

МЕТАЛЛЫ И ПОЛУПРОВОДНИКИ: ТЕХНОЛОГИИ И ПРОЦЕССЫ

МОДУЛЬ 2. Процессы и методы формирования наноструктурных состояний в конструкционных материалах

Лекция 10

Обработка поверхности электронными и ионными пучками. Закономерности изменения микроструктуры поверхностных слоев.

Облучение электронными и ионными пучками

Электронные пучки широко применяются для решения таких технологических задач, как

- электронно-лучевая сварка,
- наплавка,
- модификация поверхности материалов и изделий (прямая и осаждение модифицирующих покрытий),
- спекание композитных материалов,
- нетермическая электронно-лучевая обработка (напр., электронно-стимулированные химические реакции, и др.

Облучение газовыми или металлическими ионами направлено на:

1. Получение новых материалов:
 - Нанесение пленок путем распыления
 - Бомбардировка подложки в процессе нанесения
 - Имплантация в объем материала для создания нового
 - Ионно-пучковая эпитаксия
2. Модифицирование материалов (поверхностного слоя):
 - Формирование рельефа путем распыления
 - Изменение структуры путем имплантации
 - Изменение элементного и фазового состава

Электронный ускоритель

Энергия электронов	550 кэВ
Ток пучка	6.5 кА
Длительность импульса	60 нс
Частота следования, Гц	1- 5
Энергия в импульсе тока	200 Дж

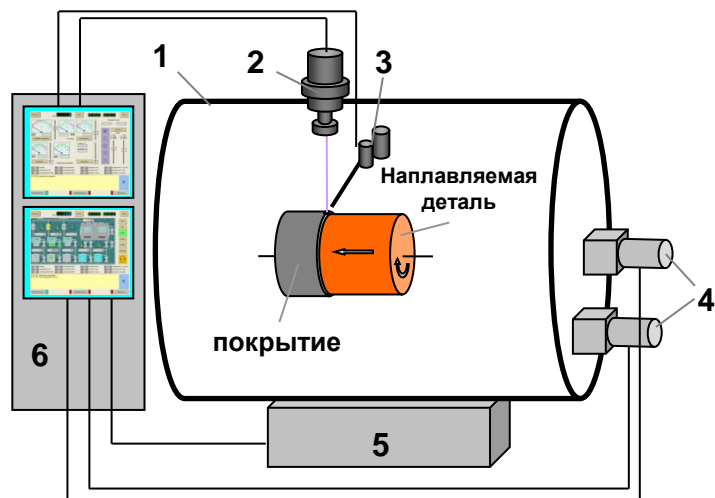


Ионный ускоритель ТИУ-450

Ускоряющее напряжение (кВ)	250 – 300
Длительность импульса (нс)	60
Плотность тока (А/см ²)	100 – 250
Плотность энергии (Дж/см ²)	1,2 – 3,8
Частота следования имп. (имп./мин.)	15 – 20

ЭЛЕКТРОННО-ЛУЧЕВАЯ НАПЛАВКА

Электронно-лучевая наплавка (ЭЛН) предназначена для упрочнения и восстановления поверхности металлических деталей, работающих в условиях интенсивного износа и агрессивных сред.



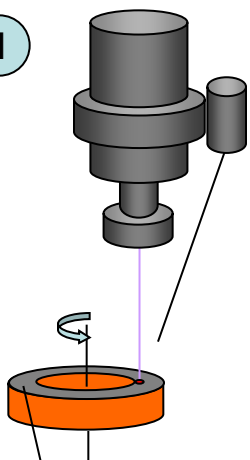
Камера откачивается вакуумной станцией до рабочего давления 10^{-1} Ра. Сканирующий электронный луч сформированный электронной пушкой попадая на поверхность детали образует зону расплава в которую посредством дозатора поступает порошковый наплавочный материал. При заданном вращении и перемещении детали на ее поверхности формируется покрытие. Все параметры нанесения покрытия, вращения и перемещения контролируются компьютерным управлением расположенным в энергоблоке.

Рис.1 Установка электронно-лучевой наплавки на базе ЭЛУ-5:

- 1- вакуумная камера;
- 2- электронная пушка;
- 3- порошковый дозатор;
- 4- электропривод;
- 5- вакуумная станция;
- 6- энергоблок с управлением.

ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ОБОРУДОВАНИЯ В РЕЖИМЕ НАПЛАВКИ

1



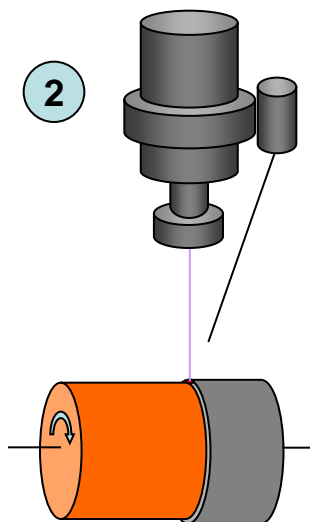
покрытие



покрытие

10мм

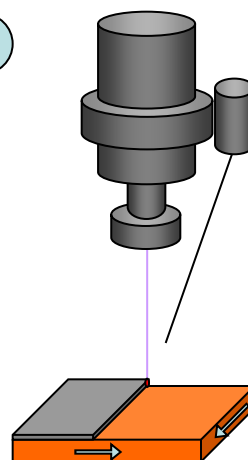
2



Сплошное покрытие
на цилиндрические
детали



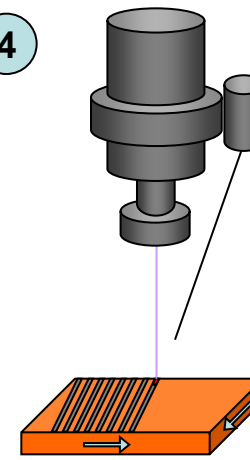
3



Сплошное покрытие
на плоские детали



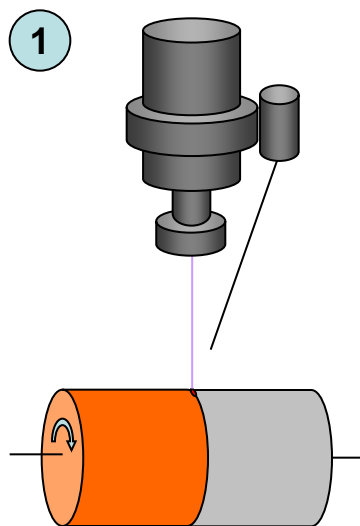
4



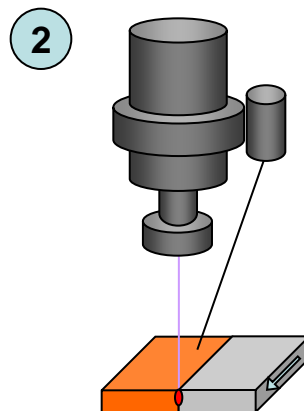
Дискретное покрытие
на плоские детали



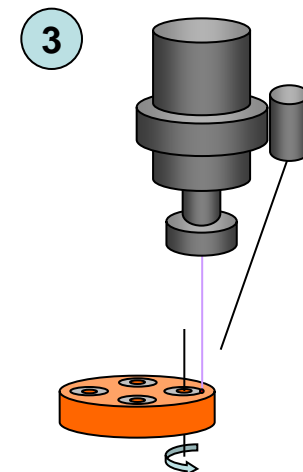
ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ОБОРУДОВАНИЯ В РЕЖИМЕ СВАРКИ



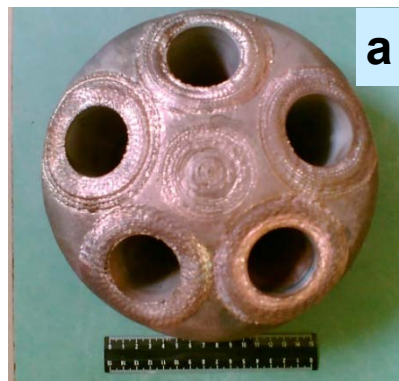
сварка
цилиндрических
изделий



Электронно-лучевая
сварка плоских
изделий



Электронно-лучевая
сварка сложных
изделий



Медный наконечник кислородной фурмы после сварки (а) и
последующей наплавки износостойкого покрытия (б)

Модификация поверхности конструкционных материалов путем обработки низкоэнергетическими сильноточными электронными пучками

Области применения:

- высокоскоростные плавление и кристаллизация поверхностного слоя;
- очистка и сглаживание (полировка) поверхности;
- изменение (вплоть до наноразмерного) состояния структуры;
- увеличение физико-механических, электрофизических, триботехнических и других свойств поверхности.

Основные преимущества:

- высокая плотность энергии при низком ускоряющем напряжении;
- высокая энергетическая эффективность;
- широкий диапазон регулировки параметров;
- хорошая воспроизводимость импульсов;
- большой срок службы;
- малое время готовности;

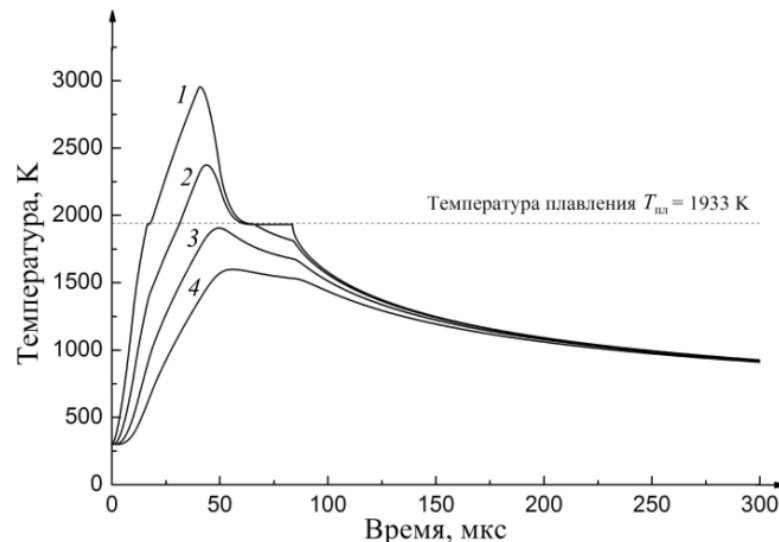


Модификация поверхности конструкционных материалов импульсными низкоэнергетическими электронными пучками

Для расчета температурных полей, развивающихся в процессе обработки электронным пучком, решается уравнение теплопроводности:

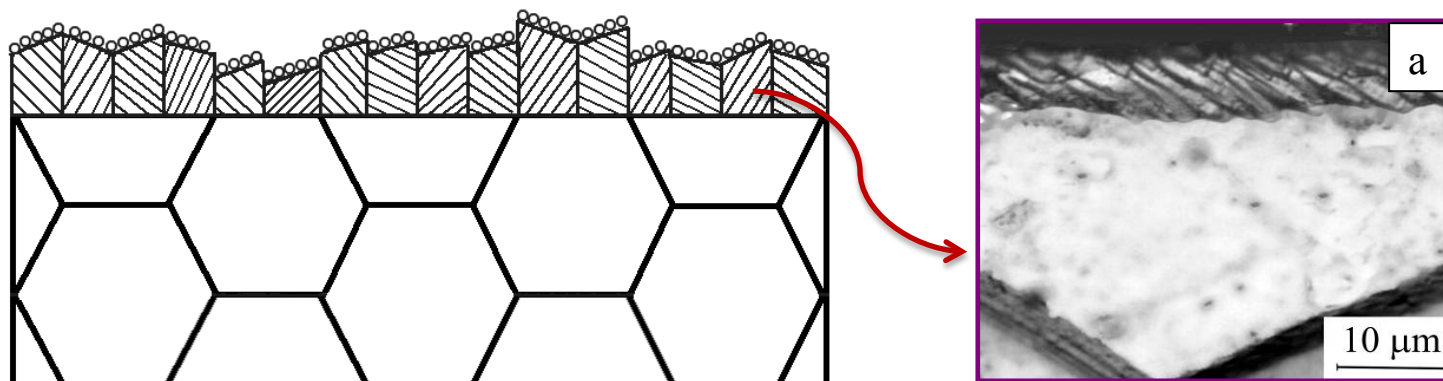
$$\frac{\partial E_T(x,t)}{\partial t} - V_F(t) \frac{\partial E_T(x,t)}{\partial x} = \lambda \frac{\partial^2 T(x,t)}{\partial x^2} + W(x,t)$$

где x – пространственная координата, которая отсчитывается от облучаемой поверхности вглубь образца, t – время, λ – коэффициент теплопроводности, E_T – внутренняя энергия вещества мишени, T – температура, W – удельная мощность энерговыделения, V_F – скорость фронта испарения.

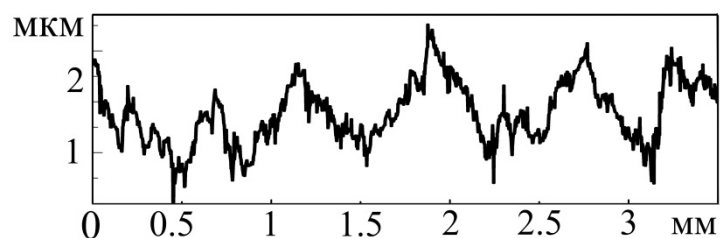
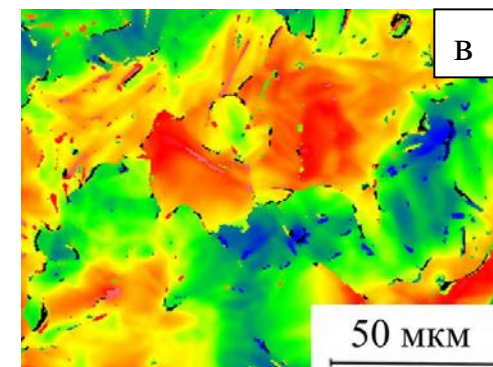
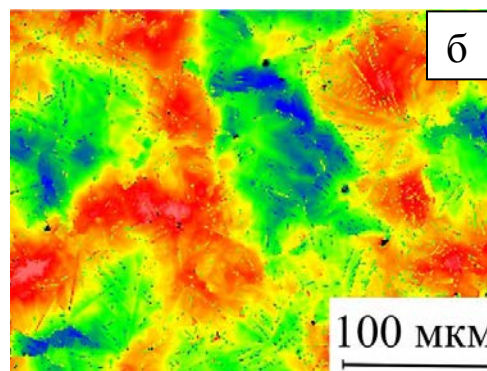
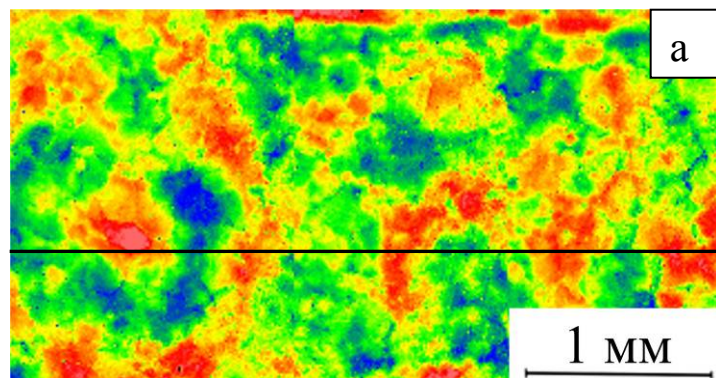


Временные профили температуры вещества на поверхности образца (1) и на глубине 5 (2), 10 (3) и 15 мкм (4) для плотности энергии пучка 12 Дж/см²

Модификация поверхностных слоев титана ВТ1-0 импульсными низкоэнергетическими высокоточными электронными пучками

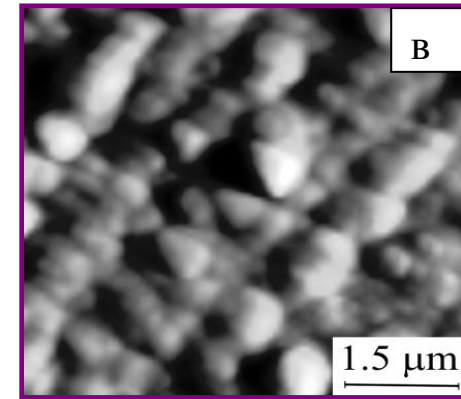
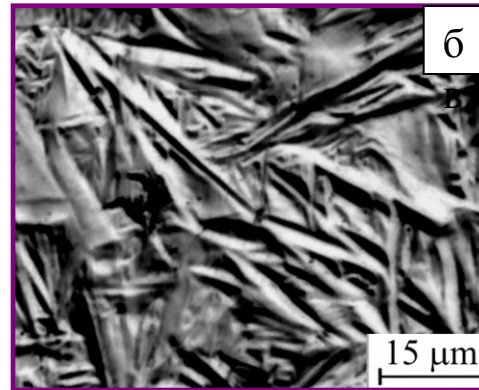
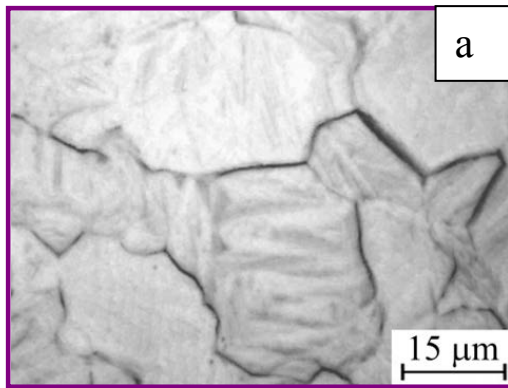


Оптическое изображение блоковой грани образцов ВТ1-0, подвергнутых обработке электронными пучками с плотностью энергии $W=18 \text{ Дж/см}^2$

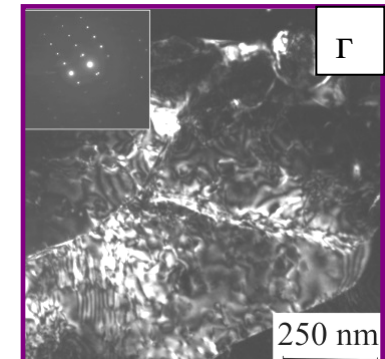
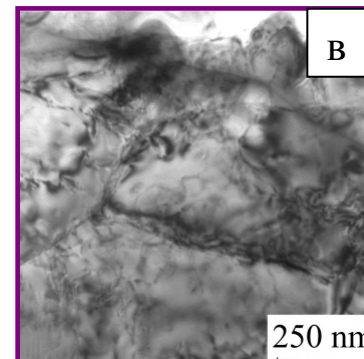
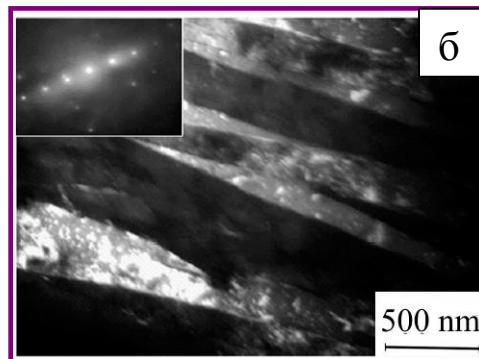
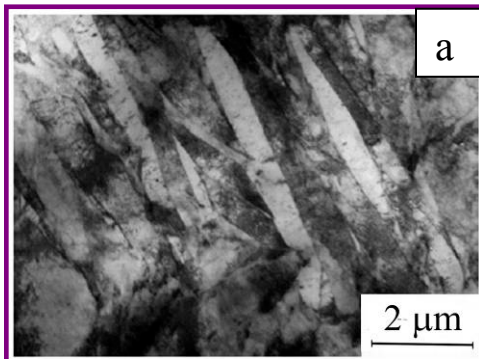


Морфология поверхности образцов титана ВТ1-0 после обработки электронным пучком с плотностью энергии 18 Дж/см^2 ; оптическая профилометрия

В модифицированном поверхностном слое ВТ1-0 формируется градиентная структура!

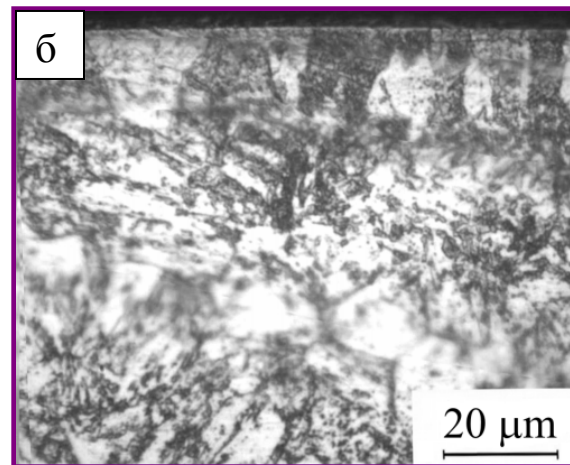
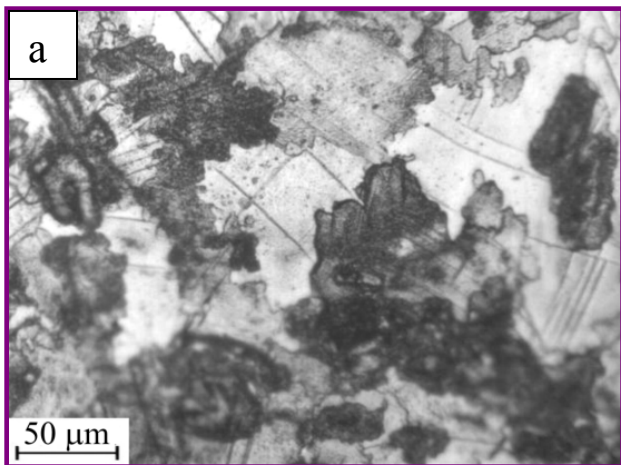


Оптические- (а) и АСМ-(б, в) и ПЭМ-изображения поверхности образцов ВТ1-0, подвергнутых обработке электронными пучками с плотностью энергии $W=18$ Дж/см²

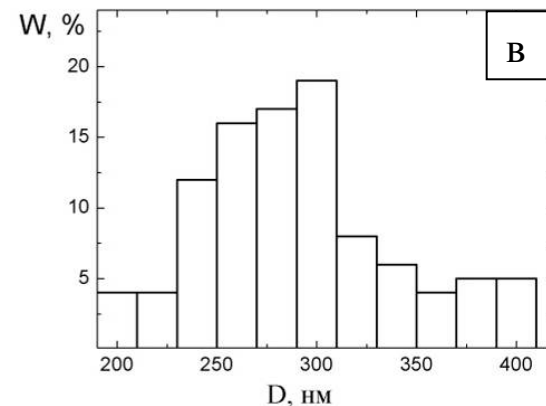
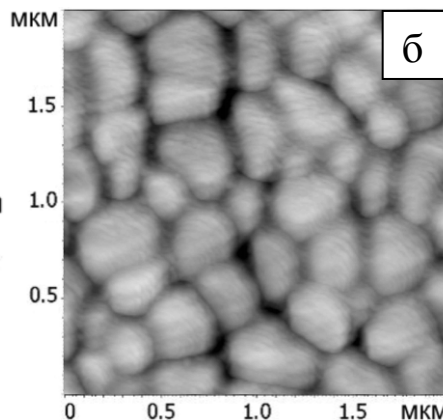
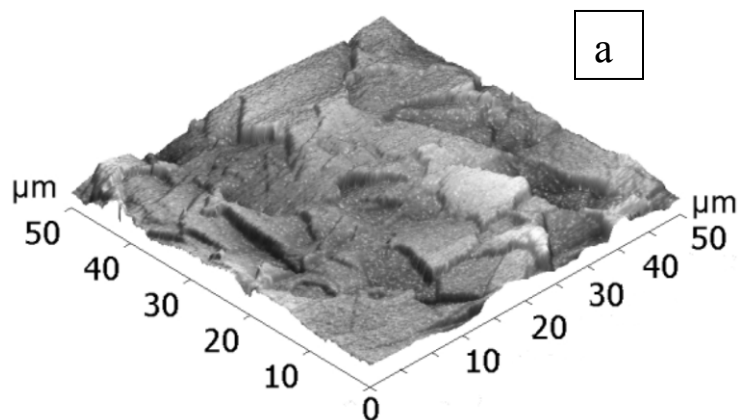


ПЭМ-изображения микроструктуры образцов ВТ1-0, подвергнутых обработке электронными пучками с плотностью энергии $W=18$ Дж/см²

Модификация поверхностных слоев стали ЭК-181 импульсными низкоэнергетическими сильноточными электронными пучками

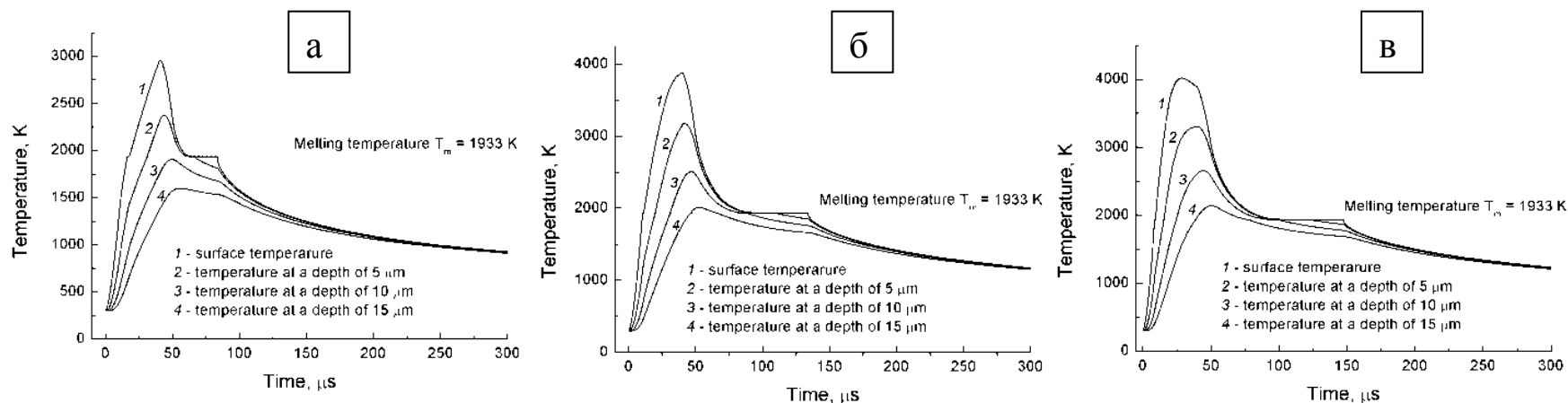


Оптические изображения поверхности (а) и боковой грани (б) образцов стали ЭК-181, подвергнутых обработке электронными пучками с плотностью энергии $W=30$ Дж/см²

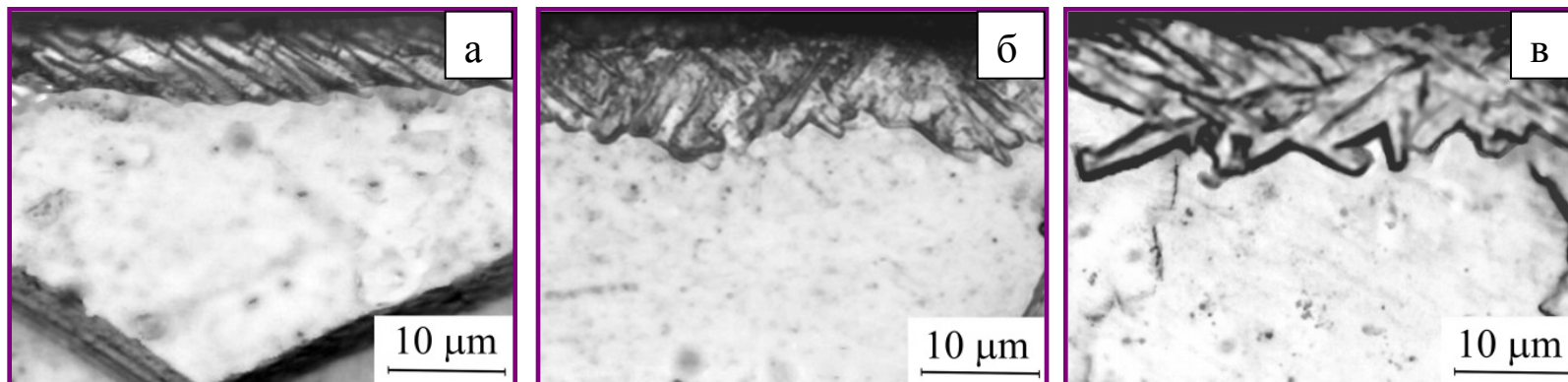


АСМ-изображения поверхности (а, б) и гистограмма распределения зерен по размерам (в) в образцах стали ЭК-181, подвергнутых электронно-пучковой обработке с плотностью энергии $W=30$ Дж/см²

Влияние плотности энергии электронного пучка

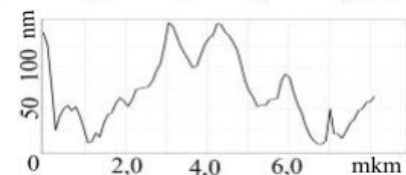
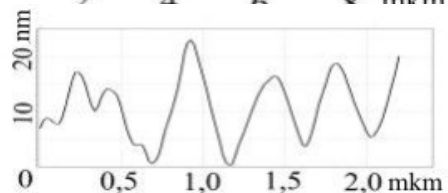
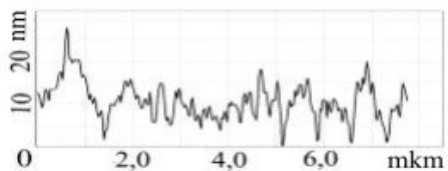
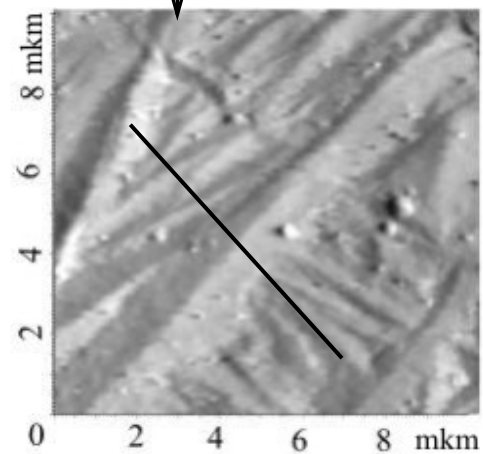
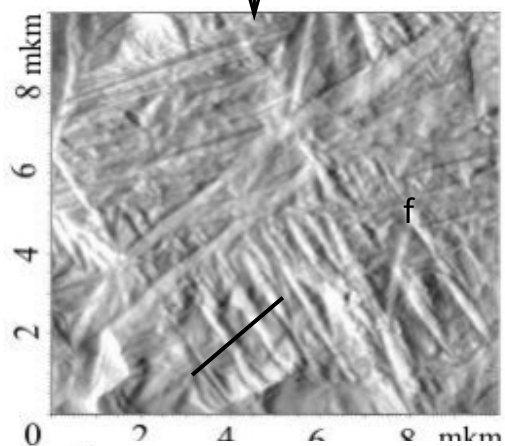
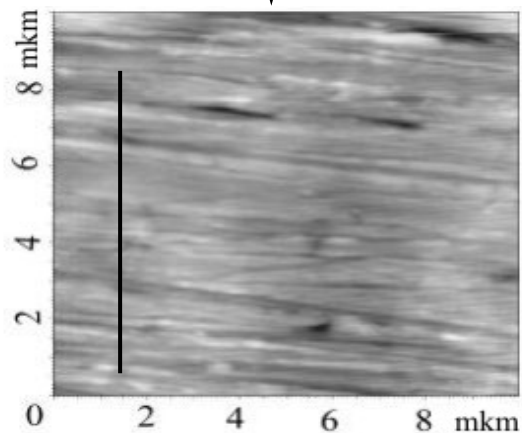
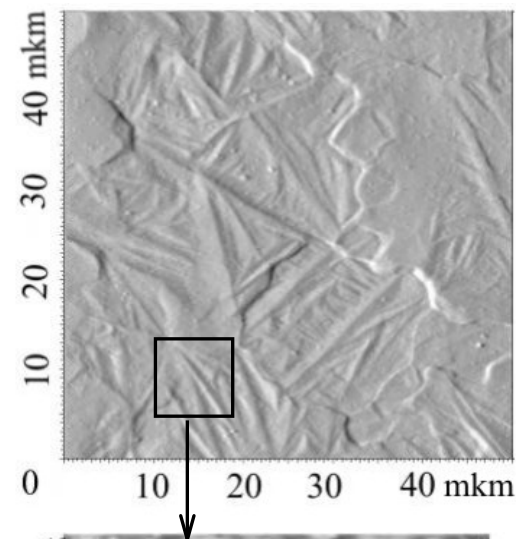
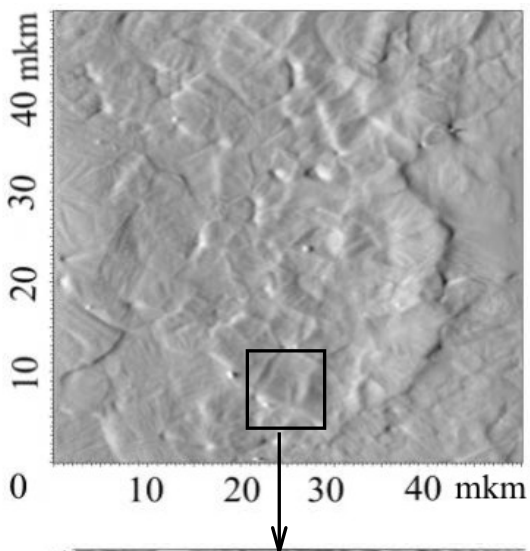
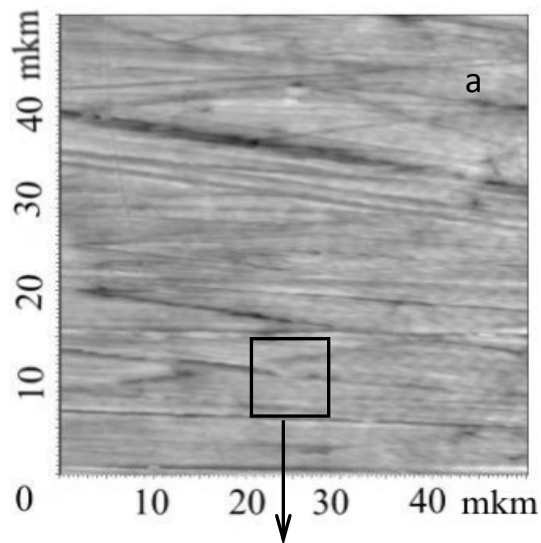


Временные профили температуры вещества на поверхности образца (1) и на глубине 5 (2), 10 (3) и 15 мкм (4) для плотности энергии пучка 12 (а), 18 (б) и 24 (в) Дж/см²



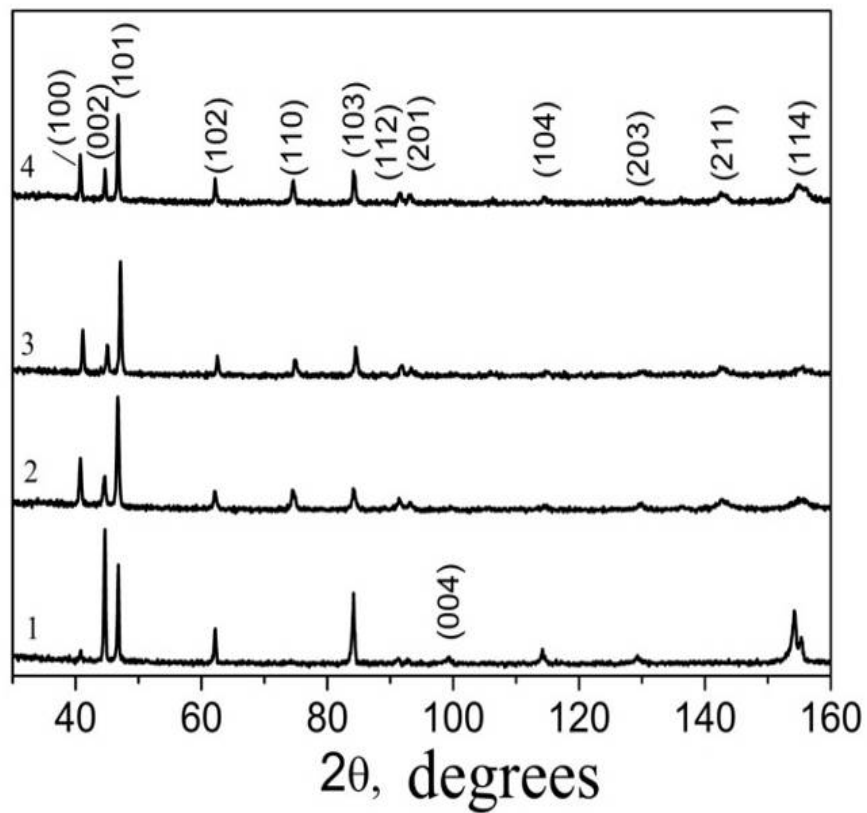
Оптические изображения микроструктуры поперечных шлифов образцов титана ВТ1-0 после обработки электронным пучком с плотностью энергии 12 (а), 18 (б) и 24 Дж/см² (в)

Влияние плотности энергии электронного пучка



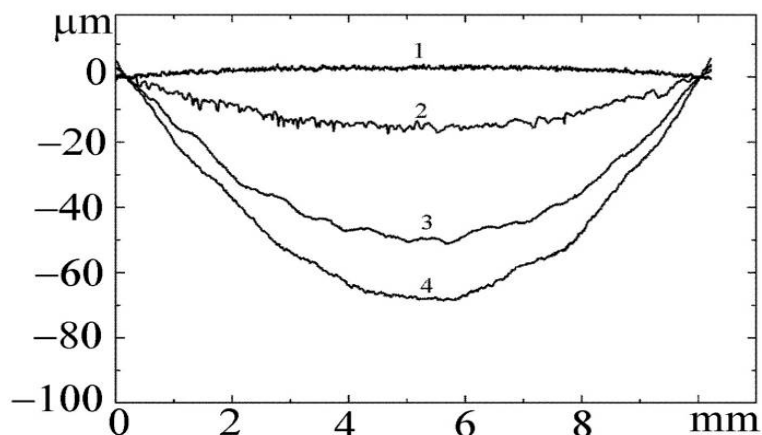
Морфология поверхности и соответствующие профилограммы образцов титана ВТ1-0 до (а) и после обработки электронным пучком с плотностью энергии 12 (б) и 24 Дж/см² (в)

Плотность энергии электронного пучка не влияет на текстуру модифицированного поверхностного слоя



Рентгенограммы образцов BT1-0 до (1) и после обработки электронным пучком с плотностью энергии 12 (2), 18 (3) и 24 Дж/см² (4)

Влияние плотности энергии электронного пучка



$$\sigma = \frac{El^2}{(1-\nu)6Rd}$$

где E – модуль упругости, l – толщина образца (за вычетом расплавленного слоя),
 ν – коэффициент Пуассона,
 R – радиус кривизны,
 d – толщина расплавленного слоя.

Профили поверхности образцов ВТ1-0 до (1) и после обработки электронным пучком с плотностью энергии 12 (2), 18 (3) и 24 Дж/см² (4)

Величины радиуса кривизны и остаточных макронапряжений в образцах ВТ1-0, подвергнутых электронно-пучковой обработке с различной плотностью энергии

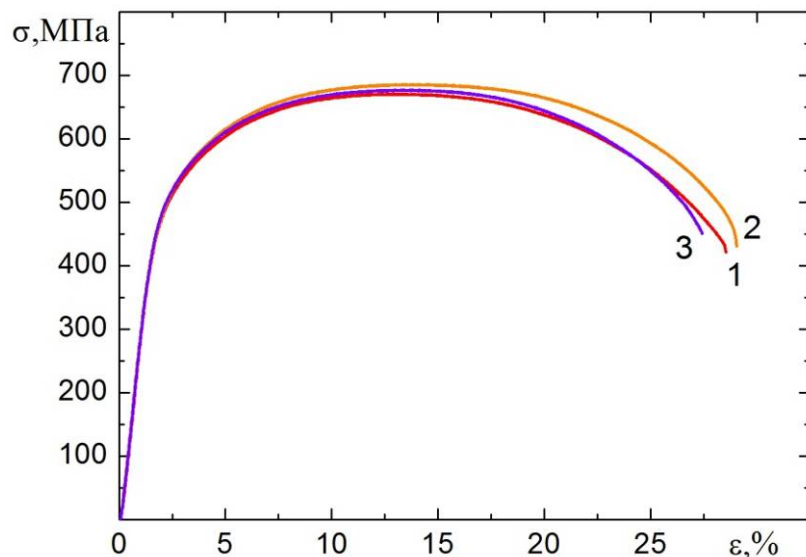
Плотность энергии, Дж/см ²	Радиус кривизны, м	Величина макронапряжений, определенная по ф-ле Стоуни, ГПа	величина макронапряжений ($\sigma_1 + \sigma_2$), определенные методом РФА, ГПа
0	+16.1	-	-
12	-0.52	8.6	1.6
18	-0.31	9.6	1.2
24	-0.26	9.7	1.0

Увеличение твердости поверхностного слоя конструкционных материалов под действием электронно-пучковой обработки

Твердость (H) и модуль упругости (E) поверхностного слоя образцов ВТ1-0, подвергнутых электронно-пучковой обработке с различной плотностью энергии, определенные при различных максимальных нагрузках на индентор (P_{max})

P_{max} , мН	Н, ГПа	Е, ГПа	Н, ГПа	Е, ГПа	Н, ГПа	Е, ГПа	Н, ГПа	Е, ГПа
	0, Дж/см ²		12, Дж/см ²		18, Дж/см ²		24, Дж/см ²	
2	3,5	120	4,5	127	4,5	121	4,7	125
100	2,6	111	3,3	137	3,3	109	3,3	127
500*	1,8	-	2,8	-	2,7	-	2,8	-

*Измерения проведены на микротвердомере при нагрузке 50 г.



Толщина модифицированного слоя оказывается слишком малой, чтобы оказывать влияние на механические свойства всего материала

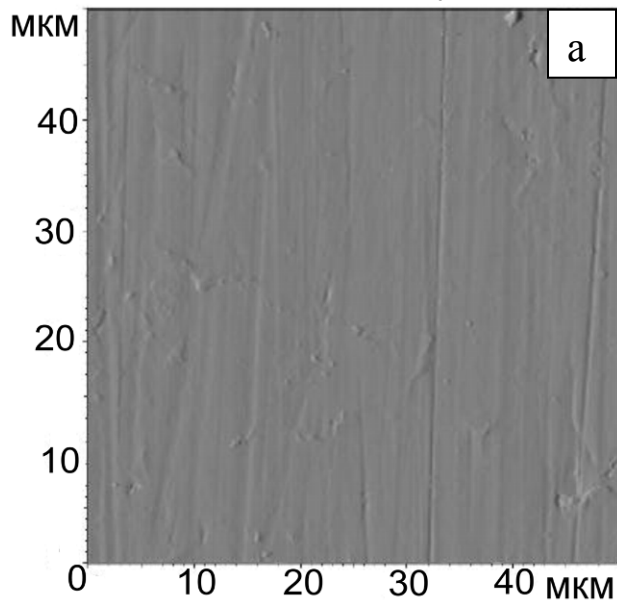
Кривые «напряжение-деформация» закаленных и состаренных образцов стали ЭК-181 до (1) и после обработки электронным пучком:

2 – 30 Дж/см², 1 импульс,

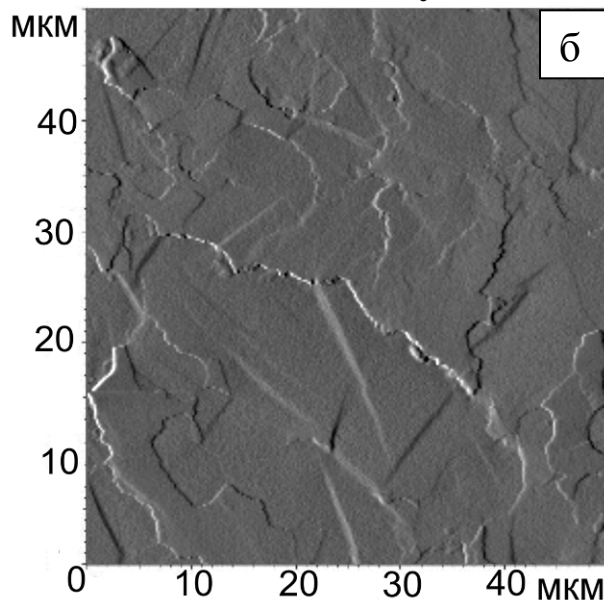
3 – 15 Дж/см², 3 импульса

Влияние количества импульсов

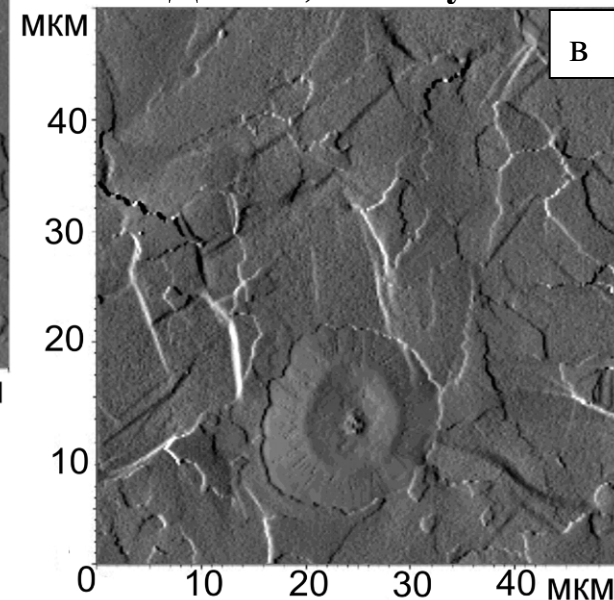
12 Дж/см², 1 импульс



12 Дж/см², 3 импульса



15 Дж/см², 3 импульса



АСМ-изображения поверхности стали ЭК-181, подвергнутой электронно-пучковой обработке 1 (а) и 3 импульсами (б, в) с плотность энергии 12 (а, б) и 15 Дж/см² (в)

Обработка поверхности конструкционных материалов ионными пучками

Ионное травление – это процесс удаления распылением слоя вещества с находящимися на его поверхности загрязнениями и адсорбированными газами.



Отслоение пленки

Травление выполняют в вакуумных установках путем бомбардировки пластин или подложек положительными ионами инертных газов (наиболее часто используют Ar).

Ускоренные ионы передают кинетическую энергию поверхностным атомам либо непосредственно, либо через каскад соударений приповерхностных атомов подложки. При этом поверхностные атомы смещаются из узлов и образуют области нарушений структуры.

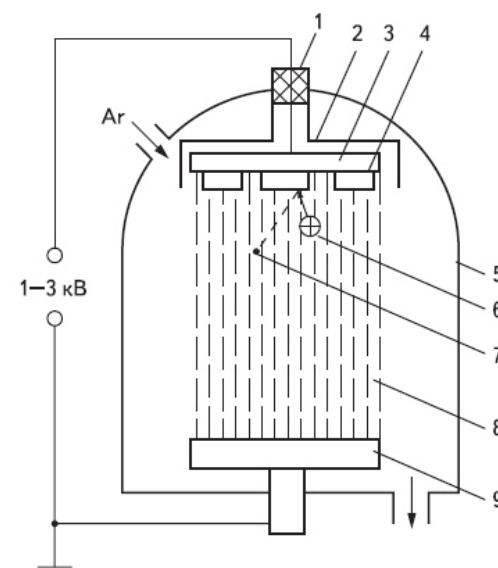
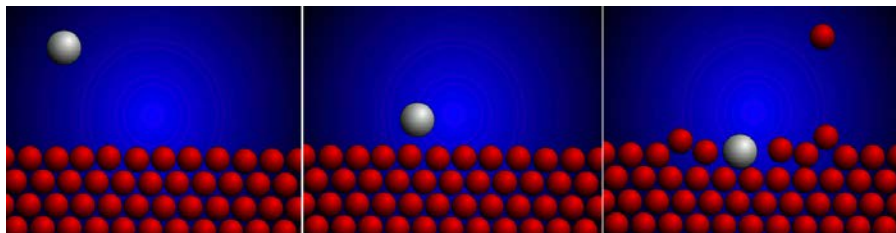


Схема процесса ионно-плазменного травления
1 – изолятор, 2 – экран,
3 - катод, 4 – пластины,
5 - вакуумная камера,
6 - бомбардирующий ион
аргона, 7 - частица
распыленной пластины,
8 - плазма тлеющего разряда,
9 - анод

Распыление атомов происходит в том случае, если их энергия превышает энергию межатомного взаимодействия в материале, подвергаемом травлению.

Ионное травление

Травление начинается с определенных значений энергий, превышающих пороговую энергию распыления (соответствует плотности ионного тока 10 A/cm^2 энергии ионов 1-10 кэВ)

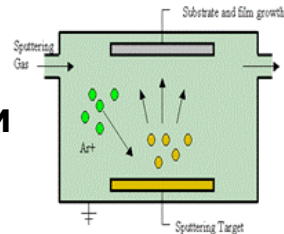
Эффективность распыления и, следовательно, травления характеризуется **коэффициентом распыления**, который численно равен количеству атомов вещества, распыленных одним бомбардирующим ионом.

Коэффициент распыления зависит от массы обрабатываемого вещества, массы, энергии и угла падения иона, а также от физического состояния поверхности

$$S = k \frac{m_1 \cdot m_2}{\lambda(E)(m_1 + m_2)} \cdot E$$

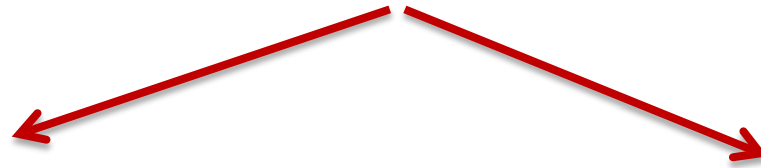
где k -коэффициент, характеризующий состояние поверхности мишени; m_1 и m_2 - массы налетающего иона и атома мишени; E -энергия иона; $\lambda(E)$ -средняя длина свободного пробега иона в материале мишени.

Зависимость коэффициента распыления от угла падения части имеет экстремальный характер!



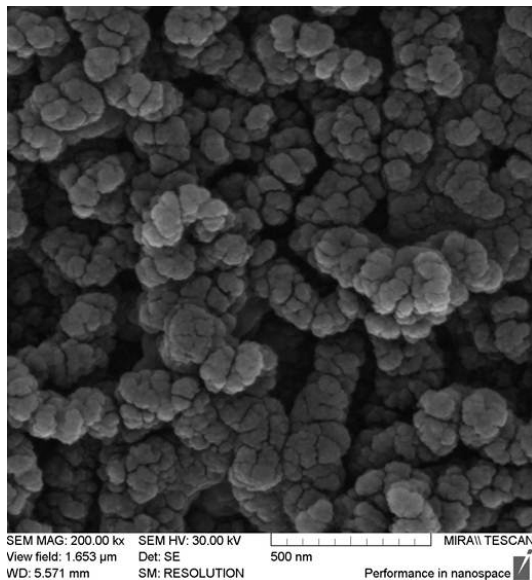
При увеличении угла падения относительно нормали уменьшается глубина проникновения падающих частиц в материал. Каскад столкновений происходит ближе к поверхности, её атомы получают большую долю энергии. Направление импульса, передаваемого смещаемым атомам более благоприятно для распыления. Однако при слишком больших углах падения возрастает вероятность отражения падающей частицы электрическим полем на поверхности без существенной передачи импульса атомам мишени.

Установка для ионного травления эффективно используется для модификации поверхности конструкционных материалов

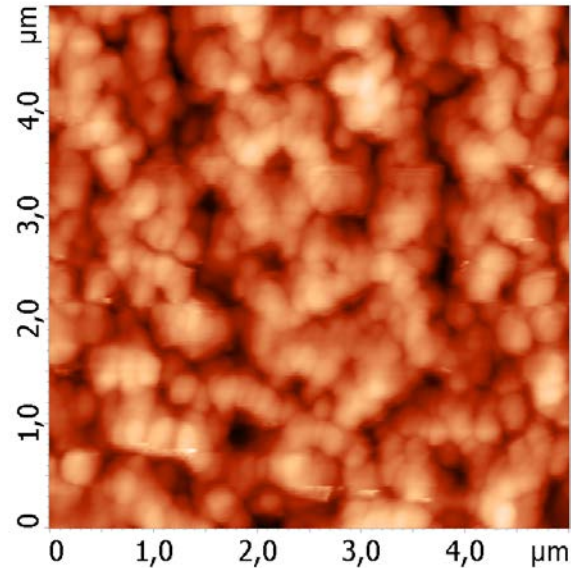


Газовые ионы (Ar, N и др.)

Металлические ионы (Cu, Zr, Ti, Nb и др.)



СЭМ-изображение поверхности тонких плёнок полистирола после обработки в плазме ВЧ разряда аргона

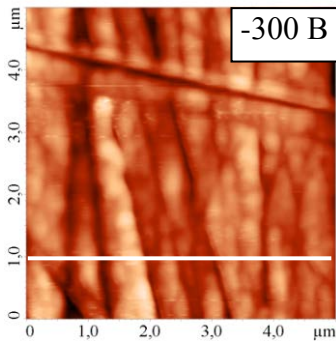


АСМ-изображения поверхности меди после обработки ионами Ti^+

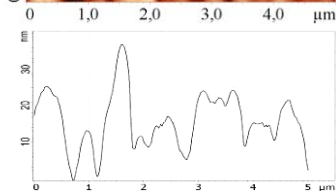
Облучение ионными пучками

В общем случае, в процессе ионно-пучковой обработки поверхности подложки ионами металлов развиваются два конкурирующих процесса:

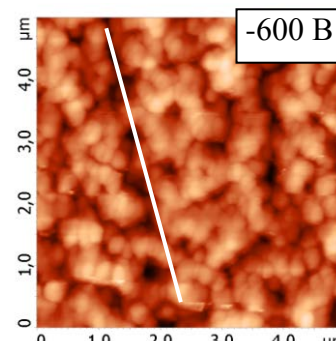
- осаждение металлической пленки
- непрерывное распыление осажденной пленки.



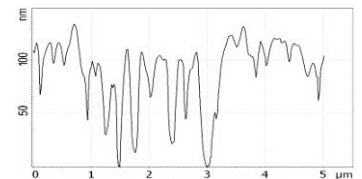
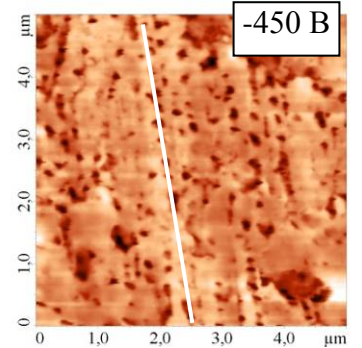
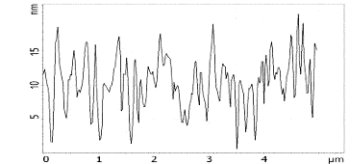
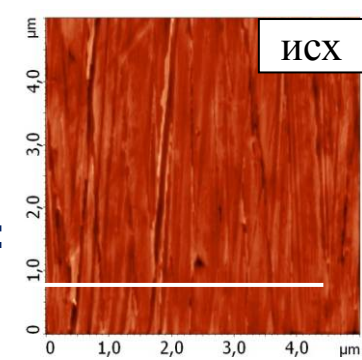
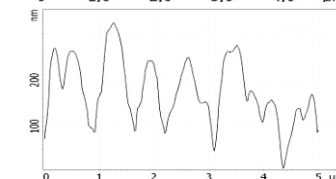
← При малом потенциале смещения ($U_s = -300$ В) на поверхности подложки нарастает тонкая пленка Ti, которая наследует исходную морфологию поверхности медной подложки.



При повышении напряжения смещения до $U_s = -450$ В энергия падающих ионов возрастает, вследствие чего большая часть осаждаемого материала сразу же распыляется. Это приводит к уменьшению толщины пленки Ti и возникновению в ней большого количества нанопор. →

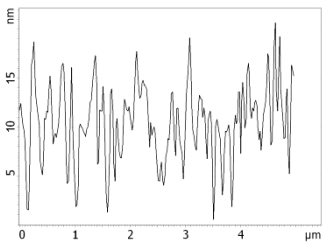
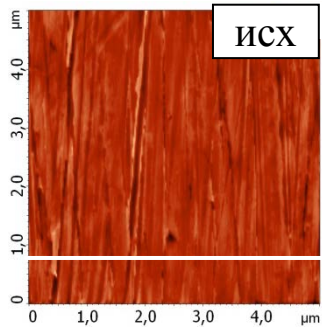


← Наконец при напряжениях смещения $U_s = -600$ В и выше процесс распыления превалирует над процессом осаждения. В результате распыляется не только осаждаемый материал, но и поверхностный слой медной подложки. При этом существенно возрастает пористость поверхности образцов.

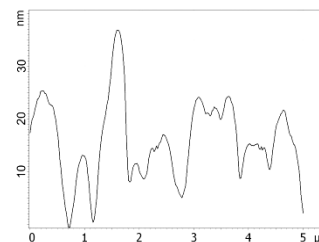
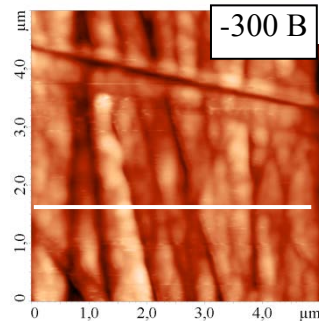


Облучение ионными пучками

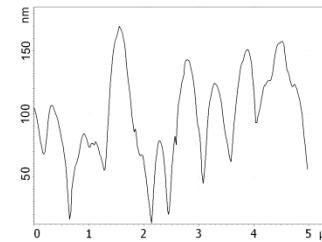
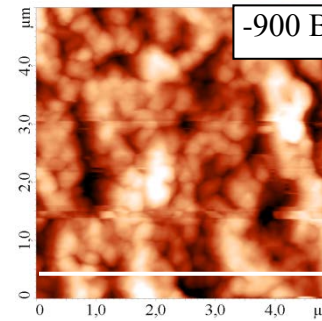
Микроструктурой поверхностного слоя подложки Si можно эффективно управлять путем варьирования как напряжением смещения, так и длительностью ионно-пучковой обработки.



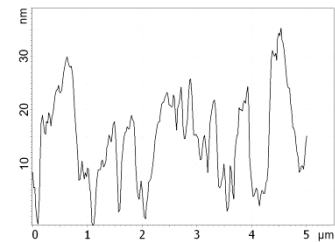
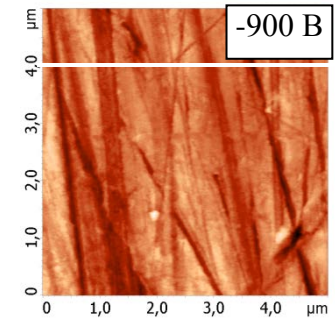
60 мин



60 мин



60 мин

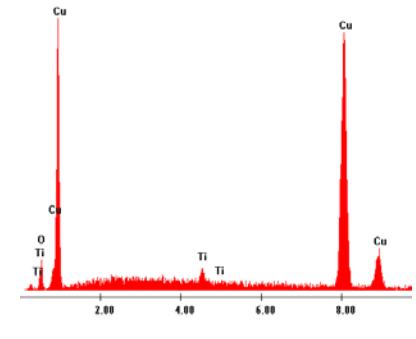
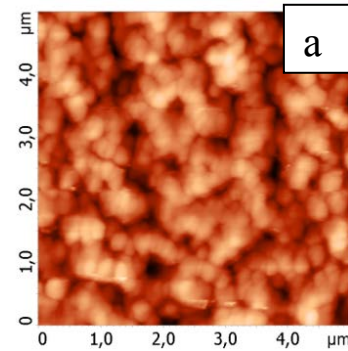


3 мин

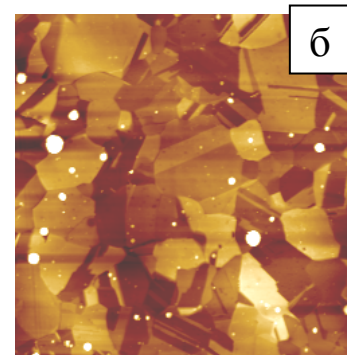
Травление поверхности подложки ионными пучками

В зависимости от сочетания ионов, которые распыляют мишень, и материала мишени могут происходить следующие процессы:

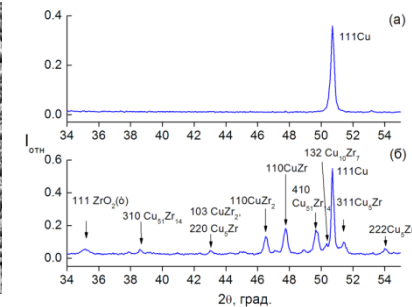
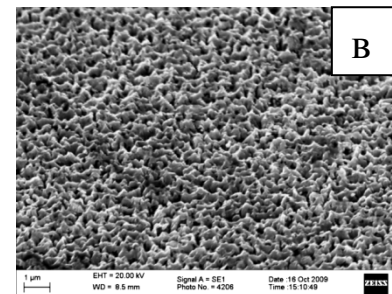
- Травление осажденной металлической пленки
- Травление непосредственно подложки
- Травление интерметаллидного слоя



Поскольку зерна подложки с различной кристаллографической ориентацией имеют разную скорость травления, то на предварительно шлифованной и полированной поверхности подложки выявляется ее зеренная структура



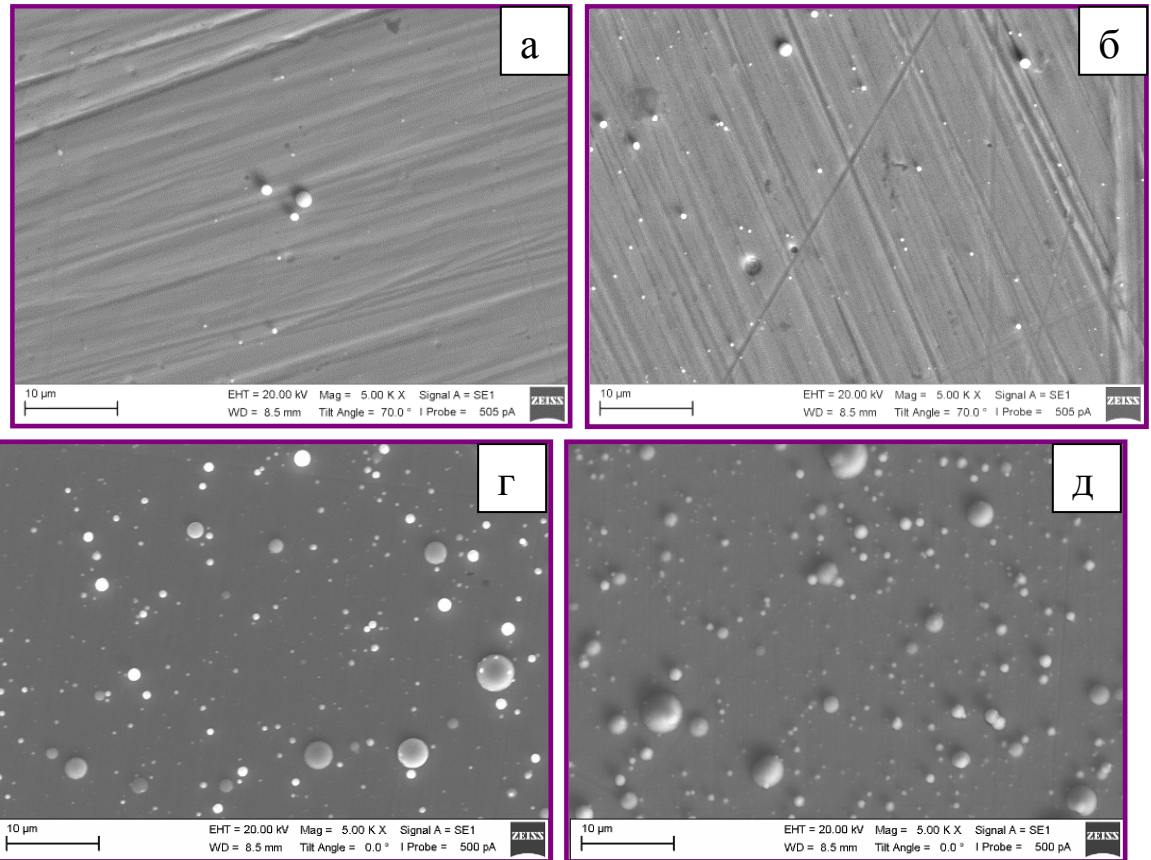
При бомбардировке медной подложки ионами циркония образуется интерметаллидное соединение Cu_3Zr



АСМ-(а, б) и РЭМ-изображения (в) поверхности подложек Cu, обработанных ионами Ti^+ (а), Cu^+ (б) и Zr^+ (в).

Облучение пучками металлических ионов сопровождается накоплением на поверхности подложки макрочастиц титана, циркония и др. При вакуумно-дуговом испарении наряду с электронами, ионами, нейтральными атомами из катодного пятна эмитируются капли расплавленного металла. Процесс эмиссии капель является полностью неконтролируемым.

В случае последующего синтеза покрытий **капли** «замуровываются» в объем покрытий и нарушают их фазовую однородность.



РЭМ-изображения поверхности образцов стали 12X18H10T, обработанной ионами Ti^+ в течение 1(а), 2(б), 3(в), 6(г) и 12 минут (д)

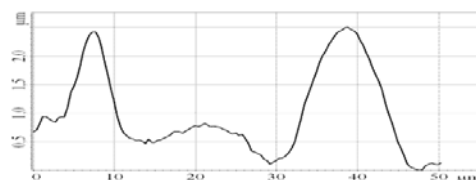
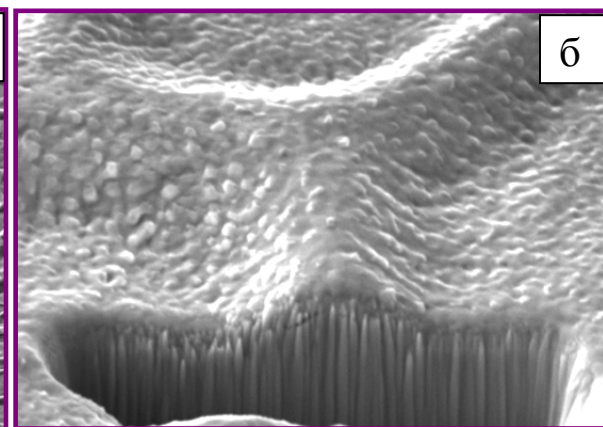
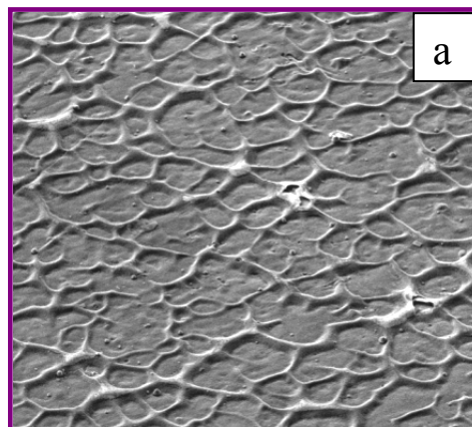
Термические напряжения

Тепло, отводимое от поверхности в объем подложки, ограничено теплопроводностью меди. В связи с этим имеет место сверхбыстрый нагрев приповерхностного слоя подложки, приводящий к развитию сильных сжимающих напряжений.

Упругие напряжения вызывают диффузионный поток атомов по поверхности подложки Cu, который приводит к увеличению ее шероховатости вследствие формирования складчатого рельефа.

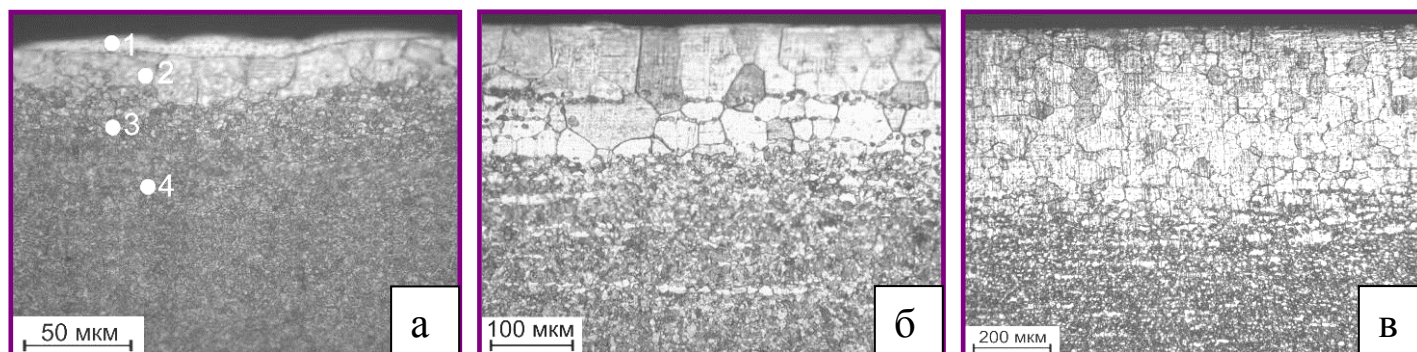
Подобная шероховатая поверхность напряженного поверхностного слоя имеет большую поверхностную энергию из-за возрастания площади, но меньшую энергию деформации вследствие релаксации напряжений в вершинах складок.

Размеры складок определяются конкуренцией между увеличением поверхностной энергии подложки и уменьшением энергии ее деформации.



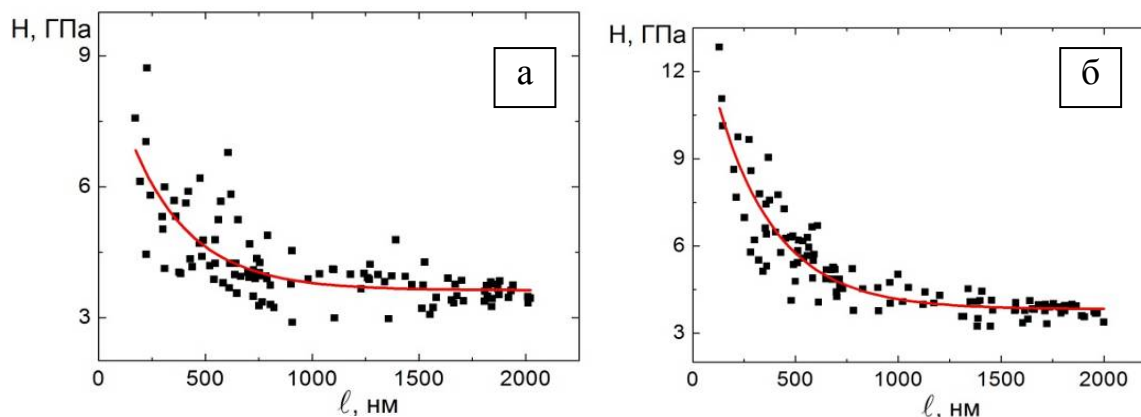
РЭМ-изображения поверхности медной подложки, обработанной ионами Zr^{+}

Обработка ионными пучками Zr^{+} ферритно-мартенситной стали ЭК-181 (16X12В2ФТаР)



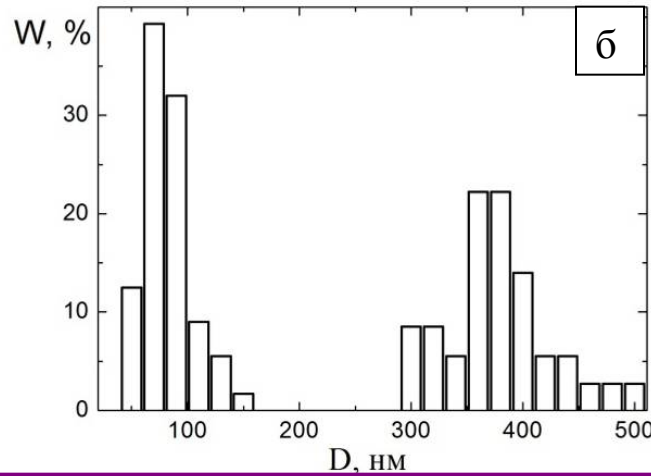
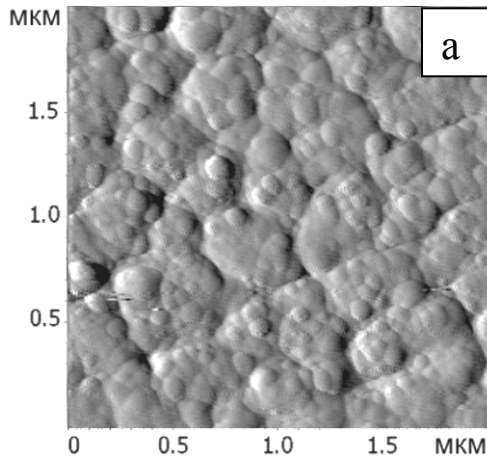
Оптические изображения боковой грани образцов стали ЭК-181, подвергнутых обработке пучками Zr^{+} в течение 2 (а), 4 (б) и 6 минут (в)

Твердость поверхностных слоев стали ЭК-181

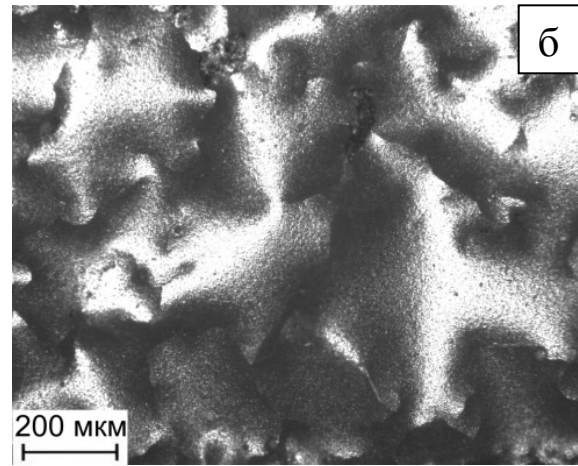
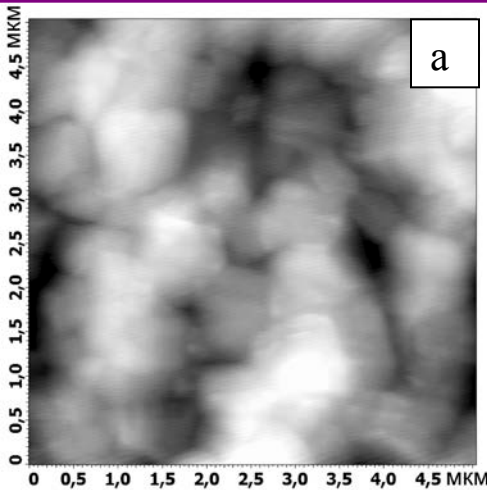


Зависимость твердости поверхностного слоя образцов стали ЭК-181, подвергнутых обработке пучками ионов Zr^{+} в течение 2 (а) и 6 минут (б) от глубины проникновения индентора

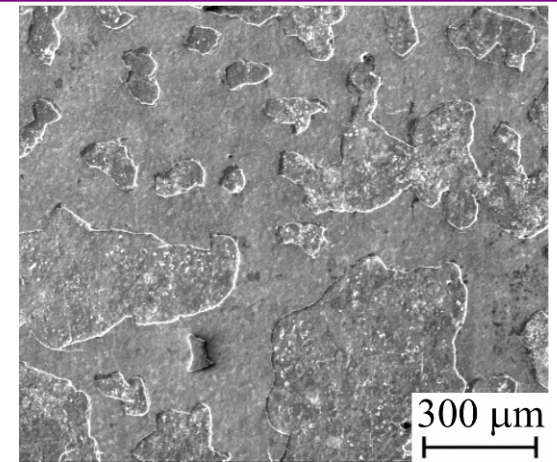
Деградация модифицированного поверхностного слоя при термическом отжиге



АСМ-изображение поверхности (а) и гистограмма распределения зерен по размерам (б) в образцах стали ЭК-181, подвергнутых электронно-пучковой обработке с плотностью энергии 20 Дж/см² (1 импульс) и последующему отжигу при 700 °С в течение 5 часов

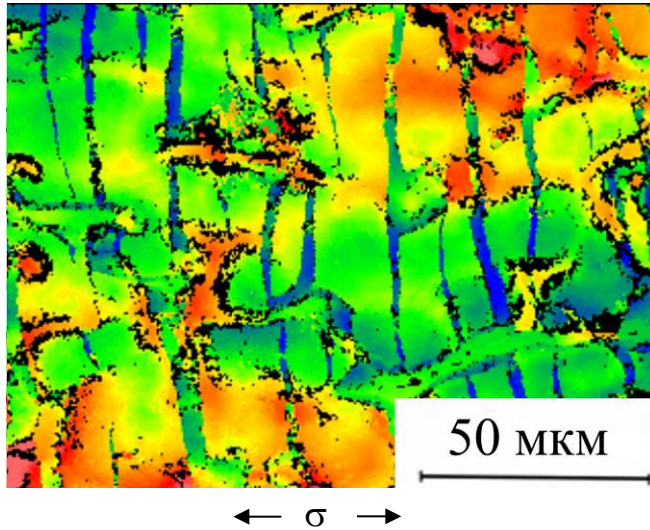


АСМ-(а) и оптическое (б) изображения поверхности образцов стали ЭК-181 после обработки ионами Zr⁺ в течение 2 минут и отжига в вакууме при температуре 700°С, 50 ч (а); а также отжига в аргоне при температуре 700°С, 5 ч (б)

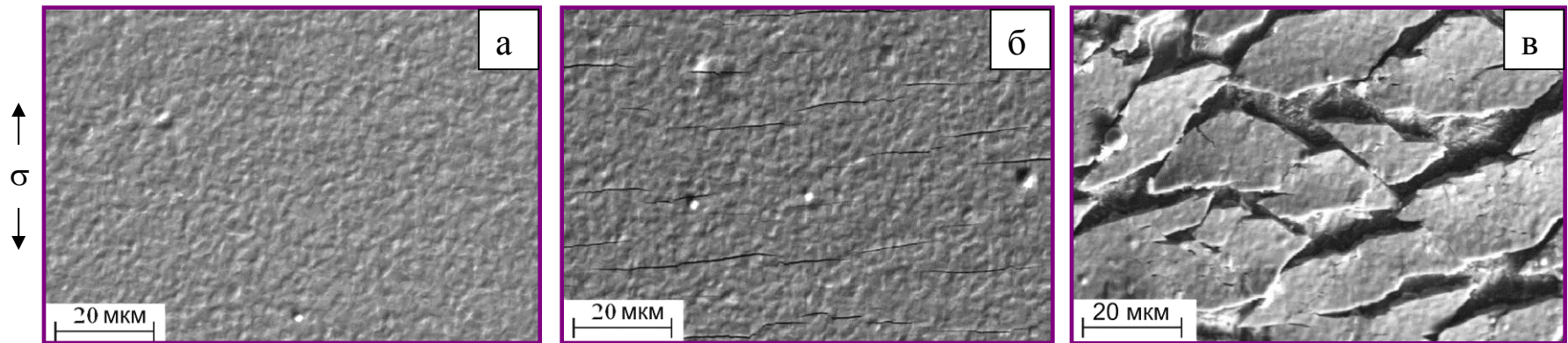


РЭМ-изображение поверхности медной подложки, обработанной ионами Ti⁺; 1 цикл нагрева до 1000°С и охлаждения до комнатной температуры

Разрушение модифицированного поверхностного слоя при одноосном растяжении



Изображение поверхности образца меди М1, подвергнутого предварительной бомбардировке ионами Zr^{+} и последующему одноосному растяжению до разрушения; оптическая профилометрия



РЭМ-изображения поверхности образцов стали ЭК-181, подвергнутых обработке пучками ионов Zr^{+} в течение 2 минут. Изображения получены до (а) и после одноосного растяжения вдали от места разрушения (б) и в области шейки (в); $\epsilon=15\%$