводит к изменению химического и фазового состава поверхностного слоя, модификации и измельчению кристаллической структуры, аморфизации тонкого поверхностного слоя. Дальноедействие вызвано электронным токопереносом, возбуждением фононной подсистемы и миграцией разных дефектов, что приводит к формированию дефектной структуры в виде локационных (вакансионных) петель и длинных дислокаций. Активность фононной подсистемы и взаимодействие фононов с дислокациями приводит к колебательным процессам в дислокационной подсистеме и выстраиванию субграниц при весьма низкой общей плотности дислокаций. Первое образование субграниц наблюдается при плотности дислокаций $2 \cdot 10^9 \text{ см}^{-2}$, а активное - при $1,5 \cdot 10^9 \text{ см}^{-2}$. Обычно при таких плотностях дислокаций в чистых металлах

го разряда. Это позволяет утверждать о наличии колебаний в кристаллической решетке, облегчающих перераспределение дислокаций.

формируются сетчатая и ячеистая дислокационные субструктуры. При деформации железа при комнатной температуре фрагментация начинается при $5 \cdot 10^9 \text{ см}^{-2}$. Установлено, что в результате воздействия плазмы тлеющего разряда фрагментация наблюдается при значительно меньших плотностях дислокаций.

Процесс генерации дефектов при обработке в тлеющем разряде проявляет черты диссипативного процесса с элементами самоорганизации и носит квазиосциллирующий характер. Очевидно, имеет место переменное усиливающее влияние либо поверхностных слоев материала, либо его объема. По объёму материала распространяются волны плотности дефектов, что характеризует процесс как синергетический. При этом наблюдается колебательное изменение плотности дислокаций по времени. Ранняя фрагментация подтверждает наличие колебаний в дислокационной подсистеме, при этом имеет место многопараметрический колебательный процесс.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Терешко, И.В. Модификация материалов в тлеющем разряде / И.В. Терешко, В.А. Логвин, В.М. Терешко, С.А. Шептунов // Вестник Брянского государственного технического университета. – 2016. – № 3. – С. 171-176.
2. Терешко, И.В. Упрочнение металлов и сплавов при низкоэнергетическом ионном воздействии, индуцирующем нелинейные процессы / И.В. Терешко, В.А. Логвин, В.М. Терешко, В.П. Редько, С.А. Шептунов // Фундаментальные и прикладные проблемы машиностроения: сб. тр. VI междунар. конф. «Конструкторско-технологическая информатика» / под ред. А.В. Морозовой. – М.: Спектр, 2017. – С. 21-29.
3. Nastasi, M. Ion-Solid Interactions: Fundamentals and Applications / M. Nastasi, J.W. Mayer, J.K. Hirvonen. – Cambridge: Cambridge Solid State Science Series, Cambridge University Press, 1996. – 540 p.
4. Диденко, А.Н. Эффекты дальнегодействия в ионно-имплантированных металлических материалах / А.Н. Диденко, Ю.П. Шаркеев, Э.В. Козлов, А.И. Рябчиков. – Томск: Изд-во НТЛ, 2004. – 328 с.
5. Комаров, Ф.Ф. Ионная имплантация в металлы / Ф.Ф. Комаров. – М.: Металлургия, 1990. – 216 с.
6. Гусева, М.И. Ионная имплантация в металлах / М.И. Гусева // Поверхность. Физика, химия, механика. – 1982. - № 4. - С. 27-50.
1. Tereshko, I.V. Material modification in glow discharge / I.V. Tereshko, V.A. Logvin, V.M. Tereshko, S.A. Sheptunov // *Bulletin of Bryansk State Technical University*. – 2016. – No.3. – pp. 171-176.
2. Tereshko, I.V. Metal and alloy strengthening at low-energy ionic impact inducing non-linear processes / I.V. Tereshko, V.A. Logvin, V.M. Tereshko, V.P. Redko, S.A. Sheptunov // *Fundamental and Applied Problems of Mechanical Engineering*:

Proceedings of the VI-th Inter. Conf. "Design-Technological Informatics" / under the editorship of A.V. Morozova. – M.: Spectrum, 2017. – pp. 21-29.

3. Nastasi, M. *Ion-Solid Interactions: Fundamentals and Applications / M. Nastasi, J.W. Mayer, J.K. Hirvonen. – Cambridge: Cambridge Solid State Science Series, Cambridge University Press, 1996. – 540 p.*

4. Didenko, A.N. *Long Range Effects in Ionic-Implanted Metal Materials / A.N. Didenko, Yu.P. Sharkeev, E.V. Kozlov, A.I. Ryabchikov. – Tomsk: NTL Publishers, 2004. – pp. 328.*
5. Komarov, F.F. *Ionic Implantation in Metals / F.F. Komarov. – M.: Metallurgy, 1990. – pp. 216.*
6. Guseva, M.I. *Ionic implantation in metals / M.I. Guseva // Surface. Physics, Chemistry, Mechanics. – 1982. – No.4. – pp. 27-50.*

Статья поступила в редакцию 13.03.19

*Рецензент: д.т.н., профессор Белорусско-Российского университета
Громько П.Н.*

Статья принята к публикации 23. 04. 19.

Сведения об авторах:

Логвин Владимир Александрович, к.т.н., доцент кафедры «Металлорежущие станки и инструменты» Белорусско-Российского университета, e-mail: logvinvladim@yandex.ru.

Терешко Ирина Васильевна, к.физ.-мат.н., доцент кафедры «Физика» Белорусско-Российского университета, e-mail: iter41@mail.ru.

Logvin Vladimir Alexandrovich, Can. Sc. Tech., Assistant Prof. of the Dep. "Machine-Tools and Tools", Belorussian-Russian University, e-mail: logvinvladim@yandex.ru.

Шептунов Сергей Александрович, д.т.н., профессор, директор Института конструкторско-технологической информатики РАН, e-mail: ship@ikti.org.ru.

Tereshko Irina Vasilievna, Can. Sc. Phys-Math., Assistant Prof. of the Dep. "Physics", Belorussian-Russian University, e-mail: iter41@mail.ru.

Sheptunov Sergey Alexandrovich, Dr. Sc. Tech., Director of the Institute of Design-Technological Informatics of RAS, e-mail: ship@ikti.org.ru.