

УДК 691.793

ЭФФЕКТ ДАЛЬНОДЕЙСТВИЯ В МАТЕРИАЛАХ ПРИ НИЗКОЭНЕРГЕТИЧЕСКОМ ИОННОМ ОБЛУЧЕНИИ

**И. В. Терешко, В. И. Ходырев, Э. А. Липский, Ж. А. Рымкевич,
В. В. Глущенко, В. Н. Кончаленко, Д. Л. Виноградов**
Машиностроительный институт, Могилев, Беларусь

В данной работе показано, что низкоэнергетическое ионное облучение материалов в плазме тлеющего разряда приводит к мощному изменению микротвердости металлических и металлокерамических образцов. Эти изменения происходят даже на большой глубине от поверхности облучения, значительно превышающей проецированные пробеги ионов в веществе.

Дальнодействующая модификация материалов проявляется также в возрастании плотности дислокации вплоть до глубины 10 мм от облученной поверхности. Для объяснения этого эффекта использована концепция о развитии активной самоорганизации в ионной подсистеме облученных материалов. Проведено компьютерное моделирование нелинейных эффектов нарушения трансляционной симметрии кристаллических решеток во время бомбардировки поверхности твердых тел заряженными низкоэнергетическими частицами

Введение

Использование ионизированных атомов для упрочняющей обработки материалов значительно облегчает решение основных задач технологии увеличения долговечности и надежности деталей машин, конструкций, изделий из инструментальных, конструкционных и твердых сплавов. Поэтому все фундаментальные исследования в данном научном направлении являются актуальными.

К настоящему времени разработано большое количество методов ионно-лучевой обработки материалов, в частности, ионно-плазменное напыление, ионная имплантация, ионное перемешивание, модифицирование поверхности с помощью лазерных и электронных пучков, а также с помощью мощных высокоэнергетических ионных пучков наносекундной длительности. Все эти методы требуют большой затраты энергии [1]. Глубина модифицированного слоя при этом лишь немного превышает проецированные пробеги ионов в веществе.

До недавнего времени считалось, что эффективная модификация материалов возможна только при высокой энергии бомбардирующих частиц. Однако в работах [2-4] было показано, что низкоэнергетическая (энергия 0,5-5 кэВ) бомбардировка ионами образцов различных металлов и сплавов приводит к повышению дислокационной плотности вплоть до глубины 10 мм от облученной поверхности. Фактически — это объемная модификация. Такая ситуация реализуется в плазме тлеющего разряда. Чтобы объяснить этот эффект, необходимо принять во внимание нелинейные эффекты нарушения трансляционной симметрии кристаллических решеток во время бомбардировки поверхности твердых тел заряженными частицами. Нелинейные эффекты были изучены в работе [5] с позиций идеи о развитии активной самоорганизации в облученных материалах и, как следствие, образовании новых структурных коллективных состояний в ионной подсистеме кристаллов.

"Дальнодействующий эффект", то есть значительное превышение глубины модифицированного слоя, считая от поверхности облучения, над величиной проецированных пробегов ионов в облученных материалах, наблюдался в [6] при имплантации ионов Hf и Ag в α -Fe. Дальнодействующие изменения микротвердости в пленках из меди и пермаллоя при ионном и электронном облучении с низкими дозами исследовались в работах [7] и [8].

Таким образом, в настоящее время "дальнодействующий эффект" является хорошо экспериментально подтвержденным фактом, однако нет единого мнения о его причинах.

Данная работа представляет результаты экспериментального изучения дальнодействующей модификации материалов низкоэнергетическим ионным облучением и результаты компьютерного моделирования нелинейных эффектов, вызванных этим облучением.

Методика исследования

В качестве объекта исследования были выбраны следующие материалы: армко-железо, быстрорежущая сталь Р6М5, электролитический никель и металлокерамические твердые сплавы Т15К6, представляющие собой спеченные карбиды вольфрама (79 % WC) и титана (15 % TiC) со связующей кобальтовой основой (6 % Co). Эти сплавы имеют резко гетерогенную структуру и обладают сложным характером химических связей с преимущественно ковалентной и ионной составляющей. Вольфрам растворяется в карбидах титана, формируя сложные карбиды (Ti, W)C во время спекания. Исходная твердость и хрупкость металлокерамического соединения зависит от процентного содержания в сплаве этих сложных карбидов Мы исследовали сплавы как с высокой, так и с низкой исходной микротвердостью.

Образцы подвергались действию плазмы тлеющего разряда при напряжении в разрядной камере $U=2,5$ кВ и $U=1$ кВ. Время обработки варьировалось от 15 мин. до 1,5 часа. При этом образцы облучались ионами остаточного вакуума (азота, кислорода, водорода и др.) с энергией, не превышающей 2,5 кэВ и 1 кэВ, соответственно. Ток в плазмогенераторе составлял 40-50 мА. Барометрическое давление остаточного газа в камере плазмогенератора было 0,04 мм Hg. Доза облучения была $2 \cdot 10^{17}$ ион/см². Время обработки образцов варьировалось от 15 до 90 минут. Температура образцов во время облучения не превышала 343 К. Образцы при облучении помещались на катоде. Расстояние между анодом и катодом изменялось в пределах от 50 до 90 см. Схема облучения образцов в плазмогенераторе представлена в работе [3]. Исследовалась зависимость микротвердости сплавов от времени, прошедшего после прекращения облучения (измерения проводились по суткам в течение двух месяцев). Микротвердость материалов измерялась прибором ПМТ-3.

Вычислительный эксперимент был проведен с использованием метода молекулярной динамики. В качестве потенциала атомного взаимодействия в кристаллических решетках мы выбрали потенциал Морзе:

$$U(r) = J\{\exp[-2\alpha(r - r_0)] - 2\exp[-\alpha(r - r_0)]\}, \quad (1)$$

где J , α — соответственно параметры энергии диссоциации пары атомов и степень ангармонизма потенциала, $\Delta r = (r - r_0)$ — смещение атомов из положения равновесия. Разлагая потенциал в ряд Тейлора, имеем

$$F = -\frac{dU(r)}{dr} = -K\Delta r + A\Delta r^2 - B\Delta r^3 + C\Delta r^4; \quad (2)$$

$$K = 2a^2J, A = 3a^3J, B = 2,3a^4J, C = 1,25a^5J, \quad (3)$$

где K , A , B , C — соответственно коэффициенты упругости, квадратичной, кубической нелинейности и нелинейности четвертого порядка. Они вычислялись с использованием параметров потенциала Морзе [6]. Влияние поверхности учитывалось введением приграничных коэффициентов K' , A' , B' , C' , отличных от объемных коэффициентов K , A , B , C .

Модель для вычисления атомного смещения после прямого ионного удара в решетках различной размерности была разработана на базе уравнений классической динамики в работе [4]. Потери энергии ионов в твердых телах на единицу длины пробега и просцированные пробеги были вычислены программой TRIM-92, которая представляет собой расширенную версию программы TRIM [9].

Результаты и их обсуждение

Рис. 1 представляет зависимость микротвердости быстрорежущей стали Р6М5 от времени, прошедшего после прекращения облучения. На оси ординат отложены относительное изменение микротвердости $(H_{\mu} - H_{\mu 0})/H_{\mu 0}$, где H_{μ} — микротвердость образцов после облучения, $H_{\mu 0}$ — исходная микротвердость необлученных образцов). Облучение проводилось при напряжении в разрядной камере $U = 2,5$ кВ. Время обработки составляло 90 минут. Кривая 1 соответствует измерениям, проведенным на облученной поверхности, кривая 2 представляет результаты измерений на обратной стороне образцов, не подвергавшейся непосредственно воздействию низкоэнергетическими ионами в процессе облучения. Следует заметить, что высота образцов была равна 1 см и обратная сторона образцов очень плотно прилежала к поверхности катода.

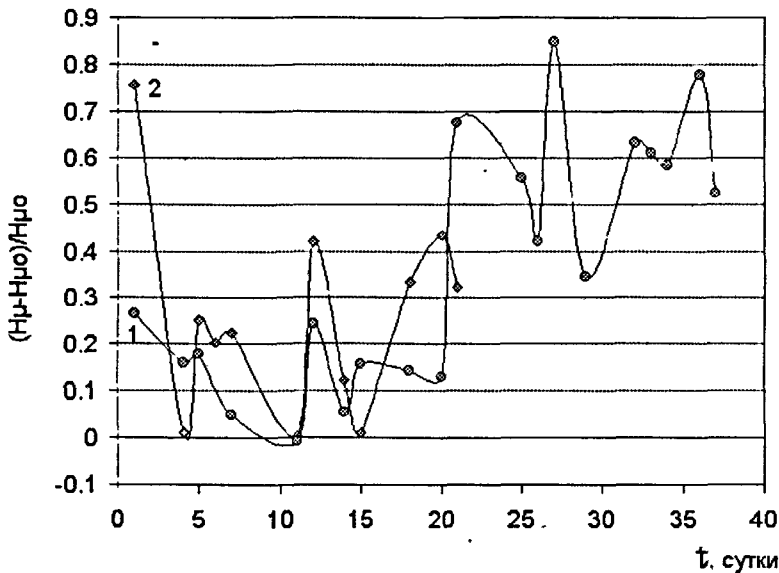


Рис. 1. Зависимость относительного изменения микротвердости быстрорежущей стали Р6М5 от времени, прошедшего после прекращения облучения в камере плазмогенератора при напряжении $U = 2,5$ кВ: 1 — облученная поверхность образца; 2 — обратная сторона образца

На этом рисунке можно выделить следующие особенности:

1) В течение длительного времени (до 1,5 месяца) после прекращения облучения наблюдаются сильные осцилляции значений микротвердости. Эти осцилляции ярко выражены как для облученной, так и обратной стороны образцов.

2) Величина микротвердости на обратной стороне образцов мало отличается от значений для облученной поверхности (а временами и значительно превосходит их), что подтверждает наличие эффекта дальнего действия.

3) Имеется ярко выраженная тенденция к возрастанию микротвердости образцов с увеличением времени, прошедшего после их облучения в плазме тлеющего разряда. Приблизительно через месяц наблюдается возрастание микротвердости на 80-90% относительно исходного уровня необлученных образцов. Этот факт свидетельствует о долгоживущем сильно неравновесном состоянии образцов после низкоэнергетического ионного облучения.

Наиболее сильные эффекты упрочнения получены нами при облучении металлокерамических твердых сплавов Т15К6. На рис. 2 представлена зависимость относительного изменения микротвердости сплавов Т15К6 от времени, прошедшего после прекращения облучения.

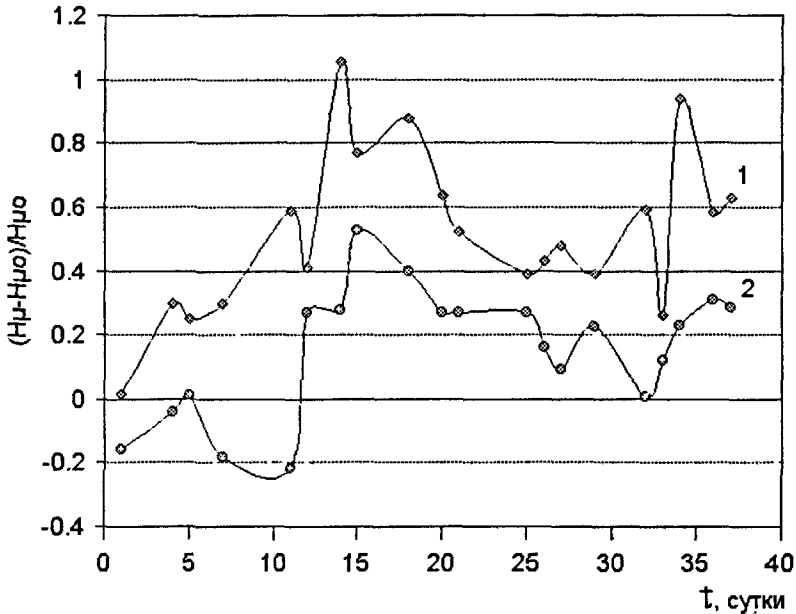


Рис. 2. Зависимость относительного изменения микротвердости быстрорежущей стали Р6М5 от времени, прошедшего после прекращения облучения, время обработки $t = 15$ минут: 1 — $U = 1$ кВ; 2 — $U = 2,5$ кВ

Облучение проводилось в течение 15 минут при напряжении в разрядной камере $U = 1$ кВ (кривая 1) и напряжении $U = 2,5$ кВ (кривая 2). Как видно из этого графика, наиболее сильный эффект упрочнения получен при режиме $U = 1$ кВ, то есть понижение энергии облучающих ионов, вопреки логике, усиливает эффект дальнего действия.

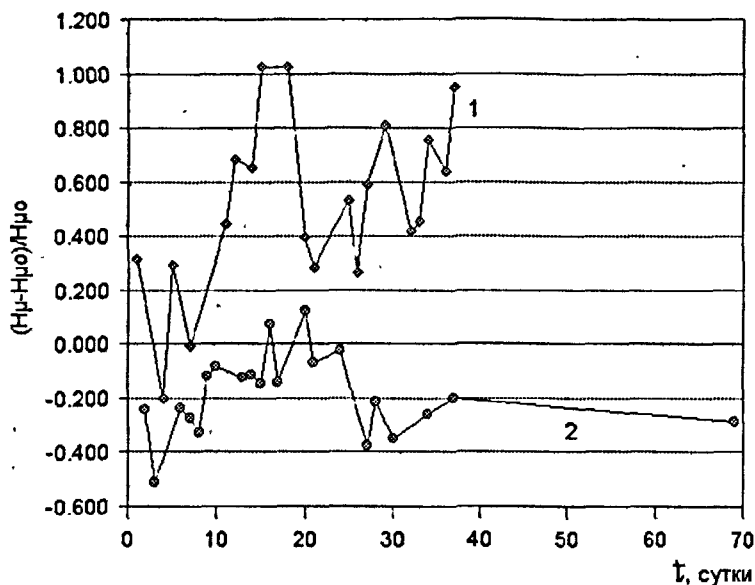


Рис. 3. Зависимость относительного изменения микротвердости твердых сплавов Ti5K6 с различными уровнями исходной микротвердости от времени, прошедшего после прекращения облучения

Однако наиболее сильное влияние на величину микротвердости образцов оказывает степень исходной фазовой неоднородности образцов, которая отражается в начальном значении микротвердости необлученных образцов. Кривые 1 и 2 на рис. 3 получены после облучения при напряжении $U = 2,5$ кВ (время воздействия 90 минут), но исходная микротвердость образцов, соответствующих кривой 1, в 1,7 раза выше, чем для кривой 2. Следует отметить, что в последнем случае наблюдается даже разупрочнение исследуемых образцов.

Подобные эффекты чередования упрочнения и разупрочнения образцов после низкоэнергетического ионного облучения в плазме тлеющего разряда наблюдаются на кривых зависимости относительного изменения микротвердости образцов электролитического никеля от времени, прошедшего после прекращения облучения при различных режимах облучения (рис. 4). Этот график в целом подтверждает все особенности, отмеченные выше для сплава Р6М5, однако следует подчеркнуть, что понижение энергии ионов приводит к преимуществу упрочнения образцов над разупрочнением, особенно по истечении длительного времени после прекращения ионного воздействия (сравните кривые 2 и 3). Но в наибольшей степени эта тенденция проявляется при увеличении времени обработки образцов (сравните кривые 1 и 2, соответствующие 90 и 45 минутам облучения).

Эти результаты не могут быть объяснены, исходя из традиционных представлений физики радиационных дефектов в твердых телах. С помощью программы TRIM мы рассчитали пробеги ионов кислорода, азота и водорода, а также энергетические потери ионов при электронном и ядерном торможении как в однокомпонентном материале (армко-железо), так и в многокомпонентных мишенях инструментального сплава Т15К6. Энергия ионов варьировалась от 1 до 10 кэВ. Мы показали, что ионная имплантация таких низкоэнергетических ионов не может привести к столь далеко действующей модификации материалов.

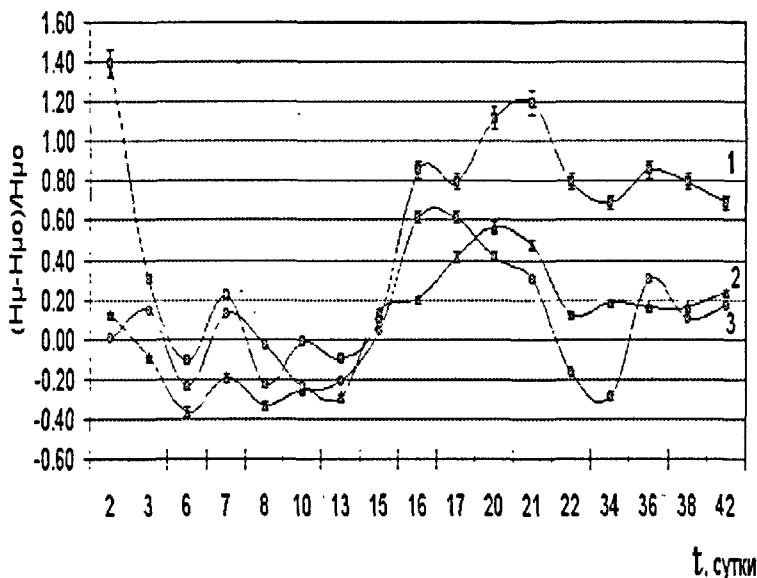


Рис. 4. Зависимость относительного изменения микротвердости электролитического никеля от времени, прошедшего после прекращения облучения, при различных режимах облучения: 1 — $U = 2.5$ кВ, время обработки $t = 90$ минут; 2 — $U = 2.5$ кВ, время обработки $t = 45$ минут; 3 — $U = 1$ кВ, время обработки $t = 45$ минут

Для объяснения такой модификации материалов необходимо принять во внимание нелинейные эффекты нарушения трансляционной симметрии кристаллических решеток во время бомбардировки поверхности твердых тел заряженными частицами. Авторы предлагают гипотезу, базирующуюся на идее возбуждения нелинейных колебаний в кристаллических решетках, которые приводят к действию процессов самоорганизации в ионной подсистеме.

В данной работе проведено компьютерное моделирование процесса релаксации в трехмерных кристаллических решетках после внешнего низкоэнергетического воздействия, представленного в виде беспорядочного "ионного дождя". Атомы на поверхности мишени получают случайные по величине и направлению импульсы от бомбардирующей поверхность ионов. Пе-

реданная атомам мишени энергия меньше пороговой (необходимой для образования точечных дефектов), но достаточна для возбуждения нелинейных колебаний в ионной подсистеме решетки. Мы показали, что к моменту времени, когда нелинейные колебания прекращаются, атомы стабилизируются в новых позициях. Время стабилизации на несколько порядков выше, чем время обычных атомных релаксаций.

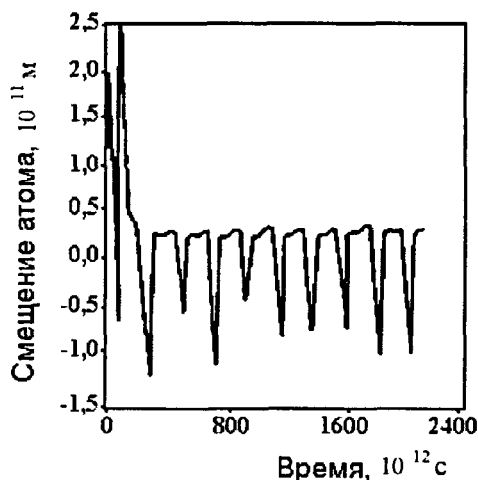


Рис. 5. Зависимость смещения атома, находящегося внутри облученной кристаллической решетки, от времени, прошедшего после прекращения облучения. Незатухающие пульсации представляют собой бегающий солитон

В результате формируются новые долгоживущие метастабильные структурные состояния кристаллической решетки. Имеется целый спектр новых коллективных состояний атомов в решетках после затухания нелинейных колебаний. Однако конкретный вид этих новых гетерогенных структур зависит от потенциала, характеризующего связи между атомными осцилляторами, и величины внешнего возбуждения. В частности, для потенциала Морзе с параметрами нелинейности, рассчитанными для армко-Fe, мы показали, что после внешнего низкоэнергетического воздействия в нелинейных решетках образуются бегающие солитоны (рис. 5). В реальном кристалле аналогом солитонов являются дислокации. Результаты вычислительного эксперимента показывают, что, как правило, конечное состояние атомной решетки, облученной низкоэнергетическими ионами, есть высоко фрагментированная структура, и это хорошо согласуется с нашими результатами электронно-микроскопического исследования дислокационной структуры облученных образцов. Очень важно, что процесс нелинейных колебаний захватывает весь объем облученных кристаллов. Фактически мы наблюдаем объемную модификацию материалов после низкоэнергетического ионного облучения

Выводы

1. Обработка плазмой тлеющего разряда (низкоэнергетическими ионами) приводит к сильному изменению дислокационной плотности и типа дислокационных структур на большой глубине (до 10 мм) от облученной поверхности. Это явление определено как "эффект дальнего действия".

2. Низкоэнергетическое ионное облучение приводит к изменению механических свойств облученных материалов.

3. Низкоэнергетическое ионное облучение кристаллических решеток приводит к нелинейным колебаниям атомных осцилляторов, в результате формируются новые стабильные структуры решеток.

4. Низкоэнергетическое ионное облучение может быть использовано для создания новых технологий упрочнения материалов.

Авторы сердечно благодарят за помощь в проведении электронно-микроскопических исследований Э. В. Козлова и Н. А. Попову.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ion Beam Modification of Materials. Proceed. of the Tenth Intern. Conference on IBMM, // Editors: J.C. Barbour and M. Nastasi, Albuquerque, NM, USA, 1996.
2. Козлов Э.В., Терешко И.В., Попова Н.А. Изменения, вызванные низкоэнергетической плазмой в поверхностных слоях и объемные свойства металлов и сплавов // Известия вузов. Физика. 1994. № 5. С. 127-140.
3. Tereshko I.V., Khodyrev V.I., Tereshko V.M. et al. Active Modification and Amorphisation of Materials by Low-Energy Ion Irradiation, In: Application of Particle and Laser Beams in Materials Technology, Edit by Misaclides. NATO ASI Series. Kluwer Academic Publishers. Dordrecht, Boston, London, 1995. P. 595-602.
4. Tereshko I.V., Khodyrev V.I., Lipsky E.A. et al. Materials modification by low-energy ion irradiation // NIMB. 1997. 127/128, P. 861-864.
5. Tereshko I.V., Khodyrev V.I., Tereshko V.M. et al. Self-organizing Processes in Metals by Low-Energy Ion Beams // NIMB. 1993. 80/81, P. 115-119.
6. Didenko A.N., Kozlov E.V., Sharkeev Yu.P., et al. Observation of deep dislocation structures and "long-range effect" in ion-implanted δ -Fe // Surf. and Coat. 1993. V. 56. P. 97-104.
7. Тетельбаум Д.И., Сорвина В.П., Курильчик Е.В. и др. О механизме дальнего действия при облучении твердых тел // Известия РАН. 1996. № 4. С. 234-236.
8. Tetelbaum D.I., Kurulthik E.V., Latisheva N.D. Long-range effect at low-dose ion and electron irradiation of metals // Proc. of the Tenth Intern. Conf. on IBMM. / editors. J.C. Barbour and M. Nastasi, Albuquerque, NM, USA. 1996. P. 153-156.
9. Eckstein W. Computer Simulation of Ion-Solids Interaction. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1991.